

«Дәулет Серікбаев атындағы Шығыс Қазақстан техникалық университеті»
коммерциялық емес акционерлік қоғамы

ӘОЖ 539.9:621.03

Қолжазба құқығында

БАЙМОЛДАНОВА ЛАЗАТ САРҚЫТБЕКҚЫЗЫ

**Нанокөмпозитті (TiAlSiY)N/CrN жабындарының микрөқұрылымына,
механикалық және трибологиялық қасиеттеріне Au⁺ иондарымен
импланттаудың әсері**

6D072300-Техникалық физика

Философия докторы (PhD)
дәрежесін алу үшін дайындалған диссертация

Ғылыми кеңесшілер:
Уазырханова Г.К., PhD докторы,
доцент, Қазақстан Республикасы

Погребняк А.Д., физика-математика
ғылымдарының докторы, профессор,
Украина

Қазақстан Республикасы

Өскемен, 2021

МАЗМҰНЫ

ҚЫСҚАРТУЛАР МЕН БЕЛГІЛЕУЛЕР	4
КІРІСПЕ	5
1 КӨПҚАБАТТЫ КОМПОЗИТТИ ЖАБЫНДАРДЫҢ ҚҰРЫЛЫМЫ МЕН ҚАСИЕТТЕРІН ЖАҚСARTУ МӘСЕЛЕСІНІҢ ҚАЗІРГІ ЖАҒДАЙЫ.....	11
1.1 Көпқабатты қорғаныс жабындарының құрылымдық ерекшеліктері мен қасиеттері	11
1.2 Жабындардың құрылымына, физика-механикалық және трибологиялық қасиеттеріне иондық импланттаудың әсері.....	19
1.3 Бөліну шекараларының ұлғаюы мен өтпелі қабаттардың қалыптасуы және олардың көпқабатты жабындардың қасиеттеріне әсері.....	24
1.4 Көпқабатты жабындардың бактерияларға қарсы қасиеттеріне иондық импланттаудың әсері.....	31
Қорытынды және міндеттерді қою.....	34
2 ЖАБЫНДАРДЫ АЛУ ӘДІСТЕМЕСІ ЖӘНЕ ОЛАРДЫ ЗЕРТТЕУ ӘДІСТЕРІ	36
2.1 Зерттеу материалы және оны алу әдістемесі.....	36
2.1.1 Жабынды вакуумды-доғалы бүрку жүйесі көмегімен алу	36
2.1.2 Көпқабатты жабындарды алтын иондарымен импланттау	37
2.2 Зерттеудің эксперименттік әдістері.....	39
2.2.1 Рентгендік дифракциялық талдау (XRD)	39
2.2.2 Жарықтандырғыш электронды микроскопия (HRTEM, STEM).....	40
2.2.3 Екінші ретгі масс-спектрометриясы (SIMS)	42
2.2.4 Резерфордтық кері шашырау спектроскопиясы (RBS).....	43
2.2.5 Рентгендік фотоэлектрондық спектроскопия (XPS)	44
2.2.6 Раман спектроскопиясы.....	45
2.2.7 Трибомеханикалық сипаттамаларды сынау	46
2.2.8 Көпқабатты жабындардың антибактериалды белсенділіктерін зерттеу сынақтары	47
2.3 Зерттеудің теориялық әдістері.....	48
2.3.1 TRIM бағдарламасымен заттағы иондардың тасымалдануын үлгілеу әдісі	48
2.3.2 «ab-initio» атомдық деңгейдегі компьютерлік үлгілеу әдісі.....	48
Екінші бөлім бойынша қорытынды	49
3 ИМПЛАНТТАУҒА ДЕЙІНГІ ЖӘНЕ КЕЙІНГІ (TiAlSiY)N/CrN ЖАБЫНДАРЫНЫҢ ҚҰРЫЛЫМДЫ-ФАЗАЛЫҚ КҮЙІ, СУБҚҰРЫЛЫМЫ ЖӘНЕ ЭЛЕМЕНТТІК ТАРАЛУЫ	50
3.1 (TiAlSiY)N, (TiAlSiY)N/CrN негізіндегі жабындардың құрылымды-фазалық және элементтік құрамдарын зерттеу	51
3.2 Нанокөпқабатты (TiAlSiY)N/CrN жабындарының құрылымы мен субқұрылымына иондық импланттаудың әсері	58
3.3 (TiAlSiY)N/CrN көпқабатты жабындарының элементтік таралуы мен химиялық күйін зерттеу.....	67

Үшінші бөлім бойынша қорытынды.....	76
4 ИМПЛАНТТАУҒА ДЕЙІНГІ ЖӘНЕ КЕЙІНГІ (TiAlSiY)N/CRN ЖАБЫНЫНЫҢ ТРИБОМЕХАНИКАЛЫҚ ЖӘНЕ АНТИБАКТЕРИАЛДЫҚ ҚАСИЕТТЕРІ.....	77
4.1 Импланттаудың нәтижесінде (TiAlSiY)N/CrN жабындарының механикалық қасиеттерінің өзгеруі.....	77
4.2 Нанокөмізгітті (TiAlSiY)N/CrN негізіндегі жабындардың импланттауға дейінгі және кейінгі трибологиялық қасиеттерін зерттеу	82
4.3 Молекулалық динамика әдісімен нанокөмізгітті (TiAlSiY)N/CrN жабындарының араластыру термодинамикасының энергиясын есептеу	89
4.4 Импланттауға дейінгі және кейінгі (tialsiy)n/crn жабындарының антибактериалдық қасиеттерін сынау.....	98
Төртінші бөлім бойынша қорытынды.....	102
ҚОРЫТЫНДЫ	104
ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ.....	106
ҚОСЫМША А Пайдалы моделге патент.....	122
ҚОСЫМША В Өндіріске ендіру актісі.....	123
ҚОСЫМША С Оқу процесіне ендіру актілері	124

БЕЛГІЛЕУЛЕР МЕН ҚЫСҚАРТУЛАР ТІЗІМІ

ҚЦТ	Қырлары центрленген текше
ӨМ	Өтпелі металл
ӨМН	Өтпелі металл нитридтері
ӨМК	Өтпелі металл карбидтері
ӨМБ	Өтпелі металл боридтері
PVD	Бу фазасынан физикалық тұндыру (Physical Vapor Deposition)
CVD	Бу фазасынан химиялық тұндыру (Chemical Vapor deposition)
CA-PVD	Бу фазасынан вакуумды-доғалы тұндыру (cathodic arc physical vapor deposition)
ЖЭҚ	Жоғары энтропиялық қорытпалар
ROS	Реактивті оттегі түрлері (reactive oxygen species)
XRD	Рентгендік дифрактометрия (X-ray diffraction)
HRTEM	Жоғары дәлдіктегі жарықтандырғыш электронды микроскопия (High-Resolution Transmission Electron Microscopy)
S/TEM	растрлы/жарықтандырғыш электрондық микроскопия (Scanning/Transmission Electron Microscopy)
EDS (EDX)	Энергия-дисперсиялық рентгендік спектрометрия (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy)
HAADF	Кең бұрышты қараңғы өрісті сақиналы детектор (High-angle annular dark-field)
SAED	Жеке бөліктердегі электронды дифракция режимі (Selected Area Electron Diffraction)
SIMS	Екінші реттік иондық масс-спектрометрия (Secondary Ion Mass Spectrometry)
RBS	Резерфордтық кері шашырау спектрометрия (Rutherford Backscattering Spectrometry)
XPS	Рентгендік фотоэлектронды спектрометрия (X-ray photoelectron spectroscopy)
SRIM	Заттардағы иондардың қозғалысы мен тоқтауы (Stopping and Range of Ions in Matter)
TRIM	Заттардағы иондардың қозғалысы мен тасымалдануы (Transport and Range Ions in Matter)
SQS	Арнайы квази-кездейсоқ құрылымдар (Special Quasirandom Structure)
BF-STEM	Жарық өрісіндегі жарықтандырғыш электронды микроскопия (Bright Field Transmission Electron Microscopy)
PCBN	Поликристалды текшелі бор нитридi (polycrystalline cubic boron nitride)
AE	Акустикалық эмиссия
ГТҚТ	Гексагональды тығыз қапталған тор
ат. %	Атомдық пайыз
КТБ	Колоние түзуші бірлік

КІРІСПЕ

Жұмыстың жалпы сипаттамасы. Диссертациялық жұмыс вакуумды-доғалы тұндыру әдісімен алынған, кейіннен энергиясы 60 кэВ және дозасы $1 \cdot 10^{17}$ см² болатын Au⁺ иондарымен имплантталған наноқабатты құрылымы бар (TiAlSiY)N/CrN негізіндегі нанокомпозитті жабындардың эксперименттік және теориялық зерттеулеріне арналған. Жұмыста (TiAlSiY)N/CrN негізіндегі нанокомпозитті жабындардың құрылымды-фазалық күйіне, физика-механикалық, трибологиялық және антибактериалдық қасиеттеріне Au⁺ иондарымен импланттаудың әсерін зерттеудің, сонымен қатар молекулалық динамика негізіндегі теориялық есептеулердің нәтижелері келтірілген. Осы жұмыстың зерттеулерін жасауда Қазақстан және Украинаның ғылыми-зерттеу орталықтарында жүргізілген озық, сыннан өткен эксперименттік әдістері қолданылған.

Зерттеу тақырыбының өзектілігі. Көпкомпонентті және көпэлементті нитридті жабындар жоғары жанасу жүктемелерімен жұмыс жасайтын механизмдердің беріктілігін, абразивті және коррозиялық төзімділіктерін жоғарылату, олардың триботехникалық сипаттамаларын жақсарту үшін кеңінен қолданылады. Соңғы жылдары жылулық тұрақтылыққа, жоғары қаттылық пен коррозиялық төзімділікке ие үштік TiAlN нитридті қосылысы кеңінен қолданыста табылып отыр [1-3]. Алайда, осындай жабындар түріне қойылатын талаптар күннен күнге артып келеді. Олар жоғары температура мен жүктемелерге төтеп бере алатын, үйкеліс коэффициенті төмен және тозуға төзімділігі жеткілікті болуы тиіс. Осылайша, жақсартылған қасиеттері бар жаңа жабындарды алудың өзектілігі айтарлықтай өсті.

Соңғы уақыттарда құрамында силиконы бар көпэлементті нитридті жүйелерге көбірек көңіл бөлінуде. Қандай да бір Si мөлшері бар мұндай жүйелер жоғары қаттылыққа ие композиттердің түзілуі мен таралуына бейім болып келеді. (TiAlSiY)N/CrN жабындарының жүйесі қазіргі уақытта жасалып жатқан, болашағы бар жүйелердің бірі болып табылады [4-6]. Сонымен қатар, иттрий атомдарының қосылуы түйіршік шекараларында YO_x фазасының түзілуіне байланысты тотығуға төзімділігінің артуына әкеледі. Сондай-ақ, Y-мен легірлеу тотығу ортасында абразивті тозуға төзімділік үшін маңызды болатын түйіршіктердің бөлшектенуіне және конденсаттардың бағаналы құрылымының жоғалуына әкеледі. Жүйеге Si мен Y-ді бір уақытта қосу жүйенің тотығу мен коррозияға төзімділігін арттырады және кернеуді азайтады [7-8].

Комбинациясы өзгермелі Ti_{1-x}Al_xSiN/MeN (Me-ауыспалы металл) негізіндегі көпқабатты композитті құрылым 50 ГПа дейінгі наноқаттылықты, сонымен бірге пластикалық және термиялық кернеулерге қарсы тұра алатын жетілдірілген құрылым ретінде өзін көрсете алады [9-11]. Босаңсу (релаксация) процесі кезінде беткі деформация энергиясы әсеріне сәйкес аймақтық кернеулер концентрациясы мен таралуын анықтайтын төсеніште жабын дислокациялық құрылым түзеді [12].

Сонымен қатар, иондық импланттау нәтижесінде алынған нанокөмпозитті материалдардағы көпқабатты бөліну шекараларының түзілуі құрылымды өзгертуге, қатты денелердің механикалық, химиялық, электрлік, трибологиялық және басқа да қасиеттерін айтарлықтай өзгертуге мүмкіндік береді. Үдетілген иондарды қолдану ендіретін легірлеуші элементтің қажет концентрациясын және оның беттік аймағында тереңдік бойынша таралу сипатын алуға көмектеседі. Әдетте, легірлеуші элементтің мұндай таралуын басқа тәсілдермен жүзеге асыру мүмкін емес [13].

Металл иондары мен полимерлерінен бастап вирустық капсидтерге дейінгі наноматериалдардың жиынтығының ішінде алтын нанобөлшектері өзінің тұрақтылығы, бақыланатын синтез мөлшері және бетінің функционалдығына байланысты қолданысы кеңінен қолданылады [14]. Алайда, ғылыми еңбектердің көп бөлігі құрамында күміс, мыс, мырыш, магнийі бар композиттерге арналған [15]. Алтын негізіндегі нанокөмпозиттер микроорганизмдермен өзара әрекеттесуі және адам жасушаларына уыттылығының жоғарылауы арқылы оттегінің белсенді түрлерін шығара алмауына байланысты бағаланбауы мүмкін. Алтынның цитоуыттылығы - даулы мәселе. Бір жағынан, бұл бактерияларға да, сүтқоректілердің жасушаларына да улы болуы мүмкін, өйткені оны жасушалар жақсы сіңіреді. Осыған қарамастан, сіңіру ақуыздың өндірісі мен таралуында өзгерістер тудырады. Жұтылуды (сіңіруді) эксперименттік жолмен анықтау оңай емес, себебі бұл процестерде мөлшері, пішіні, беттің заряды мен химиялық құрамы маңызды рөл атқарады [16]. Бұл әсіресе, күрделі нанокөмпозитті жүйелердің құрамында елеулі орын алады.

Иондық импланттау – қатты денелердің беттік қабаттарын легірлеу және модификациялауға арналған әмбебап құрал. Әдістің бірден-бір артықшылығы легірленген қабат қалыңдығының аздығы, беттің кедір-бұдырлығы, адгезияға және әсерлесу бөлігіне тәуелсіздігі (материал тереңдігінде қалдықсыз кернеумен), сондай-ақ нәтижелердің жақсы жаңғыртылуы болып табылады [17-19]. Au⁻ сияқты ауыр иондармен импланттау иондардың өзара әрекеттесуі мен енуінің, сондай-ақ кейінгі радиациялы-үдетілген диффузияның нәтижесінде жергілікті ақаулар пайда болатын каскадтар мен аймақтардың жоғары тығыздығын алуға мүмкіндік береді. Демек, дозасы $1 \cdot 10^{17}$ см⁻² болатын Au⁻ иондарымен сәулелендіру көпқабаттың шекараларында иондық «араласуға» әкелуі мүмкін. Екінші жағынан, наноөлшемді құрылымды қабаттары бар нанокөмпозитті жабындар төсеніштердің жақсы механикалық қорғанысын қамтамасыз етеді. Әр түрлі құрылымы бар материалдардың екі немесе үш типті наноқабаттарынан пайда болған көпэлементті жабындар жоғары қаттылыққа ие болатындығын көрсеткен (30-70 ГПа). Олар эпитаксиалды құрылым құра алады немесе тіпті өздерінің құрылымы мен модуляция кезеңіне байланысты асқын қаттылық эффектісін көрсете алады.

Өз матрицаларында алтын, мырыш немесе күмістің нанобөлшектері бар материалдар күшті антибактериалды әсерлерге ие [20] және биологиялық импланттар мен протездердің қорғаныс қабаттары ретінде өте жақсы

биоүйлесімділігіне (концентрациясы анық болғанда) ие [21]. Заманауи биотехникалық әдістермен бірге жүретін озық наноматериалдардың интеграциясы арқасында антибактериалды материалдар саласындағы соңғы жаңалықтар қатары арта түсуде [22, 23].

Сонымен қатар, әдебиет көздеріне талдау көрсеткендей, CrN негізіндегі көпқабатты жүйелердегі ыдырау сипатына қарай фазааралық шекаралар мен торлардың сәйкес келмеуінің әсері әлі де жеткілікті дәрежеде зерттелмегені анықталды. Бұл мәселені нақтылау үшін осы диссертациялық жұмыста маңызды физикалық және механикалық қасиеттердің өзгеруін түсіну үшін ауыр Au⁺ иондарымен қарқынды импланттау сияқты экстремалды жағдайларда фазалық тұрақтылық арасындағы әсерлесуі зерттеледі. Сондай-ақ, тұндырылған көпқабатты жабындардың араласу термодинамикасын сипаттау үшін молекулалық динамика әдісі аясында Ti_{1-x}Al_xSiN қатты ерітіндісі мен Ti_{1-x}Al_xSiN/CrN гетероқұрылымын салыстыру тәсілімен зерттеледі.

Диссертациялық жұмыстың мақсаты наноқабатты құрылымы бар нанокомпозитті (TiAlSiY)N/CrN негізіндегі жабындардың фазалы-құрылымдық күйіне және физика-механикалық қасиеттеріне Au⁺ иондарымен импланттаудың әсерін зерттеу болып табылады.

Осы қойылған мақсатқа қол жеткізу үшін келесі **негізгі міндеттер** қойылды:

- Наноқабатты құрылымы бар нанокомпозитті (TiAlSiY)N/CrN негізіндегі жабындарды болат төсеніште бу фазасынан вакуумды-доғалы бүрку әдісі арқылы алу және кейін оларды Au⁺ иондарымен импланттау;

- Наноөлшемді қабаттары бар (TiAlSiY)N/CrN негізіндегі жабындардың құрылымын, фазалық және элементтік құрамын XRD, SIMS, RBS, микроталдауы бар HR TEM көмегімен зерттеулер жүргізу. Көпқабатты жабындағы Au⁺ иондарының тасымалдануын бағалау;

- Нанокомпозитті (TiAlSiY)N/CrN жабындарының механикалық, трибологиялық және антибактериалды сипаттамаларына иондық импланттаудың әсерін зерттеу;

- Молекулалық динамика әдісі негізінде араластыру термодинамикасын бағалау үшін тұндырылған жабындардың құрылысын үлгілейтін Ti_{1-x}Al_xN/CrN (111) гетероқұрылымдарына есептеулер жүргізу.

Зерттеу нысаны. Наноқабатты құрылымы бар нанокомпозитті (TiAlSiY)N/CrN негізіндегі жабындар, дозасы $1 \cdot 10^{17}$ см⁻² Au⁺ иондарымен импланттау процесі, импланттауға дейінгі және кейінгі нанокомпозитті жабындардың қасиеттері, сондай-ақ молекулалық динамика әдісімен алынған есептеулердің нәтижелері.

Зерттеу мәні. Импланттауға дейінгі және кейінгі (TiAlSiY)N/CrN негізіндегі жабындардың беткі қабатының микроқұрылымының және трибомеханикалық қасиеттерінің өзгеруі. Молекулалық динамика әдісі көмегімен Ti_{1-x}Al_xN қатты ерітіндісіне және Ti_{1-x}Al_xN/CrN (111) гетероқұрылымына арналған араластыру энергиясын, құрамына байланысты Ti_{1-x}Al_xN қорытпаларының тор параметрлері мен гетероқұрылымның түзілу

энергияларын есептеу. Жабындардың адгезиялық/когезиялық беріктілігін және үйкеліс бұзылу механизмін анықтау, сонымен қатар вакуумды-доғалы әдіспен тұндырылған жабындардың наноқаттылығы мен серпімділік модулін өлшеу және осы сипаттамалардың иондық импланттау әсерінен өзгеруін анықтау.

Зерттеу әдістері. Осы диссертациялық жұмысты орындау барысында келесі эксперименттік әдістер қолданылды: жабынның беті және беттік қабаттары атомдық-күштік микроскопиямен (AFM), элементтік құрамы энергия-дисперсиялық спектроскопиямен (EDS), екінші иондық масс-спектроскопиямен (SIMS) және резерфордтық кері шашырау спектроскопиясымен; жабындағы химиялық байланыстар рентгендік фотоэлектронды спектроскопиямен (XPS); фазалық құрамын, микроқұрылымы мен тор параметрлерін рентгенқұрылымдық талдаумен (XRD) және таңдалып алынған бөліктерді дифракциясы мен микроталдауы бар жоғары дәлдіктегі жарықтандырғыш электронды микроскопиямен (HRTEM) анықтау; наноқаттылық пен келтірілген серпімділік модулін өлшеулер наноиндентор арқылы жүргізілді. Кристаллитерінің басым (111) бағдарымен $B_1Ti_{1-x}Al_xN/B_1-CrN$ көпқабатты жабындарын компьютерлік үлгілеу ESPRESSO кванттық кодында іске асатын псевдопотенциал әдісі көмегімен есептеулер жүргізілді.

Жұмыстың ғылыми жаңашылдығы:

- алғашқы рет көпқабатты қорғаныс жабындары өңделген тұндыру әдісімен алынған $(TiAlSiY)N$ және CrN наноөлшемді қабаттардан жасалған нанокомпозитті жабындардың фазалы-құрылымдық күйіне Au^+ иондарымен импланттаудың әсері зерттелді;

- алғашқы рет HR TEM және XRD эксперименттік әдістерімен алынған гетероқұрылымның фазалық құрамы көрсетілді. Бөліну шекараларының жоғары түзілу энергиясы әсерінен (111) бағаналы құрылымы мен өлшемі шамамен 10 нм нанотүйіршіктері бар $Ti_{1-x}Al_xN/CrN$ екі қабаттарының когерентті өсуі анықталды. Наноиндентирлеу нәтижелері сәулеленудің жеткілікті жоғары дозасына қарамастан жабынның жоғары «қорғаныс» қабілеттері көрсетілді.

- Наноқабатты құрылымы бар нанокомпозитті $(TiAlSiY)N/CrN$ негізіндегі жабындарының қорғаныс қабаттарының жоғары трибологиялық қасиеттеріне ие екендігі көрсетілді.

Қорғауға шығарылатын негізгі қағидалар:

1 Көпқабатты қорғаныс жабындарын вакуумды-доғалы разряд арқылы тұндыру бойынша өңделген әдіспен алынған $(TiAlSiY)N/CrN$ тұратын наноөлшемді қабаттар негізіндегі жабындардың құрылымды-фазалық күйіне Au^+ иондарының әсер ету заңдылықтары;

2 Au^+ иондарымен импланттаудың нәтижесінде $(TiAlSiY)N/CrN$ жабындарының қорғаныс қабілеттері жақсарған трибомеханикалық қасиеттерінің және бактериялар белсенділігі төмендеген антибактериалдық қасиеттерінің өзгерісі;

3 Тұндырылған жабындарды үлгілеуші $Ti_{1-x}Al_xN/CrN$ (111) гетероқұрылымдарын молекулалық динамика әдісі негізінде нанокомпозитті

(TiAlSiY)N/CrN жабындарының араластыру термодинамикасының энергиясын есептеулер нәтижелері.

Жұмыстың ғылыми және практикалық маңыздылығы.

Алынған нәтижелер наноөлшемді қабаттардың бөліну шекараларындағы, сондай-ақ наноқабатты архитектуралы жабындардың ауыр Au⁺ иондарымен әсерлесуі кезіндегі процестерді түсіну үшін анағұрлым тереңірек түсініктерді қалыптастырады.

Диссертациялық жұмыстың зерттеу нәтижелері «Техникалық физика», «Материалтану және жаңа материалдар технологиясы» мамандықтары бойынша білім алушыларды дайындауда оқу процесіне, жоба және дипломдық жұмыстарында қолданылуына ендіру актілері және «МашЗауыт» ЖШС болашақ жобаларында қолдану үшін экономикалық қаражатсыз өндіріске ендіру актісі алынды, олар диссертациялық жұмыстың Қосымшаларында келтірілген.

«Көпқабатты қорғаныс жабыны» пайдалы моделіне патент алынды, ҚР ӘМ «Ұлттық зияткерлік меншік институты» РМК, №5824, 05.02.2021 ж. бюллетень, Қосымшада көрсетілген.

Диссертациялық жұмыс тақырыбының ғылыми-зерттеу жобаларымен, бағдарламаларымен байланысы. Диссертациялық жұмыс Дәулет Серікбаев атындағы Шығыс Қазақстан техникалық университетінің «Базалық инженерлік дайындық» факультетінде (Өскемен қ., Қазақстан), Сумы мемлекеттік университетінің «Наноэлектроника» кафедрасында (Сумы қ., Украина,) және Сәрсен Аманжолов атындағы Шығыс Қазақстан университетінің физика кафедрасында (Өскемен қ., Қазақстан) келесі гранттық қаржыландыру жобаларын іске асыру аясында жүргізілді:

1) ҚР БЖҒМ Ғылым комитетінің қаржыландыруымен «Машина жасау бұйымдарына арналған тозуға төзімді материалдар алудың инновациялық технологияларын зерттеу және әзірлеу» тақырыбы бойынша, мемлекеттік тіркеу №0118РК00989, Келісім шарт №197, 16.03.2018 ж.

2) ҚР БЖҒМ Ғылым комитетінің қаржыландыруымен «Үйкеліс пен тозудан қорғауға арналған өзгермелі архитектурасы бар нанометрлі масштабтағы көпкомпонентті және көпэлементті жабындар» тақырыбы бойынша, мемлекеттік тіркеу № AP05130362, Келісім шарт №104, 05.04.2018.

Автордың жеке үлесі. Автордың жеке үлесі диссертациялық зерттеу тақырыбына арналған әдебиеттік мерзімді басылымдарды, атап айтқанда, отқа төзімді металдарға негізделген көпкомпонентті нитридті жабындарды іздеу және оларға талдау жасаудан тұрады. Ғылыми кеңесшілермен бірге зерттеудің мақсаттары мен міндеттерін анықтады, тұндыру әдістері мен нанокомпозитті жабындарды зерттеудің әдістерін таңдады. Диссертация авторы үлгілерді дайындауда тікелей қатысты, алынған жабындардың фазалық құрамын, беттік морфологиясын зерттеп, тереңдігі және беті бойынша микроқаттылығы мен наноқаттылығын өлшеді, сонымен қатар нәтижелерді талдау мен мақалаларды жазуда кеңесшілермен және зертхана мамандарымен біріге отыра тікелей қатысты.

Жұмыста алынған нәтижелер мен жасалған қорытындылардың сенімділік деңгейі және түсіндірмесі. Міндеттерді қоюдың және жақсы тексерістерден өткен зерттеудің эксперименттік әдістерін таңдау мен қолданудың, мәліметтердің көлемі мен статистикасының бұрын алынған ТМД және алыс шетелдердің танымал ғалымдарының алған зерттеу нәтижелерімен салыстырудың нақтылығы мен айқындылығы.

Диссертациялық жұмыстың апробациясы. Диссертациялық жұмыстың материалдары ғылыми конференцияларда баяндалды және талқыланды: 7th International Conference on Nanomaterials: Applications & Properties (NAP 2017), Одесса, Украина, 2017; «Уәлиев оқулары-2018»: «Қазіргі замандағы ғылым және білімнің дамуындағы тенденциялар» атты халықаралық ғылыми-тәжірилік конференция, С.Аманжолов атындағы Шығыс Қазақстан мемлекеттік университеті, Өскемен қ., 2018; «Жастар шығармашылығы – Қазақстанның инновациялық дамуына» атты студенттердің, магистранттардың және жас ғалымдардың VI Халықаралық ғылыми-техникалық конференциясы. Д.Серікбаев атындағы Шығыс Қазақстан мемлекеттік техникалық университеті, Өскемен қ. 2020; «Энергия және ресурстар үнемдеу технологиялары: тәжірибелер және келешегі» атты II Халықаралық ғылыми-тәжірибелік online конференция материалдары. Қызылорда: Қорқыт Ата атындағы Қызылорда мемлекеттік университеті, 2020; Advanced materials manufacturing and research: new technologies and techniques (AMM&R2021) international conference to be hosted virtually, «Д.Серікбаев атындағы ШҚТУ» КЕАҚ, 2021.

Негізгі нәтижелер, Д.Серікбаев атындағы Шығыс Қазақстан университетінің базалық инженерлік дайындық факультетінің біріккен ғылыми семинарларында, С.Аманжолов атындағы Шығыс Қазақстан университетінің физика кафедрасының ғылыми семинарларында және Сумы мемлекеттік университетінің «Наноэлектроника» кафедрасының отырысында баяндалып, талқыланды (мамыр, 2018 жыл).

Мақалалар. Диссертация тақырыбы бойынша барлығы 14 ғылыми мақала басылып жарияланды, оның ішінде 6 мақала ҚР БЖҒМ білім беру және ғылым саласындағы бақылау Комитеті бекіткен ғылыми басылымдарда, 2 мақала Web of Science Core Collection (Clarivate Analytics) және Scopus (Elsevier) халықаралық ақпараттық ресурстарға кіретін квартильдері- Q1 және Q2 «ACS Applied Materials and Interfaces» (USA) және «High Temperature Material Processes» шетелдік индекстелген журналда, 6 мақала халықаралық конференция материалдарының жинақтарында, оның ішінде 1-і шетелдік халықаралық конференция материалдарының жинақтарында жарық көрді.

Диссертациялық жұмыстың құрылымы мен көлемі. Диссертация кіріспеден, төрт тараудан, қорытынды мен пайдаланылған әдебиеттер тізімінен тұрады, барлығы 125 бет, 49 сурет, 6 кесте, 202 қолданылған әдебиеттер тізімі, 3 қосымша.

1 КӨПҚАБАТТЫ КОМПОЗИТТИ ЖАБЫНДАРДЫҢ ҚҰРЫЛЫМЫ МЕН ҚАСИЕТТЕРІН ЖАҚСARTУ МӘСЕЛЕСІНІҢ ҚАЗІРГІ ЖАҒДАЙЫ

Осы тарауда соңғы 15 жылда әртүрлі заманауи тұндыру әдістерімен алынған градиентті нанокұрылымды жабындардың құрылымы мен қасиеттерін зерттеудегі қазіргі заманғы жетістіктері туралы, сондай-ақ құрылымды фазалық күйлердің қалыптасуы және көпқабатты қорғаныс жабындарының қасиеттері туралы соңғы жылдардағы деректер баяндалған.

Соңғы 20 жыл ішінде қорғаныс жабындарын жақсартуға және өзгертуге арналған қосымша беткі өңдеу әдістерін әзірлеуге және зерттеуге ерекше назар аударылды. Барлық ғылыми зерттеулердің негізгі мақсаты физика-механикалық және трибологиялық сипаттамалары жақсы әмбебап көпфункционалды материал жасау болып табылады. Нитридті жабындарды одан әрі жақсарту үшін осы мәселені шешудің бір әдісі – өтпелі металл нитридтерінің бірнеше рет қайталанатын қабаттарынан көпқабатты жүйелерді құру, заманауи тұндыру әдістерін қолдана отырып, жабынға көптеген қасиеттер беруге мүмкіндік береді.

Қорғаныс жабындарын бағалаудың негізгі критерийлері: қаттылық, беріктілік, төсенішке адгезия, термиялық тұрақтылық, тотығуға төзімділік, коррозияға беріктілік, жылуөткізгіштік, қалдық кернеулер және т.б. болып табылады. Барлық қасиеттердің бірден жоғары болуына қол жеткізу өте қиын. Әдетте критерийлердің біреуі бойынша жоғары нәтижеге жететін болсақ, басқа қасиеттен айырылуымыз мүмкін. Барлық қажетті қасиеттердің жоғары болуының жиыны қазіргі заманғы материалтанудың маңызды мәселесі болып отыр. Сондай-ақ, қатты денемен үдетілген иондардың әсерлесуі кезінде орын алатын физикалық процестердің зерттеуі технологиялық процестердің өңделуімен параллель жүріп жатыр. Зерттеулерде негізінен иондық импланттау процесінде құрылымның, химиялық құрамның, аморфтеудің өзгеруі мен ақаулардың пайда болуы және т.б. нысананың беттік қабатына назар аударылады.

Соңғы онжылдықта иондық импланттаудың іргелі негіздерін дамытуда айтарлықтай прогреске металл материалдарының қасиеттерін өзгерту саласындағы қарқынды зерттеулер қол жеткізді.

1.1 Көпқабатты қорғаныс жабындарының құрылымдық ерекшеліктері мен қасиеттері

Физика-механикалық қасиеттері жақсартылған жаңа материалдар жасау қазіргі материалтану ғылымының өзекті мәселелерінің бірі болып табылады. XX ғасырдың соңында зерттеушілердің назары кеңістіктік өлшемдердің кем дегенде біреуінде түйіршік мөлшері 100 нм аспайтын наноматериалдар жасауға көшті. Бұл өз кезегінде, ғылымның жаңа саласы – нанотехнологияның пайда болуына әкелді [24, 25]. Атом деңгейінде жүретін үрдістерді түсіну үлкен іргелі білімдерге негізделген, себебі мұндай ауқымды кванттық әсерлердің

көрінісі заттың механикалық, оптикалық және электромагниттік қасиеттеріне айтарлықтай әсер етуі мүмкін.

Құрылым түзуші қатты фазада наноөлшемді бөлшектерді енгізу жолымен алынған нанокөміршітті материалдардың көптеген бөліну беттерінің түзілуі қатты денелердің электрондық құрылымын және құрылысын модификациялауға мүмкіндік береді. Бұл элементтердің химиялық табиғаты мен атомдық өлшемдеріне тәуелсіз элементтерді легирлеуде жаңа мүмкіндіктерді ашады [26, 27].

Қарапайым материалдармен салыстырғанда нанокөміршітті материалдардың қасиеттерінің өзгеруі материалдардың микро- және наноқұрылымдарының өзгеруінің нәтижесі болып табылады, атап айтсақ, түйіршік мөлшері, кристаллиттер пішіні, түйіршіктердің ара қашықтықтары, көршілес түйіршіктердің арасындағы химиялық байланыстың кеңеюі.

Ғылым саласындағы зерттеулер соңғы 10-15 жыл аралығында қорғаныс нанокөміршіттік жабындарға үлкен қызығушылық тудырып отыр. Бұл жабындар механикалық және химиялық қасиеттердің, мысалы, жоғары жарықшақтарға төзімділік, тотығуға төзімділік, жылу және химиялық тұрақтылық сияқты шамалармен ерекше үйлесімділікке ие. Олардың ішіндегі ең танымалы – боридтерге, нитридтерге және олардың комбинацияларына негізделген материалдар, олар көптеген еңбектерде зерттелген: Al-Si-N, Ti-Al-N, Ti-Al-Si, Ti-Al-Si-N, Ti-Si-N [5-106]. Осы аталған материалдардың бірқатары төмендегі кестеге енгізілген, онда алу әдістерін, жабын құрамын, физика-механикалық қасиеттерін, жылулық қасиеттерін сипаттайтын мәліметтер берілген.

1-кестеде қаттылығы 15-тен 80 ГПа аралығында өзгеретін жабындарды зерттеу нәтижелері келтірілген. Ұсынылған нәтижелерден көріп отырғанымыздай, түйіршік мөлшеріне ең алдымен жабындардың қаттылығы, серпімділік модулі және басқа да физика-химиялық қасиеттері әсер етеді. Төсеніштің температурасы, тұндыру әдістері, нитридтерден аморфты фазаның пайда болуы немесе құрылуы жоғары мәнге ие. Жабындардың беріктілігі шамасын тотығуға төзімділігін зерттеу барысында, қорғаныс жабындардың тотығуы мен бұзылуына кедергі болатын өте жұқа қабықша болып табылатын оксидтерден немесе оксикарбонитридтерден тұратын үстіңгі қабатына ерекше назар аудару керек.

Осы кестеде берілген кейбір авторлардың жұмыстарына тоқталайық. [28]-еңбектің авторлары ион көзі көмегімен Ti-Al-Si-N нанокөміршіттік жабындардың құрамын, қаттылығын және температурасын зерттеген. Ti-Al-Si-N жабындарын Si (111)-ге тұндырылған магнетронды бүркудің иондық көзін қолдану арқылы жетілдірген. Мақалада Ti-Al-Si-N жабындарының температураға тәуелді болатын трибологиялық қасиеттерін сипаттайтын диаграммадан тұрақты 500⁰С температурадағы үйкеліс кезінде ион көзімен атқылау Ti-Al-Si-N жабындарының тозуға төзімділігін анағұрлым жақсартқанын көруге болады.

Кесте 1 – Нанокристалды жабындардың құрамы, қолдану шарттары, сипаттамалары мен қасиеттері

Жабынды алу әдістері	Композитті жабындардың құрамы	Н, қаттылығы, ГПа	Е, серпімділік модулі, ГПа	Түйіршіктер өлшемі	Жабынның табылған фазалары	Тұндыру кезіндегі төсеніш температурасы	Еңбек авторлары
Реактивті магнетронды бүрку	Al-Si-N	40-50	266-310	10	AlN, Si ₃ N ₄	200, 500	Aude Pelisson Schecker
Магнетронды бүрку	Ti-Al-N	15,5-18	166-466	65	TiO ₂ , Al ₂ O ₃	700	Rui Wang
Орташа жиілікті индукциялық пеш	Ti-Al-Si	38	415	30-60	TiAl, Ti ₃ Al, TiAl ₃ , Ti ₅ Si ₃ , Ti ₅ Si ₄ , TiSi	20	Qun Luo
Орташа жиілікті магнетронды бүрку	Ti-Al-Si-N	45-54		8-10	Nc-TiN-a, Si ₃ N ₄ , AlN, TiN	300	C.W.Zou
Магнетронды бүркуі	Ti-Al-Si-N	19-27	337-352	5	Si ₃ N ₄	450	A.Miletic
Вакуумды-доғалы бүрку	Ti-B-Si-N	17-21	316	2-5	TiN, BN	300	Hanna Fager
3D мөр	Ti-Si-N	27	254	3-8	TiN, TiN _x	500-600	C.K.Chung
Реактивті магнетронды бүрку	Ti-Al-N	33	328	33	TiO ₂ , TiN	300	Halil Caliskan, Cuifeng Wang
Түзу токпен реактивті магнетронды бүрку	Al-Ti-Si	> 80		10-15	Ti ₅ Si ₃	400	L.Jakab-Farkas

Қос катодты қуат көзін қолдана отырып, Al-Si-N жүйесінің вольфрам карбиді мен кремний пластинасына негізделген жабыны нанокристалды AlN нанокөпозиттік құрылымын, сондай-ақ аморфты Si₃N₄ матрицасын және оксидтердің аз мөлшерін көрсетті, олардың мөлшері ығысу потенциалына тәуелді болды. Қаттылығы 26 ГПа-дан 35 ГПа-ға дейін, Юнг модулі 266 ГПа-

дан 310 ГПа-ға дейін артқан. Жақсартылған Al кристалдары микроқұрылымды өзгертті. Потенциалдың жоғарылауымен позициялар үлкен AlN түйіршіктерінің пайда болуына әкеліп, иондар мен атомдардың бетіндегі жоғары қозғалғыштығы nc-AlN/Si₃N₄ құрылымының өзгеруіне және қаттылықтың 33 ГПа-ға, ал Юнг модулінің 289 ГПа-ға дейін азаюына ықпал етті. Беріктілік механизмі қатты ерітіндімен, дисперсияның жоғарылауымен, түйіршік шекараларының нығаюымен байланысты және Холл-Петч қатынасы арқылы реттелген [29].

Қабаттардың тұндыру режимдеріне тәуелді үйкеліс кезіндегі Ti_{1-x}Al_xN қабықшаларының зерттеулері бойынша олардың микро- және нанокұрылымдары пісірілген нысанада октаэдрлі текше тәрізді ортада азот атомдарының негізгі бөлігі орналасқандығын көрсетті [30]. Октаэдрлі текше тәрізді ортада азоттың көп атомдары аздаған кристалданған ҚЦТ енетін алюминий атомдарының үлкен мөлшерін білдіреді.

Ыстық пресстелген материалдан жағылған жабындар nc-(Ti,Al)N+a-BN+a-(Ti,Al)B₂ үш фазасын берді [31]. Қаттылықтың шекті мәні TiAlBN жабынының жоғары a-BN мөлшерімен және бұрын тұндырылған фазалық құраммен өте ұқсас болды, ол қаттылықтың жоғары мәндерін көрсететін қос электронды сәулелік жабынмен байланысты. Қос электронды сәулелелік жабынның төменгі қаттылығы (Ti,Al)N (111) өсуін арттыратын, түйіршіктердің өлшемі өте аз, тығыздығы төмен және дислокацияның өзара әрекеттесу мүмкіндігі төмен болатын адатомдардың төменгі қозғалғыштығымен байланысты.

Түйіршік мөлшері өте кіші және кездейсоқ бағыттағы Ti-Al-B-N көпфазалы қабықшасын [32]-еңбектің авторлары зерттеген. Осы зерттеу барысында келесі нәтижелер алынған: шамадан артық бүрку болмаған; төсеніш температурасы мен ығысу кернеуі қабықшаның микроқұрылымына және химиялық құрамына айтарлықтай әсерлер болмаған, сонымен қатар азоттың жеке қысымы қабықшаның құрамы мен түйіршік мөлшеріне біршама әсер еткен; қабықшаның құрылымы әртүрлі нанокристалды фазалық қоспалардан тұрғаны анықталған; аморфты фаза біртекті қалыңдықтағы түйіршікаралық аморфты, жұқа қабаттың орнына өлшемі бірнеше нм жеке түйіршіктер түрінде болған.

Магнетронды бүрку арқылы алынған Ti-Al-Si-N жабындарының микроқұрылымы мен механикалық қасиеттерін Miletić A. және т.б. авторлар өз еңбектерінде зерттеген. Ондағы эксперименттік зерттеулер, нанокұрылымды TiN және Ti_{1-x}Al_xN жабындары нанокристаллиттерінің фазаларынан және Si₃N₄ аморфты фазасынан тұратындығын көрсеткен. Аморфты фаза өлшемі 5 нм болатын TiAlN кристаллиттерінің өсуіне жол бермейді. Нанокристалдардағы дислокацияның шектеулі белсенділігі және түйіршік шекараларының сырғып кетуіне кедергі болуы жоғары қаттылыққа әкелді (H~39 ГПа). TiAlSiN жабындары H/E*~0,15 және H³/E*²~0,85 жоғары мәндерімен сипатталады, бұл жабынның жоғары тұтқырлығынан туындайды және трибологиялық қолдануларда пайдалы болуы мүмкін. Бір қабатты TiAlN жабынында

байқалған (111) бағаналы құрылым жоғалып кетті, ал (200) құрылымдық өзгерістер TiAlN-де наноқабатты жабынында байқалған делінеді [33].

Металдардың қаттылығын өлшеудің ең көп таралған әдістері қысқан кездегі статикалық қаттылықпен анықтау. Толық пластикалық деформациясы бар индикатор астындағы бұл орташа қысым, яғни жүктемеден кейін индикатор мен сыналатын материалдың байланыс аймағына бөлінген жүктеме жүктемеге инвариантты болуы керек. Қаттылықтың тағы бір түрі – металл үлгіні басу немесе динамикалық деформация негізінде өлшенген қаттылық. Динамикалық соққы қаттылығы немесе кері серпіліс кезіндегі қаттылық, мысалы жоңу сияқты үзіліссіз кесу кезінде маңызды [34, 35]. Бұл балғаның серпілуіне әкелетін соққыдағы пластикалық деформация кезіндегі материалдың соққыларға және энергияны сіңіруге төзімділігі болып келеді. Кейбір авторлар тозуға төзімділік немесе абразияға төзімділік, айналмалы немесе жылжымалы қозғалыс кезінде материалдың абразияға және тозуға төзімділігі, кесу кезіндегі қаттылық, әртүрлі кесу немесе бұрғылау жұмыстарына материалдың тұрақтылығы туралы бөлек айтады. Соңғысы материалды өңдеу өлшемі шаралары болып табылады [36].

Анықтама бойынша, қаттылығы 40 ГПа-дан асатын материалдар әдетте өте қатты деп аталады [37]. Соңғы онжылдықта қаттылығы 70 ГПа-дан асатын ультрақатты материалдардың жаңа тобы бөлінді [35, 050822-1 б.]. Жақында осы салада жұмыс істейтін зерттеушілер бұл шекараны 70-тен 80 ГПа-ға дейін өзгерте бастады [38]. Сондықтан жұқа қорғаныс қабықшалары мен жабындардың арасында қатты, асқын қатты және ультрақатты материалдарды кездестіруге болады.

Қаттылығы жоғары материалдарды қаттылықтың шығу тегі бойынша шынайы қатты (асқынқатты, ультрақатты) болып бөледі, мысалы Виккерс қаттылығы бойынша 70-100 ГПа диапазонындағы алмаз, $HV=48$ ГПа тең қаттылықпен с-VN текшелі бор нитридi және т.б. шынайы қатты материалдар бар. Меншікті қатаю жақсы жергілікті болған атомдық байланыстардың жылжу реакциясына байланысты [39], ал материалдардың сыртқы қаттылығы және басқа да механикалық қасиеттері олардың микроқұрылымымен анықталады, сондай-ақ басқарылады және ол қатты ерітіндінің қатаюын, дисперсиялық беріктілікті, түйіршік шекараларына байланысты беріктендіруді, қысылған кернеулердің қатаюын және т.б. қамтуы мүмкін [40]. Алайда, көбінесе жоғары қаттылықтың өзі жабындардың жоғары қорғаныс қасиеттерінің болуын білдірмейді.

Өтпелі металл нитридтері (ӨМН), карбидтер (ӨМК) және боридтер (ӨМБ) кесу және қалыптау өнеркәсібінде қатты қорғаныс жабыны ретінде кеңінен қолданылады. Олар жоғары қаттылық, химиялық инерттілік, оқшаулағыштан суперөткізгішке дейінгі электронды қасиеттер, жоғары балқу температурасы және экстремалды қоршаған орта жағдайындағы жылу тұрақтылығы (тотығу, сәулелену) сияқты ерекше қасиеттерге байланысты қызығушылық тудырады. Мұндай қасиеттер негізінен химиялық байланыстардың алуан түрлілігіне байланысты. Өтпелі металдар периодтық кестенің d блогына жатады (3-12

топтар), олардың көпшілігі толық толтырылмаған d орбиталдары бар бір немесе бірнеше тұрақты иондарды құрайды. Өтпелі металдардың азот, көміртек немесе бормен қосылыстары иондық, ковалентті және металл байланыстары қатар өмір сүретін химиялық байланыс күйін қабылдай алады. Мысалы, титан нитриді (TiN) жағдайында Ti-N арасында металл байланыстары бар. Екінші жағынан, иондық сипаты Ti мен N арасындағы зарядтың берілуіне байланысты, сонымен қатар маңызды коваленттік байланыс бар [41]. Мұндай байланыс жиынтығы TiC және TiB₂ [42, 43], өтпелі металдар арасындағы ең қатты екілік қосылыста да байқалды және өзін дәлелдеді. Бұл байламдарды материалдың балқу температурасы, беттік энергия, жылулық ұлғаюы, көлемдік серпімділік модулі және т.б. сияқты қасиеттерін тікелей анықтайды, сондықтан жоғары балқу температурасы мен нитридтер, карбидтер және боридтердің жоғары қаттылығын байланыстардың аралас сипатына да жатқызуға болады [43, 1 б.]. Өтпелі металдар периодтық кестенің 1 және 2-топтарындағы металдарға қарағанда жоғары тығыздық пен қаттылыққа әкелетін аз атомдық көлемге ие және тығыздалуы мүмкін. Анағұрлым тығыз қаптау неғұрлым берік қосылысты қажет етеді, сондықтан өтпелі металдарды балқыту немесе қайнату үшін көп энергия қажет. ӨМН, ӨМК және ӨМБ-дегі байланыстың басым түріне сүйене отырып, Холлек [44] олардың қасиеттерін төменнен жоғары деңгейге дейін өзгертті, олардың кейбіреулері 1-суретте көрсетілген. Қажетті қасиеттерге және қолдану техникасына байланысты ең қолайлы жабынды таңдауға болады.

	Төмен	→ Орташа	→ Жоғары
Қаттылық	Нитрид	Карбид	Борид
Сынғыштық	Борид	Карбид	Нитрид
Балқу температурасы	Нитрид	Борид	Карбид

Сурет 1 – Өтпелі металдар, карбидтер және боридтердің қасиеттері [44,2661-36.]

Алғашқы PVD жабындарының бірі TiN болды. Жабындардың төменгі температурасы бу фазасынан физикалық тұндыру кезінде болат құралдарына жабынды салуға мүмкіндік берді [45]. 1970-80 жылдардан бастап және әлі күнге дейін екілік жабындардың ішінде TiN, TiC, TiB₂, CrN және ZrN жиі қолданылады.

Жабынның TiN түрі – 1960 жылдардың аяғынан бастап кеңінен қолданылып келе жатқан ӨМН қорғаныс жабыны. Дегенмен, ол кейбір шектеулерге ие және қазіргі заманғы ыстыққа төзімділік және тотығуға төзімділік сияқты мәселелерді жеңе алмайды. Жоғары температурада бетінде оксид қабаты пайда болуы мүмкін, ол қорғаныс қабаттарын зақымдауы немесе бұзылуы үшін жеткілікті жоғары жабынды кернеуді тудырады. TiN үшін бұл 500⁰ С градустан жоғары температурада болады, Л.Шижи және т.б. [46] еңбектерінде Si қосу арқылы TiN қаттылығының 70 ГПа дейін көтерілгенін хабарлаған.

Қабықшаларды 560°C температурада сутегі мен азоттың артық мөлшері бар TiCl_4 және SiCl_4 қоспасынан бу фазасынан (PCVD) плазмохимиялық тұндыру әдісімен алынған. Алайда, үлгілерді дайындағаннан және мақаланы жариялағаннан кейін бірнеше айдан кейін қаттылықтың төмендеуі байқалған. Оның мүмкін себептерін С.Вепрек өзінің шолуында талқылады [47]. Кейінірек олардың бірлескен [48] зерттеулерінде, олар PCVD әдісімен алынған аморфты Si_3N_4 матрицасындағы TiN нанокристаллиттерінен тұратын, тұрақты қаттылығы ≥ 50 ГПа және ауада тотығуға $\geq 800^{\circ}\text{C}$ дейін төзімді қабықшалар алды.

Кесу құралдарының экстремалды жұмыс жағдайларының жаңа заманауи талаптарға сай мәселелерін жеңу үшін бірнеше керемет және ерекше қасиеттерді көрсететін үштік және төрттік қосылыстар сияқты жаңа күрделі жабын композициялары ұсынылды. Олардың ішінде құрамында Al мөлшері бар $\text{O}_x\text{M}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$, мұндағы O_x – Ti , Cr , Zr , Nb , Hf , Ta , V және т.б. сияқты өтпелі металдар. Ең танымал - Ti-Al-N және Cr-Al-N жүйелері, олар ұзақ уақыт бойы «заманауи жабындар» болып қала берді және зерттеу мен шолу мақалаларында жақсы талқыланды [49,50]. Олардың ерекше қаттылығы мен тотығуға төзімділігі негізінен көлемнің, серпімді деформация энергиясының және қатты ерітіндінің катаюының келесі үлкен сәйкессіздігімен $\text{V}_4\text{-TiN}$ текшелі құрылымындағы V_4 құрылымы бар AlN гексаганольды қатты ерітіндінің қанықтылығына байланысты [49, р.359]. $\text{O}_x\text{M}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ жабындарының механикалық және химиялық қасиеттері, әдетте Al үлесінің жоғарылауымен белгілі бір сыни мазмұнға дейін ғана жақсарады. Егер Al пайызы жоғары болса, онда қаныққан текше құрылымы V_4 гексаганольды фазасымен қоспаға айналады, бұл қаттылықтың, тозуға төзімділіктің және тіпті тотығуға төзімділіктің төмендеуіне әкеледі.

$\text{O}_x\text{M}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ жабындары қабықшаның жоғары жағында Al_2O_3 оксидінің тығыз қабатын құрайды, бұл қатты қорғаныс жабынының тотығуына тиімді кедергі келтіреді. Ti негізіндегі қабықшаларда бұл қабат TiO_2 -мен араласады, бұл тотығуға төзімділік әсерін шектейді. Осы тұрғыдан алғанда, $\text{Cr}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$, мұнда Cr және Al қорғаныс оксидтерін құрайды, $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Cr}_2\text{O}_3$ қорғаныс үстіңгі қабаты ретінде артықшылығы бар, сондықтан жоғары температурада тотығуға айтарлықтай жақсы қарсылық көрсетеді [49, р.364].

$\text{O}_x\text{M}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ жүйелері болып табылатын метастабильді аса қаныққан қабықшалар температура немесе жасыту уақыты өзгерген кезде ыдырау нәтижесінде пайда болатын тозу құбылыстарын көрсетеді. Қаттылықтың едәуір жоғарылауы Cr-Al-N -ге қарағанда Ti-Al-N жүйесінде пайда болған секрециялардың дислокациямен әртүрлі әрекеттесуіне байланысты болады [50]. Бұл мүмкіндік құралдың қызмет ету мерзімін тиімді арттыру үшін жоғары мүмкіндікке ие болуына әкеледі.

Жақында Т.Полкар мен А.Кавалейроның ғылыми топтары Ti-Al-N жүйесіне Cr қосу және оның жылу кедергісіне, тотығуға төзімділігіне, трибологиялық және кесу қасиеттеріне төрт элементтен Ti-Al-Cr-N тұратын

жабындарды қолдану арқылы әсерін зерттеді [51, 52]. Ti-Al-N және Ti-Al-Cr-N қабықшаларының бөлме температурасында және 650⁰С температурада тозуға төзімділігін зерттеу нәтижелері Ti-Al-Cr-N жүйесімен салыстырғанда бөлме температурасында салыстырмалы түрде төмен тозуға төзімділігін көрсететін жабын, содан кейін кесу құралының нақты жұмыс жағдайындағы жоғары температурада тозу сипаттамаларын көрсете алатындығын көрсетті.

Карбидтер мен өтпелі металл нитридтерінің керемет қасиеттерін біріктіретін басқа үштік жабындар – өтпелі металл карбонитридтері ($\text{OMC}_x\text{N}_{1-x}$) болып табылады. Ең танымал жабындар $\text{TiC}_x\text{N}_{1-x}$, мұндағы x 0-ден 1-ге дейінгі сандық құрамы. Олар әдетте TiN және TiC ерітінділері түрінде, бетіне бағытталған текшелік (КЦТ) торлармен тұндырылады. TiCN құрылымын N атомдарын C атомдарына алмастыратын TiN матрицасымен сипаттауға болады, бұл деформацияның қатаюына және дислокация қозғалысына төзімділіктің жоғарылауына әкеледі [53].

Тұндыру әдісі мен жағдайына байланысты қабықшалар TiN, TiC және C_3N_4 қоспаларынан тұруы мүмкін, оны Т.Сампатх Кумар және т.б. зерттеуі көрсетті [54]. Өтпелі металл нитридті жабындардың қатаюына ықпал етеді, ал көміртегі жұмыс кезінде графитті майлау қабатын құрайды және осылайша тозу жылдамдығын едәуір төмендетеді. С.Х.Джи және т.б. [55] жұмыстарында өтпелі металл карбонитридтерінің қаттылығын жоғарылатудың электронды механизмін зерттеген. Осы негізде басқа үш компонентті және төрт компонентті карбонитридті жабындар өтпелі металдармен және басқа да арнайы легирлеуші ұқсас екілік қоспаларға қарағанда жақсы механикалық және химиялық қасиеттерді көрсетеді және оларды қорғаныс ретінде пайдалануға болады: CrCN [56-57], CrSiCN [58-59], CrBCN [60].

Төрт немесе одан да көп элементтерден тұратын өтпелі металдардың нитридтері, карбидтері, боридтері және карбонитридтері негізіндегі жабындарда әр элементті таңдау жабындардың сипаттамаларын жақсарту үшін белгілі бір міндетті орындауды білдіреді. Негізінде, алюминий беттегі Al_2O_3 қабаты арқылы тотығуға төзімділікті арттырады немесе AlN гексагональды торды құрылымды құрылым мен беріктілікті бұрмалау үшін пайдаланылуы мүмкін. Кремний қатты нанокөмпазитті материалдарды қалыптастыру үшін нитридті жабындарға жиі енгізіледі, онда аморфты Si_3N_4 қатты металл нитридінің түйіршіктерін қоршайды немесе ұқсас көп қабатты конфигурацияны қолдануға болады. Отқа төзімді металдар (Nb, Mo, Ta, W) жабындардың термиялық тұрақтылығын едәуір жақсартады және жоғары жылдамдықты қолдана отырып, төтенше жағдайларда жұмыс істеуге мүмкіндік береді.

Грир [61] 1993 жылы легірленуші элементтердің санын көбейту арқылы кристалдану мүмкіндігін төмендетудің «ығысу принципіне» анықтама берді. Кейін мұндай материалдарды 2004 жылы Йе және т.б. [62], Кантор және т.б. [63, 217 б.] авторлар жоғары энтропиялық қорытпалардың (ЖЭҚ) жаңа класына бөлді. ЖЭҚ негізінен әрқайсысының концентрациясы 5-тен 35 ат.%-ға дейін болатын кемінде бес негізгі элементтен тұратын қорытпалар ретінде

анықталады және екінші реттегі элементтерді қосу мүмкіндігімен соңғы қасиеттерін өзгертуге болады [62, р.300].

ЖЭҚ анықтаудың бірнеше анықтамалары мен баламалары бар, олардың қайсысы жақсы екендігі туралы пікірталас әлі де ашық болып отыр. ЖЭҚ-н төрт «негізгі әсері»: бәсекелес интерметалдық қосылыстармен салыстырғанда бір ерітіндінің фазаларына артықшылық бере алатын жоғары энтропия әсері; катаюға ықпал ететін күрделі концентрацияланған фазалардың кристалдық торларын құрайтын атомдардың әртүрлі мөлшерінен пайда болатын тордың бұрмалану әсері; солғын диффузия әсері; әр жағдайда материалдың микроқұрылымына, құрамына, электронды құрылымына және басқа да сипаттамаларына күрделі түрде байланысты «коктейль» әсері [64]. ЖЭҚ қорғаныс жабындары түрінде жағылуы мүмкін, әдетте магнетронды бұрку немесе лазерлік қаптау арқылы қолданылады.

Сонымен, нитридті көпқабатты жүйелердің жақсы базасы болғанымен, кейбір материалдардың комбинациясына іріктелген жағдайлар бар. Бұл жабындардың қайта түзілуі мен өсуі (мысалы, тұндыру үрдісінің шарттары) үшін мәндері белгілі параметрлерді ескеретін, сондай-ақ фазалық қатынас, бөліну шекарасының энергетикалық күйі, фазалар мен түйіршіктер шекарасын, яғни термодинамикалық аспектілерін де ескеретін база болуы өндірістегі біраз мәселелерді шешетіні анық.

Заман талабына сай көпфункционалды қасиеттерге ие көпқабатты жабындарды өңдеу концепциясы, мәселен жаңа нанокристалды, метатұрақты, аморфты немесе нанокомпозитті қабаттар мен олардың үйлесімділігінің кіріктірілуін қамтиды. Химиялық құрамның наноөлшемді градиенті, жабынның төсеніш температурасында градиентпен өсуі немесе фазааралық ығысу жолымен өсуі, қабаттар арасындағы шекаралар кернеуінің босансуы сияқты шамалар жұқа көпқабатты жабындардың физикалық қасиеттерін жақсартуға алып келуі мүмкін.

1.2 Жабындардың құрылымына, физика-механикалық және трибологиялық қасиеттеріне иондық импланттаудың әсері

Көптеген еңбектерде нитридті қосылыстарды алудың бірнеше әдістері: катодты-доғалы, физикалық тұндыру, реактивті магнетронды бұрку, иондық импланттау және т.б. сипатталған. Физикалық, механикалық және химиялық қасиеттерді түсіну үшін физикалық тұрақтылық арасындағы өзара әрекеттесу кезінде қарқынды иондық импланттау өте маңызды екенін атап өткен жөн.

Иондық импланттау - бұл қаттылық, тозу, беріктілік, коррозия, үйкеліс, адгезия және т.б. сияқты физика-механикалық және трибологиялық қасиеттерді жақсарту үшін қатты заттардың бетін өзгертудің маңызды әдістерінің бірі.

Қатты денелердің бетінің үйкеліс, тозу, коррозия, адгезия сияқты физика-механикалық қасиеттерін жақсарту мақсатында модификациялаудың негізгі әдістерінің бірі иондық импланттау болып табылады. Иондық импланттау микро- және наноэлектроникада, медицинада, химия және әуе салаларында жартылай өткізгіштерді легирлеуде кеңінен қолданылады. Бұл әдістің басты


артықшылығы – үлгінің өлшемін сақтауы, орналасуы, жоғары өңдеушілігі, адгезия мәселесінің болмауы және т.с.с. Металдардың, қорытпалардың, керамиканың (немесе олардан жасалған бұйымдардың) қасиеттерін жақсарту мақсатында импланттау үшін $5 \times 10^{16} - 8 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$ иондарының дозалары қажет. Алайда, кейбір жағдайларда импланттау аймағындағы төсеніш торында (яғни ионның тереңдеуіне дейін) атомдардың санына $(1-5) \times 10^{23} \text{ см}^{-3}$ сәйкес келетін өте жоғары $(1-2) \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$ импланттау дозасы қажет болады. Бір жағынан, соңғы жылдары құрамындағы керемет сипаттамалары үшін материалдардың атомдар саны 5-тен кем емес қорытпадағы атомдық құрамы 5-тен 35 ат.% дейінгі жаңа класын (жоғары энтропиялық қорытпалар - ЖЭҚ) зерттеуге үлкен қызығушылық орын алған [65-70]. Осы қорытпалардан нитридті немесе карбидті жабындардың пайда болуы осы қасиеттер аумағын едәуір кеңейтіп, тіпті жақсарта алады. Қазіргі уақытта 5,6,7 элементтерден тұратын нитридтердің қасиеттері жақсы зерттелген, бірақ кейбір жағдайларда олардың құрамында 19-ға дейін әртекті атомдар болуы мүмкін [71].

Сынақ кезінде ЖЭҚ-дан жасалған нитридті жабындардың жоғары қасиеттері мен сипаттамалары анықталғандықтан, әлемде оларға көп көңіл бөлінуде. Алайда, мұндай жабындардың белгілі бір жұмыс жағдайында жоғары нитридтердің ЖЭҚ-дан жоғары тотығуға төзімділігі мен сәулеленуге төзімділігі қажет болғандықтан, осы жүйелерді (нитридті) жабындарды радиациялық төзімділікке сынау міндет болып табылады. Соңғы жылдары әдебиеттерде 8×10^{16} -дан $4 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$ дейінгі сәулелендіру дозасымен Cu^+ , Au^+ , N^+ иондары жабынға енген кезде қаттылықты, иілгіштік индексі және коррозияға қарсы тұрақтылықты жақсарту үшін иондық импланттауды қолдану туралы бірнеше еңбектер жарияланған [66-71]. Импланттау дозасы $(1-2) \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$ интервалында қаттылық сияқты қасиеттердің жақсаруы анықталған [69]. Осылайша, нитридті көпэлементті жабындардың сипаттамалары мен қасиеттерін зерттеу бойынша жарияланған жұмыстарды талдаудан, әсіресе физика-механикалық сипаттамаларын жақсарту үшін импланттау дозасының диапазоны өте аз екенін көруге болады. N^+ иондарымен сәулелену дозасы 10^{18} см^{-2} -ге дейін болғанда ендірілген иондардың мөлшері қатты заттың атомдық концентрациясына жетуі мүмкін ($1 \times 10^{23} - 5 \times 10^{23} \text{ см}^{-3}$), бірақ әлі толық зерттелген жоқ. Сондай-ақ, бұл әдебиеттерге шолудан осы сала бүгінде өте өзекті тақырып екендігін көруге болады.

Иондар модификацияға түсетін материалға жеткенде, олардың энергиясына байланысты 5-500 нм тереңдікке дейін енеді. Иондық импланттау төмен энергиялы (2-10 кэВ) және жоғары энергиялы (10-400 кэВ) болып ерекшеленеді. Имплантердің құрылысына қарай өңделген материал бетіндегі иондар сәулесінің диаметрі 10-200 нм, ал орташа ион тогы 1-20 мА аралығында болуы мүмкін [72]. Иондық сәулеленудің дозасы әдетте $10^{14} - 10^{18} \text{ см}^{-2}$ құрайды. Атқылаған иондардың өзгертін материалдың беткі қабаттарымен әрекеттесуі кезінде күрделі физикалық үрдістердің бүкіл кешені жүреді. Иондардың материал бетіне нақты тереңдей енуіне қосалқы келесі мынадай үрдістер жүреді: беткі тозандану, соқтығысу каскадтарының дамуы, материал

атомдарының беткі қабаттағы каскадты (баллистикалық) араласуы, радиациялық әсер ететін диффузия, метастабильді фазалардың пайда болуы, радиациялық бөліну, Гиббс адсорбциясы (бос энергияның төмендеуіне байланысты беткі қабаттың өзгеруі) және т.б. Бұл үрдістердің қатынасы имплантталатын иондардың түріне, модификацияланған материалға және өңдеудің технологиялық режиміне байланысты болады.

Иондық байланыс электрон бір атомнан екінші атомға ауысқан кезде пайда болады, бұл олардың жалпы зарядын сәйкесінше оң және теріс деп санайды және осылайша күшті электростатикалық тартылыс пайда болады. Коваленттік байланыс екі атом бір немесе бірнеше электронды (көбінесе жұп электронды) бөлгенде пайда болады. Иондық қосылыстарда электрондар иондармен мықтап ұсталады, ал иондар бір-біріне қатысты біртіндеп қозғала алмайды. Сондықтан иондық байланысы бар материалдар қатты және сынғыш болады. Ковалентті қосылыстар жұмсақ және икемді болады (2-сурет). Байланыстырудың аталған екі түрі де төмен электр өткізгіштікке әкеледі, себебі «бос электрондар» аз.

Қаттылық	Сынғыштығы	Балқу температура сы	Металл төсенішке адгезиясы	Көпқабатты құрылымның тұрақтылығы	Жоғары  Төмен
Коваленттік	Иондық	Металдық	Металдық	Металдық	
Металдық	Коваленттік	Коваленттік	Иондық	Иондық	
Иондық	Металдық	Иондық	Коваленттік	Коваленттік	

Сурет 2 - Химиялық байланыстың басым сипатына байланысты материалдардың қасиеттері мен сипаттамаларының сызбасы [44, 2661–2 б.]

Металл байланысы оң зарядталған иондардың торы валентті электрондардың жылжымалы ортасына енген кезде пайда болады. Валенттік орбитальдар металл торында бөлінеді, электрондар жеке катиондармен байланыспайды және еркін жүре алады.

Бұл металдардың жақсы электр өткізгіштігін, сондай ақ олардың иілгіштік және пластикалық (аз сынғыш) екенін түсіндіреді. Қорғаныс жабындары үшін қажет кейбір негізгі қасиеттерді салыстыру 2-суретте көрсетілген. Суреттен көріп тұрғанымыздай, металл қосылыстары әдетте металл төсенішке жақсы адгезияны және көпқабатты құрылымдардағы тұрақтылықты көрсетеді. Кейбір материалдарда байланыс түрлерінің қоспасы бар, олар көрінетін қасиеттердің ауқымын кеңейтіп, оларды жақсарта алады (жоғары қаттылық, соққы тұтқырлығы, жылу тұрақтылығы және адгезия).

Механикалық байланыстарға байланысты адгезия екі беттің механикалық түрде байланысқан кезінде пайда болады, сондықтан материалдарды бөлу үшін олардың кем дегенде біреуі деформациялануы немесе жарықшақтануы керек. Бұл тұндырылған қабықша мен төсеніштің кедір-бұдыр беті арасында жақсы сәйкестікті, сондай-ақ интерфейс шекарасында нашар байланысатын немесе жанаспайтын аймақтардың болмауын талап етеді [73].

Шашыраған иондар қабықшаның бетіне түсіп кеткенде, атқылаушы иондар бірнеше бос орындарды кұрайды. Өзара әрекеттесетін иондардың кинетикалық энергиясы күшейтіледі және сәйкесінше, төсеніштегі ығысу потенциалы артқан сайын, әсіресе бос орындарда қабықшаға тереңдей енеді. Осылайша, соңғы атқылаушы иондардың қалған бос орындары жаңадан шашыратылған иондармен ішінара толықтырылады, бұл қабықшаның жақсы тығыздалуына әкеледі. Төсеніштегі ығысу кернеуі артқан сайын, қайта айналып келетін иондарды қайтара бүрку эффектісі күшейе түседі. Сонымен қатар, ығысу потенциалының негізгі үлесі деп атомдар қозғалысының артуын атауға болады, ол сондай-ақ нысананың құрамына (жеңіл және ауыр элементтер) және тұндыру параметрлеріне (мысалы, жұмыс қысымын таңдау) әсер етеді [74, 75]. Адатомдардың қозғалғыштығы өсуден кейінгі қалдық энергиямен, сондай-ақ төсеніштің температурасымен және өсу сипатымен байланысты. Сондықтан төсеніш температурасы сияқты қабықша кристалдарының тұтастығына әсер ететін, өсу табиғаты қабықша өсу үрдісінде де маңызды рөл атқарады. Осылайша, жабынның өсу текстурасы, әсіресе күрделі құрылымы бар, потенциалдың өзгеруіне сәйкес өзгеріп қана қоймайды, сонымен қатар басқа (жоғарыда аталған) параметрлерге аса тәуелді болады. Төменде иондық импланттауды қолданған бірқатар ғалымдардың еңбектеріне көз жүгіртейік.

Ti-Si-N жұқа қабықшаларының механикалық қасиеттері мен текстура коэффициенті, микроқұрылымының дамуына FN₂% және Ti әсерін [63]-ші еңбектің авторлары зерттеген. Онда GIXRD нәтижелері көрсеткендей, нанокөмпозитті Ti-Si-N жұқа қабықшалары (nc-TiN/a-SiN_x және nc-TiN/TiSi_yN_x) тұрақты 100 Вт қуатта Si, 70-200 Вт қуатта Ti және 3-7% FN₂ аморфты матрицаға енгізілген нанокристалды түйіршіктері бар квази-аморфты микроқұрылымға ие екенін көрсеткен. Ti-Si-N нанокөмпозиттерінің механикалық қасиеттері 10-20 % FN₂ түзілген аморфты жабындыға қарағанда жақсы. Ti қуаты 75-тен 200 Вт-қа дейін жоғарылаған сайын, нанокристалды TiN немесе TiN_x фазасының көп болуына байланысты қабықшаның қаттылығы 19-дан 32 ГПа-ға дейін жоғарлаған [76]. Ti-Si-N қабықша текстурасы да, құрылымы да, қаттылық пен беріктіліктің артуына әсер ететін маңызды екі фактор болып табылғанын осы жұмыстан көруге болады.

Гибридті катодтық доға және иондық сәулелену әдісі арқылы Ti-Si-N қабықшаларын Yujuan Zhang және т.б.авторлар өз еңбектерінде зерттеген. Олардың пайымдануы бойынша төсеніштің теріс ығысуы фазалардың толық бөлінуі мен кристаллиттердің біртекті өлшемінің өзгеруіне ықпал еткен. Максималды қаттылығы 46 ГПа болатын асқын қатты нанокөмпозитті TiSiN қабықшалары төсеніштегі 100 Вольтта теріс ығысуда сәтті синтезделген. Тұндыру жылдамдығының төмендеуіне байланысты 200 В немесе төсеніштің одан жоғары теріс ығысуында жағылған қабықшаларда аса тотығу орын алған. Оттегі атомдары азотты фазалар арасындағы SiN_x наноқабатпен алмастырды, бұл көрші байланыстарды әлсіретіп, теріс 200 В және 300 В арасында тербелетін кернеуде қабықшалардың қаттылығына әкелді, ол сәйкесінше шамамен 26 ГПа және 22 ГПа болған [77].

Өртүрлі кремний құрамындағы кремнийлі төсеніштерде реактивті магнетронды бүрку арқылы Ti және Si-ң жеке нысандарын қолдана отырып, тұндырған Ti-Si-N жабындарының қабаттарын [78]-еңбекте зерттеген. Жабын қабаттары TiN кристаллитерінен және негізінен аморфты Si₃N₄ тұрады, бірақ Ti-Si-N қабаттарында Si мөлшері 17% жоғары болған кезде азот көзінің жетіспеушілігіне байланысты белгілі бір бос Si болды. 800⁰C температурада тотығу үрдісі бөліну шекарасында Ti-Si-O триоксидінің жұқа қабаты пайда болуымен басталды, ал Ti-Si-O үштік қабаты екі фазаға бөлінді: TiO₂ және SiO₂. Si құрамының өсуімен Ti-Si-N жабынды қабаттарының тотығуға тұрақтылығы едәуір жақсарды, бұл оттегінің диффузиялық тосқауылы ретінде әрекет ететін SiO₂ мөлшерінің көбеюін көрсеткен. Еркін Si шашырап, беткі аймаққа бөлінген, ал Si₃N₄ құрамындағы азотпен байланысқан кремний шашырай алмады [78, р. 368]. Ti-Si-N құрамындағы Si қабаттары тотығуға төзімділіктің айтарлықтай жақсаруына ішінара ықпал етеді деп санаған.

Ионды тұндыру арқылы алынған Ti-Si-N қабыршақтарының қаттылығы Si құрамының жоғарылауымен бірге артып, Hk4500-ден асып кеткені туралы [79] ғылыми мақалада жазылған. Бұл еңбекте XRD деректері бойынша есептелген TiN кристалитінің мөлшері 7 нм-ден аз болды, ал Si/(Si+Ti) қатынасы 0,1-ден жоғары болғаны сөз етіледі. Сондай-ақ, Ti-Si-N жабындысын бақылауда HR-TEM көрсеткендей, аморфты Si-N фазасы нанокөмірлік қабықша болып табылатын TiN кристаллиттерінің айналасында пайда болған [68]. Бұл еңбектен Ti-Si-N қабықшаларының жоғары қаттылығы TiN түйіршігінің шекараларында аморфты фазамен орналасуының таралуының тежелуіне байланысты, TiN нанокосылыстарына қосымша, TiN кристалдарының аморфты Si-N фазасы арқылы көбеюіне байланысты екенін көруге болады.

Осылайша, трибологиялық сынақтар бойынша қарастырылған жұмыстар материалдардың тозуға төзімділігі мен беріктілігін арттыру үшін иондық импланттау әдісінің жоғары тиімділігін көрсетеді.

Сондай-ақ, кристалды заттардың құрылымы мен қасиеттерін теориялық зерттеу саласында компьютерлік әдіс бар. Кристалл құрылымының тұрақты нұсқасын анықтау зерттелетін заттың құрылымдық энергиясын азайту арқылы жасалады. Бұл мәселе кванттық химиямен де (қарапайым молекулалар үшін және күрделі кешендер мен периодтық құрылымдарға жақын) және құрылымдық үлгілеудің кристалды химиялық жартылай эмпирикалық әдістерін қолдану арқылы шешіледі. Кванттық химия әдістері қарастырылып отырған жүйеде барлық электрондар мен ядролардың өзара әрекеттесуінің минималды энергиясын іздеуге негізделген. Сонымен қатар, атомішілік өзара әрекеттесулер атомдардың элементар ұяшыққа соңғы кеңістіктік орналасуына жауап беретін интератомға қарағанда біршама күшті. Осыған байланысты, бұл есептеулер толқындық функциялар мен өте қуатты компьютерлік техниканың негізгі жиынтығын өте дәл белгілеуді қажет етеді [80].

Кванттық химия тұрғысынан ең ыңғайлы – бұл жүйені құрайтын атомдардың электронды қабықтарының конфигурациясы туралы ақпаратты пайдаланатын молекулалардың құрылымы мен қасиеттерін есептеу әдісі [80,

с.5]. Бұл әдісті қолдану зерттеушілерге экспериментте әлі алынбаған жаңа материалдардың, мысалы өте қатты материалдардың және т.б. болуы мен қасиеттерін болжауға мүмкіндік береді.

Ab initio, яғни алғашқы ұстаным әдістері қолданылады, алайда есептеудің жоғары күрделілігіне байланысты кейбір жуықтаулар қолданылады, бұл әдістерді кез-келген жүйеге қолдануға мүмкіндік бермейді. Бұл жағдайда есептеу дәлдігі көп жағдайда өте жоғары болып келеді.

Микроқұрылымның, элементтік құрамның және кернеудің арасындағы байланыс, сонымен қатар фазалық бұмен тұндыруымен, оның ішінде иондық импланттаудағы жұқа қабықшалардың тұндыру шарттары көптеген жылдар бойы белсенді зерттеулердің тақырыбы болып келеді. Жоғарыда келтірілген жарияланған жұмыстардың нәтижелерін талдау барысында бірқатар авторлар, иондық импланттау көмегімен алынған қабықшалардың нанотүйіршіктер мен олардың бағытын иондармен атқылау технологиясы, қуат көзі, ығысу потенциалы, төсеніш температурасы, ағынның тығыздығы және ион энергиясы сияқты параметрлерге тікелей тәуелді болатындығын айтқан және олардың зерттеулерінен көруге болады. Сондықтан әрбір жеке жағдайларда қажетті нәтижеге жету үшін жабындарды тұндыру үрдісін жан-жақты оңтайландыруға тырысу керек, ол үшін әр түрлі көмекші құралдардың ішіндегі компьютерлік ab initio, яғни молекулалық динамика әдісі біршама көмектеседі.

1.3 Бөліну шекараларының ұлғаюы мен өтпелі қабаттардың қалыптасуы және олардың көпқабатты жабындардың қасиеттеріне әсері

Біз жоғарыда нанокөмпозитті көпқабатты жабындарды алудың физикалық тұндыру, иондық импланттау әдістерінен бастап, олардың микроқұрылымын, элементтік құрамын және физика-механикалық қасиеттерін әртүрлі авторлардың еңбектерінен алып, шолу жасадық. Енді төменде көпқабатты жабындардың қасиеттеріне бөліну шекарасының ұлғаюы мен ауыспалы қабаттың қалыптасуының әсерлерін қарастырайық. Себебі, соңғы жылдары бөліну шекаралары мен қабаттардың қалыптасуы микро- және наноэлектроникада белсенді зерттеліп жатыр.

Вакуумды-доғалы тұндыру әдісімен қатар, иондарды тұндыру әдістері төсеніштегі ығысу потенциалын өзгерту арқылы тұрақталған иондардың энергиясын анағұрлым кеңірек басқаруға мүмкіндік береді. Сонымен қатар, сол арқылы қабаттың қалыптасу үрдісінде ағынның тығыздығын бақылап отыруға болады. Осылайша, қабықшалардың пайда болу үрдісіне қатысатын бөлшектердің энергиясын өзгерту арқылы жасалған материалдардың субқұрылымы мен құрылымын бақылауға болады [81, 82].

Қабықшаның құрылымы әр түрлі факторларға және олардың өзара үйлесуіне байланысты. Нанокристалды қабықшалардың белгілі бір қасиеттерін алу үшін негізгі түйіршік өлшемдерінің және олардың кристаллографиялық бағыты негізгі критерийлері болып табылады, бұл тұндыру кезінде иондарды атқылау сияқты әдістермен қамтамасыз етіледі. Ионды атқылау тиімділігі кристаллиттер мөлшерінің төмендеуімен, сығымдау кернеулерінің пайда

болуымен, түйіршік шекараларының тығыздалуымен және радиациялық ақаулардың пайда болуымен артады [83-85]. Ал бұл өз кезегінде пайда болған жабындардың қасиеттерінің біршама өзгеруіне әкеліп соғады. Сонымен қатар, жабынның өсу бағытында кристаллиттердің мөлшерін басқарудың оңтайлы әдісіне наноөлшемді қабаттармен бірге көпқабатты құрылымның да қалыптасуы болып табылады. Мұндай жабын құрылымы нақты берілген қалыңдықтағы әр түрлі қосылыстардың жұқа қабаттарын қайталап тұндыру арқылы жүзеге асырылады.

Көпқабатты құрылымды тұндыру барысында жабынның қаттылығын тудыруға әкелетін жарықшақ пен орналасуының таралуына кедергі болатын фазааралық шекаралар үлесінің ұлғаюы жүреді. Алайда, алынған қабаттардың қалыңдығының төмендеуі белгілі мәндермен шектеледі, ол мәндерге жеткенде фазааралық шекаралар бұлыңғыр болып келеді [86, 87]. Сондықтан мұндай жабындардың әртүрлі қосылыста фазалық күйін, құрылымын және физика-механикалық қасиеттерін зерттеу қазіргі ғылым әлемінде өзгеше ғылыми және практикалық қызығушылықтар тудыруда.

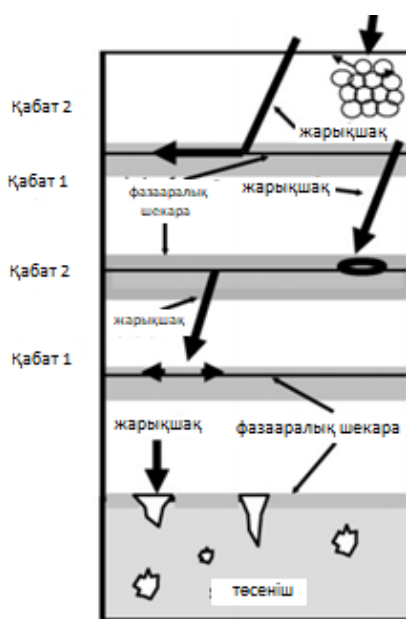
Нано- және микроқұрылымдық тәсілдеме жабындардың қорғаныстық қасиеттерін едәуір арттыру әдістерінің бірі болып табылады. Олардың бірі түйіршіктің ұсақталуына және Холл-Петч беріктілігіне негізделген [88, 89]. Әдетте материал түйіршіктің мөлшері азайған кезде қаттылығы жоғары болатындығы экспериментті түрде анықталған. Тәжірибелі түрде, түйіршіктің өлшемі шамамен 10 нм наноөлшемге жақындағанда, материалдардың көпшілігі қаттылық және онымен байланысты қасиеттердің ең жоғары мәндеріне жететіндігі анықталды. Бұл құбылыс Холл-Петч беріктілік эффектісі деп аталады, оған берілген белгілі қысқаша түсінік - түйіршік мөлшері азайғанда, түйіршік шекаралары көлемінің ұлғаюына негізделген құбылыс. Өз кезегінде, түйіршік шекаралары материалдың қаттылығы мен беріктілігіне оң әсер ететін дислокацияның қозғалысы мен белсенділігіне кедергі келтіреді. Керісінше, түйіршік мөлшері максималды қаттылыққа жеткенде 10 нм-ден аз мәнге дейін төмендей бастағанда пайда болады. Шекаралардың ұлғаюы және ұсақ түйіршіктер материалдың қаттылығын жоғалтуға әкеледі. Осылайша, түйіршікті ұнтақтау тұндыру жағдайларын (тұндыру уақыты, берілген қуат немесе катод тогы, төсенішке қолданылатын ығысу кернеуі, температура, қысым, газ ағыны және т.б.) және элементтер құрамын таңдау арқылы механикалық және трибологиялық қасиеттерді бақылауға және оңтайландыруға мүмкіндік береді.

Максималды қаттылыққа түйіршік мөлшері 10 нм болғанда қол жеткізуге болады. Оңтайлы қаттылықты алу орналасу қозғалысының (Холл-Петч заңы) микроскоптық үрдістерінен түйіршікті және фазалық шекараларды бойлай жергілікті орын ауыстырудың кристаларалық үрдістеріне өту арқылы алуға болады [90, 91]. Көптеген авторларда Холл-Петч заңына сүйене қажет қаттылықты алуда, кристаларалық үрдістер арқылы фазалық шекаралармен байланыстырады.

Ион-плазмалық үрдістер жағдайында құрылымдардың әртүрлі түрлерін қалыптастыру функционалды жабындармен жұмыс жасайтын көптеген ғылыми топтар үшін зерттеу нысаны болып табылады [92-94]. Қабыршақтардың беті, шекаралары мен бөлшектері арасында туындайтын тұндыру үрдісінде өзара жабын мен төсеніш арасында қалыптасатын бөлшектердің өзара әсерлесуі маңызды рөл атқарады. Көпқабатты қабықшалардағы әртүрлі жұқа қабаттардың кристалдық торларындағы атомдарды фазааралық шекараларында өзара ауыстыруға болады, бұл өз кезегінде материалдың ығысу модуліне пропорционал қосымша кернеу энергиясының пайда болуына әкеледі. Түрлі ығысу модулі бар қабаттар орналасулардың қозғалуына кедергі келтіреді. Траекториясы бойынша ауытқулар немесе түйіршік шекарасындағы жарықшақтардың қайта бөлінуі жабындардың сынуға төзімділігі шамасын арттыруға көмектеседі.

Көпқабатты құрылым әрбір келесі қабатқа шытынау әсерін азайтады. Әртүрлі физика-механикалық сипаттамалары бар нанометрлік масштабты қабаттардың мерзімді түрде ауысуы ішкі кернеулердің шоғырлануы, жарықшақтардың таралуы, сонымен қатар осындай құрылымның сыну қаттылығының жоғарылауы сияқты көп қабатты құрылымының қасиеттерін айтарлықтай өзгертуге мүмкіндік береді [95].

Көпқабатты жүйелердегі жарықшақтардың таралуының шартты механизмі және олардың фазааралық шекараларында таралуы сызба түрінде 3-суретте көрсетілген [96].



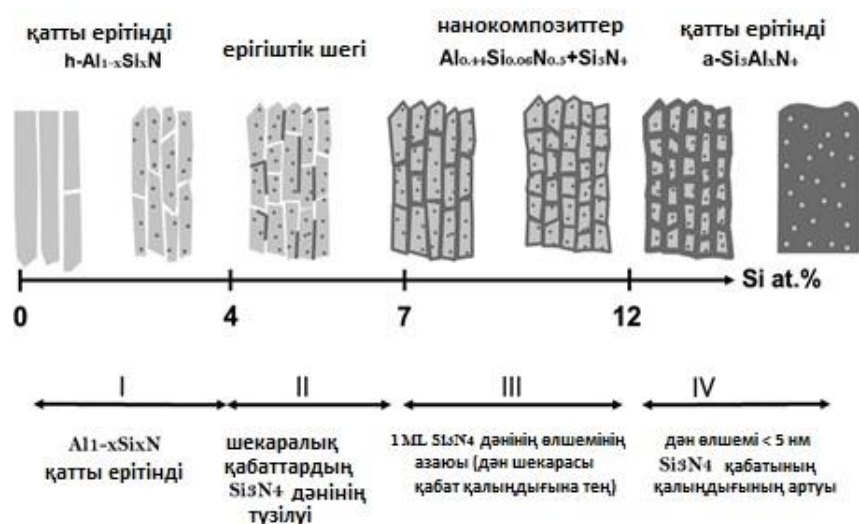
Сурет 3 - Көпқабатты жүйелердегі жарықшақтардың таралуының шартты механизмі және олардың фазааралық шекараларында таралуы [96, p.331]

Көпқабатты құрылымдағы механикалық жүктемелер көптеген әсерлерді тудыратыны белгілі болды, олар беттік өзгерістерге (мысалы, шытынау), фазааралық шекараларының ішкі қабаттарының деформациясына, түйіршік шекараларындағы өзгерістерге және бүкіл жабынның реакциясына бөлінеді.

Жабын бетінде шытынап бастаған жарықшақ, түйіршік шекараларында таралуы және өзгеруі мүмкін (түйіршік шекараларына бекіну), осыған ұқсас үрдістер қабаттар арасында да (фазааралық шекараларына бекіну) жүреді. Екінші жағынан, наноөлшемді қуыстардың пайда болуы арқылы бөліну шекараларында пайда болатын жергілікті қабыршақтаулар болады, бұлар ішкі кернеулердің жергілікті босаңсуына және наноденгейдегі икемділік шамасының жоғарылауына әкеледі. Сонымен қатар, наноқабатты көпқабатты құрылымдарда фазааралық шекараларда жарықшақтардың қайталану үрдісі, деформацияларымен өзара әрекеттесуі, сонымен қатар жарықшақтардың төсеніш материалымен әрекеттесуі байқалады.

Егер жабынның жалпы көлеміне сай ішкі фазааралық шекараларының саны мұқият таңдалған жағдайда, бүкіл жабынның микро- және макроскопиялық қасиеттеріне оң әсер етеді. Сондай-ақ, көпқабатты материалдардың серпімді және икемділік қасиеттерін үлгілеу және түсіну күрделі болып келеді. Көпқабатты жүйелердің өте күрделі өсу үрдістері мен өндірісте қолдануда оңай болатын тұндыру үрдісінің сұранысы арасындағы айырмашылықты зертханаларда ескеру қажет. Осы мақсатта бүгінге дейінгі уақытта тозуға төзімді қатты көпқабатты жабындардың (нитридтердің, карбидтердің, карбонитридтердің, оксидтердің және басқа да қатты фазалардың барлық дерлік комбинацияларын қамтитын) зерттеу нәтижелерінің мәліметтер базасы толықтырылып, сипатталуда. Осындай бірқатар ғалымдардың еңбектеріне тоқталып өтейік.

Кремний құрамына байланысты Al-Si-N жабынының микроқұрылымының өзгерісін зерттеген [97] автордың еңбегін қарастырайық. Оның зерттеуінде төрт сипаттамалық аймақтары бар үлгі алынған (4-сурет).



Сурет 4 - Кремнийдің әртүрлі концентрациясындағы Al-Si-N жабындарының әртүрлі кезеңдері [97, p.117]

4-суретте кремнийдің әртүрлі концентрациясында алынған Al-Si-N жабындарының төрт кезеңі сипатталған көріністері берілген. 1-аймақта Si

концентрациясы ұлғайғанда қаттылық та артқаны байқалып, бұл қатты ерітіндінің қатаюына байланысты болуы мүмкін деген болжам айтылған. 2-аймақта кремний концентрациясы одан ары артқанда, 1-аймақта байқалған ашық микроқұрылым жоғалып, созылу кернеуі азайған. 3-аймақта кристаллит мөлшері 20-дан 5 нм-ге дейін азайған, қабат қалыңдығы 0,25 нм барып тұрақтанған. Ал ол түйіршік мөлшерінің азаюына, сәйкесінше түйіршіктің беткі ауданы оның көлемінің қатынасының артуына әкелген. 4-аймақта кремний концентрациясы 12 ат.%-дан асқан, онда ұлпалар аралық аморфты фаза қалыңдығы артқан. Ал Si құрамы 15 % асатын материалдар нанокөмпазиттер болып қарастырылмайды, өйткені оларды аморфты Al-дің қатты ерітіндісі ретінде сипаттайды. Бұл еңбектен түйгеніміз, кремнийдің алынған концентрациясына қарай жабынның қасиеттерімен қатар, түйіршік мөлшеріне және бөліну шекараларына әсері айтарлықтай болады.

Келесі [98] еңбекте авторлар тікелей ток күшіндегі магнетронды бүркумен (DCMS) алынған Al-Si-N жабындыларын жоғары қуатты магнетронды бүрку импульстерімен (HIPIMS) салыстырған. Бұл еңбекте HIPIMS тұндыру шартында құрамында металдың ионы жоғары және диссоциацияланған азот кірген. Ол құрылымды кристалды фазамен және қабаттасу деңгейінің жоғарылығымен тығыз қабат түзген. Төмен дәрежелі жағдайда иондану және диссоциацияланатын DCMS-ң тұндыру шарттары жұмсақ және тотыққан материал жағдайында кездейсоқ бағаналы, түйіршікті ашық морфологияның пайда болуына ықпал етілді делінген. Авторлар жоғары қуатты магнетронды бүрку импульстерін қолдану нәтижесінде беріктілік құрылымның жоғары тығыздығының кернеуіне қосымша еш есептеусіз қол жеткізген.

Реактивті теңгерілмеген магнетронды бүрку әдісімен Ar-N₂ газ қоспасында, бөлме температурасында тұндырылған Ti-Si-N нанокөмпазиттік жабыны алынған және оны зерттеу нәтижелері [99] еңбекте жарияланған. Қабықшалар электронды байланыстардың элементтерінің шоғырлануы, кедір-бұдырлығы мен тегістеу эффектілері, микроқұрылымы, қаттылығы мен икемділік модулдері бірқатар құралдар көмегімен зерттеліп, анықталған. Бұл еңбектің авторлары төмендегідей қорытындыға келеді: Ti-Si-N қабықшаларында кремниймен байланысы төмен (Si шамасы 14 ат.% аз) және жоғары (Si шамасы 18 ат.% көп) құрамда Si₃N₄ түрінде болғаны анықталған; TiN бетінің кедір-бұдырлығы Si мөлшерінің жоғарылауымен тегістелу жүрген; TiN қосылысына Si қосылуы Ti-Si-N қабықшаларының механикалық қасиеттері жақсарып, түйіршік мөлшерінің төмендеуі түйіршіктің жоғары шекаралық тығыздығын білдіретіні және түйіршіктің жұқа құрылымын қамтамасыз ететіндігі анықталған.

[100]-ғылыми мақалада TiN кристаллитіндегі қосылған кремнийдің әртүрлі конфигурацияларын, сондай-ақ В₁-TiN (001) бағдарланған кристаллиттердің бөліну шекарасын зерттеген. Титан нитридінің кристаллитіндегі кремний қоспаларын зерттеу мынаны көрсеткен: (а) кристалды титан нитридінде аралық

кремнийдің қатты ерітіндісі жоқ және (b) егер кейбір атомдар кремний атомдары бос кеңістікті алып, алмастырғыш қатты ерітіндіні құрайды делінген.

Кремний торының бойымен бағытталған V_1 -TiN (001) кристаллитері арасындағы бөліну шекарасы ретінде кремнийдің қосылуын зерттеулер көрсеткендей, алмастыру интерфейсінің құрылымымен салыстырғанда, түйінаралық интерфейсi бар құрылым төмен энергиялы құрылым болып табылады.

Келесі [101]-еңбекте қосқабаттың әртүрлі қалыңдығы бар бір қабатты және көпқабатты CrAlN/SiN_x жабындарының өзгеруі, сондай-ақ SiN_x аморфты қабатының қабықшаның өсу текстурасына әсері байқалған. Бұл мақалада келтірілген рентгенограммаларында CrAlN моноқабатты жабыны мүмкін (111) бағытта V_1 қырлары центрленген текшелік құрылымға ие екендігі анықталған.

Осыған дейін сипатталған TiN және CrN жабындарында үлгілер сәйкесінше 200 нм және 180 нм қалың болған кезде, қырлары центрленген текшелік құрылымды және ұқсас (111) бағдарды көрсеткен [102, 103]. Мүмкін болатын бағдар тұндыру кезінде жалпы энергияны, оның ішінде беттік және нүктелік энергияны азайту нәтижесі ретінде түсіндірілген [104]. SiN_x қабатының қалыңдығы 0,3 нм, олар қайталана CrAlN қабаттарына еніп отырған, ал қажет деген бағыты сақталған. Бұл SiN_x-ң CrAlN қабаттарымен эпитаксиалды жолмен өсті, ал CrAlN түйіршіктерінің өсуіне іс жүзінде әсер етпеген. SiN_x деформациясының кристалдануы тек ультражұқа масштабта анықталған (бұл жұмыста $I_{SiN_x} \leq 0,3$ нм). Қалыңдығы 0,7 нм-ден асатын SiN_x қабатты жабындардың кеңейтілген дифракциялық шыңдары анықталғанын және қажет деген бағытын (111)-ден (200)-ге өзгерткенін атап өтуге болады. TiN және CrN сияқты ауыспалы металл нитридтері беткі энергияны азайту үшін бастапқы өсумен ең тығыз жазықтықта (200) өседі. Кеңейтілген (200) шыңдары CrAlN қабаты үздіксіз өспейтіндігін және SiN_x әрбір келесі қабатымен үздіксіз болатынын білдіреді. Қалыңдығы 0,7 нм-ден асатын SiN_x қабаттарымен қапталған түйіршік мөлшері 4 нм-ден аз болған. [101, p.7313]-жұмыста CrAlN түйіршіктерінің өсуі тек көршілес тәртіпті SiN_x қабаттарымен ғана шектелген деген болжам айтылған. Мақалада келтірілген CrAlN/SiN_x көлденең қимасы келтірілген суреттері бойынша ($I_{SiN_x}=1$ нм) CrAlN қабаттарындағы түйіршіктің жоғары дәлдіктегі кескіндерінен SiN_x аморфты қабатының өсуінің шектеуін анық көруге болады.

[105]-еңбектің авторлары өлшемдері 8 және 17 нм ауыспалы қабаттарынан тұратын TiAlN/CrN катодты-доғалы жабындарын алды. Рентгендік дифракция талдауына сәйкес TiAlN/CrN жабыны (111) басым бағытымен V_1 -NaCl типті кристалды құрылымға ие екендігі айтылады. Алынған шыңдар TiAlN және CrN фазалары арасындағы орталанған жағдай болып табылады. Дифракциялық шыңы (200) ассиметриялы, бұл TiAlN және CrN фазаларының болуына байланысты. Қалыңдығы 8 нм болатын TiAlN/CrN көпқабатты жабында CrN шағылу қарқындылығының жоғарырақ екендігі анықталған. Бұл CrN қабаттары әртүрлі қалыңдықтардағы TiAlN/CrN көпқабатты жүйелерінде (200) құрылымының дамуына әсер ететіндігін көрсетеді. Сонымен қатар, қабат енінің

өзгеруі көпқабатты TiAlN/CrN жабынындағы CrN және TiAlN фазаларының өзара жарыса өсуіне әкелген [105, p.1704].

Функционалды жабындардың көпқабатты құрылымы кристаллиттердің мөлшеріне әсер етуге мүмкіндік береді, бұл өз кезегінде олардың механикалық сипаттамаларының өзгеруіне әкеледі. TiAlN/CrN үшін кристаллдық өлшемдер мен торлы деформациялар Уильямсон-Холл графигіне сәйкес есептелген. Бір қабатты TiAlN және CrN жабындыларымен салыстырғанда, көпқабатты жабындыдағы кристалл мөлшері 11 нм төмендеген және TiAlN/CrN үшін $\Lambda=17$ нм және 31 нм TiAlN/CrN жабыны үшін $\Lambda=8$ нм және 38 нм болған. Ал түйіршік мөлшерінің төмендеуі қабаттар арасындағы бөліну шекараларының пайда болуымен түсіндірілген [106]. Қалыңдығы кішкене көпқабатты жабындағы түйіршік мөлшері пропорционалды түрде аз мөлшерде болуы керек. TiAlN/CrN кристаллиттерінің мөлшерінің ұлғаюы (8 нм), ең алдымен катодты-доғалы тұндыру кезінде қабаттар арасындағы атомдардың таралуынан болады деп жазылған. Тұндырудың энергетикалық жағдайларына байланысты жабындар аморфты және нанокристалды күйде, сондай-ақ басым бағдарлы құрылымы бар нанокристалды күйде болуы мүмкін. Отқа төзімді металдардың кеңейтілген тобына негізделген нитридті жабындар үшін басым өсудің екі бағдарын: (111) немесе (200) жазықтықта қалыптастыру керек екені шығады.

Қорғаныс нанокомпозиттік жабындар құрамында екіден астам негізгі металл элементтері бар металл қосылыстарының жеке класы болып табылады. Бұл материалдар класындағы негізгі өкілдер боридтерге, нитридтерге және олардың титан алюминий нитриді, титан бор нитриді, титан кремний нитриді, титан алюминий кремний нитриді, титан алюминий бор нитриді, титан кремний нитриді, титан бориді, титан алюминий бориді типті комбинацияларына негізделген көп компонентті жүйелер болып табылады. Ерекше сипаттамаларды атап өте кетсек: тотығуға жоғары төзімділік және жарықшаққа төзімділік, жылу және химиялық тұрақтылық, жекелеп айтсақ, түйіршік мөлшері, кристаллит пішіні, материалдың микро және наноқұрылымының өзгеруінің арқасында түйіршіктер арасындағы химиялық байланыстың кеңеюі арқылы арқылы қол жеткізіледі.

Сонымен, наноөлшемді көпқабатты жабындардың қасиеттеріне нано түйіршіктің өлшемі мен бөліну шекаралары айтарлықтай әсер етеді. Жоғарыда қарастырған бірқатар авторлардың ғылыми еңбектеріне қарап, жарықшақтардың пайда болуы, шытынау, фазааралық шекаралардың ішкі деформациясы, жарықшақтың төсеніш материалымен әрекеттесуі, ішкі кернеу концентрациясы, сыну қаттылығы сияқты параметрлер өзгеріске ұшыраған, олар қандай да бір элементтерді қосу арқылы жабындарды жаңартумен тікелей байланысты деген қорытындыға келеміз. Функционалды жабындардың көпқабатты архитектурасы кристаллиттердің мөлшеріне әсер етуін, ал бұл олардың механикалық сипаттамаларының өзгеруіне әкеледі, түйіршіктер мөлшерінің төмендеуі қабаттар арасындағы бөліну шекараларының пайда болуымен түсіндіріледі, қабаттардың әртүрлі қалыңдықтағы шоғырланған

белгілі бір көпқабатты жүйелерде құрылымдардың дамуына және басқа да факторларға әсер етеді.

1.4 Көпқабатты жабындардың бактерияларға қарсы қасиеттеріне иондық импланттаудың әсері

Заманауи нанотехнология жоғары мамандандырылған салалар болсын, күнделікті өмірде болсын қолданылатын нақты бір мақсатта қасиеттерін жақсартып отырып, алуға болатын материалдарды алуға мүмкіндік береді. Қолданбалы міндеті – енгізілген нанобөлшектері бар материалдардың қасиеттерін зерттеу. Наножабындарға негізделген жаңа материалдарды зерттеу ерекше қызығушылық тудырып отыр, сонымен қатар әр түрлі бактерияларға кедергі болу үшін әр түрлі металдардың иондарымен, жеке және ультракүлгін сәулелермен үйлескен жаңа наножабындардың тиімділігін бағалау қажет.

Қазіргі заманғы денсаулық сақтау жүйесінде және тамақ өнеркәсібінде де, фармацевтік өндірісте де беттің микробтық ластануын болдырмауға ерекше қызығушылық бар. Көбіне бактериялар, вирустар, көгеру сияқты микроорганизмдердің әр түрлі ауруларды жұқтырады. Кейбір элементтердің нанобөлшектері мен олардың иондары күшті тежегіштік және бактерицидтік әсерге ие. Көптеген дереккөздерде металл нанобөлшектердің беткі аймағының ауданының көлемге қатынасына байланысты бактерияға қарсы өте жақсы әсері анықталды, бірақ адамдар үшін уы күшті және құны бойынша жоғары болатынын да көрсетті. Сондай-ақ, жарияланған жұмыстардың көпшілігі негізінен бактерияларға қарсы әсері бар мырыш нанобөлшектеріне қатысты болды.

Қазіргі таңда аса үлкен мәселелердің бірі бактериалды инфекциялармен күрес болып отырғаны мәлім. Медицина саласында биоүйлесімділігі мен интеграциясы жақсы белгілі бір құрамдағы жабындар травматология мен ортопедияда кеңінен қолданылатындағы туралы [107] еңбектерде зерттелген. Дегенмен, кейбір жабындардың жоғары адгезиялық қабілеттерінен жаралардың инфекциялануы орын алуы мүмкін. Мәселен, ортопедиялық импланттардың беттік иондық модификациясы туралы [107, с.101] ғылыми еңбекте жазылған. Мұнда авторлар микробқа қарсы эффектісі бар металдарды иондық импланттау арқылы беттік модификацияның арқасында инфекциялық асқыну қаупін төмендетуге болатындығы туралы айтылса да, көп жағдайларда бөгде материалдарды импланттауда иондау дозасына аса көп мән беріледі.

Күміс, мыс сияқты металдардың қасиеттері және олардың имплантталған жабындар құрамындағы микробқа қарсы әсері [108,109] жұмыстардан белгілі. Имплантаттарға металдарды қолданудың бірнеше әдісі бар. Алайда, тиімді микробқа қарсы жабындарды құруда бактерияға қарсы белсенділік көрсететін қасиеттері бар металдардың саны аз. Импланттау дозасының жоғарылауы мыс концентрациясы импланттардағы стафилококктардың өсуін тежемейді, коррозиялық беріктігін төмендетпейді, дегенмен бактерияларға қарсы белсенділіктері мен иондық имплантталған металдардың инфекциялық

қауіптерінің туындауын төмендетеді деген қорытынды жасауға мүмкіндік берді [107, с.105].

Антибактериалды жабындар тек қана медицинада емес тұрмыстық жағдайларда да көп қолданысқа ие, әсіресе гигиеналық талаптары қатаң медициналық орындарда сұранысқа ие. Сондай-ақ, ас үйлерінде, жиһаз фурнитураларында, терезе мен есіктің тұтқаларында, ас сақталатын тоңазытқыштардың ішкі тақталарында осындай жабындарды қолдану бактериялардың болмауын және ас өнімдерінің ұзағырақ сақталуына әсерін тигізеді. Қазір уақыттағы пандемия кезінде мұндай антибактериалды жабындар өзекті мәселеге айналды.

Бактерияларға қарсы жабындарды алу кезінде әртүрлі материалдар қолданылады. Көптеген зерттеулерден имплантталған жабындардың таза металл жабындарға қарағанда бактерияларға қарсы белсенділігі жоғары екендігі байқалды. [110] еңбектің авторлары титан негізіндегі жабындарды өз жұмыстарында қолданып, олардың бактерияларға төзімділігін зерттегенде суық атмосфералық плазмамен өңделген титан үлгілері ішек таяқшасына қарсы бактерияларға қарсы күшті белсенділікті көрсеткен.

Титандық және гидроксипатитті жабындарға фтор, цинк, кальций, хлор, йод, мыс, селен сияқты элементтердің иондары қосылуы мүмкін. Бұлардың бактериялық белсенділігі қоршаған тіндеріне үлгіден біртіндеп иондарының бөлініп шығуына тәуелді болуы мүмкін, бактерия мембранасының жасушалық қышқылдануы, жасушаларға енуіне және олардың жойылуына әкеледі. Сондықтан иондық имплантталған жабындардың беті бактерияларды жою қабілетіне ие болып келеді.

Реактивті Si-мен тозаңдатылған TaN-Cu және TaN-Ag нанокомпозитті жабындары TaN матрицасында және металдың өсуі мен түзілуіне түрткі болу үшін алдымен 400⁰ C температурада 2, 4, 8, 15 минут бойы RTA (Rapid Thermal Annealing) пешінде пісірілген. Содан кейін жабындар грамтеріс және грамоң бактерияларға қарсы антибактериалдық белсенділікке тексерілді. Нәтижелері Ag және Cu-дің ерігіштігімен салыстырылған. Ag және TaN-Ag иондарының E иондарының концентрациясы бірдей. Осы зерттеу нәтижесінде Coli (грамтеріс) бактериялары тиімдірек, ал Staphlococcus aureus (грамтеріс) бактерияларына қарсы Cu немесе TaN-Cu иондары тиімдірек деген қорытындыға келген [111]. Осыған байланысты басқа жұмыстарда бұл композиттік жабындардағы Cu немесе Ag бөлшектерінің әсерінен бактерияларға қарсы қасиеттері өте жақсы болатындығы атап өтілген. Кейінгі зерттеулерде металдардың бактерияларға қарсы қасиеттері олардың түріне байланысты екендігі анықталды. Мысалы, кейбір металдар бактериялардың қандай да бір түріне қарсы күшті белсенділік пайда болатындығын көрсетеді.

Келесі [112] зерттеу жұмысында CuCrO₂ жұқа қабатты жабынының Escherichia coli бактерияларына қарсы қасиеттері зерттелген. Бұл зерттеудің ерекшеліктері: жұқа қабатты жабын жоғары жиілікті магнетронды тозаңдатумен жасалған; қалыңдығы 100 нм болатын көрінетін аймақта 70%

оптикалық мөлдірлікті көрсеткен; жана мөлдір бактерияға қарсы жабынды зерттеген.

Көптеген факторлар металл иондарының бактерияға қарсы белсенділігінің тиімділігіне әсер етеді, мысалы концентрациясы, бөлшектердің мөлшері және меншікті беті [113]. 1998 жылы Ямамато және т.б. зерттеген [114] еңбектерінде бактерияларға қарсы белсенділік жабын бетінің ауданына және концентрациясына байланысты, ал кристалдық құрылым мен бөлшектердің пішіні сәл ғана әсер етеді деп келтірген. Әдетте, бактерияларға қарсы белсенділік концентрацияға және беттің ауданының аймағына тікелей байланысты.

Антибактериалды қасиеттері бар композитті PVD-жабындарын жасау кезінде қолданылатын әртүрлі әдістер мен жалпы материалдарды қарастырайық. Негізінен нанобөлшектерді бірнеше нысанаға бүрку арқылы қосуға болады. (TaN-Ag, Co) жүйесінің бірлескен бүркуі бойынша зерттеулер [115, 116] еңбектердің авторлары жүргізген. Иондардың түзілуі мен пайда болуы белгілі бір концентрацияға дейін проблемалы, ал механикалық және трибологиялық қасиеттері көбінесе композиттік матрицадағы араластыру мен қайта кристалданумен байланысты күйдіру мен кейінгі өңдеуге байланысты, бұл құрамның өзгеруіне әкелген. Иондық импланттау кезінде біз бұған тек беттік бөліну шекараларының өзара әрекеттесуі арқылы қол жеткізе аламыз, ал төсеніш пен жабын сәулеленбеген күйде қала береді. Сондай-ақ, берік химиялық байланыстарды ұстайтын нанобөлшектердің қысыңқы босатылуына байланысты бірлескен бүрку жағдайында *in vivo* өзара әрекеттесуі қол жетімсіз.

Балама ретінде ионды импланттау және ион-иммерсиялық импланттау (III) әдістері қолданылады, олар үлгі бетіндегі және биоматериалдың араласуының көріністерін қарауға мүмкіндік береді. Бұл жағдайда тиімді қосымшаларды құру легірленуші заттың концентрациясына, түріне және мөлшеріне байланысты.

Негізінен бактерияға қарсы белсендігі жақсы металл иондары түрінде күміс, мырыш және мыс қолданылады. Күміс нанобөлшектерінің кең таралуы оның SH топтарының өзара әрекеттесуі арқылы оның реактивті оттегі түрлерінің (ROS) иондарымен алмасу процестеріне байланысты [117]. Мырыш пен мыс сонымен бірге ROS түзіп, антиоксиданттарды ыдырата алады.

Көптеген ауыр металдар сияқты, ол ақуыздарды, мембраналарды немесе дезоксирибонуклеин қышқылын (ДНК) зақымдайтын бірнеше металл-катализденген тотығу реакцияларын тудыруы мүмкін [110], [118, 119].

[120], [121] мақалаларында күміспен имплантталған TiO_2 жабыны мен нанотүтікшелердің бактерияларға қарсы әсері жоғары екендігі туралы айтылған. Ag иондарының жоғары дозаларында олар ұзақ қашықтыққа ROS таралуын арттыру арқылы олар өте жақсы бактерицидтік қасиетке ие болған. Әрекеттің өте кең спектріне қарамастан, бұл белсенділік ультракүлгін сәулесін және ерекше ортаны қажет етеді.

Әдебиеттік шолулардан материалдардың бактерияларға қарсы көп қолданылатыны биоүйлесімдігі мен механикалық қасиеттерінің жоғары

көрсеткіштеріне қарай титан негізіндегі жабындар екені және импланттардың бетін антибактериалды ету өте көп сұранысқа ие екендігі мәлім болды. Дегенмен, әлі де клиникалық толық қолданысқа ие бола қоймады, яғни бұл материалдар бойынша зерттеу жұмыстары жеткіліксіз болып отыр. Сонымен, импланттардың инфекцияларға, бактерияларға қарсы қасиеттерін зерттеп, одан әрі жақсартуға түсу қажет, бұл ғылым алдындағы мәселелердің бірі.

Қорытынды және міндеттерді қою

Сонымен, әдебиет көздерін талдау көрсеткендей, шетелдік және отандық ғалымдардың еңбектері наноқұрылымды көпқабатты жабындар мен ионды импланттау бойынша эксперименттердің алуан түрлілігін ескере отырып, бізге микроқұрылымның қажетті қасиеттері мен рөлін, өсу жағдайлары мен таңдалған материалды жақсы түсіну үшін жүйелі көзқарас қажет екендігі анық болды.

TiN_x негізіндегі нитридті жабындардың механикалық қасиеттері жоғары болғанына қарамай, салыстырмалы түрде оның ыстыққа төзімділігі төмен. Оларға алюминийді қосқанда, жабынның механикалық және трибологиялық қасиеттері, сонымен қатар ыстыққа төзімділігі және қышқылдануға төзімділігі айтарлықтай жақсарады. Ti , Al , N негізіндегі үштік жүйедегі материал элементтерінің құрамына байланысты құрылым алты қырлы және куб тәрізді болуы мүмкін. Осы негізге негізделген жабынның ыстыққа төзімділігі жоғары екендігі анықталды, бірақ жоғары температурада ол көптеген механикалық қасиеттері мен қышқыл беріктілігін жоғалтатыны да бар.

Жабынға кремний элементін қосу нитридті жабындардың жүйесінде Si нашар еритініне әкеледі, ал Si асқын тотығы (перекись) болатын жүйелерде қаттылығы жоғары композиттер түзіледі. $Al-Si-N$ қабықшаларының жақсартылған механикалық қасиеттері TiN қосылысына Si қосқанда түйіршік мөлшерінің азаюына сәйкес келді, бұл түйіршіктің жоғары шекаралық тығыздығын көрсетеді.

Жабынға иттрийдің қосылуы оның түйіршік шекарасында YO_x фазасының пайда болуына байланысты оның қышқылдануына төзімділігін арттыруы керек. Сонымен қатар, бұл қосылыс бағаналы құрылым конденсаттарының түзілуін баяулатады. Бұл өз кезегінде қышқыл ортада үйкелістің тозуға төзімділігін арттырады.

Ғалымдар арасында дислокациялық қозғалысқа негізделген көпқабатты жабындардың қаттылығы мен жарықшаққа беріктілігі сияқты механикалық қасиеттері жиі талқыланады. Олардың зерттеулерінің нәтижелері бойынша наноөлшемді түйіршіктер мен қабаттар шекараларының арасындағы қаттылық шекаралық мәніне әкеледі. Көптеген көпқабатты жабындарға айналған қатты материалдардың және Холл Петч қатынасының қолдану шектеулерін ескере отыра, теориялық үлгілеуде жабындардың бұзылу, деформация механизмдерін және коваленттік байланыстардың беріктілігін мұқият қарастырған жөн. Жұқа қабыршықтардың макроскопиялық қасиеттері мен қалдық кернеуі, жарықшаққа төзімділігі, серпімділік қасиеттері арасындағы өзара байланыс наноқұрылымды

жабындардағы деформация механизмін түсіну үшін дәлірек зерттеуді қажет етеді.

Сонымен, әдебиеттерге шолу көрсеткендей, CrN негізіндегі көп қабатты жүйелердегі фазалық шекаралар мен тордың сәйкес келмеуі, олардың ыдырау сипатына әсері әлі зерттелмеген. Бұл мәселені нақтылау және тұндырылған көпқабатты жабындарды араластырудың термодинамикасын түсіну үшін ab initio тәсілі шеңберінде $Ti_{1-x}Al_xN$ қатты ерітінділері (қорытпалары) және $Ti_{1-x}Al_xN/CrN$ гетероқұрылымдары салыстырмалы түрде зерттелуі осы жұмыста қажет деп саналды. Осылайша, осы зерттеуде катодты доғалы-тұндыру арқылы алынған $(TiAlSiY)N/CrN$ композиттік жабынының наноөлшемдік архитектурасымен араласқан термодинамиканың және ыдырау эффектісінің әсері зерттелді. Бұл диссертацияда физикалық, механикалық және трибологиялық қасиеттерін сараптау үшін маңызды болатын Au иондарын қарқынды импланттау сияқты экстремалды жағдайларда фазалық тұрақтылықтың өзара байланысы көрсетілген.

Диссертациялық жұмыстың мақсаты Au^+ иондарының $1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ дозасымен имплантталған $(TiAlSiY)N/CrN$ негізіндегі наноқабатты архитектурасы бар нанокомпозитті жабындардың микроқұрылымын, фазалық және элементтік құрамын зерттеулер кешенін жүргізу және молекулалық динамика әдісін қолдана отырып, араластыру энергиясын есептеу, сонымен қатар импланттауға дейінгі және кейінгі наноқаттылықты, серпімділік модулін және трибологиялық қасиеттерін өлшеу.

Осы мақсатқа жету үшін зерттеудің негізгі **міндеттері** тұжырымдалды:

- Наноқабатты құрылымы бар нанокомпозитті $(TiAlSiY)N/CrN$ негізіндегі жабындарды болат төсеніште бу фазасынан вакуумды-доғалы бүрку әдісі арқылы алу және кейін оларды Au^+ иондарымен импланттау;

- Наноөлшемді қабаттары бар $(TiAlSiY)N/CrN$ негізіндегі жабындардың құрылымын, фазалық және элементтік құрамын XRD, SIMS, RBS, микроталдауы бар HR TEM көмегімен зерттеулер жүргізу. Көпқабатты жабындағы Au^+ иондарының тасымалдануын бағалау;

- Нанокомпозитті $(TiAlSiY)N/CrN$ жабындарының механикалық, трибологиялық және антибактериалды сипаттамаларына иондық импланттаудың әсерін зерттеу;

- Молекулалық динамика әдісі негізінде араластыру термодинамикасын бағалау үшін тұндырылған жабындардың құрылысын үлгілейтін $Ti_{1-x}Al_xN/CrN$ (111) гетероқұрылымдарына есептеулер жүргізу.

2 ЖАБЫНДАРДЫ АЛУ ӘДІСТЕМЕСІ ЖӘНЕ ОЛАРДЫ ЗЕРТТЕУ ӘДІСТЕРІ

Бұл бөлімде зерттеу нысандары, дайындау әдістері, жабындардың физика-механикалық және трибологиялық қасиеттерін сынау және анықтау құралдары қарастырылады. Жұмыста қолданылған барлық талдау әдістерінің құралдарына сипаттамалар келтірілген.

Эксперименттік зерттеулер Дәулет Серікбаев атындағы Шығыс Қазақстан техникалық университетінің «Veritas» озық даму орталығында, Сумы мемлекеттік университетінің ғылыми-зерттеу зертханаларында (Украина) және Сәрсен Аманжолов атындағы Шығыс Қазақстан университетінің «Беттік инженерия және трибология» ғылыми зерттеу орталығында жүргізілді.

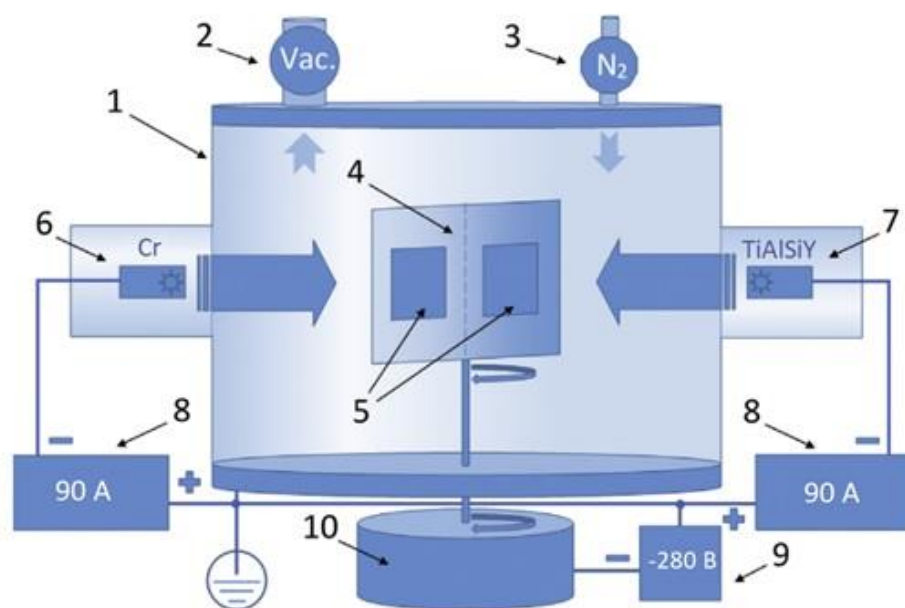
2.1 Зерттеу материалы және оны алу әдістемесі

2.1.1 Жабынды вакуумды-доғалы бүрку жүйесі көмегімен алу

Наноөлшемді және жұқа көпқабатты жабындарды алу үшін бірнеше әдістер бар екені мәлім, олар тұндырудың физикалық PVD (Physical Vapor Deposition) және химиялық CVD (Chemical Vapor Deposition) болып екіге бөлінетіндігіне әдебиеттерге шолу бөлімінде тоқталған едік. PVD әдістерінің ішінде ионды-плазмалық тұндыру әдістері, атап айтқанда магнетронды бүрку [122] және вакуумды-доғалы тұндыру [123] әдістері көпэлементті нанокөпбелгілі жабындарды алуда өнеркәсіптерде кеңінен қолданылады.

Зерттеу материалы ретінде көпқабатты (TiAlSiY)N/CrN жабыны алынды. Төсеніш материалы ретінде 12X18H9T (SUS321 және 321S51 болаттарының аналогы) мөлшері 18×20×2 мм болат қолданылды. Бұл болат 12X18H9T Украина мен ТМД елдеріндегі ең танымал және сұранысқа ие қорытпалардың бірі. Материал тот басуға және химиялық белсенді қосылыстарға төзімді, жоғары механикалық беріктілікке ие және ол оңай өңделеді. Қолданыстағы жоғары сапасы мен бағасы жағынан қол жетімділігі бұл тот баспайтын қорытпа криогендік инженерия мен мұнай өңдеуден бастап, алкоголь өнімін өндіруге дейінгі салаларда қолдануға мүмкіндік береді.

Көпқабатты наноөлшемді жабындар бу фазасынан (CA-PVD) катодты-доғалы тұндыру жүйесінің көмегімен Булат-6 қондырғысында алынды [124]. Жабындарды алу үшін алдымен төсеніш тазартылып, жанғыш разрядпен өңделіп дайындалды. Булат-6 вакуумды-доғалы қондырғысы импульстік режимде наноқұрылымды жабындарды алуда жоғары мүмкіндіктер береді. Булат-6 қондырғысында вакуумды-доғалы бүрку әдісі қолданылады, бұл вакуумдағы плазмалық ағыннан төсеніш материалына конденсация жолымен жабынды жағудың физикалық әдісі. Булат-6 вакуумдық қондырғысының сызбасы 5-суретте келтірілген.



1-вакуумды камера; 2-вакуумды сорғының жүйесі; 3-азот көзі; 4-төсенішті ұстағыш; 5-төсеніштер; 6-таза хром катоды; 7-қақталған TiAlSiY композиті катоды; 8-доғаның қуат көздері; 9-төсеніштің қуат көзі; 10-төсеніш ұстағышқа арналған автоматты айналу жүйесі

Сурет 5 – Көпқабатты жабындарды вакуумдық-доғалы бүркудің сызбасы

Жабынды дайындау үрдісі төмендегідей, металл материалынан жасалған төсеніш вакуумды камераға орнатылады. Камера бір-біріне қарама-қарсы орналасқан екі нысанамен жасақталған: 1-нысана TiAlSiY негізіндегі композитті материал болса, 2-нысана таза Cr. Вакуумды камерада азоттың $4 \cdot 10^{-3}$ торр қысым шамасындағы жұмыстық атмосферасы орнайды. Алдын-ала температурасы 250°C дейін қыздырылған болат төсенішке -280 В тең тұрақты ығысу потенциалы беріледі де, вакуумды-доғалы әдіспен (TiAlSiY)N/CrN көпқабатты жабынын 90 А тең доға тогымен, $8-10$ айн/мин тең айналу жылдамдығымен төсеніш бетіне тұндырады. Жабын бетіндегі әрбір қабаттың қалыңдығы бетте біркелкі таралатын көпқабатты жабындарды алу үшін төсеніші бар автоматты айналу жүйесі $8-10$ айн/мин тең жылдамдықпен айналады. Жабындардың қалыңдығы мен қабаттардың санын осы айналу жылдамдығын өзгерту арқылы реттеуге болады.

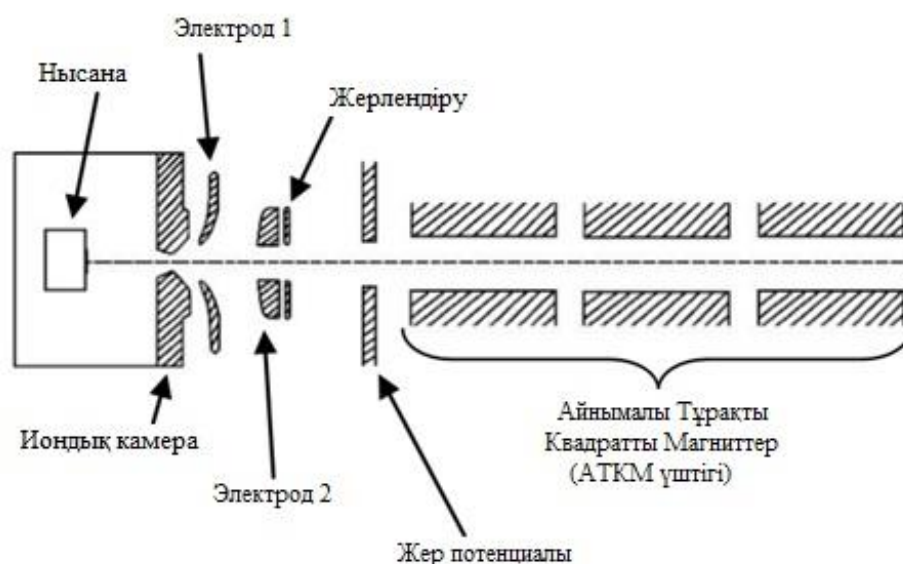
2.1.2 Көпқабатты жабындарды алтын иондарымен импланттау

Иондық импланттау әдісі – үдетілген иондарды атқылау арқылы атом қоспаларын қатты дене бетіне енгізу әдісі ретінде белгілі. Заманауи иондық имплантерлер микро және наноэлектроника облыстарында жұмыс істейтін алдыңғы қатарлы әлемдік зертханалардың бірден-бір сұраныстағы құрылғылары болып табылады.

Иондық импланттау өте жоғары N^+ иондарымен 10^{18} см^{-2} дейінгі шамадағы дозамен сәулеленген көпэлементті нанокұрылымды жабындардың

микроқұрылымын, физика-механикалық қасиеттерін зерттеу үшін материал бетіне жоғары энергиялы иондарын енгізуге негізделген әдіс ретінде қолданылады. Бұл жұмыста үрдіс иондық сәулелену үдеткіштерін (импланттарды) қолдана отырып, қысымы 10^{-4} - 10^{-3} Па болатын вакуумда жүзеге асырылды. Импланттауға түсетін нанокөмпазиттер (наноматериалдар) жоғары қаттылыққа ие болуымен қатар, термиялық қышқылдануы да жоғары тұрақтылыққа ие болуы керек [125, 126]. Сонымен қатар, көпкомпонентті (градиентті) жабындардың аморфтәрізді құрылым түзуі маңызды фактор болып табылады.

Осы диссертациялық жұмыста (TiAlSiY)N/CrN жабынына теріс алтын иондарымен импланттау жасалды. Әрбір үлгі 4 бөлікке кесіліп, бетінің кедір-бұдырлығы $R_a=0.02$ - 0.15 мкм болатын бөлігі Au иондарымен имплантталды. Теріс Au иондарымен импланттау үшін қолданылған Nissin High Voltage Co Ltd үдеткішінің сызбасы 6-суретте берілген. Сызбада көрсетілгендей жүйеде тұрақты айнымалы текше магниттер үштігі қолданылған және линзаларды қоса сәулелік оптикасы оңтайландырылған, ол [127, 128]-де егжей-тегжейлі сипатталған. Сынақ тақтайшасы 60 кэВ шамасында Cs шоғырының тогы 3-4 мА дейінгі теріс иондарымен импланттауға қабілетті. Үшкір магнит өрісімен шектелген плазма нысанадағы электродты бүркідi және беттегі Cs атомдары теріс ионизацияны күшейтеді. 60 кэВ шамасында алынған сәуле массадан бөлініп, импланттау камерасына тасымалданады. Шоғыр тогы үлгінің алдында өлшенеді. Au⁻ теріс иондары үшкір магнит өрісі бар плазмалық бүрку түрімен ауыр иондардың Cs көмекші көзі арқылы алынды. Теріс иондардың қарқынды иондық шоғыры екі электродпен және 60 кэВ (ағын тогы ≤ 4 мА) дейін үдетілді. Жүйеде АТКМ (айнымалы тұрақты квадратты магниттер) үштігі қолданылады және линзалары қамтылып сәулелік оптика оңтайландырылады.



Сурет 6 – Nissin High Voltage Co Ltd үдеткішінің сызбасы [128, p.164]

Эксперименттерде 2,2×2,0 см және қалыңдығы 2 мм-ден аспайтын болаттан жасалған үлгілер қолданылды. Бұл үлгілер механикалық өндеуден

кейін азот атмосферасында (реактивті газ түрінде) TiAlSiY және CrN элементтерінің (0,998% тазалықпен) концентрациясы бар катодтармен қапталды. Жабындар кезек-кезек, екі катод арасында ауысып, қалыңдығы шамамен 18-20 нм құрады. Жалпы жабынның қалыңдығы 4 мкм-ден артық болды. Иондық сәуле екі электродтан түзіліп, 60 кэВ-қа дейін өсті (шоғыр тогы ≤ 4 мА). Au иондарының үдету энергиясы 60 кэВ, ал сәуленің ток тығыздығы $1,36$ мкА/см² құрады [129].

Иондық имплантаудың негізгі ерекшелігі модификацияланған беткі наноқабаттарды жасау әдісі болып табылады [130]: іс жүзінде беткі наноқабаттарда кез келген материалдардың үйлесімділігін алу мүмкіндігі бар, модификацияланатын материалдың төменгі температурасы және негізгі материалдың өлшемдерінде, құрылымында және қасиеттерінде елеулі өзгерістердің болмауы, анық бөліну шекарасы, адгезия, өңделетін тереңдікті бақылау, үрдістің жақсы өнімділігі мен тұрақтылығы, вакуумдағы үрдістің аса тазалығы, беттік күрделі наноқұрылымдарды алу мүмкіндігі, бір уақытта немесе кезекпен әр түрлі материалдарды иондық импланттай алу мүмкіндігі бар.

Әдістің кемшіліктеріне төмендегілерді атауға болады: материал бетін тек ион сәулесінің тікелей әсер ету аймағында өңдеу мүмкіндігі, иондардың материалға ену тереңдігінің аздығы (әсіресе, аз энергия жағдайында), құрылғы мен өңдеудің қымбаттығы мен күрделілігі, иондық импланттау кезінде болатын үрдістердің барлық кешенінің аз зерттелуі мен бақылануы.

2.2 Зерттеудің эксперименттік әдістері

2.2.1 Рентгендік дифракциялық талдау (XRD)

Заманауи рентгендік дифрактометрия қатты денелер физикасы, рентгендік кристаллография, минералогия, түсті және қара металлургия, цемент және керамика өндірісі, химия және фармакология, машина жасау және материалтану, радиоэлектроника, криминология және археология салаларындағы көптеген іргелі және қолданбалы зерттеулердің көптеген мәселелерін шешуге мүмкіндік береді. XX ғасырдан бастап бұл әдіс кристалдық құрылымды анықтау және кристалдық заттарды идентификациялау үшін қолданылуда.

Дифракциялық эксперименттердің басым көпшілігінде монохроматты рентгендік сәулелену қолданылады. Оны алу үшін өрісте мысалы 30 кВ кернеумен үдетілген электрондар ағыны металл нысан – рентгендік түтікше анодты атқылайды. Осы кезде бөлінген энергия рентгендік сәулелену түрінде шығады. Бұл ауысу энергиясы – қатаң тіркелген шама. Осы ауысуға жауапты спектр рентген сәулелерін шығаратын сызықты спектр болып табылады.

Рентгендік дифрактометрлердің бірі, зерттеуде Rigaku D/MAX-2500 қолданылған. Рентгендік дифрактометрдің құрамына келесілер кіреді: рентген түтігі мен рентген түтігіне арналған жоғары вольтты қуат көзі; гониометр; рентгендік детектор; қорғаныс құралы; басқару және деректерді жинау блогы; өлшеу нәтижелерін өңдеуге және мәліметтер базасымен жұмыс немесе басқа

қосымшалары бар бағдарламалық өнім, толығырақ [131]-еңбектен қарауға болады.

Біздің жағдайда жабындардың құрылымы 15° түсу бұрышында Cr сәулелену көзімен жабдықталған PSPC (позициялық-сезімтал прапорционалды есептегіш) режимінде жұмыс істейтін Rigaku RINT 2500 MDG дифрактометрінде рентгендік дифрактометрия (GI-XRD) көмегімен зерттелді. Брегг-Брентано геометриясында 40 кВ кернеуде және 15 мА ток шамасында орындалды. Түйіршік өлшемі дифракция сызықтарының кеңеюінен, аспаптың 0,05 градуска түзетумен, Шеррер теңдеуін қолданумен алынды.

Рентген сәулесін қоздыру үшін қуаты 2-ден 18 кВт-қа дейінгі генераторлар қолданылды: Rigaku RINT 2500 MDG (Жапония) – қуаты 2,3 немесе 18 кВт құрайды. Модификацияға байланысты жапондық дифрактометрлердің қуат көздерінің тұрақтылығы 0,01-0,03% аралығында болады.

Бұл құрылғының ерекшелігі өзінің жұмыс істеудегі қарапайымдылығы болып табылады. Заманауи бағдарламалармен қамтамасыз етілген MS Windows операциялық жүйесін қолдана алатын кез келген зерттеуші осы құрылғымен жұмыс істей алады. Құрылғының айтарлықтай ерекшелігі Брегг-Брентано бойынша фокустандыруы бар оптикалық сызбадан параллель оптикалық сызбаға еш кедергісіз оңай ауыса алуы, ол зерттеу нысандарының облысын кеңейтуге мүмкіндік береді. Монохроматордың беті иілген және тегіс болып келеді, ол кристалды 90 градуска оңай бұру арқылы бір жағдайдан екінші орынға ауысуды жеңілдетеді.

2.2.2 Жарықтандырғыш электронды микроскопия (HR TEM, STEM)

Имплантталған қабаттардың аморфты аймақтары жоғары дәлдіктегі жарықтандырғыш электронды микроскоп (HR TEM) көмегімен анықталды, ал элементтік талдау кремний дрейфі бар JEOL 100 мм² (EDX) рентген спектрінде дрейф энергиясын пайдалана отырып, жүргізілді. Барлық EDX деректері фондтық есептеулер мен тежегіш сәулеленуді жою үшін сүзгіден өткізілді.

Иондық импланттауға дейінгі және одан кейінгі жабынның микроқұрылымдары құралдың 200 кВ жұмыс істеп тұрған кезінде сипатталған. HRTEM арналған үлгілерді дайындау үшін TEA ламелласын ұнтақтау үшін Хе плазмасы қолданылған JEOL F200 FEI Helios G4 PFIB сканерлеуші/жарықтандырғыш электрондық микроскопы (S/TEM) пайдаланылды. Содан кейін ламеллалар Fischione 1040 нанодиірменде жұқартылды, онда үлгінің бетін тазалау үшін энергиясы 500 эВ иондардың шоғыры қолданылды. JEOL F200 микроскопы ADF S/TEM режимінде тордың 0,16 нм дәлдігін және 200 кВ кезінде TEM режимінде 0,1 нм дәлдігін құрады.

JEOL F200 сканерлеуші/жарықтандырғыш электронды микроскоптың паспортында берілген техникалық сипаттамасы: электрондардың термоэлектронды көзі; ұлғайтуы $\times 1\,500\,000$ дейін; сызықтар бойынша дәлдігі 0,14 нм дейін; ағын мөлшері: 20-200 нм (TEM режимінде), 1-15 нм (S/TEM режимінде); үлгінің көлбеулігі: $\pm 30^\circ$. Ал кескіндерді тіркеу сипаттамалары: CCD жоғары дәлдіктегі камера; жоғары дәлдіктегі микроскоптық (HRTEM)

кескіндер талдауы және өңдеуге арналған бағдарламалық кешен; электронограммды үлгілеу және ашу; бейорганикалық кристалдар мен ұнтақтарға арналған дифракциялық мәліметтердің кристалдық базалары, HR TEM (ашық және қараңғы өріс), S/TEM, HAADF режимдерінде жұмыс істеу мүмкіндігі, жергілікті аймақтардың дифракционды суреттерін алу, келіп түсетін ағын дифракциясы, наноаумақ дифракциясын алуға мүмкіндік береді.

Қолдану бағыттары: атомдық дәлдікке дейінгі наноденгейде бейорганикалық материалдардың морфологиясын зерттеу; бейорганикалық материалдардың фазалық құрамын зерттеу; энергия-дисперсиялық рентгендік спектроскопия және электрондар энергиясының жоғалуын сипаттайтын спектроскопия көмегімен үлгілердің жергілікті учаскелерінің элементтік және химиялық құрамын анықтау.

Сурет талданатын үлгі арқылы электрондардың шоғырынан өту есебінен қалыптасады. Бұл ретте оларды алу үшін үдеткіштің кернеу шамасы 80-200 кВ арқылы алынатын тез электрондар пайдаланылады.

Жоғары дәлдіктегі жарықтандырғыш электрондық микроскопия іс жүзінде зерттеудің жаңа әдісі болып табылады, ол кристаллдық тордың жекелеген жазықтықтарының кескінін алуға, яғни материалдың кристаллдық торын тікелей бақылауға мүмкіндік береді.

Жеке бөліктердегі электронды дифракция режимі (SAED)

Дифракциялық көріністер үлгінің жарықтанған барлық бөліктеріндегі электрондарды қамтиды. Әдетте, жарықтанған аймақтың нақты бір бөлігінің дифракциялық көріністері қажет болады. Ол үшін екі тәсіл бар: электронды сәулені тарылту арқылы немесе арнайы апертураны салу арқылы электронды сәуле ағынының бір бөлігін қиып тастау. Бірінші тәсілде алынған суреттің сапасы мен айқындылығы нашар болып келеді.

Екінші тәсілі таңдалған аймақтың электрондарының дифракциясы (SAED) деп аталатын стандартты тәсіл. Бұл апертура көрініс пайда болатын линзалардың кескін жазықтықтарының біріне орналастырылады және үлгі жазықтығында виртуалды саңылау жасайды, себебі үлгі жазықтығына апертураны физикалық қою мүмкін емес [132]. Мұндай жағдайларда SAED диафрагмасы салынған кезде, объективтен апертура алынып тасталғанда, таңдалған аймақтан тыс барлық электрондар бұғатталады және олар соңғы дифракциялық суретке әсер етпейді.

ТЕМ визуалдау режимдері

Жоғары дәлдіктегі ТЕМ техникасымен қазіргі уақытта 0,5 Å төмен нүктелі дәлдікке қол жеткізілді. Сонымен қатар, үлгінің атомдық құрылымын тікелей көрсетуге, тіпті кристалдың жеке атомдарын, нүктелік ақауларды, дислокация, түйіршіктердің шекарасын және т.б. көрсетуге мүмкіндік береді [133]. ТЕМ сигналдарынан нақты, дұрыс мәліметтерді алу үшін үлгінің сапасы жоғары болуы керек. Үлгі электрондарға мөлдір болып, экранға электронды жеткілікті өтуін қамтамасыз ету үшін анағұрлым жұқа болуы тиіс. Әдетте болат үлгілер мен электрондық ағын 100 кэВ үшін үлгі қалыңдығының 200 нм аз болуы ұсынылады. Талдау жасауға айқын кескін алу үшін жоғары дәлдіктегі ТЕМ

үшін үлгінің қалыңдығы 50 немесе тіпті 10 нм төмен болуы керек. Ұстағышқа байланысты бұл өлшемдер 10 мм дейін өзгеруі мүмкін.

EDS көмегімен элементтік талдау

Зертханалардағы көп тараған микроталдау әдістерінің бірі энергия-дисперсиялық рентгендік спектроскопия (EDS) болып табылады. Рентгендік жергілікті талдау бүкіл әлемде және біздің елімізде үлкен танымалдылыққа ие болып отыр. Оның себебі, заттың элементтік құрамын талдаудың дамуы микроталдау облысындағы мамандар үшін керемет мүмкіндіктер ашты. Жартылай өткізгішті құрылғылар үшін EDS-ң негізгі артықшылығы – бұл әртүрлі қосындыларды анықтаумен бірге элементтердің коррозиясымен байланысты бірқатар мәселелерді шешуде мүмкіндік береді, ал алынған мәліметтерді талдауға болады.

EDS негізгі ерекшеліктерінің бірі спектрдің жинақталуының жоғары жылдамдығы, бір минутта сандық талдау жасай алады және үлгінің ауданы бойынша элементтердің таралуын жылдам алу мүмкіндігіне ие. Ал басты кемшілігі - біршама элементтердің бақылауының ең көбі салмағы бойынша 0,1-0,5 пайыздан аспайтын болғандықтан, аз шоғырланған элементтердің жергілікті талдауы үшін біраз қиындық туады, оны шешу үшін толқын ұзындығының дисперсиясы бар екінші спектрометрді орнатуға болады.

Бұл диссертациялық жұмыста микроскопиялық зерттеулер үшін TEM арналған ксенондық плазма қолданылған, ламельдерді жұқартылған Fei Helios G4 плазмалы-бағытталған иондық сәулелердің көмегімен үлгілер дайындалды. Пластиналар Fischione 1040 Nanomill қосымша жұқартылып, энергиясы 500 эВ аргон иондарының ағынын қолдана үлгі тазартылды. Композитті талдау JEOL 100 мм² кремний дрейфінің энергодисперсиялық рентгендік спектрометрін қолдану арқылы жүргізілді. Фон мен тежегіш сәулеленуді жою үшін EDS-ң барлық мәліметтері сүзілді.

2.2.3 Екінші ретті масс-спектрометриясы (SIMS)

Екінші ретті иондардың масс-спектрометриясы (SIMS) зерттеу жұмысында тереңдік бойынша элементтердің таралуын зерттеу үшін қолданылды. SIMS жасырын станциясы IG20 иондық зеңбірегімен, сондай-ақ 9 миллиметрлік Maxim HAL7 анализаторымен жабдықталған. O₂ иондары ағынының энергиясы 2 кэВ құраса, ал вакуумдық камераға оттегі 1×10^{-6} Торр қысыммен берілді.

Жалпы SIMS қатты денелердің бетін зерттейтін физикалық әдістердің бірі болып табылады. Үлгіні талдау жоғары вакуумда жүреді. Үлгіні энергиясы 0,1-100 кэВ болатын бастапқы иондардың сәулесімен атқылайды. Бетпен соқтығысқанда алғашқы иондар екіншілік бөлшектерді ұшырып шығады, олардың 5 пайыздан кемі иондалған күйде беттік қабаттан шығып кетеді. Бұл иондар фокусталады да масс-анализаторға түседі, онда олар массасы мен зарядының қатынасына қарай бөлінеді. Ары қарай екіншілік иондардың ток қарқындылығын тіркеп отыратын детекторға түсіп, компьютерге ақпаратты береді, толығырақ [134] -еңбекте қарастырылған.

Бірінші ретті иондармен үлгіні атқылау нысананың қабаттасқан тозаңдануына әкеліп соқтыратындықтан, SIMS әдісі элементтердің тереңдік концентрациясының өзгеруін анықтауға мүмкіндік береді. Осы мақсат үшін атқылау уақытынан кейінгі екінші ретті иондардың тоғы өлшенеді, содан кейін өңдеу тереңдігіне уақытша шкаланы қайта есептеуді жүргізеді: $z = \vartheta t$ [135].

SIMS әдісі заттарды фазалық талдау үшін де табысты қолданылуы мүмкін. Атомның иондану ықтималдылығы ол құрамына кіретін заттың фазасына байланысты, сондықтан өзгермейтін концентрацияда, детектордағы ток осы кездегі фазаның шашырауына байланысты болады. Егер үлгі бірнеше фазадан тұрса, онда уақытша спектрден қандай да бір фазаның жайғасқан тереңдігін анықтауға болады.

Масс-спектрометрияның басқа ұқсас физика-химиялық әдістерден ерекшелігі – оптикалық, рентгендік және басқа әдістер сәулеленуді тіркейді немесе энергияны молекулалар немесе атомдармен жұтылуы болса, масс-спектрометрияда заттың нақты өз бөлшектерімен жұмыс жасайды.

Бұл әдістің негізгі артықшылықтары: талдауда кез келген қатты денені арнайы дайындықсыз алуға болады; сутегінен бастап трансурандық элементтерге дейін тіркеледі; изотоптар идентификациясы қосымша жағдайларды талап етпейді; 30-100 Å аралықтағы тереңдікте жоғары дәлдікпен қабат бойынша талдау жасау мүмкіндігі бар; жеке элементтер ғана емес, олардың химиялық қосылыстары да сәйкестендіріледі. Ал кемшіліктеріне: бөлшектер ионизациясының олардың айналасындағы ортасына тәуелдігіне байланысты, үлгінің элементтік құрамын сандық дәл анықтауда қиындық туады; алғашқы иондардың шоғырының зерттелетін үлгіге бұзушылық әсері, ол беттегі элементтердің ажыратылуы мен араласуына байланысты әсерлер туындату мүмкіндігі жатады.

2.2.4 Резерфордтық кері шашырау спектроскопиясы (RBS)

Жабынды тұндыру жағдайында қабаттың модуляциясын анықтау үшін, (TiAlSiY)N/CrN үлгілерінің бір бөлігі Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS) қолдану арқылы зерттелді. Тез жеңіл иондар (мысалы, энергиясы ~1 МэВ болатын гелий иондары) қатты денеде іс жүзінде тіксызықты траектория бойынша қозғалады және нысана атомдарымен серпімді әсерлесіп, одан кері шашырай алады. Бұл құбылыс Резерфордтық кері шашырау (RBS) деп аталады. Гелийдің соңғы ионын жоғары индексті бағытта сәулелендірсе, аморфты және кристалды нысанадан шашыраған He иондарының саны бірдей болады. Зерттеу жүргізу үшін біздің экспериментте энергиясы 1,4 МэВ болатын 4He^+ иондар қолданылды, ал ион детекторының энергетикалық дәлдігі 14 кэВ құрады.

Жылдам иондардың кері шашырауы бойынша эксперименттер, жылдам иондардың қатты денемен өзара әрекеттесуі зерттеуге арналған эксперименттік қондырғыларда жүргізіледі. Бұл қондырғылар келесі талаптарды қанағаттандыруы үшін: біріншілік сәуле бірдей энергиясы бар бір сұрыптағы иондардан тұруын; иондар үлгінің бетіне бірдей бұрышпен бағытталуын;

эксперимент кезіндегі үлгіге түскен иондардың толық санының бақылануын; иондардың θ_1, θ_2 және θ бұрыштарының, сонымен қатар детектормен қамтылған Ω шектік бұрыштың белгілі болуын қанағаттандыру үшін кері шашырау спектрі жоғары энергетикалық дәлдікпен өлшенуі тиіс, құрал туралы толығырақ ақпаратты [136] қарауға болады.

Үлгінің құрамына кіретін атомдардың үлкен бұрышына серпімді шашыраумен сыналған күшейткіштен алынған иондардың сәулесі жартылай өткізгішті детектормен тіркеледі. Зерттелетін үлгіні эксперименттік камераның ортасына көлденең бағытта жылжытуға және әрбір иондар сәулесінің астына жүйелі орнатуға мүмкіндік беретін көп позициялы ұстағышқа сәуленің бағытына қатысты әртүрлі бұрыштармен орнатады. Үлгіге түсетін сәуленің пішіні мен өлшемі диафрагманың пішіні мен мөлшеріне тәуелді. Домалақ тесігі бар диафрагмаларда тесік диаметрі 0,1-ден 1 мм-ге дейін, тікбұрышты тесігі бар диафрагмаларда мөлшері $\sim(0,2 - 0,5)(5 - 4)$ мм² құрайды [136, с.26]. Соңғы диафрагмаларды қоспалар мен ақауларды профилдеу кезінде дәлдігі жоғары тереңдікті аларда, сырғымалы сәулені эксперименттерде қолданған ыңғайлы.

Сонымен резерфордтық кері шашырау әдісі серпімді екі дененің әсерлесуі кезінде энергияның тасымалдануын пайымдайды. Бұл ұшып келе жатқан бөлшектің энергиясы қатты денедегі атомдардың байланыс энергиясынан көп болуы керектігін білдіреді. Бұл шарт, егер энергиясы 1-3 МэВ аралығында болатын тез иондар қолданылса орындалады.

2.2.5 Рентгендік фотоэлектрондық спектроскопия (XPS)

Құрамы бірдей үлгілер рентгендік фотоэлектрондық спектроскопия (XPS) арқылы да зерттелді. Наноөлшемді қалыңдығы бар жабындарды кешенді зерттеулер жүргізудің ең ақпараттық әдістерінің бірі рентгендік фотоэлектрондық спектроскопияны (XPS) қолдану болып табылады. Жоғары беттік және элементтік сезімталдық жағынан XPS қалыңдығы бірнеше нанометрден аспайтын қабықшаларды зерттеуде таптырмайтын құрал болып табылады, ал мұндай жабындар қазіргі заманғы нанотехнология мен наноэлектроникада ең көп сұранысқа ие болып отыр. Бірнеше моноқабаттардан аспайтын қабықшаның қалыңдығымен қатар, XPS құралы қабықша-төсеніш бөліну шекарасы мен температуралы және радиациялық әсерлер кезінде болатын реакцияларды да зерттеуге мүмкіндік береді. Мұндай зерттеулер мысалы, бөліну шекарасында алынатын құрылымдардың электрлік сипаттамаларына айтарлықтай әсер ететін жағымсыз қосылыстардың пайда болуы болатын наноэлектроникада өте қажет. XPS әдісінің маңыздылығы – аналитикалық ақпаратты таңдау тереңдігі болып табылады [137]. XPS әдісімен сандық талдау сенімділігі интервалының шекарасы көрсетілуімен элементтердің зерттелетін беттегі концентрациялардың болуын анықтайды немесе компонент құрамы өлшенген мәніне стандартты ауытқуда көрсете отырып мәселені шешеді.

Қабаттар бойынша талдау – бұл үлгі материалын иондық бүрку көмегімен алу болып табылады. Бұл әдісті кез-келген беттік талдау әдістерімен (XPS,

EDS, SIMS) үйлесімді қолдану наноөлшемді дәлдікпен құрылымның тереңдігі бойынша элемент құрамын бөлу профилін алуға мүмкіндік береді. Бұл мүмкіндік жұқа қабықшалардағы наножүйелердің химиялық құрамын зерттеу кезінде аса маңызды мүмкіндік болып табылады. Бұрқу-бұзушы әдіс: үлгі бетін химиялық қосылыстардың пайда болуын болдырмайтын инертті газ иондарымен атқылайды (Ar^+ жиі қолданылады). Көздің ионизация камерасындағы аргон атомдары электрондарымен атқылау әсерінен иондалады, содан кейін 0,5-5 кэВ энергияға дейін үдей түседі және фокусталады. Үлгі материалына түскенде ион өзінің энергиясын атомдарға береді, ал ол өз кезегінде басқа қалдық атомдарды құруға жеткілікті энергиямен шағылысады, толығырақ [138] танысуға болады. Иондық өңдеу қатты дененің көптеген атомдары арасындағы қозғалыс және энергия алмасу бағыты өзгеруімен күрделі соқтығысуды қамтиды.

Иондық өңдеу XPS үйлесуін қолдануымен қабаттар бойынша талдаудың негізгі артықшылығына алдымен вакуум жағдайында болатын үрдістің тазалығы және нанометрлік бірлікке дейінгі тереңдік бойынша жоғары дәлдікті жатқызуға болады.

2.2.6 Раман спектроскопиясы

Раман спектроскопиясы жарық шашырауына негізделген әдіс болғандықтан, спектрлерді алу үшін ең бастысы - түсетін сәулені нақты дәл үлгіге бағыттау қажет, содан соң шашыраған жарықты жинау қажет. Үлгінің қалыңдығы раман спектроскопиясында күрделі шаруа емес, сондай-ақ қоршаған орта Раман спектрлеріне шамалы үлес қосады. Сондықтан үлгілердің кюветтік бөлімшесін вакуумдау немесе кептіру қажет емес. Өте әлсіз Раман спектрлері шыны, су және пластикалық қаптаманың өзінде бар, бұл осы әдісті пайдалануды одан әрі жеңілдетеді. Ластану қауіпі жоқ қаптаманы ашпай шыны бөтелкеде немесе пластикалық пакетте үлгілерді жиі талдауға болады. Су ерітінділері талдауға дайын, еріген үлгіні талдау үшін суды алып тастап керек емес, ал атмосфералық ылғалдылық рөл атқармағандықтан, спектрометрді желдетудің қажеті жоқ.

Бүгінгі күні жоғары қарқындылықты алу және жарықты үлкен емес даққа фокустау үшін қазіргі Раман спектрометрінде жарық көзі ретінде лазердің келесі түрлерін қолданады: көбінесе газдық лазерлер (Ar^+ ионы: 488,0 және 514,5 нм; Kr^+ ионы: 530,9 және 647,1 нм; He, Ne: 632,8 нм); сәуле шығару қуаты бірнеше жүз милливатт, сәуле толқындарының ұзындықтары 785, 830, 976 нм болатын диодты лазерлер. Бұдан басқа Раман спектрометрінде лазердің басқа түрлері де, мысалы сәуле толқындарының ұзындықтары 1064 нм болатын YAG-лазерлері қолданылады, құрал жайлы толығырақ [139, 140] жазылған.

Талдау нәтижесінде химиялық компоненттерді сәйкестендіруге (заттың табиғатын анықтауға) немесе Раман спектрінде жолақтардың интенсивтілігі мен қарқындылығын байқай отырып, ішкі молекулалардың өзара әрекеттесуін зерттеуге болады. Негізінен өз жиіліктерін пайдалана отырып, мұндай

нәтижелерді алу шешілмейтін міндет болып табылады. Дегенмен, бұл Раман спектрометрлері көмегімен қазіргі таңда қол жетімді болып отыр.

2.2.7 Трибомеханикалық сипаттамаларды сынау

Жабындар үшін қаттылықты анықтау үшін ең ыңғайлы әдіс наноиндентирлеу болып табылады. Оның макро- немесе микроиндекстеу сынақтарынан басты айырмашылығы наноиндентирлеу құралдарында индентордың h ығысуы мен L жүктемесі материалға бастырып, қайта алғанда, үнемі бақылананады және жоғары дәлдікпен тіркеледі.

Наноиндентирлеу – бұл жаншу әдісімен әртүрлі материалдарды сынау, яғни материалдың нанокөлеміне қолданылатын индентордың үлгісінің бетіне батыру. Наноиндентирлеуге арналған инденторлардың ішіндегі ең көп қолданылатыны Беркович инденторы. Беркович инденторы туралы толығырақ [141, 142, 143] әдебиеттерден қарауға болады.

Негізгі механикалық қасиет – қаттылық наноиндентирлеу арқылы, үлгінің қаттылығы келесі теңдеумен анықталады [143, p. 1566]:

$$H = \frac{P_{max}}{A_{pc}} \quad (1)$$

мұндағы, P_{max} – берілген жүктеменің максимал мәні, A_{pc} – жаншу ізінің проекциясының ауданы.

Беркович жағдайында жаншу ізінің проекциясының ауданы (A_{pc}) геометриялық келесі формула арқылы өрнектелуі мүмкін [143, p.1576]:

$$(A_{pc})_{Berkovich} = \frac{1}{2} = \frac{\sqrt{3}}{4} a^2 = \frac{\sqrt{3}}{4} (2\sqrt{3}h_c \tan 65.27)^2 = 24.494h_c^2 \approx 24.5h_c^2 \quad (2)$$

мұндағы a -қалған іздің теңбұрышты үшбұрыштың ізінің әр иінінің ұзындығы, L - үшбұрышты іздің перпендикуляр бойынша негізінен биіктігіне дейінгі арақашықтығы, h_c - жүктеме кезінде үлгіге енудің түйісу тереңдігі.

Осы диссертациялық жұмыста наноиндентирлеу бөлме температурасында Berkovich алмаз ұшымен (конустық бұрышы 142,8, радиусы 100 мкм, балқытылған кремний үлгісінде калибрленген) жабдықталған Hysitron Triboindenter 950 көмегімен жасалды. Қаттылық пен Юнг модулі (серпімділік модулі) Оливер мен Фарр ұсынған стандартты рәсімдерді қолдана отырып, бағаланды.

Жабынның импланттауға дейінгі және кейінгі серпімділік модулі келесі теңдеумен есептелді [143, p.1565]:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1 - \nu_d^2}{E_d} + \frac{\nu_f^2}{E_f} \quad (3)$$

мұндағы, алмаздың E_d серпімділік модулі (~1141 ГПа) және алмаз бен жабынға қатысты Пуассон коэффициенті (0,07) болады.

Механикалық параметрлерді талдау кезінде өлшемі 22x20x2 мм тот баспайтын болаттан жасалған механикалық жалтыратылған үлгілер, сонымен қатар ығысу потенциалдарына байланысты (TiAlSiY)N/CrN жабындары қолданылды, жабын қалыңдықтары бірдей болды. Жабынның адгезиясын жоғарылату үшін төсеніште 5 мин бойы Cr тұндырылды. Содан кейін бет аргонмен тазартылды. Адгезиялық (когезиялық) беріктілікті және үлгідегі/пластинадағы бұзылу механизмін анықтау үшін Revetest (CSM Instruments) скретч тестері қолданылды. Склерометрия (сызаттау) әдісімен жабынның бұзылу сәті сандық камерамен жабдықталған оптикалық микроскоптың көмегімен визуалды тіркелді, сонымен қатар акустикалық эмиссия мен үйкеліс коэффициентінің өзгерістері арқылы да анықталды. Сынаулар кезінде жабынды бұзылуға әкелетін минималды (сыни) жүктеме LC анықталды. Сенімді нәтижелерге қол жеткізу үшін әрбір үлгіге бірнеше сызаттар (3-тен 5-дейін) түсірілді. Қосымша үйкеліс коэффициенті мен акустикалық эмиссияның жүктемелерге қарай өзгерулері бойынша сыни жүктемелер өлшенді: LC1 - сызат түбіндегі пайда болған алғашқы жарықшақ, LC2 - сызат түбіне жарықшақтың таралуы, LC3 - когезия-адгезиялы сипаттағы бұзылу, LC4 – жабын учаскелерінің қабыршақтануы; LC5 – төсенішке дейінгі жабынның пластикалық сырылуы (сызат), адгезиялық беріктіліктің жоғалуы.

Жабынды адгезиялық беріктілікке сынау CRWMN (T31507) HRC=53 шыңдалған болатынан жасалған диаметрі 84 мм алдын ала дайындалған кескіштерді қайрау кезіндегі кесу процесінде жүргізілді. Кесу режимдері: $t=0,2$ мм, $V=-100^0$ $\alpha=10^0$, кесу уақыты 330 с. Кескіш пластинка PCBN маркасының "борсинг" гnun-070300 материалынан алынды.

2.2.8 Көпқабатты жабындардың антибактериалды белсенділіктерін зерттеу сынақтары

Қазіргі заманғы ғылымда әр түрлі материалдар медициналық тұрғыдан да ескеріле жасалынып, зерттеліп жатыр. Олардың микробтарға қарсылығын әр түрлі әдістермен анықтауға мүмкіндік бар. Көпқабатты жабындардың әр түрлі медициналық, тұрмыстық жағдайларда қолдануларында микробтарға қарсы беттер жасауда қызығушылық тудырады. Микробтарға қарсы препараттардың сезімталдылығына сынаулар дәрі дәрмектерді анықтау, эпидемиология және терапевтік жағдайлар үшін қолданылулары мүмкін. Осы зерттеу жұмысында микробтарға қарсы сынаулардың екі әдісін қолдандық. «Агардағы диффузия» және микробтардың «жойылу уақытына сынақ» (time – kill test) әдістері - микробқа қарсы сезімталдылыққа сынаудың екі дәстүрлі әдістері болып табылады. Бұл әдістердің толық түсіндірмесі [144], [145] зерттеу мақалаларында айтылған.

«Агардағы диффузия» әдісі жабынның агармен түйісуі бойынша микробтарға қарсы белсенділікті анықтайтын әдіс болып табылады. Агар ыдысына түскендегі микроорганизмдердің өсуіне қарай бағалану жүреді.

Микробтарға қарсы белсенділікті анықтауда физика-химиялық әдістер қолданылады. Петри ыдысына бір немесе екі қабат қоректі орта құйылады, әдетте Хоттингер сұйықтығында дайындалған қоректік орталар қолданылады. Төменгі қабатқа арналған ортаны Петри ыдысына құяды, оны горизонталь бағытта орналастырады. Төменгі қабатты алдын-ала құйып, шамамен 2-8⁰ температурада 3-4 тәулікке сақтап қояды. Жоғарғы қабатқа арналған қоректік ортаға жабынға аса сезімтал тест микробпен жұқтырады. Жоғары температурада ортаға қойылып, микробтардың өсуі бақыланады.

Келесі микробтардың «жойылу уақытына сынақ» (time – kill test) немесе «инкубациялық әдіс» деп те аталатын әдісте кинетикалық талдау қолданылады. Ұзақ уақыт бойы агенттің бактериалдық және бактерицидтік белсенділігін анықтауға болатын бактерияларға қарсы микробтарды зерттеу үшін қолданылатын сынақ. Сынаққа алынатын материалдарды 15 минут бойы 100-120⁰ С-та зарарсыздандырылады. Бұл сынақ бойынша шоғырланулардан уақыттың тәуелділігін көрсетеді және жабынның микробқа қарсы әсерін анықтау мүмкіндігін береді [146].

Композитті материалдың биожетімділігі *in vitro*-мен келесі параметрлер бойынша бағалануы мүмкін: өміршендік деңгейі, адгезиялық қасиеттері, морфологиясы және т.б., осындай зерттеулер [147], [148] еңбектерінде келтірілген.

2.3 Зерттеудің теориялық әдістері

2.3.1 TRIM бағдарламасымен заттағы иондардың тасымалдануын үлгілеу әдісі

SRIM – заттағы иондарды тасымалдаудың көптеген сипаттамаларын есептейтін бағдарламалар пакеті болып табылады. Тереңдік бойынша элементтердің шоғырлануының өзгерісін есептеу үшін SRIM-2013 бағдарламасының құрамына кіретін, TRIM арнайы бағдарламасы (заттағы иондарды тасымалдау) қолданылды. TRIM бағдарламасы серпімсіз ядролық реакциялардың есебінсіз Монте-Карло әдісімен кристалл емес қатты денелердегі иондардың тасымалын сандық үлгілеуіне негізделген.

Монте-Карло әдісі - материалдарға енетін иондардың параметрлерін есептеудегі негізгі әдістердің бірі болып табылады. Ол иондық араласуымен, нысананы иондық ағынның физикалық бүркуімен байланысты міндеттерді шеше алады. Іс жүзінде көп қолданылатын белгілі Монте-Карло әдісінің сандық сызбасы ретінде TRIM алгоритмі қолданылады. TRIM алгоритмі иондардың атомдармен әсерлесуін сипаттауға арналған физикалық үлгілерді өзгертуге мүмкіндік береді.

2.3.2 «ab-initio» атомдық деңгейдегі компьютерлік үлгілеу әдісі

Молекулалық динамика әдісі – өзара әрекеттесетін атомдар немесе бөлшектер жүйесінің уақытша эволюциясын, олардың қозғалыс теңдеулерінің интегралдауымен бақыланатын әдіс және атомдар мен бөлшектердің қозғалысын сипаттау үшін классикалық механика қолданылады [149, 150].

Молекулалық динамика әдісі теориялық физикада, әсіресе заттар туралы бөлімінде, биохимия мен фиофизикада үлкен рөл атқарады.

Молекулалық динамика әдісі бойынша мерзімді шекаралық шарттарды ескере отырып, ESPRESSO кванттық кодында [151] қолданылған псевдопотенциалды әдісті қолданумен жүргізілді. Алмасу-корреляциялық энергия мен потенциал үшін Пердью, Берк және Эрнзерхофтың жалпыланған градиенттік жуықтауы (GGA) [152], ал электронды-иондық өзара әрекеттесуді сипаттау үшін Вандербильдтің аса жұмсақ псевдопотенциалдары [153] қолданылды. Толық энергия бойынша критерийі $1,36 \cdot 10^{-5}$ эВ құрады. Әрбір жеке мән ені 0,272 эВ гауссианмен оралған. Бройден-Флетчер-Голдфарб-Шанно (BFGS) алгоритмі көмегімен элементар ұяшықтар ішіндегі атомдық позициялар мен атомдық базисті векторлардың бір мезгілде босаңсытуы арқылы барлық бастапқы құрылымдар оңтайландырылды [154]. Атом күштері $25,7$ мэВ/Å-тан, кернеулер 0,1 ГПа-дан аз құрылымдық оңтайландыру кезіндегі жалпы энергия өзгерісі $1,36$ сэВ-тан аз болған кезде релаксация толық деп саналады.

Осы жұмыста 24-атомдық B1- CrN, B1-TiN, B1-AlN және B1-Ti_{1-x}Al_xN гексагоналды ұяшықтардан құрастырылған B1 (NaCl типтегі) – Ti_{1-x}Al_xN/B1-CrN (111) гетероқұрылымдарына арналған 48-атомдық асқынұяшықтар қолданылды. Олар (111) басым бағыттарымен B1-Ti_{1-x}Al_xN/B1-CrN көпқабатты жабындарының кристаллитерінің үлгілеуге арналған. Арнайы квазикездейсоқ құрылым (SQS) әдісі [155] парамагнитті Cr[↑]_{0,5}Cr[↓]_{0,5} N (ары қарай CrN) магнитті ретсіздігі мен $x=0,25$ пен $0,5$ кезіндегі B1-Ti_{1-x}Al_xN (ары қарай Ti_{1-x}Al_xN) қатты ерітінділерін үлгілеу үшін қолданылды. Біз 12 атоммен гексаганольды SQS генерациясы үшін АТАТ кодын қолдандық [156]. Осылайша, азоттың торастысы белсенді болмағандықтан SQS асқынұяшықтары 24 атомды құрады.

Екінші бөлім бойынша қорытынды

Екінші бөлімде зерттеуге таңдалынып алынған үлгінің дайындалу әдісі, талаптары мен оны зерттеу әдістері қарастырылды. Әдебиет көздеріне шолудан кейін көпқабатты жабынның құрамына Ti, Al, Si, Y және Cr элементтері таңдалынып, олардың үйлесімділігі анықталды. Осы элементтердің өзіндік ерекшеліктерін ескере отырып, вакуумды-доғалы тұндыруда және импланттау кезінде (TiAlSiY)N/CrN жабынын алуда оңтайлы физикалық параметрлер таңдалды.

Көпқабатты жабынды зерттеу үшін кешенді эксперименттік әдістер жиынтығы қолданылды. Олар жабынның құрылымы мен құрамын, жабын бетінің морфологиясын, элементтік құрамның өзгеруі мен таралуын, тереңдік бойынша бөлінуі мен таралуын, қабаттардың модуляциясын, ішкі молекулалардың өзара әрекеттесуін және қаттылықтың өзгеруін зерттеуге арналған зерттеу әдістері болып табылады. Сонымен қатар, жабындардың микробтарға қарсы белсенділіктерін анықтайтын әдістер қарастырылды, молекулалық динамика негізіндегі компьютерлік үлгілеу бойынша араластыру энергиясын анықтау формулалары берілді.

3 ИМПЛАНТТАУҒА ДЕЙІНГІ ЖӘНЕ КЕЙІНГІ (TiAlSiY)N/CrN ЖАБЫНДАРЫНЫҢ ҚҰРЫЛЫМДЫ-ФАЗАЛЫҚ КҮЙІ, СУБҚҰРЫЛЫМЫ ЖӘНЕ ЭЛЕМЕНТТІК ТАРАЛУЫ

Бұл бөлімде импланттауға дейінгі (TiAlSiY)N және (TiAlSiY)N/CrN жабындарының, сондай-ақ импланттаудан кейінгі (TiAlSiY)N/CrN жабындарының құрылымды-фазалық күйі, субқұрылымы және элементтік таралуы бойынша зерттеулер қарастырылған. Бөлім бойынша зерттеу нәтижелерінің негізгі қағидалары [129], [157-160], [164-167] еңбектерінде жарияланған.

Көпқабатты нанокөпозитті (TiAlSiY)N/MeN (мұндағы Me - Cr, Nb, Zr, Mo) негізіндегі жабындарды катодты булау арқылы вакуумды-доғалы разряд әдісімен алу бойынша «Көпқабатты қорғаныс жабын» атты пайдалы модель алынды [157].

Қатты қорытпадан жасалған машина бөлшектері және кесу құралдарына жағылған көпқабатты тозуға төзімді жабындар бар екені мәлім (Франция, 2576668, 1987). Құрамында цирконий, хром, титан, никель қабаттары бар жабындар жоғары температурада жасалған және кейін төменгі қабат элементтерінен нитридті қабаттарды жағу арқылы алынған. Бұл тозуға төзімді жабынның кемшілігі, оның синтезінің жоғары температурасы әсерінен жабын материалы ретінде жартылай жылуға төзімді, жылуға төзімді конструкциялық болаттардан өнімдерді алу мүмкіндігі жоқ, сонымен қатар салыстырмалы жоғары адгезиялық белсенділікке және төмен беріктілігіне байланысты, әсіресе өнімді қолданарда жоғары жылуемеханикалық жүктемелер кезінде оның қарқынды бұзылу ықтималдылығы жоғары болып келетіндігін айтуға болады.

Сонымен қатар, құралдар мен бөлшектердің үйкеліс бұрыштарына вакуумда жағылатын тозуға төзімді көпқабатты жабындар бар екені белгілі. Төменгі қабаты титан нитридінен және жоғарғы қабаты титан оксидінен тұратын тозуға төзімді көпқабатты жабын, сонымен қатар титан нитридінің қабаты негізге қатысты кристалдық бағдары бар, ал титан оксидінің қабаты титан нитридін қабатының қалыңдығына қатынасы 1-2 құрайды, 0,6-1,5 мкм қалыңдықта (СССР SU 1680799, 1991 г.). Бұл көпқабатты жабынның кемшілігі, салыстырмалы түрде жалпы қалыңдығы аз болып табылады.

Анағұрлым техникалық шешімге жақын - бұл титанның бірінші қабатын және әрқайсысының қалыңдығы 30-200 нм болатын титан негізіндегі өтпелі қабаттарды қамтитын көпқабатты қорғаныс жабындары, жалпы қабаттар саны 4-тен 50-ге дейін, өзгешелігі кезектесетін қабаттар титан нитридін мен карбидінен тұратын жабындарды атауға болады (BY 10679 Беларусь Республикасының патенті, 2014 ж.).

Жоғарыда айтылған көпқабатты жабындардың кемшілігі – олардың жабын қосылысы құраушыларының механикалық сипаттамаларының жуық болуы, сонымен қатар олардың қалыңдықтарының мәндері ұқсас болуы, жабынның механикалық қасиеттерінің төмендеуіне әкелетін жалпы үлкен қалыңдықтардағы жабынның жұмыс қабаттарындағы түйіршіктің өсуін ұстап

тұру мүмкін еместігінен, жоғары өнімділік қасиеттері бар үлкен қалыңдықтардағы модификацияланған жабындарды алуға мүмкіндік бермейді.

Осы диссертациялық жұмыс бойынша алынған пайдалы моделмен шешілетін мәселе ішкі құрылымы ақаусыз, металл бұйымының жұмыстық бетінің тозуға төзімділігі және қаттылығы жоғары, коррозияға төзімді жабындарды алу болып табылады. Жабындардың жоғары сапасы Ti-Al-Si-Y негізіндегі композитті материалдан жасалған нысананы қолдану есебінен қамтамасыз етіледі. Жұмыста зерттелген көпқабатты (TiAlSiY)N/CrN негізіндегі нанокөпқабатты жабындарға алынған «Көпқабатты қорғаныс жабын» пайдалы моделі кесу және штамптау құралдары, медициналық жабдықтарда, импланттар сияқты өнімдерге арналған көпқабатты жабындарға жатады. Осы модельді қолданудың техникалық нәтижесі металл өнімі бетіндегі көпқабатты TiAlSiY композитті жабынды қолдану және бір мезеттегі ішкі ақауларды төмендету есебінен жабынның технологиялық мүмкіндіктерін кеңейту болып табылады. Пайдалы моделдің формуласы: қалыңдығы 5 нм-ден 675 нм-ге дейінгі кезектесетін қабаттар саны 50-400-ге дейін болатын көпқабатты қорғаныс жабыны TiAlSiY және CrN жасалған (Қосымша А).

3.1 (TiAlSiY)N, (TiAlSiY)N/CrN негізіндегі жабындардың құрылымды-фазалық және элементтік құрамдарын зерттеу

Соңғы уақыттарда көп элементті нитридті жүйелерге көп көңіл бөлініп жатқаны туралы әдебиеттерге шолу бөлімінде айтылды. Бірінші бөлім бойынша көпқабатты, көпэлементті жабындар қазіргі таңда сұранысқа ие болуда, оның ішінде титан негізіндегі жабын жүйесі дамыған ең перспективалы жүйелердің бірі болып отыр. Әр түрлі жабындардың элементтер құрамы мен параметрлерін өзгерту арқылы басқа жаңа материалдарға қол жеткізуге болады. Осы мақсатпен бұл жұмыста ең алдымен (TiAlSiY)N көпқабатты жабынын зерттедік.

(TiAlSiY)N жабындары «Болат-6» қондырғысында вакуумды-доғалы әдіспен дайындалған. Нысана мына құрамда болды: TiAlSiY және CrN. Жабындар металл нысанадан қолданылды, олардың біріншісі Ti-19,37 at.%, Al-7,18 at.%, Si-0,39-0,85 at.%, Y-0,29-0,32 at.% қосылыстарының қатынасы бар композитті катод болды. Жабынның қалыңдығы 6,4 мкм құрады, азоттың концентрациясы 54,35-54,84 at.%. Азот атмосферасының жұмыстық қысымы 5×10^{-3} торр, тұндыру уақыты 2 сағ құрады. Ығысу потенциалы $U_B = -200$ (1 серия) және $U_B = -500$ (2 серия) деп таңдалынып алынды.

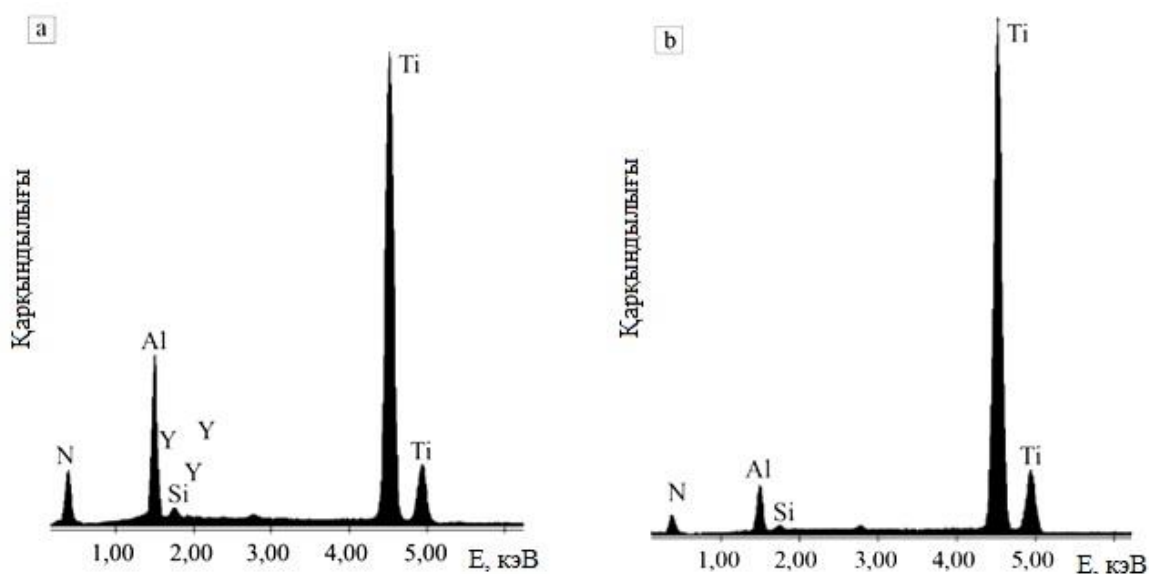
Атап өткеніміздей, параметрлерін өзгерту арқылы, біздің жағдайда ығысу потенциалдарын әр түрлі етіп алу арқылы жабындарды зерттеуде олардың бірқатар параметрлерінің өзгерулеріне қол жеткіздік. Төсеніштің ығысу потенциалы қолданылғанда металдар мен белсенді газдың химиялық иондары төсенішті атқылайды да, төсеніштегі энергетикалық иондық атқылау күшейе түседі. Атқылаудың күшейтілген әсерінен, микроқұрылымдағы боссыздықпен аймақтардың азаюынан жабынның тығыздалуы арта түседі.

Зерттеу нәтижелерінен алынған, әр түрлі ығысу потенциалдарымен жасалған (TiAlSiY)N жабындарының энергия-дисперсиялық спектрлері 7-суретте көрсетілген. Үлгілердің элементтік құрамы 2-кестеде келтірілген.

Кесте 2 - (TiAlSiY)N жабындарының элементтік құрамына ығысу потенциалының әсері

Серия №	Ығысу потенциалы	Элементтер концентрациясы, ат.%				
		Ti	Al	Si	Y	N
1	-200 В	29,75	18,76	1,69	0,43	49,45
2	- 500 В	77,59	7,78	0,79	-	13,84

(TiAlSiY)N жабындарының әр түрлі ығысу потенциалдарына байланысты алынған элементтік құрамы 7-суретте берілген. Аса жоғары ығысу потенциалы -500 В (2-серия) Al, Si, N және Y элементтерінің құрамының айтарлықтай төмендеуіне әкелді (1b-сурет). N атомдарының концентрациясы 50-ден 14 ат.%-ға дейін төмендеді. Мұндай өзгерістер баллистикалық бүркуден туындауы мүмкін, ол жеңіл әлсіз байланысқан атомдардың беткі қабаттан жойылуымен сипатталады.

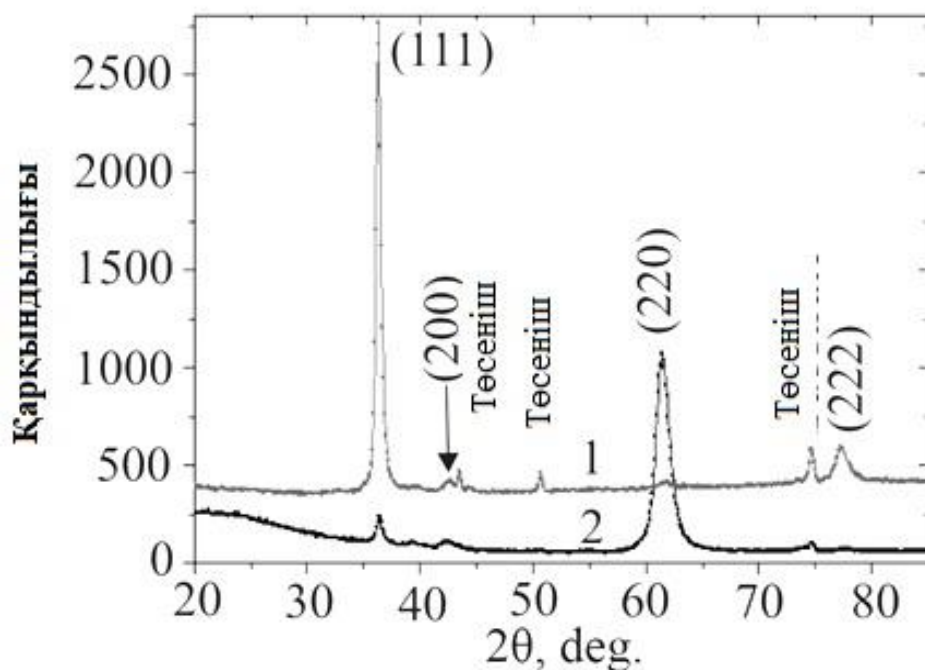


а) -200 В (1-серия); б) -500 В (2-серия)

Сурет 7 – Ығысудың әр түрлі потенциалдары кезіндегі алынған (TiAlSiY)N жабындарының энергия-дисперсиялық спектрлері

Рентгендік дифракция спектрлеріндегі шыңдардың жылжуы және болуы керек кристалдық бағыттың (құрылымның) өзгеруі элементтердің құрамындағы осындай өзгерістермен байланысты болуы мүмкін (8-сурет). Спектрлерден үлгілерде (Ti, Al)N қатты ерітіндінің пайда болғанын көруге болады. ҚЦТ-торлар екі 1 және 2-серияларда да анықталды. -200 В және -500 В кезінде

дайындалған (TiAlSiY)N жабындар үшін тордың параметрі сәйкесінше $a=0,4271$ нм және $a=0,4249$ нм құрады.



1) -200 В; 2) -500 В

Сурет 8 – Әртүрлі ығысу потенциалы кезінде дайындалған (TiAlSiY)N жабынының рентгенограммасы

Ығысу потенциалы басым кристалды бағдардың қалыптасуына әсер етеді. 1-серия үшін біз өсу жазықтығына перпендикуляр осьпен [111] құрылымның қалыптасуын көреміз. Бұл құрылым металл мен азот атомдарының ең тығыз қапталған қабаттарының орналасуына сәйкес келеді. Потенциалы -500 В кезінде дайындалған (TiAlSiY)N жабынының рентгендік спектр осі [110] құрылымды көрсетеді. Бұл радиациялық әсер етуші каскадты қалыптастыру кезінде ең аз бос энергиямен түсіндіруге болады. Сондай-ақ, 8-суретте жоғары теріс потенциалда тұндырылған үлгілерде аморфты фазаның болуы көрсетілген (2-серия) – ол центрі $2\theta \approx 22^\circ$ болатын «гало» қисығы.

$U_B = -200$ В кезінде алынған (TiAlSiY)N жабынының микродеформация ($\langle \epsilon \rangle$) және кристаллитінің (L) өлшемі, 0,64% және 142 нм тең болды. Субқұрылымдық деңгейдегі ығысудың жоғары потенциалы арқасында 2 сериялы үлгілер шамамен 1,7% тең жоғары микродеформацияны және кристаллитердің $L \approx 11,7$ нм шағын өлшемдерін көрсетті.

Сонымен, (TiAlSiY)N көпэлементті жабынының төсенішке берілген ығысудың теріс потенциалына сезімтал болып келеді, жоғары ығысу потенциалында аморфты фаза мен нанокристаллит құрылымы жабын бетін қарқынды радиациялы бүркудің арқасында қол жеткізілді. Өлшемі аз кристаллитер түзіліп, кристалдық тордың күшті микродеформациясы байқалады және атомдық байланыс әлсірейді. Осының барлығы сыни

жүктемені азайтса да, қаттылықтың төмендеуіне әкеліп соғады. Қорыта келе, ығысу потенциалдары бойынша төмен мәнді алған дұрыс, себебі титан негізіндегі нитридті жабындардың механикалық қасиеттерін арттыру үшін төмен ығысу потенциалы оңтайлы болып табылды.

Келесі зерттеуде көпқабатты (TiAlSiY)N/CrN жабыны алынды. Жабынға бір уақытта кремний мен иттрийдің қосылуы тотығуға беріктілігі жағынан тиімді екені мәлім. Енді жабынның CrN жоғарғы бинарлы қабатындағы Cr оксидінің түзілуі есебінен жоғары коррозиялық беріктілік қамтамасыз етіледі, себебі (TiAlSiY)N жабынының төменгі қабатындағы O атомдарының химиялық жұтылуы (хемосорбция) үшін CrN қосымша кедергі (барьер) ретінде қызмет атқарады. Біз зерттеу жұмысымызда көпқабатты (TiAlSiY)N/CrN жабынын алып, зерттеуге тоқталдық.

(TiAlSiY)N/CrN көпқабатты жабыны азот атмосферасында вакуумды-доғалы бүрку әдісімен алынды. Жабынның құрамы және интегралды спектрі: Ti-19,37, Al-7,18 at.%, Si-0,39-0,85 at.%, Cr-18,0-18,2 at.% легіріленген Y-0,25-0,97 at.% және қалғаны N-54,35-54,84% құрады. Жабынның қалыңдығы 6,4 мкм құрады, азоттың концентрациясы $C_N=54,35-54,84$ at.%. Алдағы зерттеулерде алтын иондарымен импланттау үшін кедір-бұдырлығы $R=0,02-0,15$ мкм болғанша жылтыратылған үлгілер қолданылды. Кешен композитті катод SPS 25-10 өнеркәсіптік ұшқынды пісіру құрылғысында пісірілді. Вакуумдық камераның базалық қысымы 0,001 Па және ол азот қысымын автоматты түрде реттеп отыратын жүйемен жабдықталған. Төсеніш тот баспайтын болаттан жасалған айналатын тақтайшаға бекітіліп, орналастырылды. Азот атмосферасының жұмыстық қысымы $5 \cdot 10^{-3}$ Торр құрады. 3-кестеде (TiAlSiY)N/CrN жабындарының тұндыру параметрлері көрсетілген.

Кесте 3 - (TiAlSiY)N/CrN жабынын тұндыру параметрлері

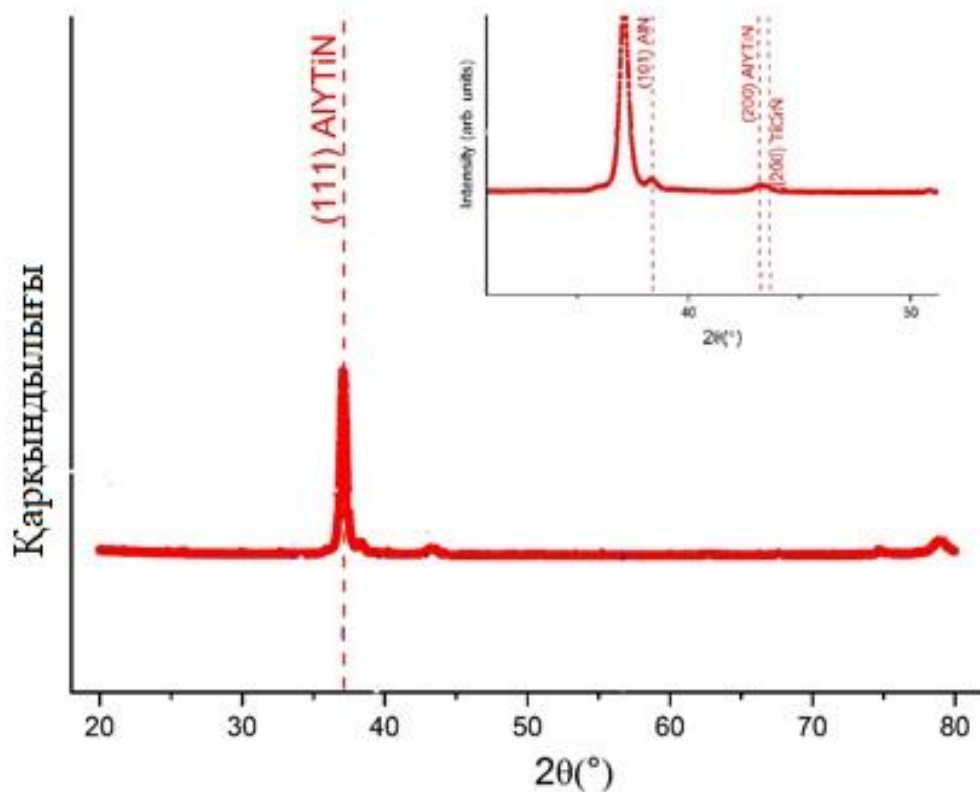
Жабын	I _д , А	I _ф , А	Ығысу потенциалы U _s , В	P, торр	Тұндыру уақыты, сағ
(TiAlSiY)N/CrN	90/90	0,5/0,5	-280	$4,5 \cdot 10^{-3}$	1

Нанокомпозитті (TiAlSiY)N/CrN жабындарын рентгенқұрылымдық зерттеу нәтижелері рентгендік дифрактограммаларда жабынның ең қарқынды шыңы басым бағдарлы (111) алюминий, титан нитридін азимутының кубтық фазасына сәйкес келетінін көрсетті. Алюминий, иттрий, титан нитридін қосылыс торының параметрі $a=0,4181$ нм құрайды, ал химиялық формуласы Y 0,05 Ti 0,43 Al 0,52 N және Fm-3m кеңістіктік тобына жатады. Электрондардың дифракциясының мәліметтері бойынша жабындар қатты текстурленгенін көрсетеді. C-YN (PDF 00-035-0779) тор параметрі $a=0,4889$ нм тең. Осыны ескере отырып, тұрақты тор параметрінің азаюы алюминий атомдарының аз мөлшері бар титанның изоморфты ауыстырлуын және иттрий атомдарымен аз ауыстырылуын көрсетеді. Кристаллдардың орташа мөлшерінің 19,42 нм-ге дейін артуы байқалады. Иттрий түйіршіктері шекарасының бойында

орналасқан және элемент пайызын арттыра отырып, толық жоғалтуға дейін талшықтың текстурасын азайтуға ықпал етеді. Бұл үрдіс (TiAlSiY)N және Ti-Al-Cr-Y-N жабындарына арналған [161-162] жұмыстарымен келісіледі. AlYTiN фазасына қосымша жабындарда гексагональды AlN (шың бұрышының белгіленуі $2\theta=38,289$) қосылғаны көрінеді (1-сурет). Алюминий концентрациясының артуы AlN-ң ұлғаюына әкеледі, онда алюминий құрамы ≥ 50 ат.% және түйіршіктер мөлшерінің азаюымен w-AlN қалыптасады.

Зерттеліп отырған нанокөпқабатты (TiAlSiY)N/CrN жабындары тот баспайтын 12X18H9T төсенішке тұндырылды, [163]-ші ғылыми еңбекте иондық импланттаудан кейінгі 12X18H10T болатының дифрактограммалары бойынша фазалық құрамы өзгеріп, ҚЦТ тор пайда болғанын, осы төсенішке тұндырылған жабындары кеуектің түзілуіне қарсы төзімділігінің жоғары болғандығын алға тартады.

(TiAlSiY)N және CrN қабаттарын бөлу шекарасында CrN екілік қабаттарында титан атомдарының диффузиясы болады, бұл кубтық TiCrN фазалық құрылымы бар өтпелі қабаттардың пайда болуына әкеледі. TiCrN шың фазасын (200) бағдармен $2\theta=43,25^\circ$ бұрышпен AlYTiN фазасының шыңымен қабаттасады (9-сурет). TiCrN байланыс торының параметрі $a=0,480$ нм тең.



Сурет 9 – (TiAlSiY)N/CrN нано көпқабатты жабындардың рентгендік дифрактограммалары

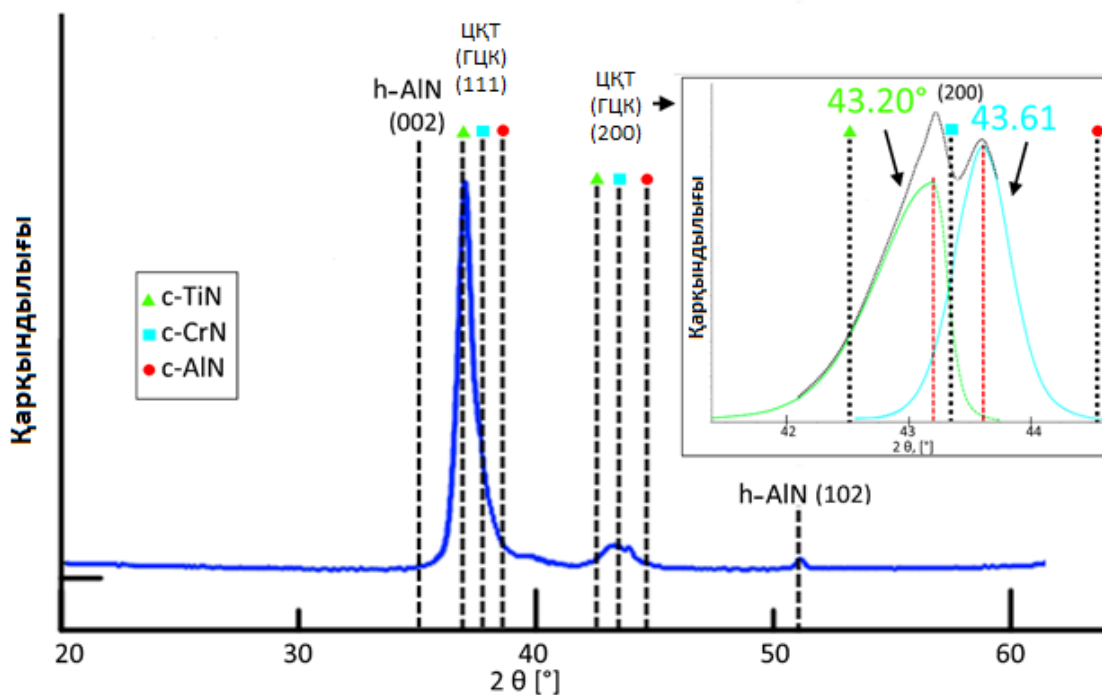
Дифракциялық шыңдардың қарқындылығынан текстураның коэффициентін бағаладық. Ti_c (hkl) текстурасының коэффициенті төсенішке

катысты таңдалған шағылулардың қолайлы бағдарын сандық анықтауға мүмкіндік береді. $T_c(hkl) > 1$ мәні кристалдардың көп саны белгілі бір кристалды жазықтыққа бағытталғанын білдіреді, $T_c(hkl) = 1$ мәні, керісінше, жазықтықтың тиісті шыңы үшін түйіршік бағдарының болмауын білдіреді. 4-кестеде үлгілерден алынған әртүрлі жазықтықтарға арналған $T_c(hkl)$ есептерінің нәтижелері келтірілген. $(TiAlSiY)N/CrN$ жабынындағы $AlYTiN$ фазасы (111) жазықтығына бағаланған, T_c ең жоғары мәні 2,848 құрайды.

Кесте 4 - Наноқабатты $(TiAlSiY)N/CrN$ жабындары үшін есептелген $T_c(hkl)$ текстурасының коэффициенттері

Фазалар	hkl	Текстура коэффициенті
$T_c AlYTiN$	(111)	2,848
$T_c AlN$	(101)	0,194
$T_c AlTiN$	(200)	0,048

Қосалқы гексогоналды көрініспен ҚЦТ фазасы басым, сәйкес шындарымен нақты анықталған $Ti_{1-x}Al_xN/CrN$ үлгісінің рентгендік дифрактограммасы 10-суретте берілген.

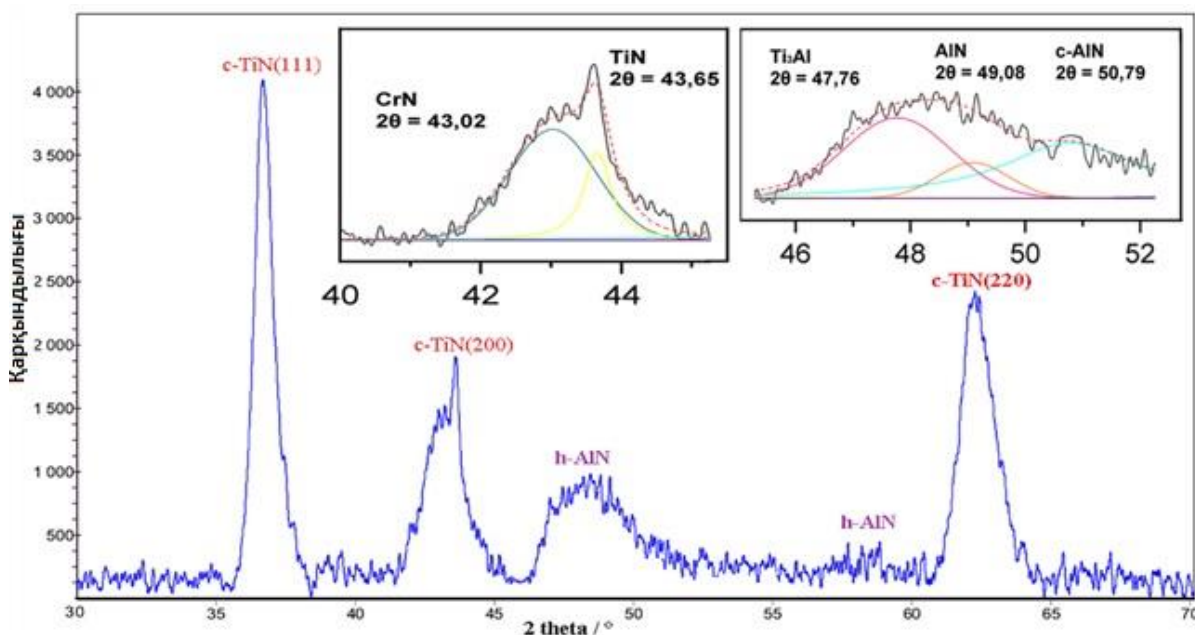


Сурет 10 – Көпқабатты $Ti_{1-x}Al_xN/CrN$ жабындарының рентгендік дифрактограммасы

Көпқабатты $Ti_{1-x}Al_xN/CrN$ жабындарының рентгендік дифрактограммасы бойынша фазалық талдау TiN (PDF [065-0565]), AlN (PDF [046-1200]), CrN (PDF [065-2899]) фазаларының бар екендігін анық көрсетті. Вюрцит фазасының

(w-AlN) (102) кең шыңы $51,25^{\circ}$ шамасында анықталған, сәйкесінше AlN де нанокристалдық күйде болуы мүмкін. Бағытталған когерентті өсуден бірнеше шыңдардың қабаттасуының нәтижесі (111) жазықтығының ең жоғары қарқындылығын беріп отыр. Бұл шыңға сәйкес келетін мүмкін болатын когеренттік торлар: (111) B1-(Ti, Al)N/(111) B1-CrN, (111) B1-TiN/(111) B1-AlN/(111) B1-CrN және (002) w-AlN/(111) B1-CrN. Алайда, соңғы комбинация аса жоғары фазааралық энергияға әкеледі және бірігуді қолайсыз етеді. СА-PVD процесі кезінде (111) ені жоғары ішкі кернеудің релаксациясын болжайды. Гексагоналды фазаларға қатысты жазықтықаралық қашықтықтың жоғары мәні тұндыру кезіндегі азоттың үлкен ағынына көрсетеді, себебі таза Ti, Cr және Al бірде-бір қарқынды фазалары байқалмады.

Екі үшкір өркеші бар дублет түріндегі екі фазаның бөлінуі (200) шыңында анағұрлым анық көрінеді. Оның деконволюциясы Лоренц-Гаусс функциясын қолдана отырып, $43,20^{\circ}$ және $43,61^{\circ}$ ортасынан шыңдарды анықтады (10-сурет кірістірмесі). Бұл метатұрақты B1-Ti_{1-x}Al_xN қатты ерітіндісі AlN және CrN торларына сәйкес келетін үлкен бұрыштар жаққа жылжытумен, TiN торының параметрлерін қайталау тенденциясына ие болуының әсері болуы мүмкін, ол аталған когеренттік өсу туралы мәлімдемемен үйлеседі. Тор параметрі $4,195 \text{ \AA}$ тең болып, біздің зерттеулерімізбен ($4,193 \text{ \AA}$) жақсы келісіледі [178]. Түйіршіктің орташа өлшемі $10 \pm 1,8 \text{ нм}$ болып бағаланды.



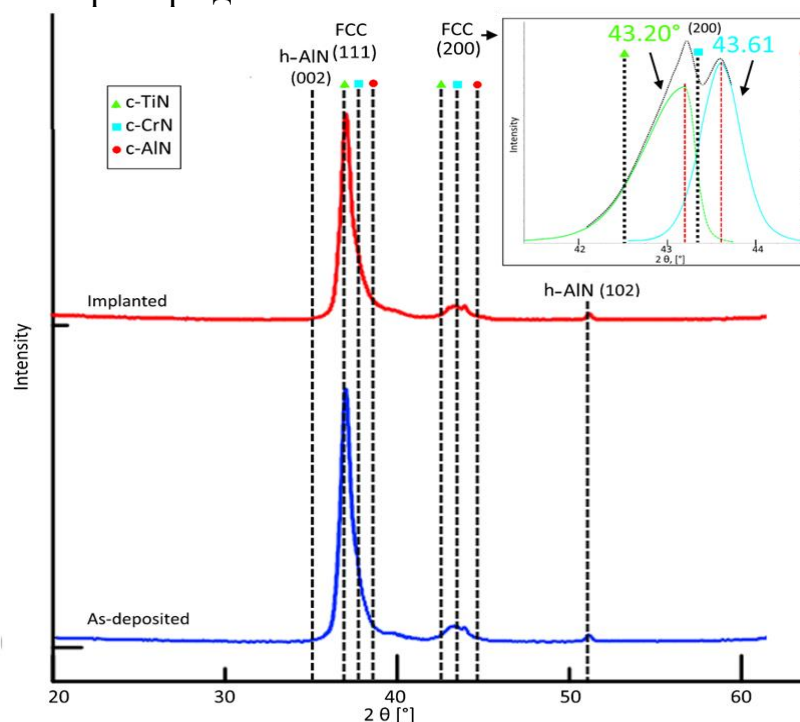
Сурет 11 – (TiAlSiY)N/CrN жабынына (импланттауға дейінгі) сырғымалы сәуле әдісімен алынған дифрактограммасы (сырғымалы түсу бұрышы 15°)

Рентген сәулелерінің ену тереңдігі $1,68 \text{ мкм}$ болатын тұндырудан кейінгі үлгінің сырғымалы сәуле әдісімен алынған рентгендік дифрактометрия талдауының нәтижелері 11-суретте берілген. Осы тік құрылымның (111) бағыты

жақсырақ байқалады, NaCl-типтегі ҚЦТ торларының $Fm\bar{3}m$ симметрия тобына тән негізгі (200) және (220) шындары жақсы көрінеді. AlN гексагоналды фракцияларының галоидті рефлекстері бар, сондай-ақ метатұрақты интерметаллидтердің ізі бар. Тордың периоды $a=0,4193$ нм, кестелік мәнінен (0,4235 нм) аз, стехиометрияға дейінгі фазаның пайда болуы легірлеуші қосындылардың болуымен түсіндіріледі. Титан нитридінен тұратын жабындардың біртектіліктерінің кең диапазонына қарамастан, стехиометриялық азот құрамының ауытқуы кезінде тор периодының азаюы байқалады (біздің жағдайда Ti=19,37 ат.%, N~54 ат. %).

3.2 Нанокөпбұрышты (TiAlSiY)N/CrN жабындарының құрылымы мен субқұрылымына иондық импланттаудың әсері

Зерттеліп отырған нанокөпбұрышты жабындардың импланттауға дейінгі және кейінгі рентгендік дифрактометрия талдауының нәтижелері салыстырмалы түрде 12-суретте берілген. Екі жағдайда алынған дифрактограммалар ұқсас болып келеді, яғни фазалық құрамы аса өзгермеді, себебі иондық импланттау арқылы материалдың беткі қабатына алтын иондары ендірілді, оның фазалық құрамының өзгермеуі оның дозасына байланысты, яғни неғұрлым иондардың дозасы көп болса, соғұрлым тереңдей отырып, фазалық құрамына әсер етер еді.

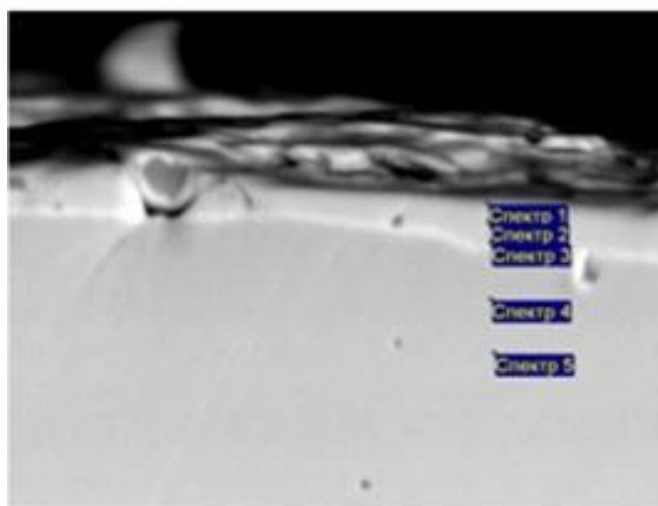


Сурет 12 – TiAlN/CrN көпқабатты жабындарының рентгенограммалары: иондық импланттаудан кейінгі (қызыл сызық), импланттауға дейінгі (көк сызық). Сканерлеу жылдамдығы 1 град./15 мин

Растрлы электрондық микроскопия әдісімен алынған талдау (TiAlSiY)N және CrN қабатының бөліну шекарасында титан атомдарының CrN екілік

қабаттарына диффузиясы TiCrN фазасының кубтық құрылымы бар ауыспалы қабаттардың пайда болуына әкеп соқтыратынын көрсетті.

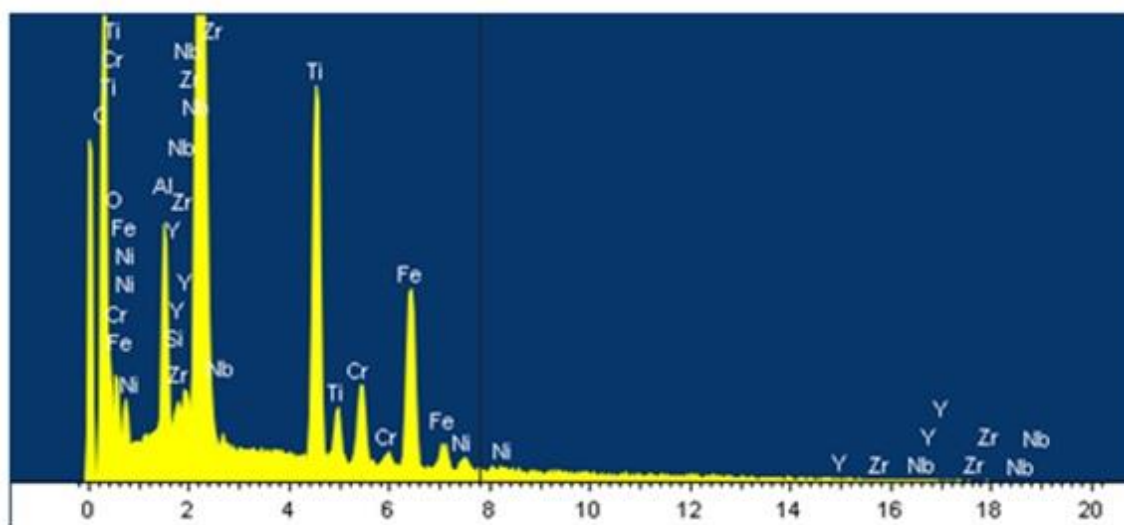
(TiAlSiY)N/CrN жабынының элементтік құрамына талдау жасау үшін таңдалған аймақтар 13-суретте көрсетілген. Үлгілердің EDS талдауы Y-дің болуын анықтай алмады, бұл плазма ағымында ауыр металл иондарының болуына және бастапқы катодтағы олардың төмен концентрациясына (1 ат.%) байланысты.



Сурет 13 – Көпқабатты (TiAlSiY)N/CrN жабынының көлденең қимасының SEM көрінісі

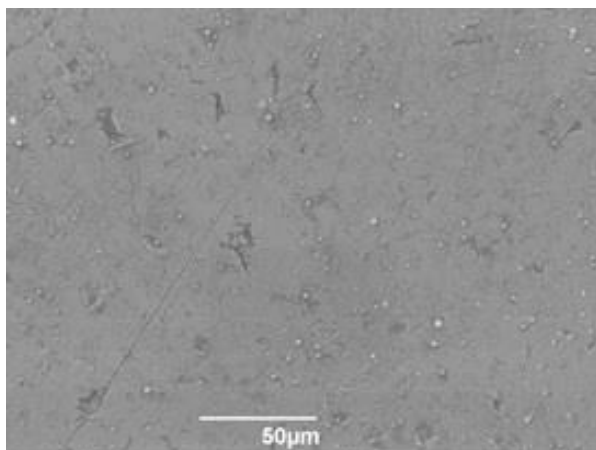
SEM нәтижелеріне сәйкес, көп элементті жүйенің вакуумды-доғалы конденсациясы бет морфологиясын қалыптастыруда бірқатар ерекшеліктерге ие.

Интегралды элементтік талдау жабынның үстіңгі бетінің матрицасын Ti, Cr және Al құрайтынын көрсетті (14-сурет). Спектрлерде азот шындығының болуы вакуумды-доғалы көздің газ атмосферасының құрамымен байланысты.



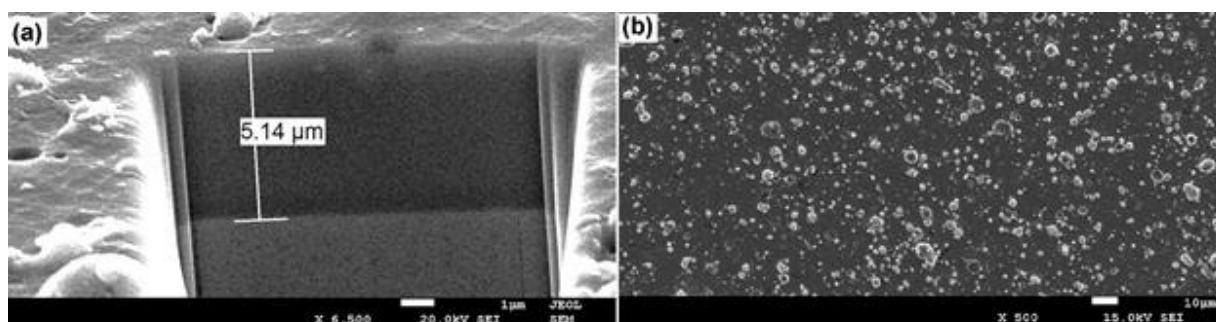
Сурет 14 – (TiAlSiY)N/CrN нанокөпқабатты жабындардың элементтік құрамын талдау (EDS) нәтижесі (спектр 2)

Бет морфологиясын зерттеу нәтижелері көрсеткендей, жабындарды тұндыру плазма ағынының тамшы құраушысы әсерінен беттің кедір-бұдырлығының артуына әкеледі (15-сурет). Алынған композитті жабындардың қалыңдығы осы үлгі үшін 5,14 мкм құрайды. Бірқатар ғалымдардың [41, р.1481; 42, р.327; 43, р.13] еңбектерінде титан мен азоттың қарқындылық сигналдарының қатынасы жабындағы процестердің тұрақтылығы мен барлық қалыңдығы бойынша өзгермейді деген деректер келтірілген. Сондықтан титан мен азот жабынның барлық беті бойынша бірдей біркелкі таралу сипатына ие.



Сурет 15 – (TiAlSiY)N/CrN жабынының беттік SEM көрінісі

Ығысу потенциалы біршама өзгерістерге әкелетіндігі туралы жоғарыда айтылды, ығысу потенциалы артқан сайын титан қарқындылығы төмендеп, азоттың қарқындылығы артады. Ығысу потенциалы артқан сайын, жабынның қалыңдығы да азая түседі, бұл жабындарды теріс ығысумен үдетілетін жоғары энергиялы иондармен анағұрлым қарқынды бүрку процесімен түсіндіріледі. Өткір ионды ағынмен алынған нанокөпбұрышты (TiAlSiY)N/CrN жабынының көлденең қимасы 16-суретте берілген.

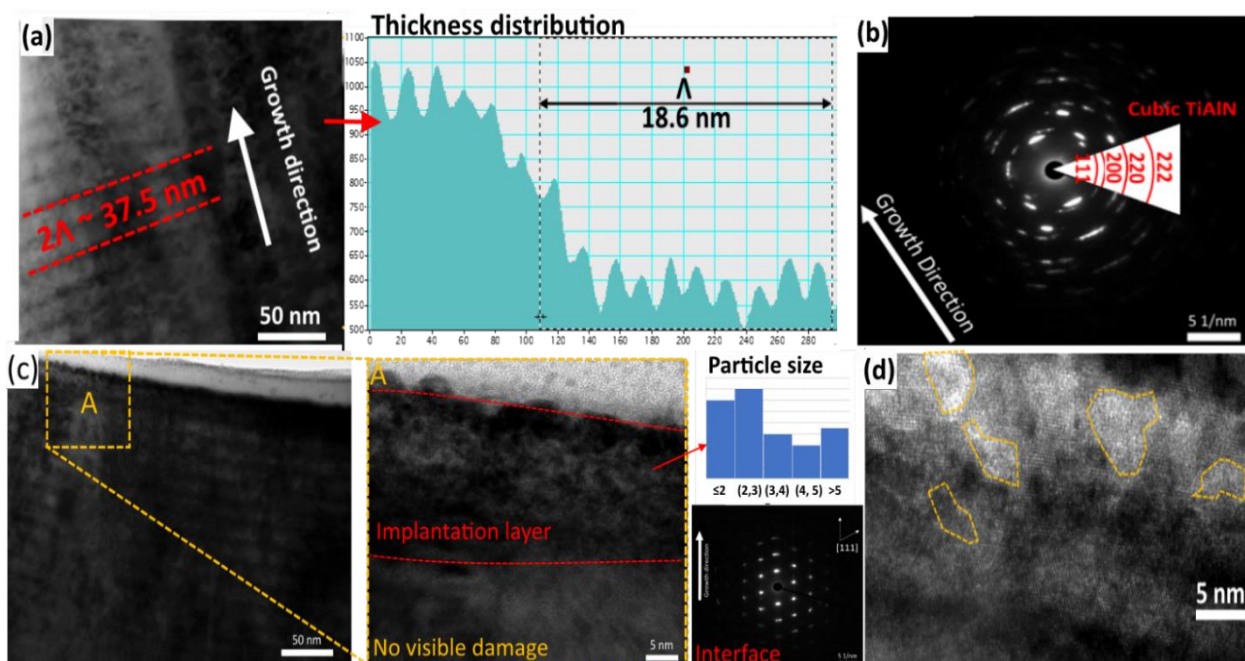


а) көлденең қимасы; б) беттік морфологиясы

Сурет 16 – Сәулеленбеген (TiAlSiY)N/CrN жабындарының SEM суреттері

Осу бағытына қатысты осьтік бағытқа бағдарланған анық нанобағандармен бөлінген көпқабатты жабындардың көлденең қимасының таңдалған

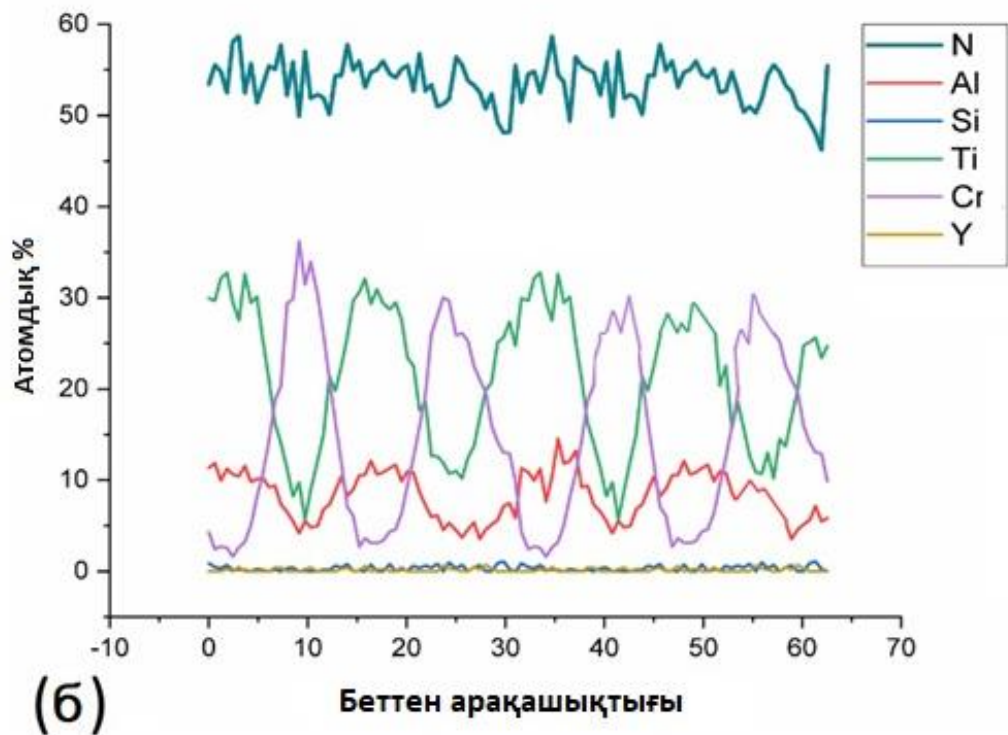
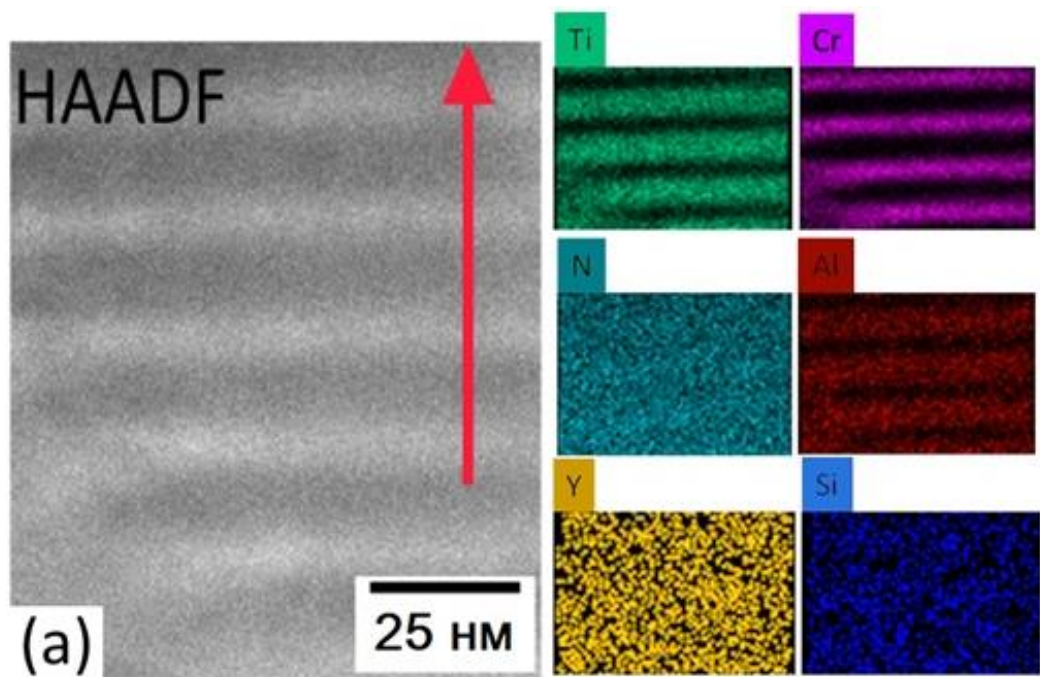
облыстарының электрондар дифракциясы көрінісі мен S/TEM микросуреттері 17-суретте берілген. Есептелген қосқабатты период шамамен 18,5 нм құрайды, мұндағы жоғарғы қабат (TiAlSiY)N болса, төменгі қабаты CrN. Таңдалып алынған жеке бөліктегі аймақтың SAED (TEM) зерттеулері бойынша электрондық дифракция (111) когеренттік өсуін анық растайды (17б-сурет), бұл рентген-фазалық талдаудың мәліметтерімен сәйкес келеді. Тұндырылған үлгі {111} текстурасын және бағаналы өсуді көрсетті, ал бағандар түйіршіктер шекарасымен/дислокациялармен бөлінген. Түйіршіктердің мөлшері шамамен 8 нм болғанда тор параметрі 4,193Å құрайды. Импланттау процесі кезінде нанокөмпиттің үстіңгі беті жоғары ақаулығы бар аморфизацияға ұшырайды.



a) S/TEM микросуреттері; b) электрондық дифрактограммасы; c) аморфизацияға ұшыраған аймақ; d) түйіршіктердің әр түрлі пішіндері мен өлшемдері

Сурет 17 – $Ti_{1-x}Al_xN/CrN$ жабындарының көлденең қимасының таңдаулы облыстары

Жабынға Au иондары 20 нм енеді, яғни асқынтордың бірінші қабатына, ол HAADF-BSTEM жақсы көрініп тұр (17-сурет кірістірмесінде). Аморфталған түйіршіктер әдетте 3 нм құрайды. Зақымдалмаған TiAlSiYN-CrN қосқабатының бөліну шекараларынан алынған SAED түйіршіктердің бір бағытта бағытталғанын көрсетеді, ол когеренттілік кернеуінің тұрақтылығын меңзейді. импланттау дозасының жоғарылығына және беткі қабаттың жоғары қабатындағы нүктелік ақаулардың пайда болуына байланысты 17d-суретте түйіршіктердің әр түрлі пішіндері мен өлшемдері көрсетілген. HR TEM әдісімен алынған аморфтау аймағының түзілуінің құрылымдық зерттеулерімен қоса, Au иондарымен сәулелендіру кинетикасы қарастырылды.



а) элементтердің таралу картасымен қараңғы өрістің кең бұрышты сақиналы детекторын пайдалану арқылы алынған; б) үлгінің тереңдік бойынша элементтердің таралуының сандық талдауы

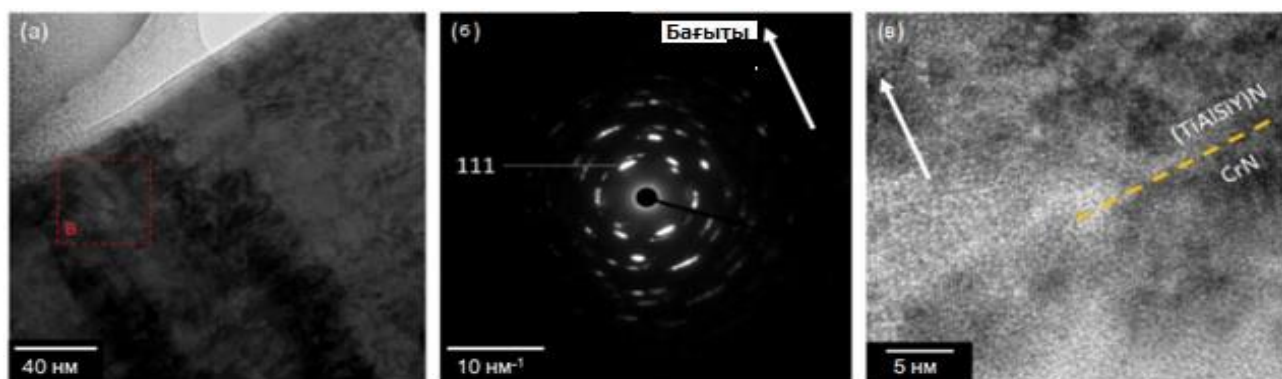
Сурет 18 – $Ti_{1-x}Al_xN/CrN$ жабындарының көлденең қимасының S/TEM суреттері

Тереңдік бойынша $(TiAlSiY)N/CrN$ қабаттарындағы элементтердің таралу профилі S/TEM-EDS зерттеулерінен алынды (18-сурет). Массасы бойынша сандық элементтік талдау титан мен хромның қабаттарының бөлінуін анық көрсетті. Азот атомдарының концентрациясы 50%-дан асады, ол рентген

сәулелері жақсы жұтылатындығынан болуы мүмкін, ал титан мен хром (28-32%) элементтердің таралуынан көрініп тұрғанындай, 7-8 нм периодпен қарсы фазада болады. Кремний мен иттрий көлем бойынша анағұрлым қайта таралғанына қарамастан, олардың иондары әлсіз сигнал береді (қабықша ішіндегі жергілікті белгілердің болмауы). Үлгі Ti/Al=2,7/1 қатынаста TiAlSiY катодынан дайындалды, ал EDS спектрлері Ti/Al=3,6/1 қатынасты көрсетіп отыр. Алюминийдің шамамен 1,5 есе азайып қалуы, негізінен тұндырудың жаппай шығындалу процесі салдарынан асқынторда сызықты емес таралуынан екендігін білдіреді. Сонымен қатар, осындай процестерге қайталап бүрку, шашырау мен нысан элементтерінің булануын жатқызуға болады, алайда олардың әсері көп жағдайда шамалы болып келеді.

Сәулеленудің элементтік талдауы құрамы бойынша қабаттардың біртектілігін азоттың 19,3 ат.%, титанның 17,5 ат.% және алюминийдің 3 ат.% дейінгі құрамдарының азаюымен көрсетеді, олар Au мен O түйінаралық ендіру есебінен болады. Сонымен қатар, Ti-Cr бір-бірімен араласпайтындай анық өтпелі аймақ байқалды.

Тұндырудан кейінгі (TiAlSiY)N/CrN жабындарының таңдалған облыстарының дифракциясы мен жоғары дәлдікті TEM суреттері 19-суретте берілген. TEM суреттерінен ашық өрісті аймағы үлгінің бетін, сондай-ақ қабықшалардың бағандық өсуін көруге болады (19а-сурет).



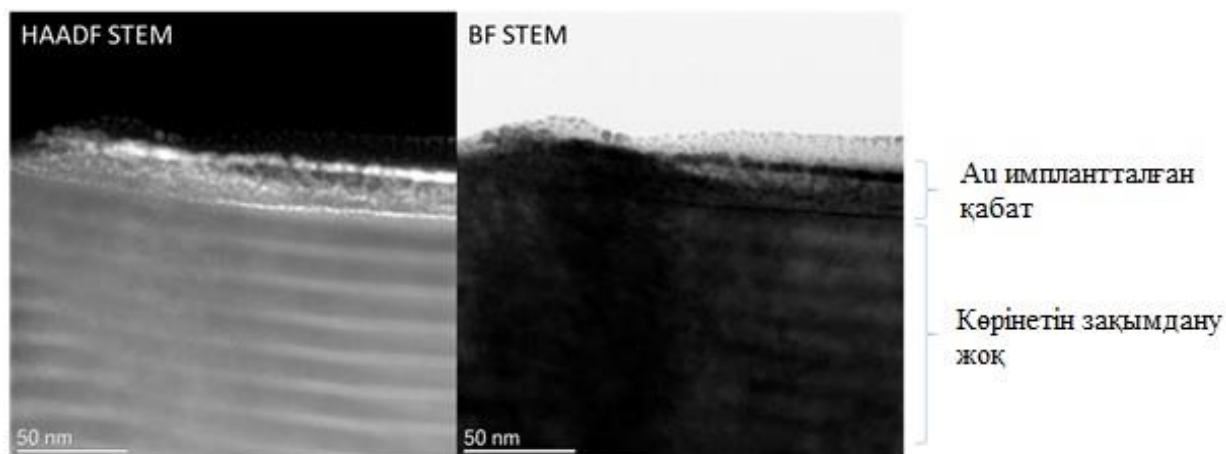
(а) үлгі бетінің ашық өрісті электронды-микроскоптық көрінісі; (б) таңдалған облыстың дифрактограммасы; (в) таңдалған облыстың HRTEM көрінісі

Сурет 19 – Тұндырудан кейінгі (TiAlSiY)N/CrN жабынының құрылысының HRTEM суреттері

Дифракцияның таңдап алынған облысындағы (19б-сурет) 111 рефлексстер қисықтығы {111} осы өсудің құрылымын көрсетеді, ол рентгендік құрылымдық талдау нәтижелерімен сәйкес келеді. HRTEM суреттері (TiAlSiY)N/CrN қабаттарының бөліну шекараларының бір жағынан көрсетілген. Бұл сурет ([110] бағытының маңындағы кристаллмен) екі қабаттың да текшелі болып келуін және құрылымы мен бағыты бөліну шекарасында сақталады. <111> бағытындағы өсу {111} қабықшаның құрылымын қосымша көрсетеді. Осы

EDX мәліметтері (TiAl)N/CrN беткі екінші қабатына импланттаудың әсеріне меңзейді. Бұл Ti және Al әртүрлі ауыспалы қабаттардың элементтері болғандықтан Cr-мен қарама-қарсы фазада болатындығына саяды. Бұл өсу параметрлерімен және SIMS нәтижелерімен байланыста болады. Алайда, Au импланттауының әсер етуі болатын жоғары бетінде элемент концентрациясы теңсіздік күйінде болады. Имплантталған аймақтың жоғарғы бөлігіндегі азот концентрациясы Au иондарының тұндыруының жоғалуына байланысты айтарлықтай төмендеді. Si және Y сигналдары мұнда көрсетілмеген, өйткені сигналдар өте әлсіз болғандықтан, оларды EDX (<1%) көмегімен сенімді түрде анықтау мүмкін болмады. Бұл Au иондарының (TiAlSiY) қабатына толықтай еніп (EDX сәйкес) және CrN қабатына тоқталып ионның ену тереңдігі 25-30 нм болатындығын көрсетеді.

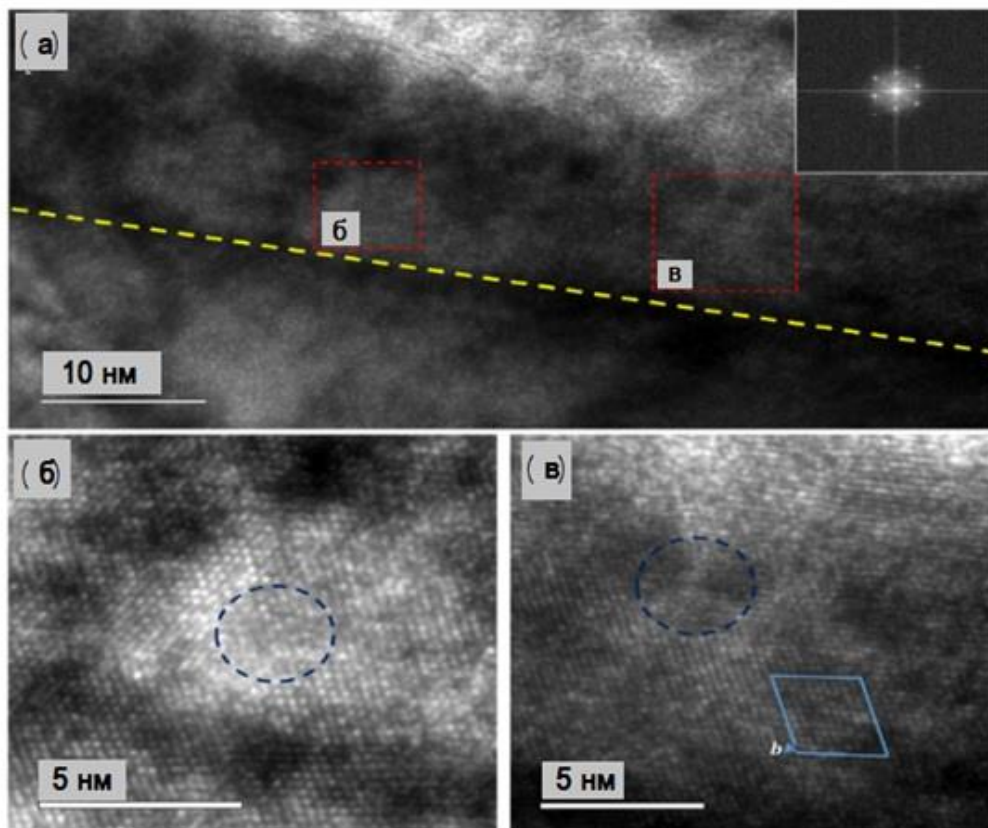
Жабынның алтын иондарымен имплантталғаннан кейінгі HAADF-, BF-STEM көлденең қимасы 20-суретте берілген, сол жақтағы суретте (TiAl)N және CrN қабаттары жақсы таралады, ал оң жақтағы суретте жабынның көлденең қимасы бойынша EDX (MAP) берілген, онда Ti (19,37%), Cr (18,73 %) және Au беттің маңайында көрінеді. Алтынның иондары толығымен AlTiN қабатына еніп, келесі қабат шекарасы CrN қабатында тоқтайды. Жабындағы Si және Y концентрацияларының аз деңгейі жабынның басқа бөліктерінде байқалды.



Сурет 20 – (TiAlSiY)N/CrN жабынын имплантталғаннан кейінгі беткі қабаттардың HAADF- және BF-STEM суреттері

Алтын иондарымен (TiAlSiY)N/CrN жабынын имплантталғаннан кейінгі TEM суреттері 21-суретте көрсетілген. 21а-сурет кірістірмесінде Фурье түрлендірумен көрсетілгендей тұндырудан кейінгі үлгіде байқалатын өсу текстурасын да [111] өсу бағыты ұсынылады. 21б-суреттегі белгіленген аймақ болжанғандай өлшемі 3 нм аморфты облыстардың бар екендігін көрсетеді, сонымен қатар <111> сызбасынан $a/2$ түрінде өлшенген Бюргерс векторымен шектік дислокациялар байқалады (21в-сурет). Имплантталған және имплантталмаған кристалдықтағы бұл өзгешеліктер имплантталған қабаттардағы ақаулардың пайда болуымен байланысты. Жоғары дәлдіктегі TEM [110] осьтік зона симметриясын көрсетеді (21а суреттің кірістірмесі).

Жабынның жоғары қабатындағы аморфты облыстар мен ақаулардың өсуі, жабынды алтын иондарымен импланттау процесі кезіндегі радиациялық зақымданулармен байланысты деген болжамға келдік.



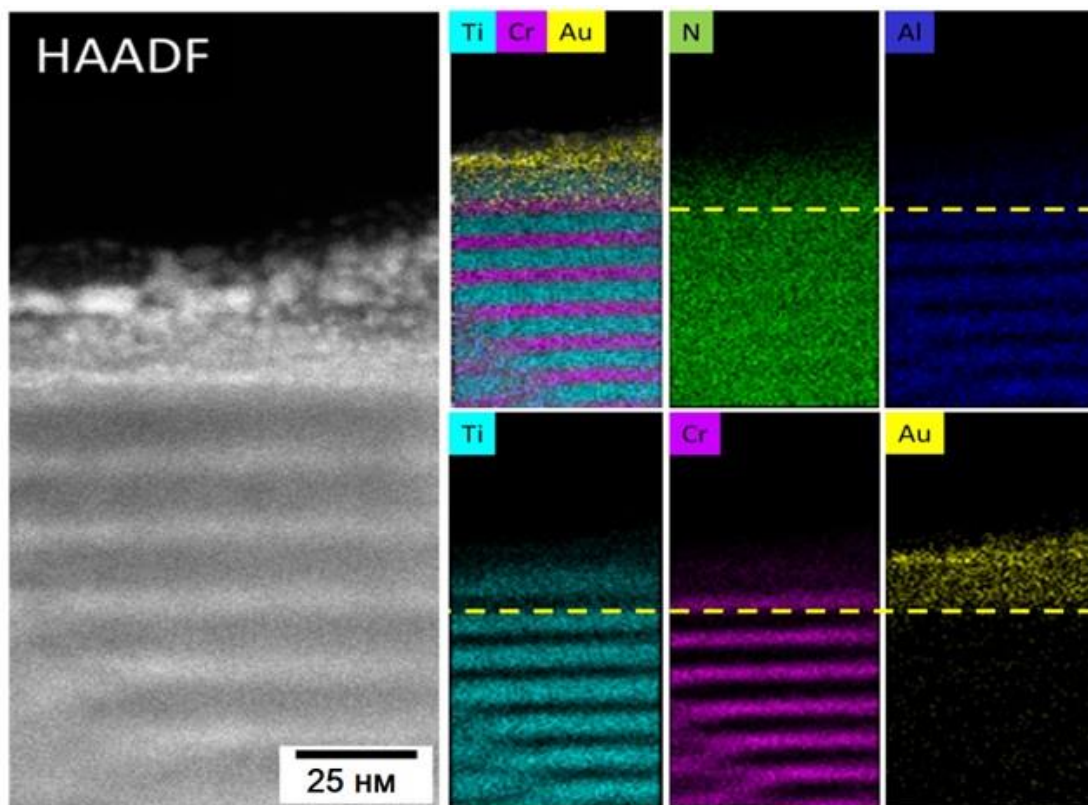
а) EDS көмегімен сәйкестендірілген Au импланттау аймағы; а)-суретте көрсетілген: б) 1-облыс; в) 2-облыстарға сәйкес көріністері

Сурет 21 – (TiAlSiY)N/CrN жабынының имплантталған бөлігіндегі HRTEM көлденең қимасының көріністері

Қараңғы өрістің кеңбұрышты сақиналы детекторымен (HAADF-STEM) және Au имплантталған жабындардың EDS-карталары көмегімен алынған растрлы жарықтандырғыш электронды микроскоптың көріністері 22-суретте келтірілген. Алтын иондарының беттен ену тереңдігі 25-30 нм құрады және CrN қабатына шамамен 5 нм тереңдеп енді.

Осы EDS көрсеткіштері (TiAl)N/CrN биқабатының бетіне импланттаудың әсер еткендігін көрсетеді. Бұл басқа әр түрлі кезекті қабаттардағы элементтердің болуынан Ti және Al-дің Cr-мен қарсы фазада екендіктерін көрсетті. Бұл SIMS нәтижелерімен және өсу параметрлерімен байланысты. Алайда, алтынмен импланттау күтілетін үлгінің бетінде үлкен әсер болады және элементтер концентрациясы теңсіздік күйде болады. Импантталған аймақтың жоғары бөлігіндегі азот концентрациясы Au иондарымен бүрку кезіндегі шығындарға байланысты айтарлықтай төмендейді. Si мен Y сигналдары көрсетілмеген, өйткені дәл анықтауға арналған EDS (<1%)

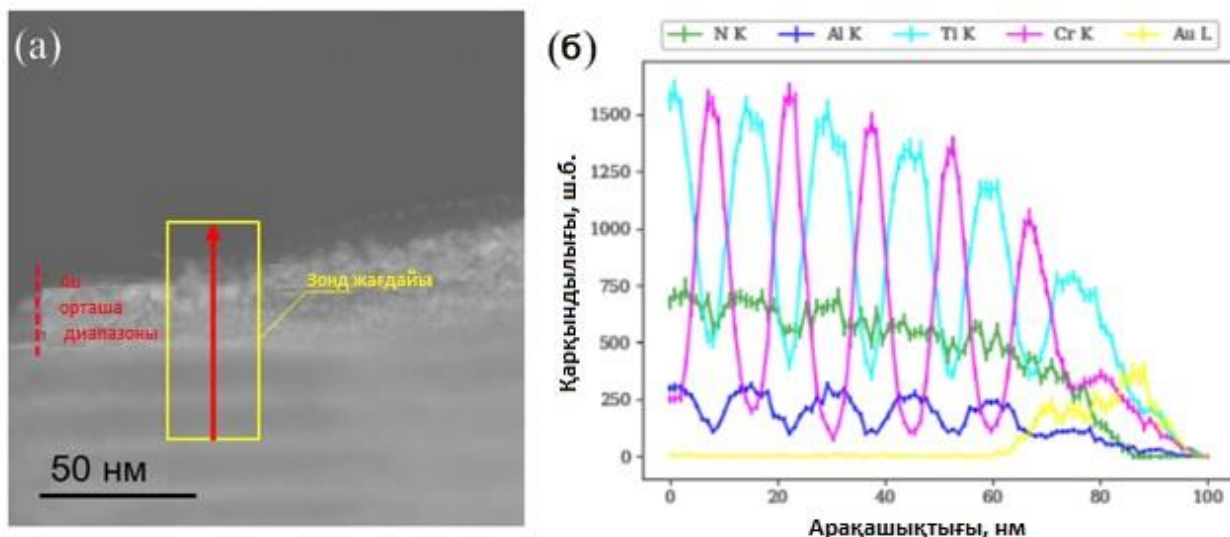
сигналдары өте әлсіз болды. Бұл Au иондары (TiAlSiY)N қабатына (EDS сәйкес) толық енгендігін және CrN ішкі қабатына барып тоқтағанын, ал иондардың ену тереңдігі 25-30 нм құрағанын көруге болады.



Сурет 22 – HAADF- STEM және N, Al, Ti, Cr және Au элементтерінің кеңістікті таралуын көрсететін (TiAlSiY)N/CrN қабаттарының және Au импланттаудың EDS-карталарының көріністері. Сары үзік сызықпен Au иондарының қабаттарға енуі көрсетілген

22-суретте көрсетілген мәліметтер жиынтығының төменнен жоғары алынған (TiAlSiY)N/CrN жабынының имплантталған қабаттарының EDS сызықтар профилі 23-суретте берілген. Бұл имплантталған облыста Au иондары біркелкі таралмағандығын көрсетеді. Жабын бетінің маңайында (қабат қалыңдығы 10 нм жоғары) Au ең көп шоғырланған концентрациясы жақсы байқалады. Сонымен қатар, (TiAlSiY)N/CrN көпқабатты жабынының беттік қабатында алтынның әлсіз ізін көрсетеді, яғни бұл иондар осы қабаттан толық өтіп, келесі қабаттың бөліну шекарасына жеткенше CrN қабатында тоқтағандығына куәлік етеді.

Көпқабатты жүйе жағдайында Au иондарымен импланттау нәтижесінде түзілген каскад иондардың араласуына әкелуі мүмкін. Біздің жағдайда каскад әсіресе (TiAlSiY)N қабатында беттен 8 нм қашықтықта пайда болды, ал жергілікті ақау облыстары оңай түзілетін CrN наноқабатында иондар энергиясы CrN қабатына шамамен 5 нм орташа ену тереңдігімен E_d кеміді (23-сурет).



(а) сканерлеудің SEM-көріністері; (б) үлгінің тереңдігі бойынша элементтердің таралу профилі

Сурет 23 – Имплантталған (TiAlSiY)N/CrN жабыны бетінің EDS-талдауы

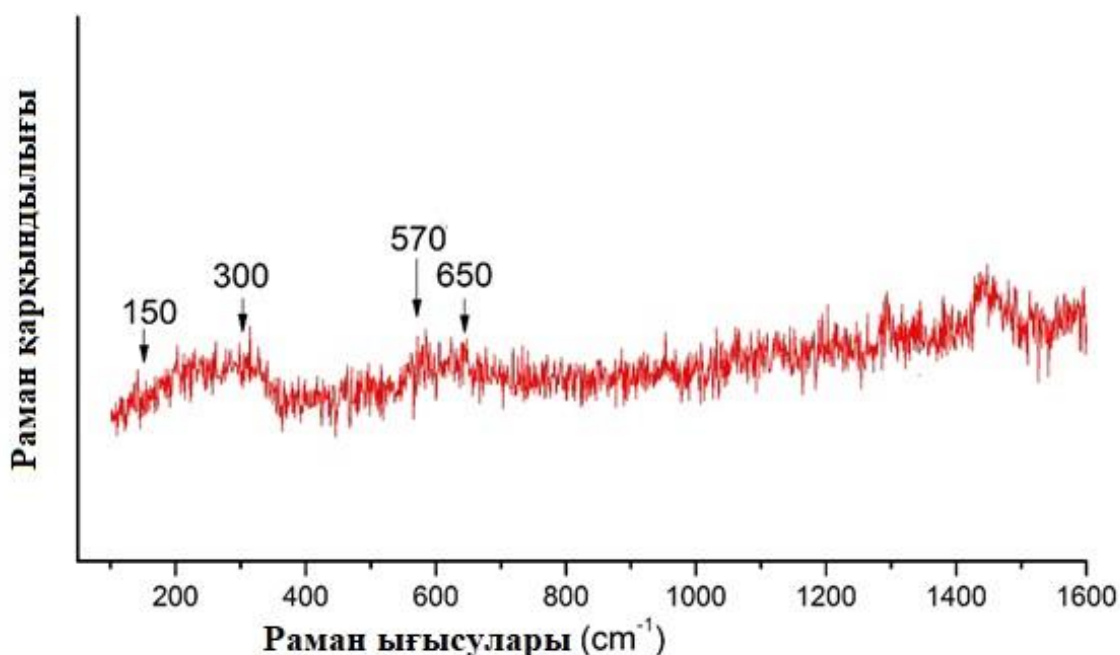
Ауыр иондарымен сәулеленуден туындаған зақымдар, жергілікті «аморфты» аймақтарды қалыптастырудан басқа, кристаллиттердің дисперсиясына әкеледі. HRTEM және STEM зерттеулеріне сәйкес, атом каскадтары дислокацияланған аймақтар мен аморфизация облыстарын (каскад ішінде) құрады. Нәтижесінде жабындағы имплантталған иондардың диффузиясы артты.

Егер нанокөпозитке Au иондарының ену аймағын қарастырсақ, онда беткі қабаттың қаттылығы айтарлықтай төмендейтіндігіне назар аударуға болады, алайда жабынға қысып басу арқылы импланттауға дейінгі болған қаттылыққа әкелуге болады, ал бұл беттен 20 нм қалыңдықтағы импланттау аймағының пайда болуына куәлік етеді.

3.3 (TiAlSiY)N/CrN көпқабатты жабындарының элементтік таралуы мен химиялық күйін зерттеу

Комбинациялық шашыраудың спектроскопиясы арқылы алынған нәтижелер рентгенқұрылымдық талдау нәтижелерімен жақсы үйлеседі. Раман спектроскопия кристалдың фазалық құрамын ғана емес, сонымен қатар материалдағы микроқұрылымдық кернеулерді сәйкестендіруге мүмкіндік беретін заманауи наноматериалдардың микроқұрылымдарын талдаудың танымал әдісі болып табылады. 50-ден 1600 cm^{-1} -ге дейінгі диапазондағы нанокөпозитті жабындардың комбинациялық шашырауының спектрлері 24-суретте көрсетілген. Аса жоғары жиіліктегі диапазонда ($6 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$) азот иондарының тербелістері анықталуы мүмкін, себебі тербеліс жиілігі объект салмағының азаюына қарай артуы тиіс. Спектрдің осы бөлігіндегі қарқындылықты арттыру осы жұмыста зерттеліп отырған үлгіге тән. Комбинациялық шашыраудың спектрінде жағылған жабындар негізінде YN

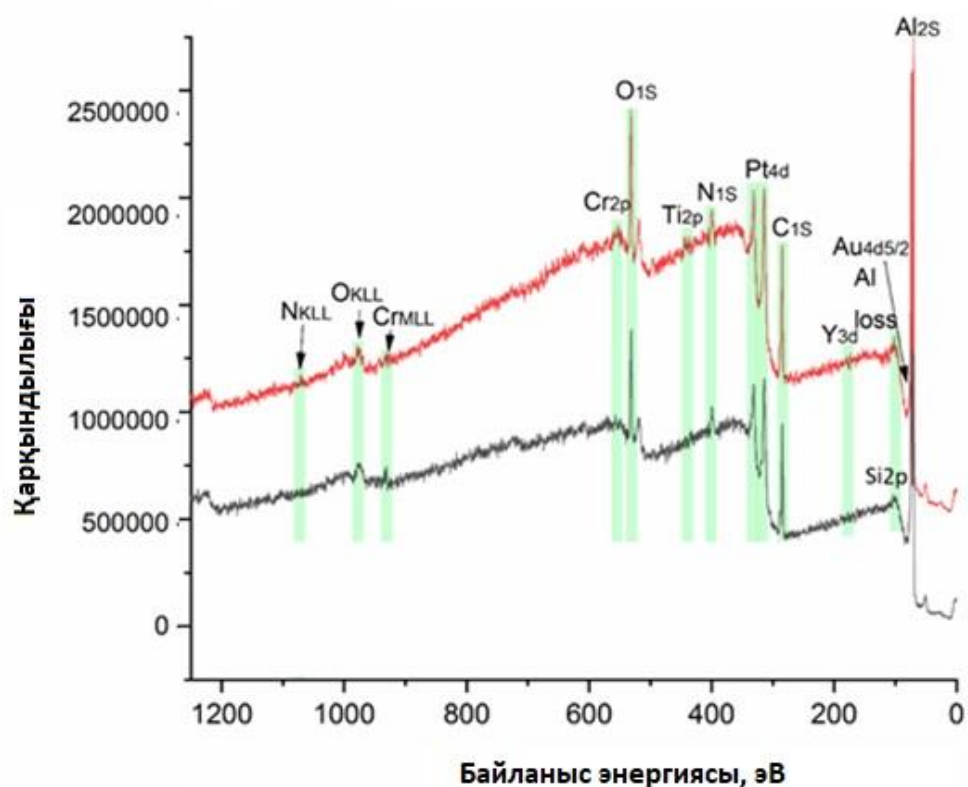
екіге сәйкес келетін шыңдар табылған жоқ, бірақ TiN торында Y атомдарының болуы шыңдардың төмен жиілікке ығысуына әкеледі.



Сурет 24 – Нанокөпқабатты (TiAlSiY)N/CrN жабындарының Раман спектрлері

(TiAlSiY)N/CrN жабынының спектрі 24-суретте келтірілген. Платоүлгіде шыны 150-350 cm^{-1} диапазонында Ti және Cr (LA және TA) иондарының акустикалық тербелістерімен негізделген. Спектрдің оптикалық және акустикалық бөліктерінің қарқындылығын салыстыруға болады. 570 cm^{-1} кезіндегі шыны жеңіл атомдардың тербелісіне сәйкес келеді, спектрдің теңестірілуі металл және металл емес атомдардың кубтық фазадағы тең қатынасымен байланысты болуы мүмкін. Біз төмен жиіліктегі тербелістер 650 cm^{-1} AlN гексаганальды E_2 режиміне сәйкес болуы мүмкін деп болжадық.

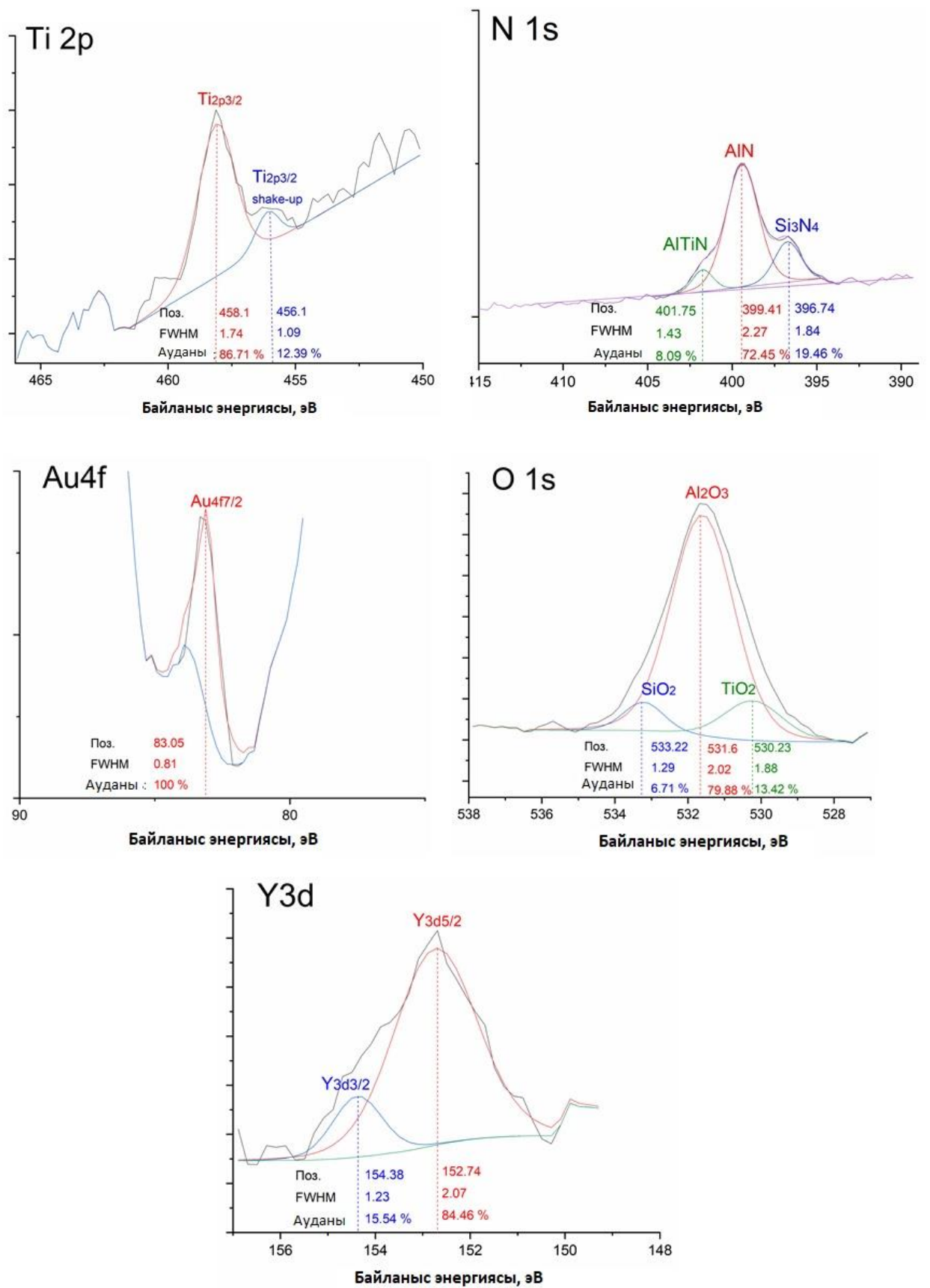
Пайда болған аморфты фазалардағы және қатты ерітіндідегі байланыстар туралы нақтырақ ақпараттарды алу үшін физика-химиялық қасиеттерді анықтау қажет, ал оған XRD және STEM әдістері қол жетімді емес. Сонымен, жабынның элементтік құрамы мен химиялық күйін зерттеу үшін рентгендік фотоэлектрондық спектроскопия (XPS) қолданылды. (TiAlSiY)N/CrN үлгілерінің бетінің ең жоғарғы бөлігіндегі жалпылама спектрлер 70-тен 1230 эВ аралығындағы көптеген шыңдардың пайда болуын көрсетеді, олар 25-суретте сәйкесінше белгіленген. Тотыққан және металдық (нитридтік) түрдегі алюминий оксидінің беттік қанығуын Al 2s шыңы анықтайды [168]. 315-330 эВ диапазонындағы Pt 4d дублеті PFIB-STEM құрылымдық зерттеулерге пайдаланылған платинаның қорғаныс қабықшасының жағылғанынан қалған қалдық кластеріне меңзейді. Иттрийдің кішкентай фракциялары 155-152 эВ диапазонындағы Y 3d сызықтарымен айқын көрсетілген.



Сурет 25 – Көпқабатты (TiAlSiY)/CrN жабындарында алтынның теріс иондарымен импланттауға дейінгі және кейінгі пайда болатын химиялық байланыстарды көрсететін XPS спектрлері

Алтын иондарымен сәулелену салдарынан Au 4f сызықтары 83,05 эВ кезіндегі тар, асимметриялы және дөңес шыңға сәйкес келеді. Негізінен оның формасы аздаған концентрациясы мен сызықты емес таралуына байланысты. Ластану (C 1s) және тотығу (O 1s) иондық сәулеленумен өңделмеген бет үшін норма шегінде болып табылады. Алтынмен имплантталған жабынның спектрлерінен көруге болатын қарқындылығы төмен Cr 2p шыңы, сәулелену кезінде беттің аздаған зақымдануға ұшырағанын көрсетеді.

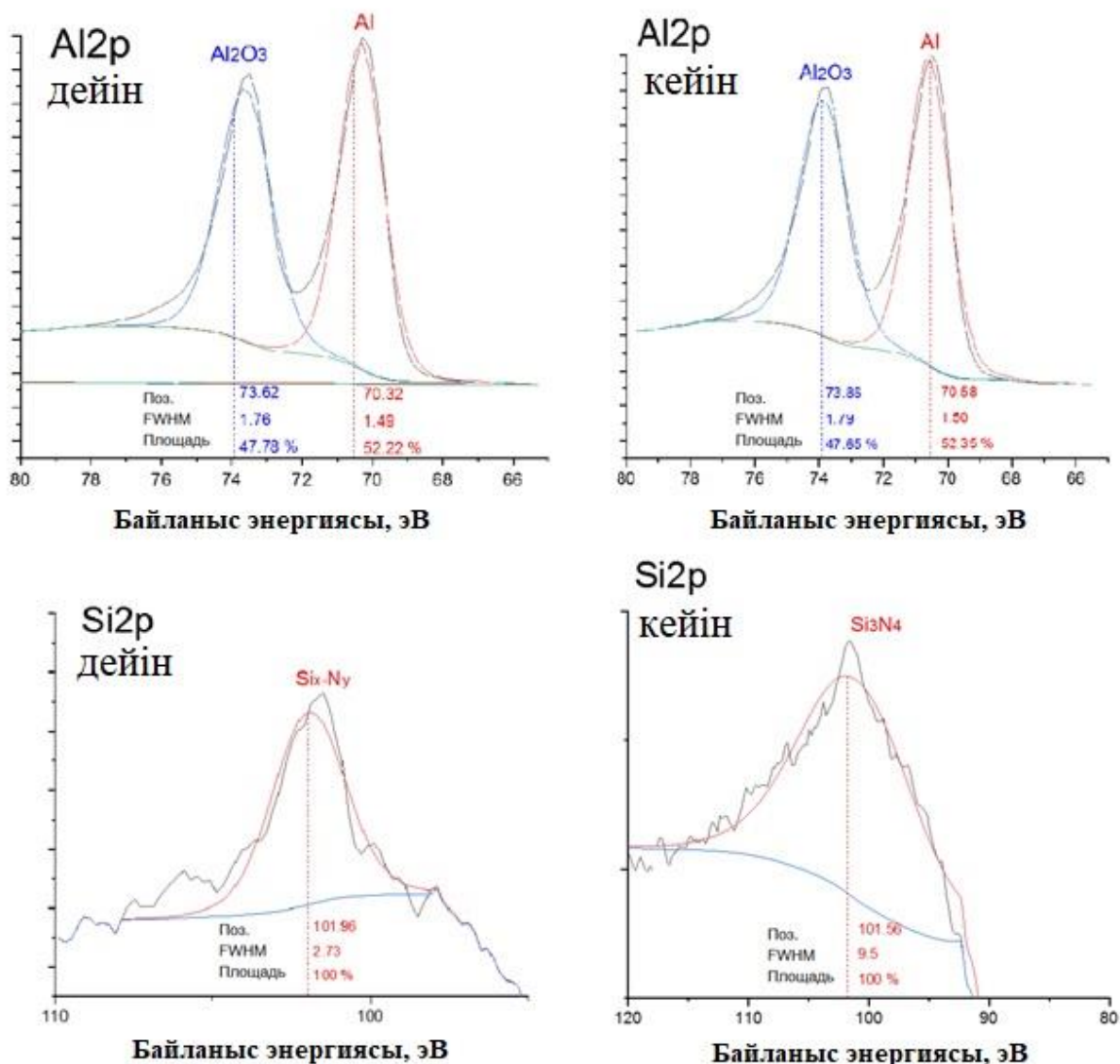
Осымен қоса, Ti 2p, N 1s, Si 2p, O 1s және Al 2p (импланттауға дейінгі жабын) және Au 4f (импланттаудан кейінгі жабын) деңгейлері үшін XPS спектрлерінің суреті алынды (26-сурет). XPS әдісі титанның бар екендігін ($E_b=458,1$ эВ) анықтауға мүмкіндік беретін әдіс болып табылады. Энергия шамасының мәні 456,1 эВ шамасы титан мен оттегінің химиялық байланысы үшін аса қолайлы болып келеді [169], бірақ шыңның аз қарқындылығы мен фондық шудың қабаттасуына байланысты шыңдардың дұрыс бөлінуі кедергі болады [170]. Алтынмен имплантталған жабындағы Ti 2p шыңының формасы және байланыс энергиялары өзгеріссіз қалғанын атап кеткен жөн. Азоттың 1s шыңының деконволюциясы центрлері 396,74, 399,41, және 401,75 эВ болатын үш шыңнан тұратынын көрсетті. Энергиясы 396,74 эВ кезіндегі Si₃N₄ жалпақ шыңы Si 2p және Si 1s сигналдарының болуын растайды және бұл [171] әдебиетте берілген деректерімен жақсы сәйкес келеді.



Сурет 26 – (TiAlSiY)N/CrN жабындары үшін импланттауға дейінгі Ti 2p, N 1s, O 1s Y 3d негізгі деңгейлерінің және иондық импланттаудан кейінгі Au 4f деңгейі үшін XPS спектрлері

Энергиясы 399,41 эВ болғандағы шың центрімен AlN сәйкес келді, ал қарқынды емес қоспа 401,75 эВ кезінде Al-Ti-N тепе-теңдіксіз ерітіндісіне сәйкес келер еді. Алынған деректерге сай, AlN текшелік және гексагональды фазаларды түзе отыра, азот алюминиймен, сондай-ақ Si₃N₄ (қатты матрицадағы ұнтақ кластерлері) аморфты фазасын түзетін кремниймен де мықты байланыста болатындығын айтуға болады.

Беттің тотығу O 1s спектрі арқылы анықталды. Ең күшті шың 531,6 эВ кезінде болып, оттегіне Al-дің жоғары химиялық жақындығына байланысты Al₂O₃ басым фазасын білдірді (27-сурет), басқа шыңдар 530,23 және 533,22 эВ кезінде Ti-O мен Si-O байланыстарын [172] сәйкес көрсетіп отыр.



Сурет 27 – Au⁻ иондарымен импланттау процесіндегі химиялық байланыстың эволюциясын көрсететін Si 2p және Al 2p сызықтарының XPS спектрлері

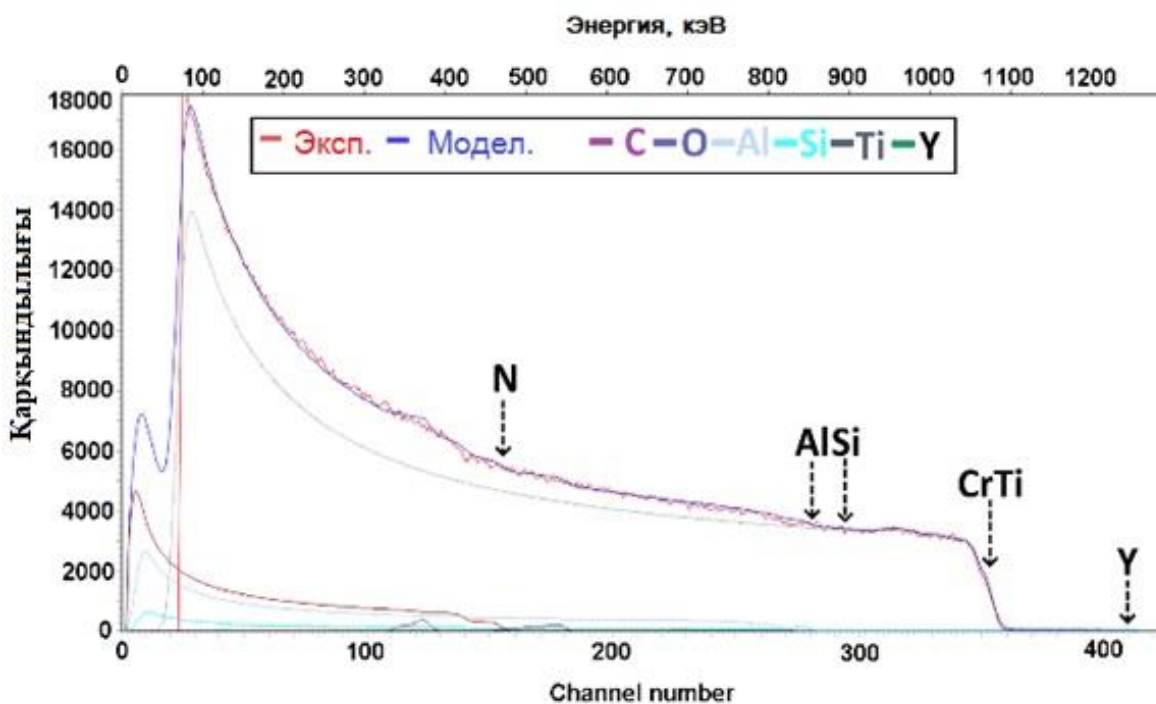
XPS мәліметтері бойынша, байланыс энергиясының едәуір маңызды ауысуы бар Al 2p және Si 2p сызықтарынан басқасының барлық дерлік спектрлердің көпшілігі имплантталған үлгілердің мәліметтерімен бірдей болды

(27-сурет). Мұндай жеткіліксіз өзгерістер өңделіп алынған нанокөпбейнектің сәулелену кезінде зақымдануға төзімді екендігін көрсетуі мүмкін, дегенмен бұл ақпарат осы айтылған тұжырымдаманы тікелей бекітуге жеткіліксіз. Жалпы Al 2p шыңын Al-O және Al-N (2p_{3/2} және 2p_{1/2} орбиталды ыдырауы) байланыстарының симметриялық дублеті ретінде түсіндіруге болады. Тұндырылған үлгі үшін шыңдардың центрлері 73,62 және 70,32 эВ-тан 73,86 және 70,58 эВ-қа дейін ауысты [173-174]. Сонымен қатар, шыңдар арасындағы байланыс энергияларының айырмашылығы іс жүзінде бірдей және екі үлгі үшін де 3,3 эВ құрады.

Байланыс энергиясы 101,96-ден (Si_xN_x) 101,56-дейінгі (Si₃N₄) ауысуымен имплантталған үлгі үшін Si-N байланысына сәйкес келетін энергиялы Si 2p жеке шыңы 3 есе жалпақтанды [175]. Жеке Si 1s шыңы елеулі өзгеріссіз 152,71-ден 152,99 эВ-қа дейін ауысады.

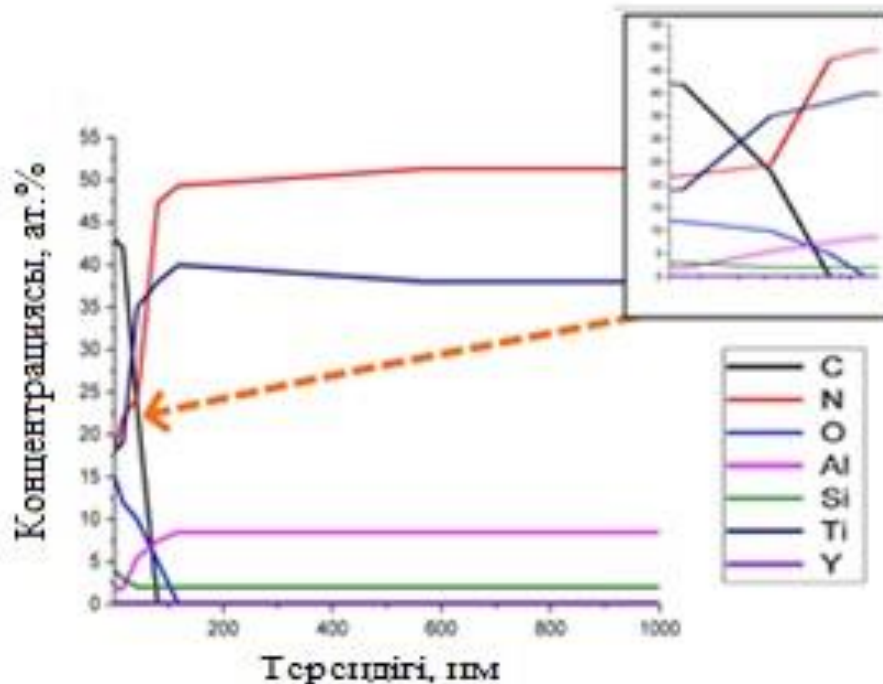
Иондық сәулелену жабын бетінің беріктілігін арттыруда өте жақсы Si₃N₄ байланысын күшейтуге әкелетін, құрылымды емес зақымдануларды тудырады. Біздің білуімізше, бұл құбылыс жабын бетінің біртекті қайта кристалдануын және Si байытылуы мен ауыр N иондарымен бүркуге байланысты Si-N байланысының механизмін күшейтетінін көрсетеді.

Сәулелену Si-N байланысының күшеюін тудыратындықтан, бұл жабын бетінің беріктілігін арттыруды білдіруі мүмкін. Фазааралық Si₃N₄ фазалары термиялық реакциялар кезінде қайта кристалдануға қарсы нанокристалды құрылымды тиімді тұрақтандыра алады. Сондай-ақ, Si-N байланысының созылуы жарықтың шағылуын/жұтылуын анықтайды және беттің сыну көрсеткішін арттыруы мүмкін, ол телекоммуникациялық қосымшаларда немесе оптика облысында пайдаланылуы мүмкін.



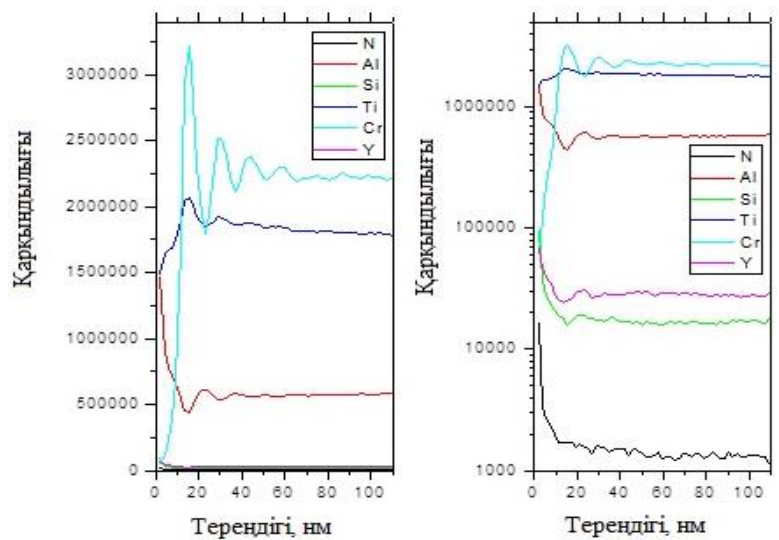
Сурет 28 – (TiAlSiY)N/CrN көпқабатты жабынының RBS спектрі

Тұндырудан кейінгі үлгілер үшін алынған RBS спектрлері 28-суретте берілген. Суретте жабынның N, Al, Si, Ti, Cr және 0,15-0,17 ат.% Y элементтерінің кинематикалық шекаралары нақты көрсетілген. Сонымен қатар, спектрден элемент профильдері жабынның тереңдігі бойынша да алынды (29-сурет). Өкінішке орай, осы иондық сәулелену геометриясы қалыңдықтары аз болғандықтан (≤ 20 нм) RBS спектрлерінде алынған қабаттарды ажырату іс жүзінде мүмкін емес.

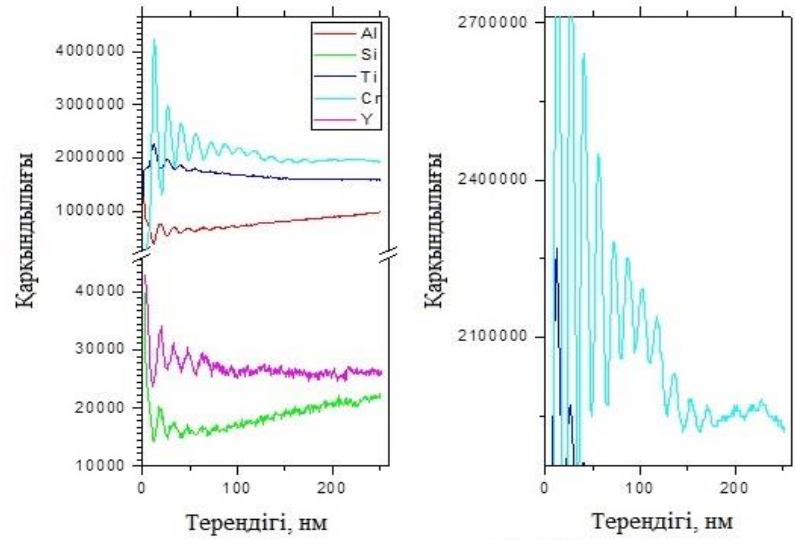
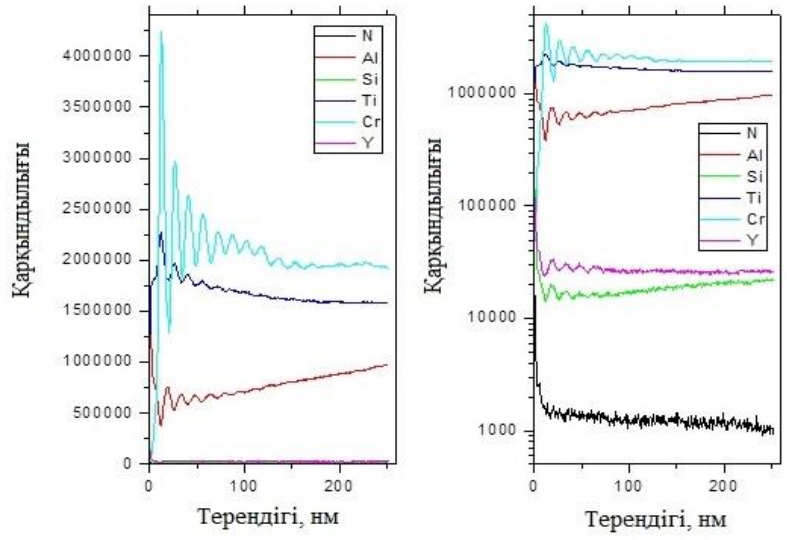


Сурет 29 – (TiAlSiY)N/CrN көпқабатты жабынының тереңдікке байланысты құраушы элементтерінің профильдері

(TiAlSiY)N/CrN көпқабатты жабындарының SIMS зерттеулерінің нәтижелері 30-31-суреттерде көрсетілген. Эксперименттер барысында жеке екі кратерден ақпараттар алынып талдау екі рет жасалды. Жалпы алынған зерттеу нәтижелері 30-суретте келтірілді, ал соңғы нақты талдау жасауға анық екі көрініс 31а,б-суретте келтірілді. Талдаудың $\sim 1,4$ мкм тереңдігінде өлшенген тереңдік профильдері CrN (86,9 нм) тіптен алтыншы қабатына дейінгі жабын қабаттарының мәселесін шеше алады. Алайда, атап өткеніміздей, бастапқы жабынның кедір-бұдырлығы талдау тереңдігімен (0,2 мкм жуық) сәйкес келді, сондықтан қателік шегі артты. Қосқабаттың орташа тереңдігі жуық шамамен 14,4 нм құрады, және ол жабын бойынша бірқалыпты таралған. Жалпы фонда шамамен бірдей концентрациядағы Si мен Y қоспаларының аздаған үлесі көрінеді. Жалпы жабынның стехиометриясы бүрку нысанының элементтік құрамына сай келеді (немесе қоспалардың құрамына жақын).

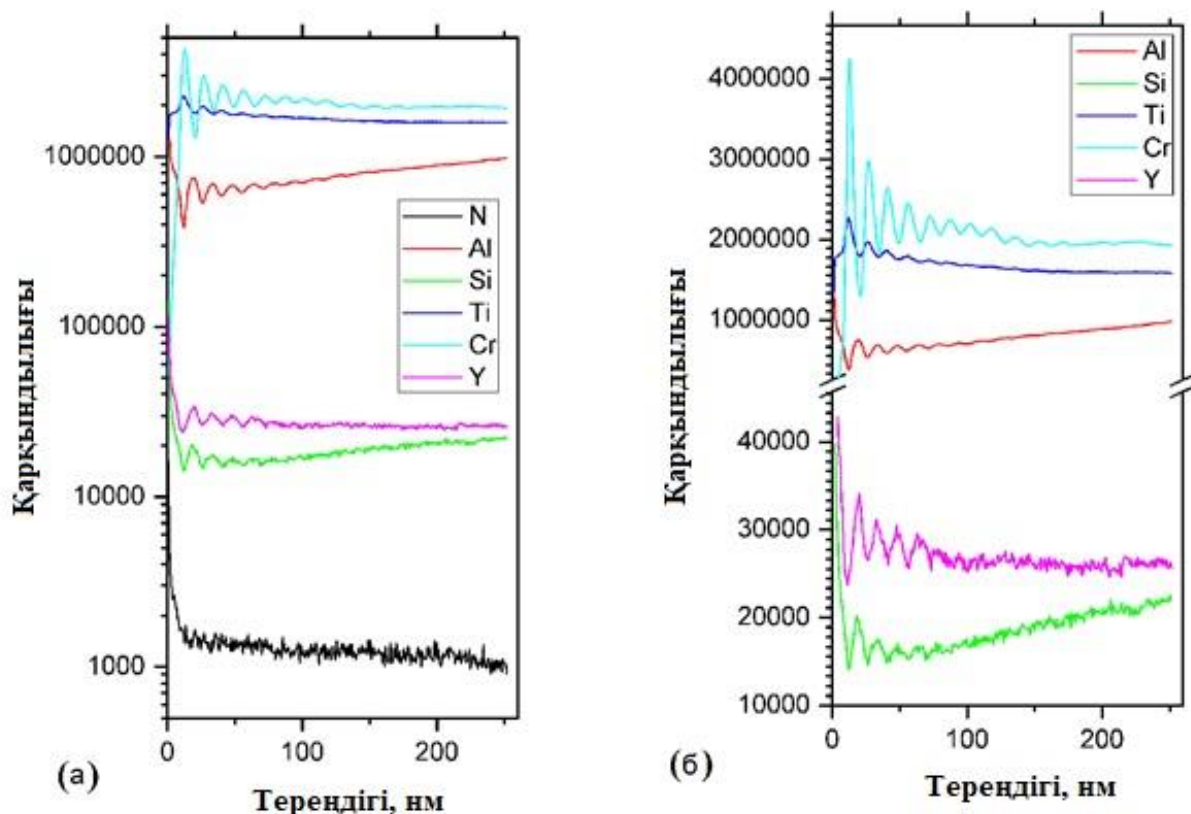


Сканерлеу ауданы - 300x300 мкм



Сканерлеу ауданы 500x500

Сурет 30 – Көпқабатты (TiAlSiY)N/CrN жабындарының SIMS зерттеулерінің нәтижелері: сканерлеу ауданы 300 мкм x 300 мкм және 500 мкм x 500 мкм



(а) сканерлеу ауданы 300 мкм x 300 мкм, талдау ауданы 10%; (б) сканерлеу ауданы 500 мкм x 500 мкм, талдау ауданы 10%

Сурет 31 – (TiAlSiY)N/CrN үлгілерінің SIMS әдісімен тереңдік профилінің талдауы. N^+ , Al^+ , Si^+ , Ti^+ , Cr^+ және Y^+ иондық токтары тереңдікке (нм) тәуелділігімен көрсетілген

Бүрку уақытының ұлғаюымен тербеліс қарқындылығының азаюы көпқабатты құрылымның бұзылуымен байланысты емес. Бұл бүрку жылдамдығының өзгерісіне және келесі қабаттардың қисықтығының артуына көрсетеді. Кратер өлшемінің азаюы негізінен (TiAlSiY)N/CrN жабынының құраушыларының өзгерісін тудырмайды. Алюминий құрамының жоғарылауы (TiAlSiY)N матрицасы ішіндегі AlN гексагоналды қосылысының пайда болуымен нақты түзіледі, бұл XRD фазалық талдауымен жақсы келісіледі.

RBS сәйкес жабын тереңдігінің профильдері, азоттан басқасы айқын ажыратылады. N^+ қарқындылығының төмендеуі азот иондарының ток тербелістерінің екі дүркін жоғарылауымен байланысты. Бұл тербелістер қабаттың қалыңдығына қатысты бүркудің жоғары жылдамдығы мен матрица эффектісі өзгерісі салдарынан пайда болған. Al^+ және Cr^+ иондық токтары қабатты құрылымның бүркуіне байланысты өзгеріп отырады, онда әрбір жеке қабат N^+ иондарының эмиссиясын күшейтіледі. SIMS әдісінде иондық бүрку процесі кезінде матрицаның біреуінен басқасына өзгеруі болып жатқанда, сигналдарды сандық өлшеу қиындық тудырады.

Үшінші бөлім бойынша қорытынды

Сонымен, $(\text{TiAlSiY})\text{N}$ жабындарын зерттеу барысында ығысу потенциалының әр түрлі етіп алу жабынның құрылымына және элементтер құрамының өзгеруіне әсер ететіндігін көрдік. Жоғары теріс ығысу потенциалында Al, Si, N және Y элементтерінің құрамын біршама төмендетуіне әкелгенін ескере отырып, алдағы зерттеулерге ығысу потенциалын 280 В деп алу ұйғарылды. $(\text{TiAlSiY})\text{N}$ жабынына оттегі атомдарының химиялық жұтылуы үшін қосымша барьер ретінде тағы бір қабат ретінде CrN алынды. Осылайша, көпқабатты $(\text{TiAlSiY})\text{N}/\text{CrN}$ жабыны алынып, кейін жабындар алтын иондарымен имплантталып, импланттауға дейінгі және кейінгі нәтижелер зерттелді.

EDS нәтижелері бойынша Au иондары CrN қабатына дейін $(\text{TiAlSiY})\text{N}$ қабатына толық еніп, ионның ену тереңдігі 25-30 нм, ал CrN қабатына ену тереңдігі 5 нм болатынын көрсетті. Жабынның жоғары қабатындағы аморфты облыстар мен ақаулардың өсуі, жабынды Au иондарымен импланттау кезіндегі радиациялық зақымданулармен байланысты деп болжанды. Атом каскадтары дислокацияланған аймақтары мен каскад ішіндегі аморфтау облыстарын құрады. Нәтижесінде жабындағы имплантталған иондардың диффузиясы артты.

Нанокөпқабатты $(\text{TiAlSiY})\text{N}/\text{CrN}$ жабындарында Au иондарымен импланттауға дейінгі және кейінгі пайда болатын химиялық байланыстарды зерттеу бойынша, AlN текшелік және гексагональды фазаларды түзге отыра, азот алюминиймен және қатты матрицаның ұнтақ кластерлері Si_3N_4 аморфты фазасын түзетін кремниймен де мықты байланыста болатынын айтуға болады. Иондық сәулелену құрылымсыз зақымдануларды тудырады, ал ол жабын бетінің беріктілігін жоғарылатуда өте жақсы Si_3N_4 байланысын күшейтуге әкеледі.

4 ИМПЛАНТТАУҒА ДЕЙІНГІ ЖӘНЕ КЕЙІНГІ (TiAlSiY)N/CRN ЖАБЫНЫНЫҢ ТРИБОМЕХАНИКАЛЫҚ ЖӘНЕ АНТИБАКТЕРИАЛДЫҚ ҚАСИЕТТЕРІ

Бұл бөлім импланттауға дейінгі (TiAlSiY)N және (TiAlSiY)N/CrN жабындарының, сондай-ақ импланттаудан кейінгі (TiAlSiY)N/CrN жабындарының физика-механикалық, трибологиялық және антибактериалдық қасиеттерін зерттеуге арналады. Бөлім бойынша зерттеу нәтижелерінің негізгі қағидалары [129], [158-160], [164-167], [179, 180] еңбектерінде жарияланған.

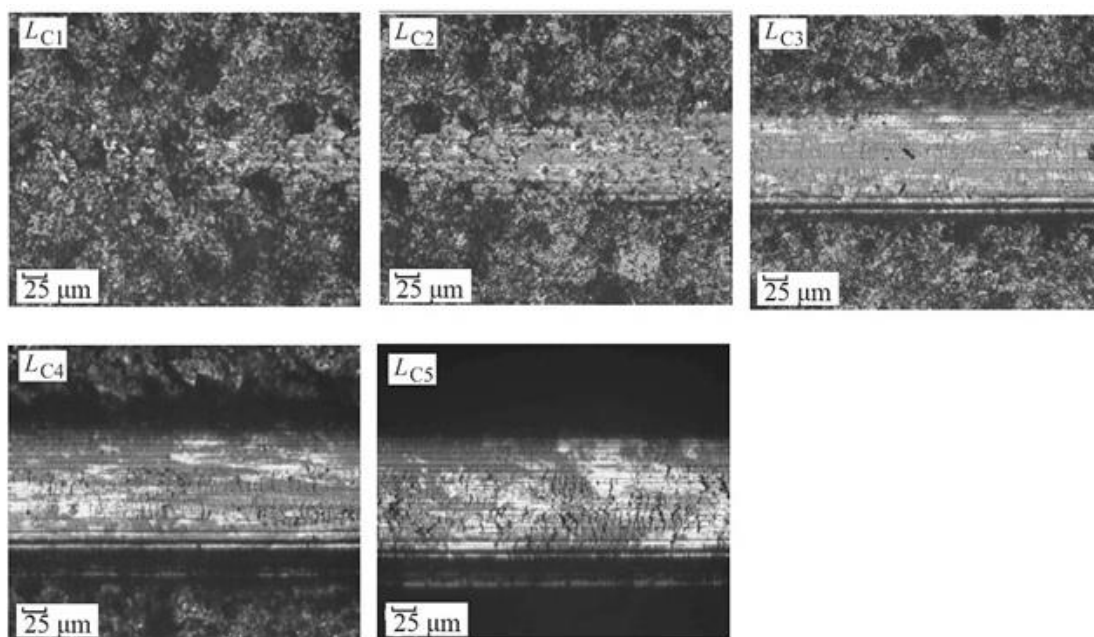
4.1 Импланттаудың нәтижесінде (TiAlSiY)N/CrN жабындарының механикалық қасиеттерінің өзгеруі

Зерттеу жұмысын бастағанда алынған және 3-бөлімде қарастырылған әр түрлі ығысу потенциалдарындағы (TiAlSiY)N жабынының үлгісінің механикалық қасиеттеріне тоқталайық. Жалпы жабынның 2-сериялы үлгіде азоттың стехиометриясына және құрылымдық, субқұрылымдық деңгейлердегі радиациялық әсерлі метатұрақты күйлеріне байланысты үлгінің механикалық қасиеттері нашар болды (5-кесте). Қаттылық 6,95 Н болып, бұл жоғары жүктеме кезіндегі тозудың жоғарылауына әкелді (L_{C4} пен L_{C5}) және бұзылудың төменгі сыни жүктемесін (L_{C5}) тудырды.

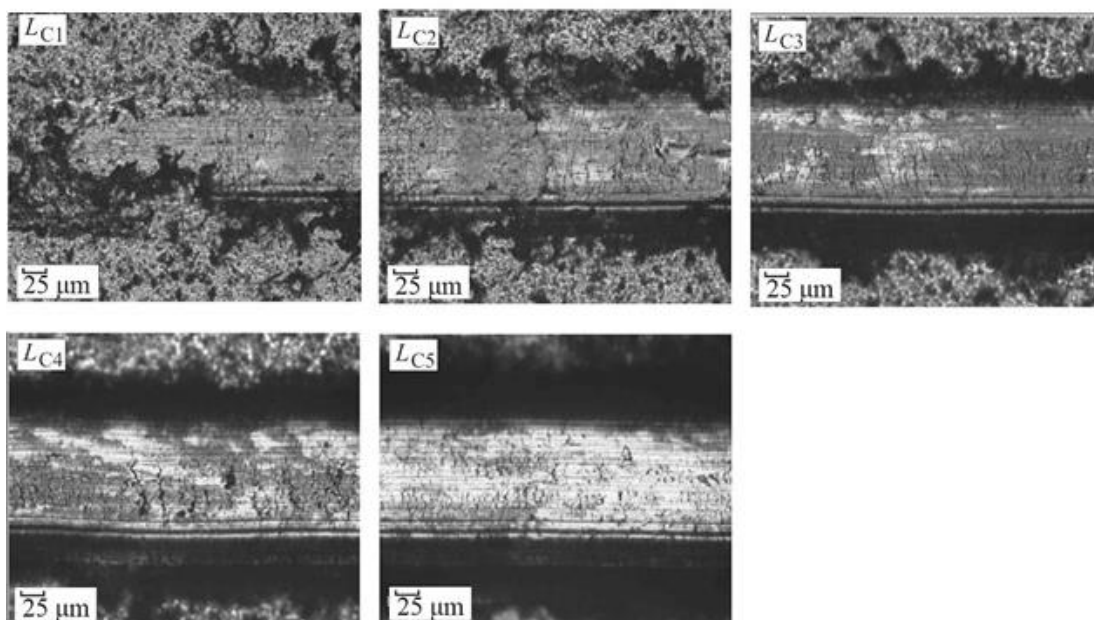
Кесте 5 - Әртүрлі сериялар үшін (TiAlSiY)N жабынының үлгісінің сыни жүктемелері

Серия №	Ығысу потенциалы	$L_C, Н$				
		L_{C1}	L_{C2}	L_{C3}	L_{C4}	L_{C5}
1	-200	5,61	9,32	18,92	34,08	184,92
2	-500	6,41	18,99	22,46	35,20	70,78

Осы 5-кестеге сай жабынның екі сериялы үлгілерінің сыни жүктемелеріне ығысу потенциалының өзгеруі қалай әсер еткендігін суреттерден нақты көруге болады (32-сурет). Суретте екі сериялы үлгілер салыстырылған, көріп отырғанымыздай, екі түрлі ығысу потенциалына қарай нәтижелері де өзгеше болып келеді. Ығысу потенциалы -200 В болатын жабын үлгісі ығысу потенциалы -500 В болатын жабын үлгісіне қарағанда анағұрлым жақсы нәтижені көрсетті, ол аса қатты ($H=49,5$ ГПа), жарықшаққа төзімділігі және адгезиясы жоғары болды. 2-ші сериялы (TiAlSiY)N жабын үлгісі азот пен құрылымдық және субқұрылымдық деңгейде радиациялы метатұрақты күйлерімен сәйкес болмауы себебінен механикалық қасиеттерінің (адгезиялық беріктілігі) нашарлығын көрсеткен. Жабын үлгісінің қаттылығы 6,95 Н құрады және ол жоғары жүктемелері (L_{C4} пен L_{C5}) және бұзылудың төменгі критикалық жүктемесі кезінде (L_{C5}) тозуға төзімділігі артты.



a



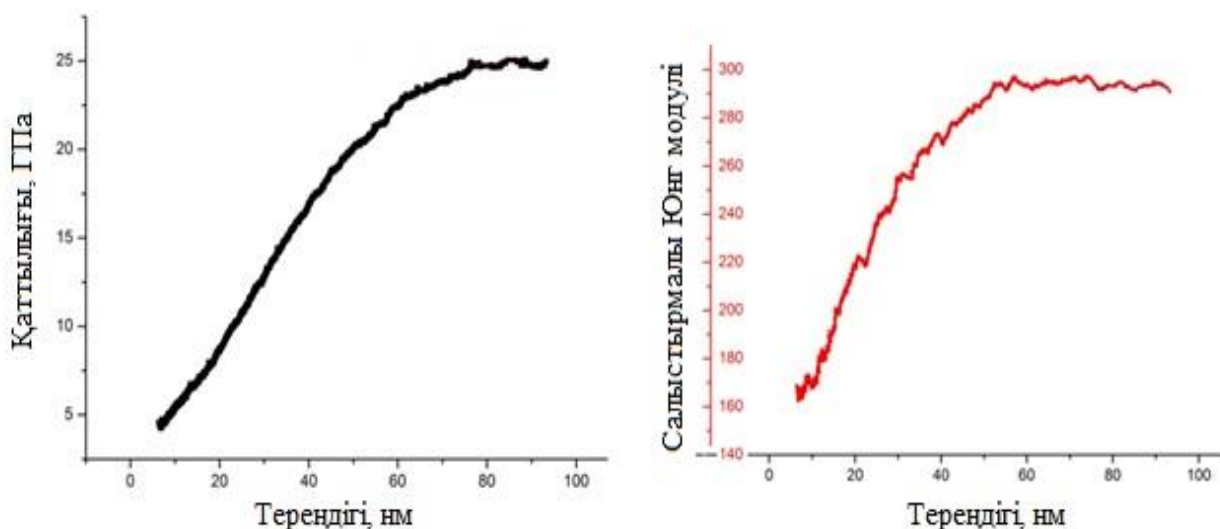
b

а) -200 В, 1-серия; б) -500 В, 2-серия

Сурет 32 – (TiAlSiY)N жабыны үлгісінің сыни жүктемесінің әр түрлі мәндеріндегі қажалу іздерінің көріністері

Импланттауға дейінгі (TiAlSiY)N/CrN көпқабатты жабындар үшін наноөлшеулердің нәтижелері және серпімділік модулі индентордың ену тереңдігіне тәуелділік графигі 33-суретте көрсетілген. Өлшеулер жабынға әртүрлі батыру тереңдіктерінде алынды. (TiAlSiY)N/CrN наноқаттылық және салыстырмалылық модульдің 23,4 ГПа және 300,2 ГПа сияқты мәндері құрылымды-фазалық күйді қалыптастырумен байланысты болуы мүмкін.

Кристаллографиялық түйіршік өлшемдерінің ұлғаю жағына өзгеруі жабындардың механикалық қасиеттеріне әсер етеді.



Сурет 33 – (TiAlSiY)N/CrN көпқабатты жабындардың тереңдік бойынша қаттылығы мен Юнг модулі

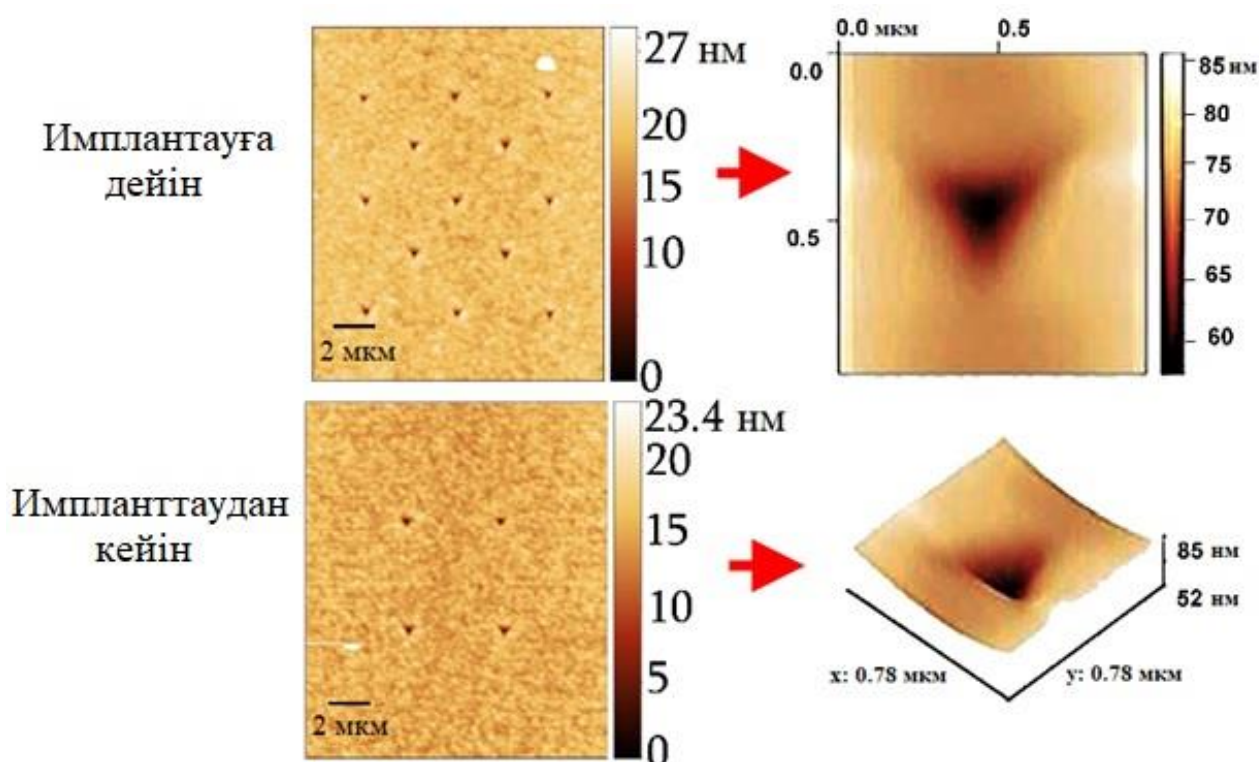
Қаттылық пен Юнг модулінен басқа функционалды жабындар қасиеттерінің маңызды сипаттамалары болып H/E^* деформациясы (шытынаған серпімді деформациясы) және H^3/E^{*2} қатынасы жабынның (пластикалық деформациясына) тұрақтылық деңгейін анықтайды. Сонымен қатар, икемділік (пластикалық) индексі түйіспелі беттер арасында күтілетін пластикалық деформация шамасын өлшейді. Нанокөпбұрышты жабындар үшін есептелген $H/E^*=0,14$ және $H^3/E^{*2}=0,077$ арақатынастары есептелген.

H/E^* қатынасының жоғары мәні түйісу ауданының ұлғаюынан байланыс қысымының азаюын білдіреді. Сондықтан H/E^* ($H/E^* \geq 0,1$) қатынасының жоғары мәні бар жабындар жоғары тозуға төзімділікті көрсетеді және өнеркәсіптік қолдану үшін ұсынылады. Сондай-ақ, пластикалық деформация кедергісінің мәні 0,28-ге дейін өсті. H^3/E^{*2} параметрі жергілікті деформация болжамына әсер етеді. Біртекті емес (сырғанау беті және жылжу жолағы түрінде) деформация осы параметрдің аз мәні болған жағдайда ғана пайда болады. Сонымен қатар, H^3/E^{*2} қатынасының жоғары мәні материалдың бұзылу кезінде энергияны сіңірудің жоғары қабілетін білдіреді. Бұл өз кезегінде, жабынның беріктілігін арттыруға, шытынаулардың пайда болуына және сәйкесінше, сынғыштықтың төмендеуіне әкеледі.

Көпқабатты (TiAlSiY)N және (TiAlSiY)N/CrN жабындардың үлгілерінің құрылымы мен механикалық қасиеттерін зерттеп, олардың ығысу потенциалдары бойынша және бинарлы қосылыс ретінде салыстырулар жасай келе, алдағы жұмыста тек (TiAlSiY)N/CrN жабындарын алып, осы жабын үлгілерін кешенді зерттеуге тоқталдық.

Сонымен, енді (TiAlSiY)N/CrN жабындарын алтын иондарымен импланттауға дейінгі және кейінгі механикалық қасиеттерінің өзгеруі зерттелді.

Инденитордың үшкір ұшындағы жүктеменің батыру тереңдігіне тәуелділігі 34-суретте көрсетілген. Жүктемелер 500 мкН-нан 95000 мкН дейінгі аралығында және динамикалық жүктеу режимінде алынған. Сурет кірістірмесінде жабынның импланттауға дейінгі (жоғарғы бұрышта) және кейінгі (төменгі бұрышта) Беркович индениторы ұшының іздері көрсетілген. Имплантталған үлгілердің индениторға ену тереңдігі артты, бұл сәулеленуден кейінгі нанокаттылықтың төмендеуін көрсетеді. Икемділіктің индексі H/E^* елеулі төмендеген жоқ және ол 0,1-ден 0,096-дейін өзгерді, бұл физикалық сипаттамалардың жақсарғандығын көрсетеді, ол тозуға төзімділігінің жоғарылауы туралы сәйкес мақалаларда айтылған [177].

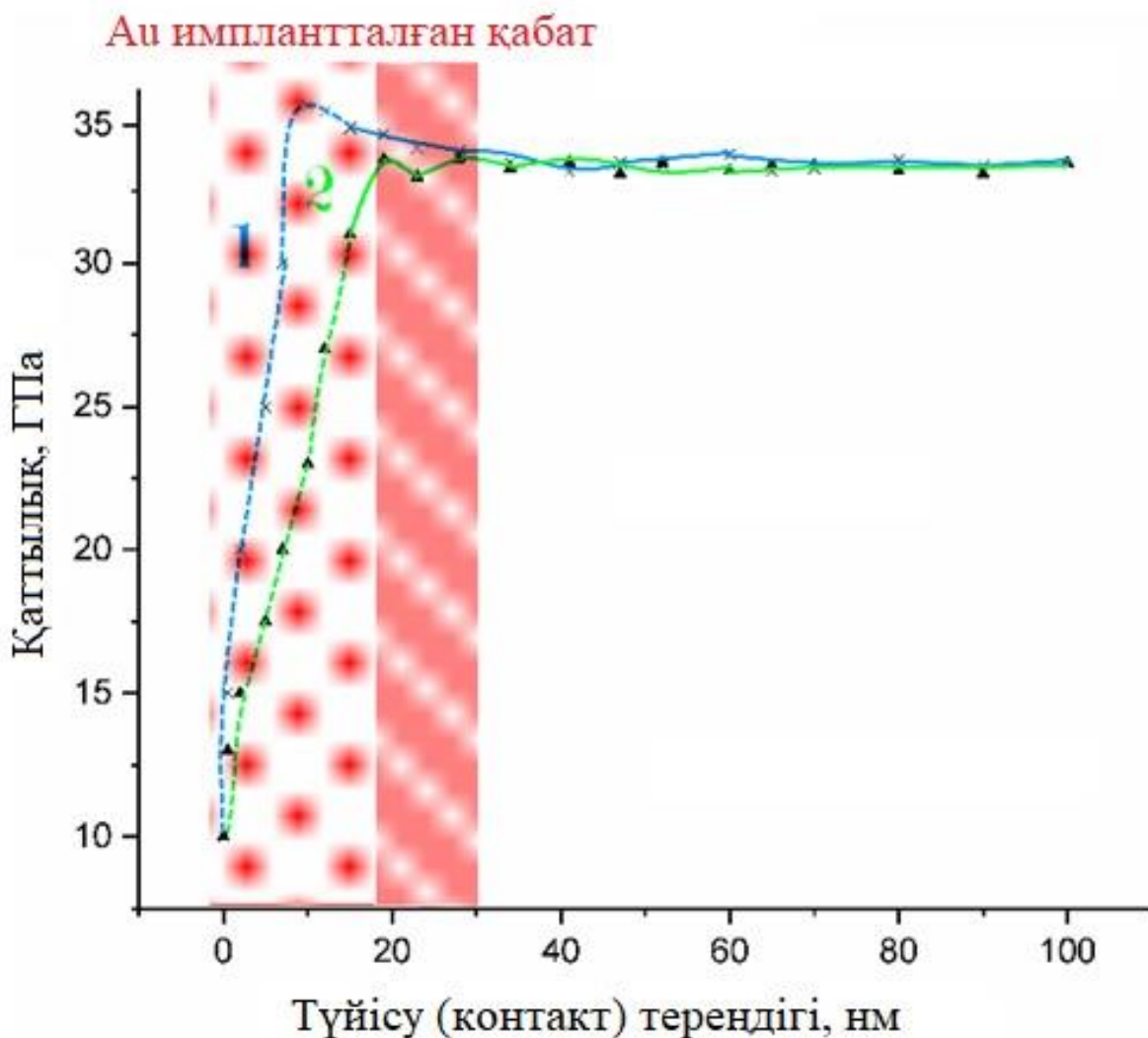


Сурет 34 – Көпқабатты (TiAlSiY)N/CrN жабынындағы импланттауға дейінгі және кейінгі Беркович индениторының батыру тереңдігінің көрінісі

Көпқабатты (TiAlSiY)N/CrN жабындарының импланттауға дейінгі және кейінгі қаттылықты өлшеулер аздаған $H=35,5\pm 0,3$ ГПа және $E=367\pm 2,8$ ГПа (импланттауға дейін) мәндерінен $H=33,6\pm 0,3$ ГПа және $E=348\pm 2,6$ ГПа (импланттандан кейін) мәндеріне дейінгі төмендеуді көрсетті.

Механикалық сынаулар түйіршіктердің дисперсиясы, сонымен қатар ақаулы кластерлер мен аморфты облыстардың пайда болуы нанокаттылықтың (H) және серпімділік модулінің (E) беттік қабаттардағы икемділіктің шамалы жақсарғандығын көрсетті (35-сурет). Бұл өз кезегінде, когерентті шашырау облысы өлшемінің азаюы мен ақаулық облыстардың пайда болуы жабынның электрохимиялық жағдайына матрицаның интерметалдық әсерін арттырады.

Импланттау коррозияға төзімділікті жоғарылата алатын, интерметалдық қосылыстардың локализациясын және пассивациясын ынталандырады [178].

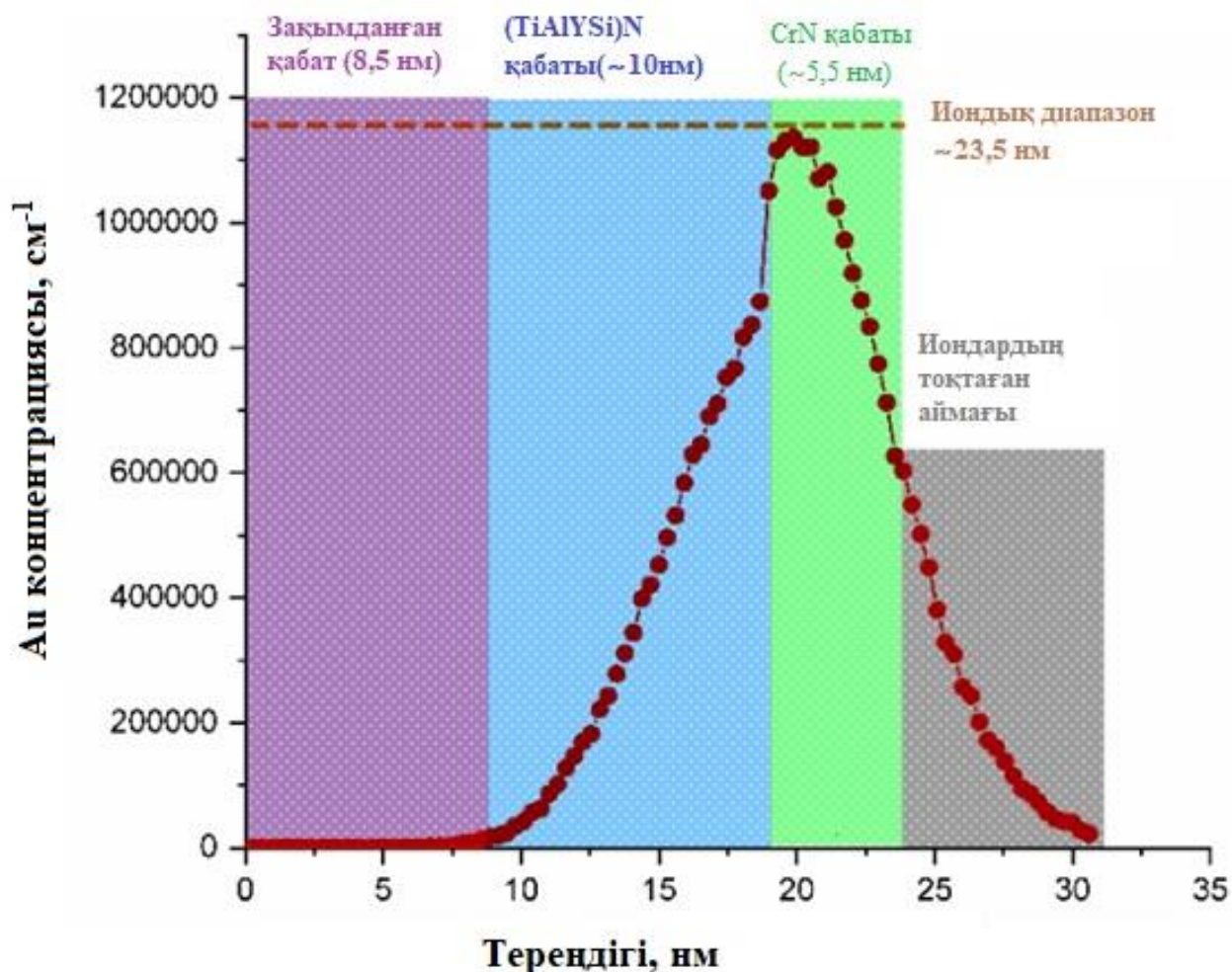


1-импланттауға дейінгі; 2-импланттаудан кейінгі

Сурет 35 – Көпқабатты (TiAlSiY)N/CrN жабыны қаттылығының таралуы

(TiAlSiY)N/CrN жабындарына иондардың ену тереңдігі эксперименттік құрамға жақын қабаттардың тығыздығымен TRIM 2013 бағдарламалық пакеттің көмегімен бағаланды. Нәтижелік профиль 36-суретте берілген. Берілген энергия тығыздығы мен үдетуші кернеу үшін иондардың жоғарғы дозасының әсер ету ұзақтығы бағаланды. Бірақ біздің жағдайда бақыланатын периодты модульденген жабынның құрылымы болғандықтан, аналитикалық деректерді есептеу мен сипаттауда қиындықтар туындайды. Нанокөпозитті күрделі жабынды бағдарламалық бағалаудың қиындығынан алынған мәліметтер элементтік карталау және EDS эксперименттік нәтижелеріне сәйкес түзетулер енгізілді. Au иондары TiAlN мен CrN иондарының аралас қабаттарымен және Au-мен имплантталған беттің зақымдалған аймағы арқылы

орын ауыстырды. Содан кейін ион ағыны толығымен (TiAlSiY)N (қалыңдығы шамамен 10 нм) 1-ші көрінетін қабатынан өтіп, бөліну шекарасынан (иондардың жүру жолы шамамен 23,5 нм) мөлшері 4,8 нм тереңдікпен ене CrN қабатында тоқтайды. Есептелген N бүрку дәрежесі Al және Ti бүрку жылдамдықтарына қарағанда 3 есе көп болып шықты, ол STEM суреттерінен байқалғандай атомдық массасы аз элемент ретінде N іріктеулі бүркуінен болған.



Сурет 36 – Au⁺ иондарының таралу тереңдігінің TRIM-симуляциясы (эксперименттер нәтижесі бойынша)

Сонымен, нанокөпозитті (TiAlSiY)N/CrN жабындарының алтынның ауыр иондарымен импланттауға дейінгі және кейінгі механикалық қасиеттерін зерттеу нәтижелері бойынша импланттау біршама өзгеріске әкелетіндігіне көз жеткіздік және оны қосымша компьютерлік бағдарламамен Au⁺ иондарының таралу тереңдігін TRIM-симуляциясы арқылы алынған эксперименттер нәтижелерімен сәйкестендіре келе, олардың зақымданған қабаттан өтіп, екінші қабатқа барып тоқтағаны симуляциямен көрсетілді.

4.2 Нанокөмпозитті (TiAlSiY)N/CrN негізіндегі жабындардың импланттауға дейінгі және кейінгі трибологиялық қасиеттерін зерттеу

Заманауи трибологияның негізгі міндеттерінің бірі беттескен материалдардың үйкеліс аймағында болатын процестерді зерттеу болып табылады. Трибологиялық сипаттамаларды зерттеудің біршама әдіс тәсілдері бар. Тозуға төзімділік көптеген материалдардың эксплуатациялық параметрлерінің негізгі сипаттаушысы болып табылады. Заттардың трибологиялық қасиеттерін жақсартудың дәстүрлі әдістері бар, ол заттың бетіне мықты берік қорғаныс жабындарын жағу немесе беттік қабатқа және бетті модификациялау. Вакуумды-доғалы әдіс тұндырылған материалдардың адгезия, қаттылық, бұзылу тұтқырлығы және т.б. қасиеттерін ерекшелік алатын әдістердің бірі болып табылады. Вакуумды-доғалы әдіспен тұндырылған жабындар әдетте, ендіру фазалары типтерінің қосылысы болып табылады, дегенмен еріткіштігі төмен легірілеуші элементтердің қолданылуы орын басушы фазалардың түзілуіне әкелуі мүмкін, бұл нанокристалдық фазалардың құрылуының негізгі шарты болып саналады. Механикалық сынаулар жасаудың белгілі әдістерінің бірі тікелей әсерлесу (контакт) әдістері болып табылады. Оларға: материалға инденторды басу әдісі, сызаттарды түсіру (склерометрия) әдісі, бетті көп циклді сызаттау әдісі, кесу арқылы анықтау әдісі жатады.

Әдетте екі немесе одан көп нитрид қабаттарынан тұратын жабындардың түзілген қабаттар арасында дислокация қозғалысына кедергі жасайтын кернеулердің әсерінен қаттылығы жоғары болып келеді. Құралдың тозуға төзімділігі көп жағдайда өңделетін материалдың немесе заттың элементтерінің атомдық деңгейде орнаған үздіксіз байланыстар есебінен болады. Бұл байланыс материалдың диффузиясының азаюы мен тікелей қатаюы нәтижесінде орнайды. Зарядталған оң иондардың торы валенттік электрондар қозғалысына енген кезде металдық байланыс пайда болады. Валенттік орбиталдар металл торында бөлінеді, электрондар жеке катиондармен байланыспайды және еркін жүре алады. Бұл металдардың жақсы электрөткізгіштігімен, сондай-ақ иілгіштігі мен созылғыштығымен (аз сынғыш) түсіндіріледі. Металдық қосылыстар, әдетте көпқабатты құрылымдарда метал төсенішке ең жақсы адгезияны және тұрақтылықты көрсетеді. Кейбір материалдарда көрсетілген қасиеттердің ауқымын кеңейтетін және оларды жақсартатын (жоғары қаттылық, соққы тұтқырлығы, термиялық тұрақтылығы және адгезия) байланыс түрлерінің қоспасы бар.

Адгезия механикалық байланыстардың есебінен материалды бөлу үшін екі қабаттың біреуі деформациялануы немесе үзілуімен қабаттар механикалық қосылуы кезінде пайда болады. Ол үшін тұндырылған қабықша мен төсеніштің кедір-бұдырлығы арасында жақсы сәйкестік болуы, бөліну шекарасында нашар жанасатын немесе жанаспайтын аймақтардың болмауы тиіс.

Нанокөмпозитті (TiAlSiY)N/CrN негізіндегі жабындардың трибологиялық қасиеттерін, кесу кезіндегі тозуға төзімділігі, акустикалық эмиссия мен үйкеліс коэффициенті өзгерісі арқылы адгезиясы зерттелді.

Кесу кезіндегі тозуға төзімділікке арналған сынаулар үшін жабындарды тұндыру параметрлері 6-кестеде беріліп отыр. Жабындар үлгілерді жағу алдында процестерінің әр түрлілігімен ерекшеленетіні кестеден көрініп тұр.

Кесте 6 – Кесу кезіндегі тозуға төзімділікке арналған сынаулар үшін (TiAlSiY)N/CrN жабындарын тұндырудың физика-технологиялық параметрлері

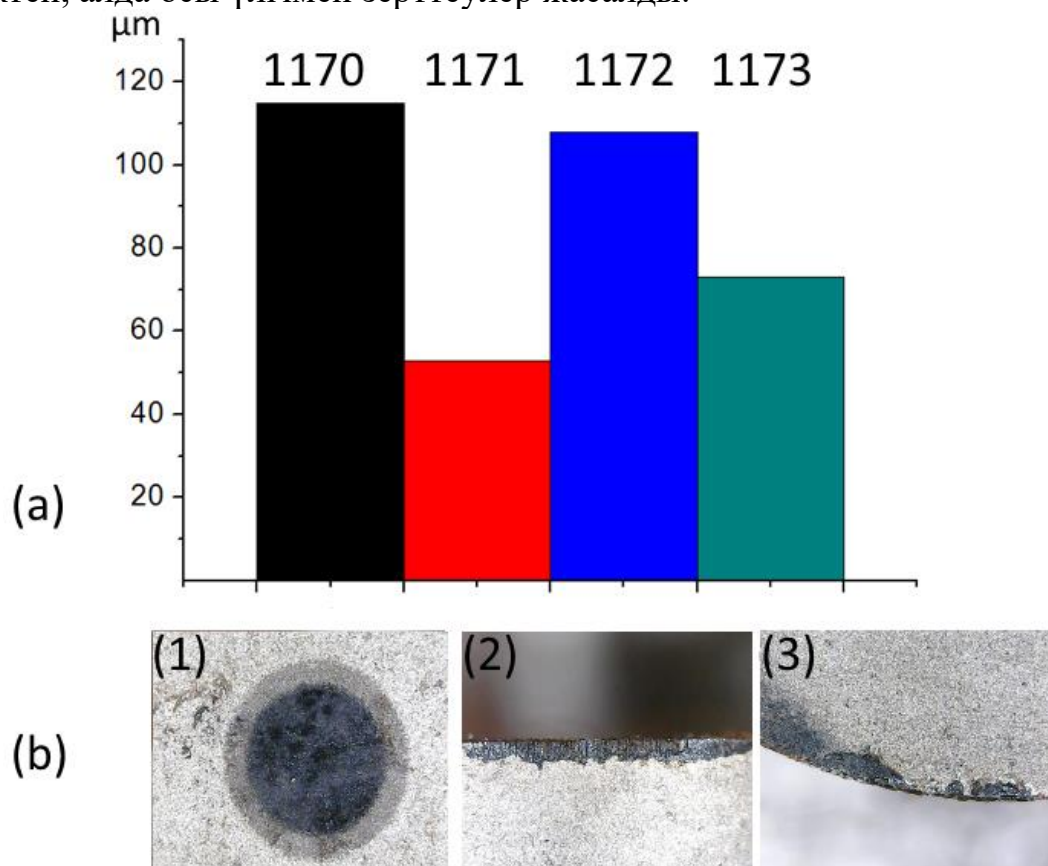
№	Үлгінің реттік саны	Жабын	Ид, А	I _ф , А	U _s , В	P, торр	Тұндыру уақыты, сағ	Ескерту
1	1170	(TiAlSiY)N/ CrN	90 90	0,5	-280	4,5 x 10 ⁻³	1	-азотта тазалау 30 мин. -U _{см} =1000 В. -Қабат асты Cr=5мин.
2	1171	(TiAlSiY)N/ CrN	90 90	0,5	-280	4,5 x 10 ⁻³	1	-азотта тазалау 30 мин. -U _{см} =1000 В. - Cr қабатастынсыз
3	1172	(TiAlSiY)N/ CrN	90 90	0,5	-280	4,5 x 10 ⁻³	1	-азотта тазалау 20 мин. -U _{см} =1000 В. -Қабат асты Cr=5мин.
4	1173	(TiAlSiY)N/ CrN	90 90	0,5	-280	4,5 x 10 ⁻³	1	-азотта тазалау 20 мин. -U _{см} =500 В. -Қабат асты Cr=5мин.

Материалдарды кесу арқылы өңдеу бұйымға қандай да бір пішін, өлшем беру арқылы қабат беттерінің сапасын арттыруға болады. Нанокөмізгітті (TiAlSiY)N/CrN жабындарының төрт сериялы үлгілері үшін тозуға төзімділігі (кескіш-тіліктер) 37-суретте ұсынылып отыр. Төменгі тозуға төзімділік 2 үлгіде, ал 1170 және 1172 үлгілерде адгезиялық қабыршақтану байқалды, сондықтан ары қарай тек 1171-ші сериялы үлгі зерттелді.

Құралдың тозуы - кескіштің алғашқы геометриясының салыстырмалы баяу және біртіндеп өзгеруі болып табылады. Құралдың тозуын бақылау жүйесі

ретінде токарлық өңдеу, бұрғылау, жону, қалыптау, фрезерлеу және профильдеу сияқты өңдеу операциялары қолданылады.

(TiAlSiY)N/CrN жабындарының әр түрлі серияларымен алынған PBCN тіліктерінің тозуға төзімділігі бойынша 1171-ші үлгі жақсы нәтиже бергендіктен, алда осы үлгімен зерттеулер жасалды.

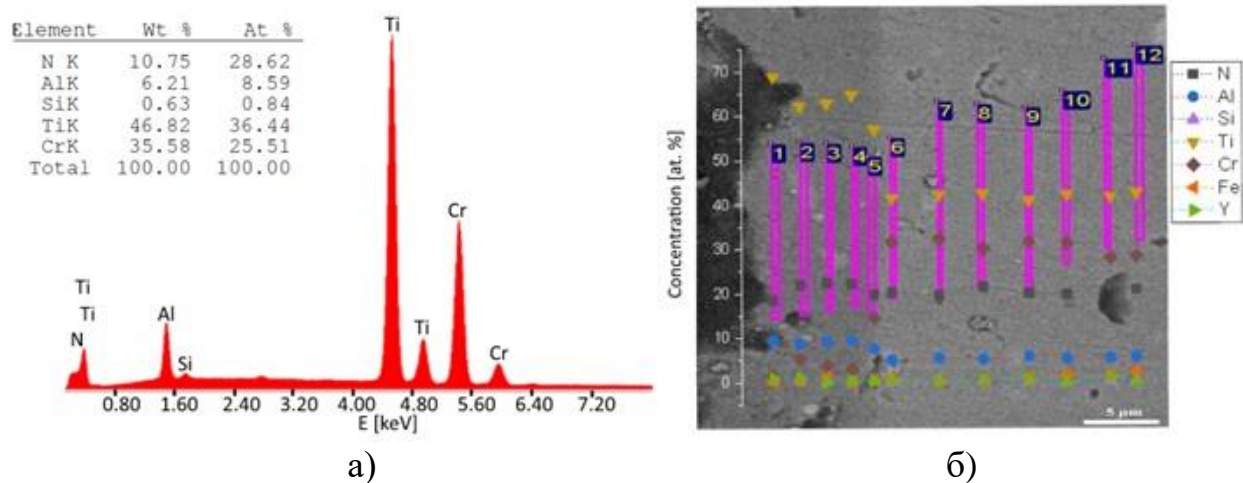


а) әр түрлі серияларымен алынған PBCN тіліктерінің тозуға төзімділігі; б) үлгінің кесу сынағының нәтижелері: (а)-алдыңғы беті; (б)-артқы жағы; (в)-ойықтары (жабын мен PBCN бөліну бетіндегі кетіктердің ізі)

Сурет 37 – (TiAlSiY)N/CrN жабындарының тозуға төзімділігі

Құралдың тозу аймағы: ойықтың пайда болуымен беттің алдыңғы, артқы жақтарында пайда болады. Біздің жағдайда 1171-ші реттегі үлгі пластиналардың негізгі тозу түрлері бойынша: алдыңғы беті, артқы жағы және тозудан пайда болған қуыс бойынша тозуға төзімділігіне сынаулар жүргізілді (38-сурет). Беттің алдыңғы жағында температурасы жоғары болатын аймақта ойық пайда бола бастайды, бұл кесу кезіндегі температураның ойнайтын рөлін көрсетеді, ал артқы жағында пайда болуы кесу кезіндегі бұйралануына, кесу жылдамдығының азаюына оң әсер етеді. Кесу сынағының нәтижелері және кескіштің алдыңғы беті (1), артқы жағы (2) және ойықтары (кескіш тілік-жабын арасындағы беттің кетігі/сынығы) (3) 38-суретте келтірілген. Механикалық өңдеулер үшін поликристалды текшелі бор нитридті (PBCN) пластинкасы қолданылды. (TiAlSiY)N/CrN үлгілерінің №1171 үлгісі бойынша PBCN-жабын

бөліну беттерінде кетіктердің (шытынаулардың) ізі жоқ екенін суреттен көруге болады, сондықтан адгезия жоғары болып табылады.



а) тозуға дейінгі EDS спектрлері; б) ойықтың ені бойымен және оның маңайындағы

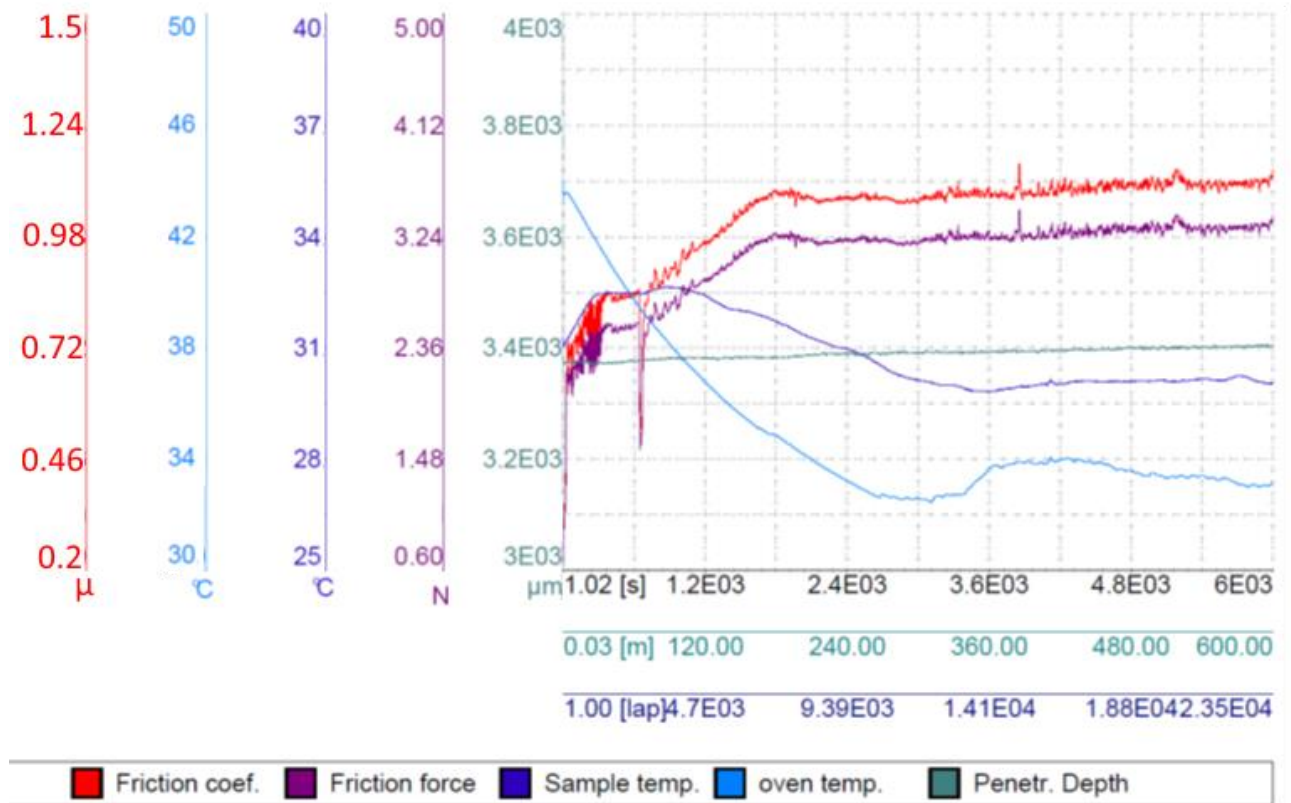
Сурет 38 – (TiAlSiY)N/CrN жабындарының құрамы

Тозуға төзімділік қарқындылығы қабаттар арасындағы адгезия беріктілігі мен жабын қаттылығына көп тәуелді. Көпқабатты нанокөпозитті жабындар үшін түйіршікаралық және қабатаралық шекаралары болып материал беріктілігіне әкелетін бағыттан жарықшақтың ауытқуы мен энергияның қарқынды диссипациялы аймағы болып табылатындығын айта кету керек. Осыдан, жұмыс кезінде кескіштер үшін, әсіресе циклдік термомеханикалық кернеулер әсерлері шартында, эксплуатациялық күйінің максималды мерзімінің бұзылуына дейінгі сынақ мерзімі ұзаққа созылады.

Жабындардың беріктілігін арттыру үшін шармен тігінен домалату әдісі қолданылды, содан кейін EDS талдауы жасалды. Сынақ өткізілгеннен кейін жабынның құрамы ойық (канавка) ені мен оның маңайы бойында ерекшеленеді. Сызаттар неғұрлым терең болса, Ti (68-ден 4 ат. % дейін), Cr (1,47-ден 30 ат. % дейін) концентрациялары аз, ал Fe (0,17-ден 2,39 ат. % дейін) артады. (TiAlSiY)N/CrN жабындары құрамының стехиометриясын сипаттайтын EDS спектрі 38а-суретте берілген. Беттік қабаттарда жабынның элементтік құрамы өзгереді. Алынған мәліметтер бойынша ойықтың ені бойымен және оның маңайындағы жабынның құрамының біршама өзгеретіндігін байқауға болады (38б-сурет).

Нанокөпозитті (TiAlSiY)N/CrN жабындарының трибологиялық сынақтарының нәтижелері 39-суретте берілген. Жабындардың жұмысқа қабілеттілігін анықтайтын маңызды параметрлердің бірі болып үйкеліс коэффициенті саналады. Үйкеліс коэффициенті үйкелетін беттердің жабысу күштерімен анықталады. Берілген графиктен көріп тұрғанымыздай, үйкеліс коэффициенті бастапқыда 0,65-тен арта бастап 1,11-ге дейінгі мәнді көрсетіп,

тұрақтанды, ал оның үйкеліс күші де пропорционалдық түрде сәйкесінше артты. Үйкеліс коэффициентінің мәні 1-ден артқаны кедір-бұдырлығының көбейгенін көрсетеді, ол жабын бетіндегі тамшы фракцияларының болуымен байланысты деп түсіндіруге болады. Қатты нитридтерден тұратын бөлшектер түрінде жабын өнімінің бұзылуы кезінде түзілетін қатты тамшы тәріздес құраушылардың пайда болуы жабынның абразивті тозуына әкеледі.

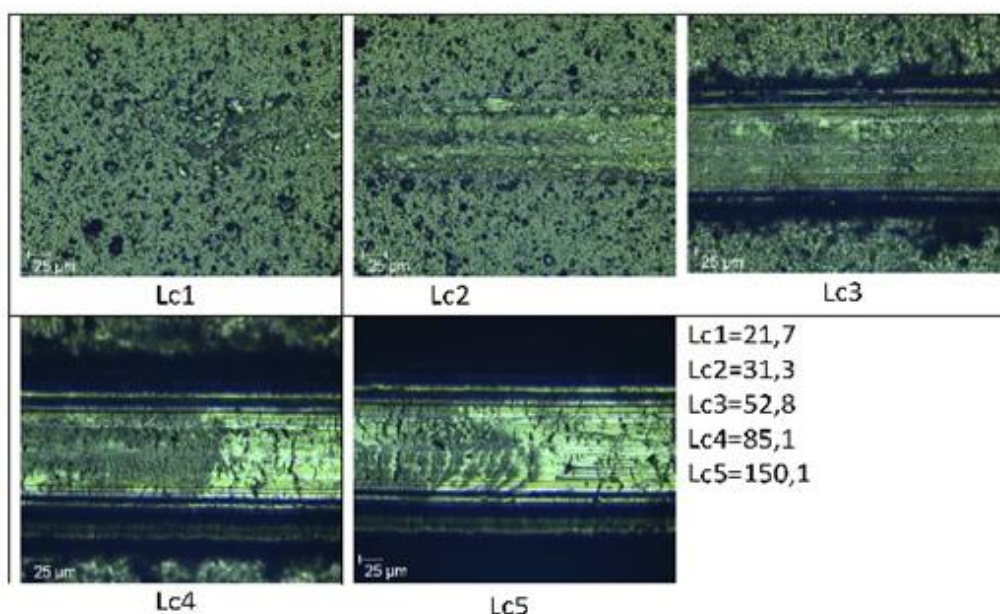
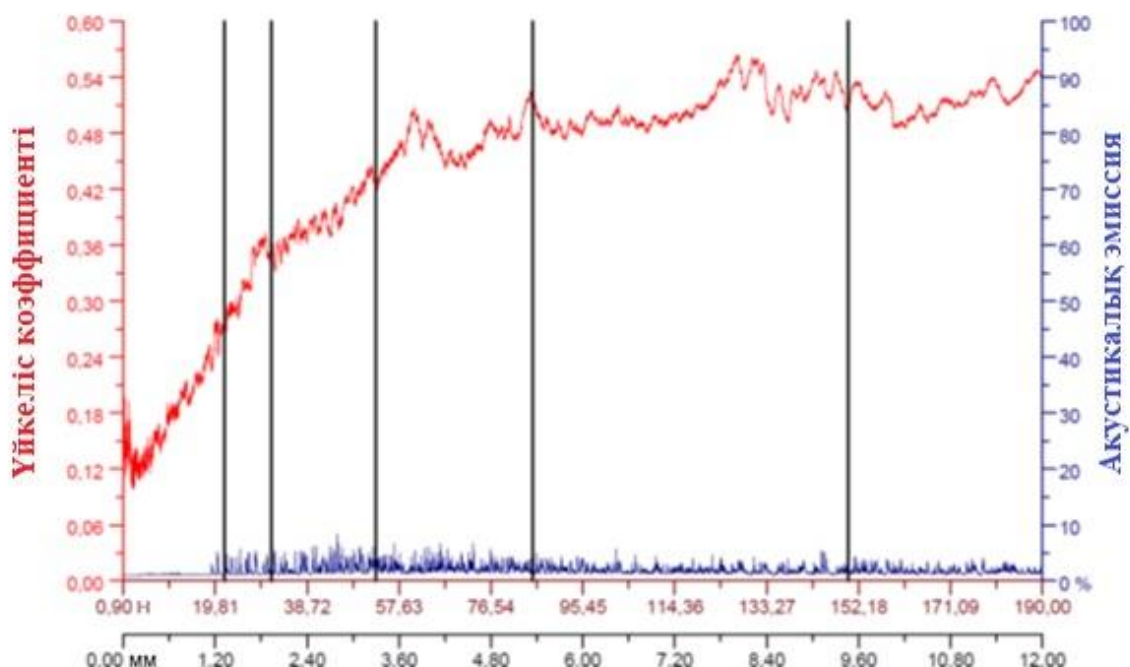


Сурет 39 – (TiAlSiY)N/CrN жабындарының үйкеліс коэффициенті, үйкеліс күшінің ену тереңдігіне тәуелділігі

Тозу механизмі бойынша қорытынды жасау үшін үйкеліс жолақтары зерттелді. Үйкеліс кезіндегі жабынның тозу механизмдерінің негізгілері төмендегілер екені мәлім: жабын бетіне материалдың жабысуы кезінде пайда болатын адгезиялық тозу; анағұрлым қатты материалдың жабын бетінде түзілуі болатын абразивті тозу; жабын бөлшектерінің жойылу процесі жүретін шаршаңқы тозу; жабын материалының пластикалық деформациясы.

Ауыр алтын иондарымен импланттаудан кейінгі (TiAlSiY)N/CrN жабынының үйкеліс коэффициенті (μ) мен акустикалық эмиссияның (AE) (TiAlSiY)N/CrN жабынының жүктемесіне тәуелділік графигі, сонымен қатар LC1-LC5 сыни жүктемелерінің графигі 40-суретте берілген. Нанокөмпазитті (TiAlSiY)N/CrN жабындарының адгезия-когезиялық беріктілігі мен сызаттарға төзімділігі сыналды. Үйкеліс коэффициенті мен акустикалық эмиссия сигналдарының өзгеруі бойынша критикалық жүктемелердің L_c сипаттық мәндері анықталды. Жабындардың тозуы байқалғанымен, сызаттар кезінде

қабығы кетпейді, олар пластикалық деформацияның когезиялық механизмнен пайда болады. Алғашқы қабыршықтанулар пайда бола бастағанда үйкеліс коэффициенті жоғарылайды, бірақ акустикалық эмиссия сигналы айтарлықтай өзгерісті көрсетпейді. Жүктемені арттыра бастағанда үйкеліс коэффициенті де өсе бастайды, акустикалық эмиссия сигналдарының аз өзгерісінен бұзылулардың шамалы ғана болуын айта аламыз.



Сурет 40 – $(\text{TiAlSiY})\text{N}/\text{CrN}$ жабынының импланттаудан кейінгі сызат ұзындықтары мен жүктемелерден акустикалық эмиссия мен үйкеліс коэффициенті өзгерісінің тәуелділігі мен сыни жүктемелері

Амплитуданың (АЕ) өзгерісі бойынша үлгідегі жарықшақтардың пайда болуы қарқындылығы мен олардың ары қарай дамуы туралы айтуға болады.

(TiAlSiY)N/CrN жабынында оның салыстырмалы аз мөлшері эксперименттің бүкіл уақытында іс жүзінде өзгерген жоқ. Акустикалық эмиссия сигналы іс жүзінде сақталады, ал ол жарықшақтың пайда болуынан болатын бұзылуларының жоқтығын көрсетеді. Сыналулар нәтижесінде жабынның бұзылуына алып келген, минималды LC сыни жүктемесін анықтадық. Жабыннан төсенішке дейінгі қажалулардың жиі болуы, төсеніш материалына индентордың енуімен байланысты үйкеліс күші мен үйкеліс коэффициентінің арту қарқындылығының күрт өзгеруінен деп айтуға болады. Жабындағы алғашқы жарықшақ LC1=21,7 Н жүктемесінде пайда болды, ол (AE) қарқындылығының елеулі артуымен бірге жүреді, яғни жабынның төсеніштен қабыршақтануы көрінеді. LC3=52,8 Н жүктемесіндегі бұзылу когезиялы-адгезиялық сипатта болады. Сызаттардан төсеніш материалы көрінетіндей, жабын учаскелерінің жергілікті қабыршақтануы тек LC4=85.1 Н жүктемесі болған кезде байқалды, бұл мән жабынның төсенішпен жақсы байланысуының жоғары адгезиялық беріктілігін көрсетеді. Төсенішке дейінгі жабынның пластикалық қажалуы тек LC5=150,1 Н жүктеме кезінде көрінді, бұл адгезиялық беріктіліктің жоғалуына әкеледі.

4.3 Молекулалық динамика әдісімен нанокөмпозитті (TiAlSiY)N/CrN жабындарының араластыру термодинамикасының энергиясын есептеу

$Ti_{1-x}Al_xN$ қатты ерітінділері (қорытпалары) олардың спинодалды ыдырауына байланысты қатаюы мүмкін екендігі белгілі. Алайда, қазіргі уақытта $Ti_{1-x}Al_xN$ негізіндегі көпқабатты жүйелердегі қатты ерітінділердің ыдырауының қозғаушы күшіне әсерін фазалық шекаралардың және торлардың сәйкес келмеуін зерттеудің бастапқы кезеңі болып отыр. Осы жағдайды ескере отырып, біз $Ti_{1-x}Al_xN/CrN$ (111) асқын торындағы $Ti_{1-x}Al_xN$ қорытпаларының термодинамикалық араластырылуын зерттеуге назар аудардық. Бұл асқын тордың құрылымы кристаллиттері (111) басым бағытқа ие көпқабатты жабындардың құрылымына жақын. Көпқабатты жабындардағы $Ti_{1-x}Al_xN/CrN$ қабаттарының реттілігі негізінен олардың беріктілік қасиеттеріне байланысты деп санаймыз, өйткені Si мен Y жалпы мөлшері 0,6 % аспайды.

Араластыру энергиясы (E_{mix}) төмендегі формулалармен есептелді. Кездейсоқ $Ti_{1-x}Al_xN/CrN$ қорытпалары үшін:

$$E_{mix}(x) = \frac{1}{N} \{ E_T(Ti_{1-x}Al_xN) - (1-x)E_T(TiN) - xE_T(AlN) \} \quad (4)$$

ал $Ti_{1-x}Al_xN/CrN$ (111) гетероқұрылымдары үшін:

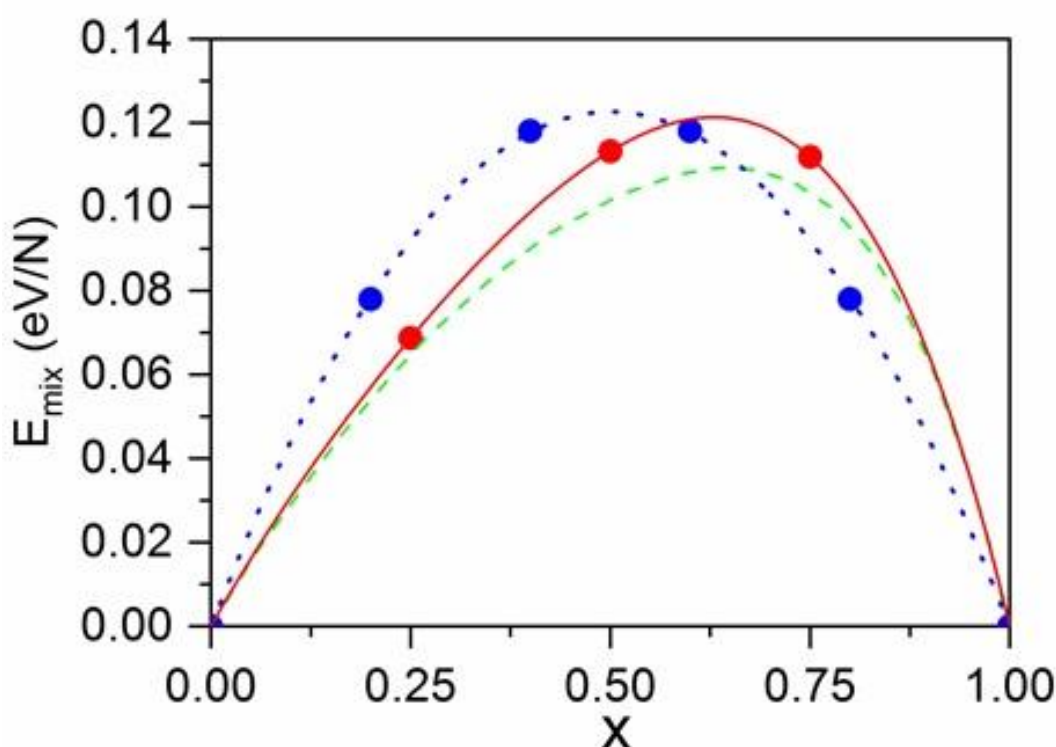
$$E_{mix} = \frac{1}{N} \left\{ E_T\left(\frac{Ti_{1-x}Al_xN}{CrN}\right) - (1-x)E_T\left(\frac{TiN}{CrN}\right) - xE_T\left(\frac{AlN}{CrN}\right) \right\} \quad (5)$$

мұндағы, N - $Ti_{1-x}Al_xN$ -дегі атомдар саны, $E_T(M)$ – M материалының толық энергиясы (TiN, AlN, TiN-AlN қорытпалары және сәйкесінше (111) гетероқұрылымдары).

Араластырудың оң энергиясы құрылымның соңғы элементтеріне ыдырайтынын білдіреді және керісінше тұрақты қорытпа араластырудың теріс энергиясымен сипатталады. Соңғы элементтер болып $Ti_{1-x}Al_xN$ қорытпалары үшін TiN және AlN , сонымен қатар $Ti_{1-x}Al_xN/CrN$ (111) гетероқұрылымдары үшін TiN/CrN (111) және AlN/CrN (111) болып табылады.

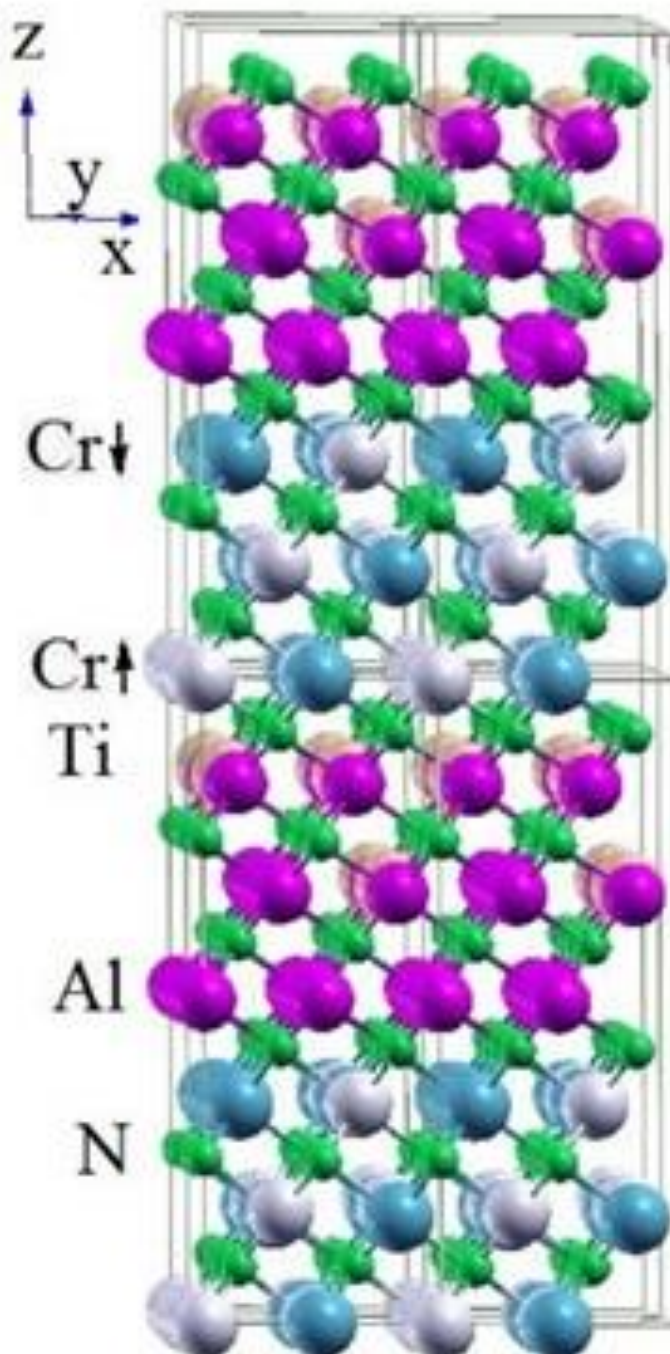
Тордың есептеу параметрлері текшелі TiN , AlN және CrN (4,231 Å, 4,054 Å және 4,100Å сәйкесінше) эксперименттік мәндермен (4,241 Å, PDF [065-0565]; 4,045 Å, PDF [046-1200]; 4,135 Å PDF [065-2899] сәйкесінше) және басқа авторлардың теориялық мәндерімен (4,29 Å [181], 4,256 Å [182] (TiN); 4,1 Å [181], 4,07 Å [182] (AlN); 4,206 Å [181], 4,145 Å [183] (CrN) сәйкесінше) әжептәуір жақсы келісіледі. Бұл нәтижелер таңдалып алынған есептеу шарттары мен сызбалардың сенімділігін ішінара растайды.

Кездейсоқ $Ti_{1-x}Al_xN$ қорытпалары үшін есептелген араластыру энергиясын басқа теориялық зерттеулердегі 48-атомдық [181] және 36-атомдық [182] арнайы квазикездейсоқ құрылыммен (SQS) алынған нәтижелермен салыстырамыз (41-сурет). Осы жұмыста есептелген E_{mix} мәндері 48-атомдық SQS үшін алынған мәндерге жақын [181]. Максималды тәуелділік $E_{mix}(x)$ $B1-AlN$ -ге жақын орналасқанын көруге болады. Бұл максимум қарқындылығы біздің есептеулерде [181]-ге қарағанда анағұрлым жоғары, бұл екі жағдайда да қолданылған асқынұяшықтар атомдары санындағы айырмашылықпен байланысты болуы мүмкін.



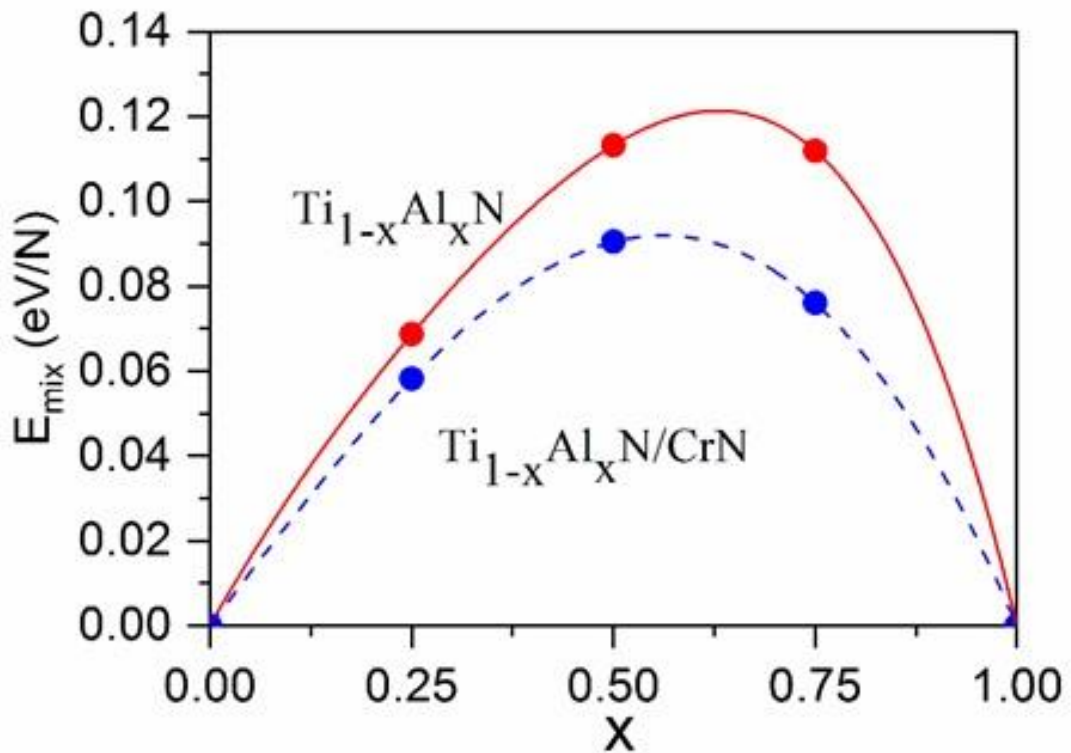
Сурет 41 – $Ti_{1-x}Al_xN$ қорытпасының SQS үшін құрам функциясы ретінде араластыру энергиясы (E_{mix}), осы жұмыста (қызыл түзу сызық), [189, р. 546] әдебиетте (жасыл үзік сызық), [11, р. 88] әдебиетте (көк үзік сызық) есептелгені берілген

$Ti_{0,25}Al_{0,75}N/CrN$ (111) асқын торының атомдық конфигурациясы 42-суретте көрсетілген. NaCl типті құрылымдар (111) бағытта «полярлы» болып келеді (42-суретте z бағыт). Демек, асқын тордың интерфейс аймағы азот қабатымен бөлінген екі іргелес $Ti_{1-x}Al_x$ және Cr қабаттарды құрайды. Екі пластинадағы ескі байланыстармен қатар, бұл аймақта жаңа Ti-N-Cr және Al-N-Cr байланыстары бар. Парамагнитті CrN тақтасы үшін Cr-ның жергілікті моменттері хром атомдарының жергілікті ортасына байланысты 2,0-2,1 μB аралығында өзгереді.



Сурет 42 – $Ti_{0,25}Al_{0,75}N/CrN$ (111) асқын ұяшығының атомдық конфигурациясы (2x2x2)

$Ti_{1-x}Al_xN$ сияқты таза қорытпаларымен салыстыра гетероқұрылымдағы $Ti_{1-x}Al_xN$ арналған араластыру энергиясының есептелуі 43-суретте көрсетіледі. E_{mix} шамасының барлық оң мәндері фазаларды бөлуге болатын мүмкіндікті көрсетілді. Гетероқұрылымның $E_{mix}(x)$ тәуелділігі $Ti_{1-x}Al_xN$ жағдайындағыдай AlN бай құрам жаққа қарай сондай ассиметриялық көлбеуді көрсетеді. Гетероқұрылымдардың араласу энергиясы қорытпалардың E_{mix} мәндеріне қатысты елеулі төмендейді, ол CrN мен $Ti_{1-x}Al_xN$ негізіндегі көпқабатты құрылымның тұрақтанғыш әсеріне көрсетеді. Бұл әсерді аздаған E_{mix} оң мәндерге ие болатын $Cr_{1-x}Al_xN$ және $Cr_{1-x}Ti_xN$ қорытпаларына тән интерфейстік аймақтардағы кластерлердің пайда болуымен байланыстыруға болады. Біз $Cr_{0,5}Al_{0,5}N$ және $Cr_{0,5}Ti_{0,5}N$ қорытпаларының араласу энергиясын бағаладық, ол $Ti_{0,4}Al_{0,5}N$ сияқтылардың тек 20% ғана құрайтынын анықтадық.



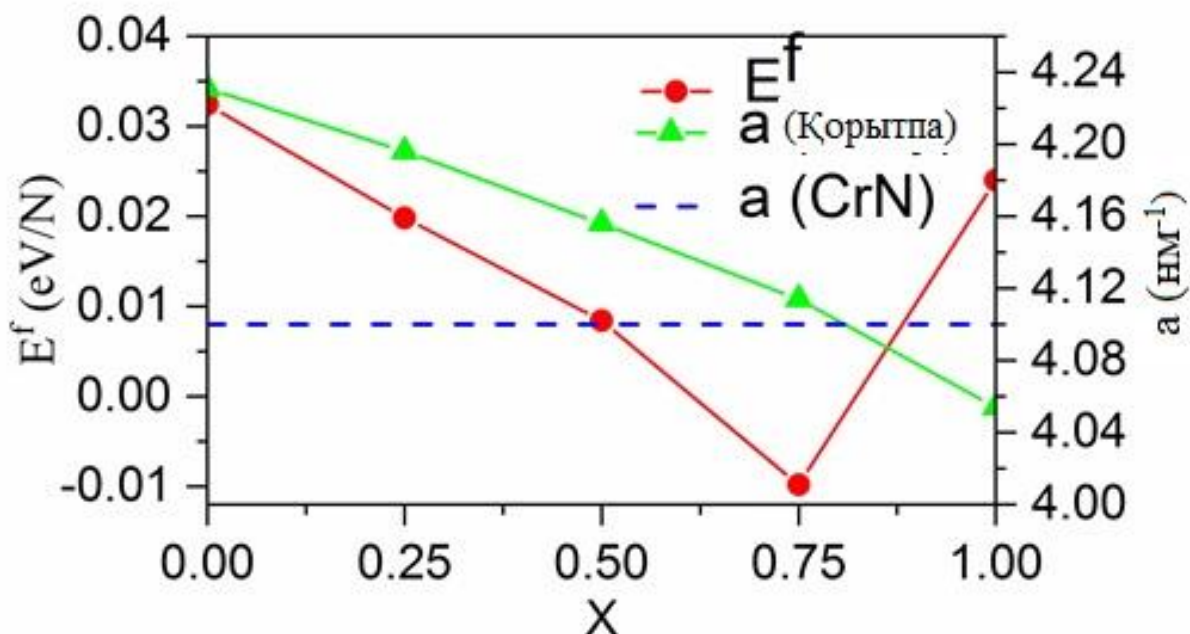
Сурет 43 – Кездейсоқ $Ti_{1-x}Al_xN$ қатты ерітінділері және $Ti_{1-x}Al_xN/CrN$ (111) гетероқұрылымдарына арналған араласу энергиялары

Гетероқұрылымдардың тұрақтылығын бағалау үшін, олардың түзілу энергиясын төмендегідей формуламен есептедік:

$$E_f(x) = \frac{1}{N} \left\{ E_T \left(\frac{Ti_{1-x}Al_xN}{CrN} \right) - E_T(Ti_{1-x}Al_xN) - E_T(CrN) \right\} \quad (6)$$

E_f мен $Ti_{1-x}Al_xN$ (a) торының параметрлерінің x құрамынан тәуелділігі 44-суретте берілген. Екі тәуелділіктің арасындағы байланыс анық көрінеді: $Ti_{1-x}Al_xN$ мәндері CrN торының параметрлеріне анағұрлым жақын болған сайын, соғұрлым гетероқұрылымның түзілу энергиясы аз болады. Алынған нәтижелер

бойынша AlN мөлшері жоғары гетероқұрылымдардың түзілуі энергетикалық тұрғыдан қолайлы деген болжамға әкеледі (44-сурет). Тұндыру және жоғары энергия иондарымен өңдеу кезінде пайда болатын процестерді егжей-тегжейлі зерттеу үшін эксперименттік мәліметтер мен теориялық есептеулердің нәтижелерін салыстыру қажет.



Сурет 44 – Құрамына байланысты гетероқұрылымдардың түзілу энергиясы және $Ti_{1-x}Al_xN$ (a) қорытпалар торының параметрі. Көлденең штрих сызық CrN тор параметрін білдіреді

Алдымен $(TiAlSiY)N$ қабатындағы қатты ерітіндінің күшеюі қаттылыққа негізі әсер етті деген пікірді қарастырайық. Төмен концентрациясына байланысты Si және Y әсерін елемеуге болады. XRD мен SAED әдістерімен талдау түйіршік мөлшері 10 нм және кейін бағаналы өсуімен $Ti_{x-1}Al_xN$ метатұрақты ерітіндісінің түзілуін көрсетті. $Ti_xAl_{x-1}N$ арналған Hans [184] ab-initio есептеулеріне сәйкес, жабындардың метатұрақты фазасының пайда болуы кристаллит мөлшеріне байланысты. TiN, AlN және CrN, TiAlN сияқты термодинамикалық тұрақты фазалардан айырмашылығы, ол беттік энергия ерігіштіктің сыни шегіне әсер ету үшін жеткілікті болған кезде пайда болуы мүмкін. Онда алюминий атомдарының сызықты емес таралуы ерігіштік шегіне қатты әсер етеді. Алюминий титанды ҚЦТ торында алмастырады, өйткені оның атомдық радиусы (0,143 нм) Ti атом радиусынан (0,147 нм) аз, бұл TiN тор параметрінің ($a_{exp}=4,193 \text{ \AA} < a_{table}$) азаюынан байқалады. Кішкентай Al атомдарын ауыстыру Ti торын тарылтады да, ковалентті тыйым салынған аймақ $E_h=kd^{-2.5}$ (d-атомаралық қашықтық және k-тұрақты) артады, сондықтан серпімді кернеуден шығуды тудырады [185]. Бұл орын ауыстыруды қиындатады және Холл-Петчтің кері ережесіне сәйкес қаттылық пен иілгіштікті арттырады [186].

Екінші жағынан, TiN және AlN торларының анағұрлым жоғары сәйкессіздігінің себептері және шындықтың жалпақтығымен көрінетін фазалардың бөлінуі анықталды. Фазалық тұрақтылықтың теориялық есептеулері CrN-нің бөліну шекарасындағы тұрақтандыру әсеріне негізделген, оны STEM нәтижелері де растады, сондықтан фазалардың бөлінуі негізінен $Ti_xAl_{x-1}N$ ішкі құрылымымен байланысты болды. $Ti_xAl_{x-1}N$ қабаттары EDS, XPS әдістеріне сәйкес AlN-мен көлемі бойынша емес, құрамы бойынша байытылғаны анықталды. Бөліну шекарасындағы алюминий Si және Y атомдарының химиялық эффектілерімен үйлесетін тотығуға жоғары қарсылық реакциясын тудырады. Si және N атомдары арасындағы күшті коваленттік байланыс әдетте ауаға қатысты жоғары химиялық инерттілікке ие және жоғары температурада диффузияға қарсы қасиеттерді қамтамасыз ететін тығыз аморфты SiN_x қабықшаларының таралуына ықпал етеді. Баршилияның [183] және т.б. зерттеулеріндегі $2,5 \text{ м}^3$ жоғары азот ағынымен тұндырылған TiAlN/CrN жүйелері мұндай құрылымның TiAlN моноқабатына қарағанда жоғары тотығуға және нанотұрақтылыққа төзімділігі бар екендігін көрсеткен. Азоттың артық үлесі мен Si қоспасы аморфты SiN_x мөлшерінің төмендеуіне және көпқабатты құрылымдардағы кристалды CrN_x мөлшерінің жоғарылауына әкелуі мүмкін [187], бұл біздің жағдайымызда байқалды. Алайда, N артуы TiAlN жүйесінің метатұрақтылығына қалай әсер етеді деген сұрақ туындайды. Мұндай тұрақтанудың ең дұрыс қисыны келетін түсіндірме [188]-де берілген. Олардың пайымдауынша, наноламельдердің когеренттілігі титанға бай аймақтағы (суб-ламельдер) азоттың жетіспеушілігі және алюминийге бай аймақтағы азоттың артық болуының нәтижесі болып табылады. Келесі туатын сұрақ, AlN мен TiN аймақтарының бөлінуінде интерфейстердің атқаратын рөлі қандай.

Жоғары температурадағы өңдеу кезінде Al-дің жоғары мөлшері бар жабындардағы текшелік AlN фазалық қабаттасу қабылданған механизм ретінде (Ti, Al)N қатты ерітіндісінің спинодалды ыдырауы болып табылады, бірақ сонымен бірге, бу фазасымен тұндыру процесі кезінде осындай жіктелу қалай пайда болуы мүмкін екендігі даулы сұрақ болып қалады. СА-PVD барысында өсу кезінде иондармен атқылау жоғары энергиялы, артынан қабықшаның термиялық кернеуі де өте жоғары болуы мүмкін. Жоғарғы ығысу кернеуін қолдану күйдіру кезіндегі сияқты диффузия мен жүйенің эволюциясын тудырады. Айтарлықтай фазалық өзгерістерге әкелетін көптеген факторлар бар: элементтердің тербелісі, когеренттіліктің кернеуі, модуляцияның толқын ұзындығы және нысананың құрамы [189, 190].

Осы бөлімдегі зерттеулер теориялық есептеулерге негізделген. Біз қарастырып отырған, изоқұрылымды араластыру энтальпиясының жоғары мәндерін ескере отырып, еркін энергияның екінші туындысы теріс болып, спинодальды ыдырауға әкелуі мүмкін [189]. Бөлінген байытылған c-TiN және c-AlN домендерімен дисперсті фазаларды байқайтын осы механизмді қарастырсақ, $Ti_{1-x}Al_xN$ кең Al фракцияларының диапазонындағы спинодальды ыдырауды тудыруы мүмкін. Спинодаль аймағындағы бұл процесс қатты

ерітіндінің фазалық энергиясының белгілі бір мәндерінде ғана жүреді. Түйіндердің (зародыш) түзу және өсу жолымен тұндыру кезінде көлемді TiAlN титанмен байытылған $B1-Ti_{1-x}Al_xN$ аймақтарына және с-AlN нанотүйіршіктеріне жіктеліп орналастырылады, бұл кеңістік шектеулерімен және энергиялы тиімді химиялық байланыстардан туындайды [191].

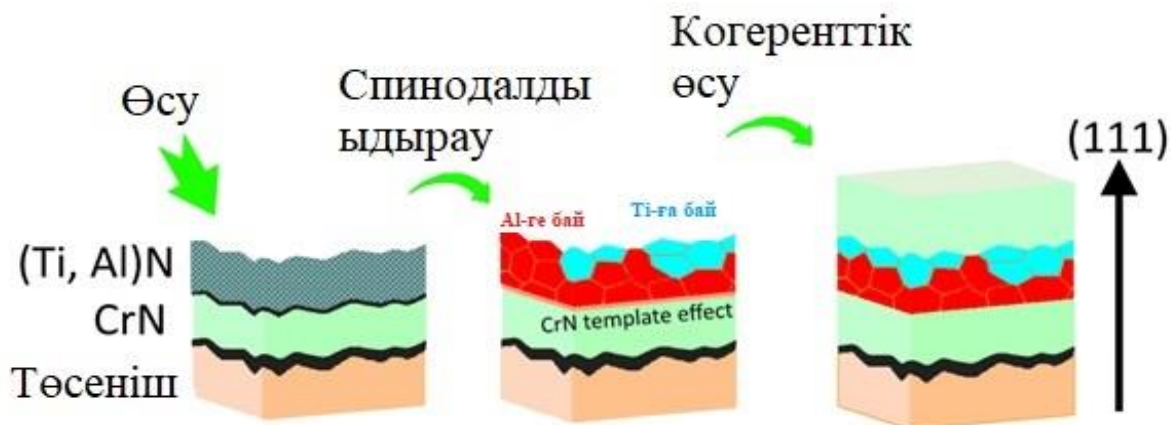
Химиялық қозғаушы күшке қосымша (TiAlN құрамдарының барлық диапазонындағы оң араластыру энтальпиясына байланысты) жаңа фазалардың бөліну шекараларының әсерін де ескеру қажет. Әлдеқашан белгілі болғандай, бұл негізінен интерфейстер арасындағы торлардың үйлесімсіздігімен байланысты. Тұрақтандырғыш қабат пен с-AlN арасындағы тұрақты торлардың өте жақын тор үйлесімсіздігі бар жерде құрылым когерентті болуы ықтимал [192]. Шамамен CrN торының параметрлері өсу когеренттілігін қанағаттандырады және іс жүзінде беттік энергияны төмендетпейді. Екі қабатты кезең салыстырмалы түрде аз болуы мүмкін деген болжамнан торлардың үйлесімсіздігін елемеуге болады, когеренттіліктің тұрақтану эффектісін күтуге болады [193].

Көптеген мақалаларда (Ti, Al)N жіктелуі тақырыбы бойынша TiN (ҚЦТ) болатындай, ал AlN (ГТҚТ) тенденцияға ие болатыны фактімен айтылады. Түрлену үшін жеткілікті аз энергетикалық тосқауылмен ішкі энергиясы мәндері бойынша, сонымен қатар жазықтықаралық арақашықтықтары бойынша гексагональды және ҚЦТ-торлар ұқсас болып келетіні мәлім. Осылайша, салыстырмалы түрде азоттың жоғары мөлшерімен (жағу кезіндегі жоғары жұмыстық қысымда) байланысты жабын торының жергілікті учаскелерінде ГТҚТ-ден ҚЦТ-ге өтуі болуы мүмкін екендігін болжауға болады. Бұл тұрақтанудың қозғаушы күші болып [194]-те сипатталғандай бөліну бетіне бағытталған жіктелу сияқты кинетика болып табылады.

Спинодалды ыдырау және бөліну шекарасының тұрақтануы. Жоғары температуралы күйдіруде Al мөлшері көп жабындарда AlN текшелі фазалық ыдыраудың жалпы қабылданған механизмі ретінде (Ti,Al)N қатты ерітіндісінің спинодалды ыдырауы болып саналады, бірақ сонымен қатар, PVD үрдісі кезінде мұндай ыдыраудың қалай болатындығы әлі сұрақ болып қалып отыр. Өсу процесінде SA-PVD кезіндегі жоғары энергетикалық иондармен иондық атқылауда қабықшаның жылулық кернеуі өте жоғары болуы мүмкін. Жоғары ығысу кернеуін қолдану, өңдеулерде диффузия және эволюция жүйесін тудырады. Элементар флуктуациялар, когеренттілік кернеулері, толқын ұзындығының кернеуі және нысана құрамын айтарлықтай өзгертуге әкелетін көптеген факторлар бар.

Теориялық есептеулер бойынша қарастыратын изоқұрылымдық араластыру энтальпиясының жоғары мәндерін ескере отырып, еркін энергияның екінші туындысы теріс болып, спинодалды ыдырауға әкелуі мүмкін. Осы жағдайды с-TiN және с-AlN байытылған аймақтарымен бөлінген дисперстік фазаларды бақылай отыра қарастырамыз (45-сурет). Алюминий фракцияларының кең диапазонында $Ti_{1-x}Al_xN$ фазалардың спинодалды ыдырауын тудыруы мүмкін. Спинодалды аймақтағы бұл процесс қатты ерітінді

фазасының энергияларының белгілі бір мәндерінде ғана жүреді. Көлемдік өсу және нуклеация жолымен тұндыру процесі кезіндегі TiAlN кеңістіктік шектеулер мен энерготиімді химиялық байланыстарға мәжбүр титанмен байытылған $B_1\text{-Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ және c-AlN нанотүйіршіктері аймақтарына ыдырайды [195].



Сурет 45 – $(\text{TiAlSiY})\text{N}/\text{CrN}$ жабынының фазалық бөліну мен өсуінің сызбалы түрде ұсынылған механизмі

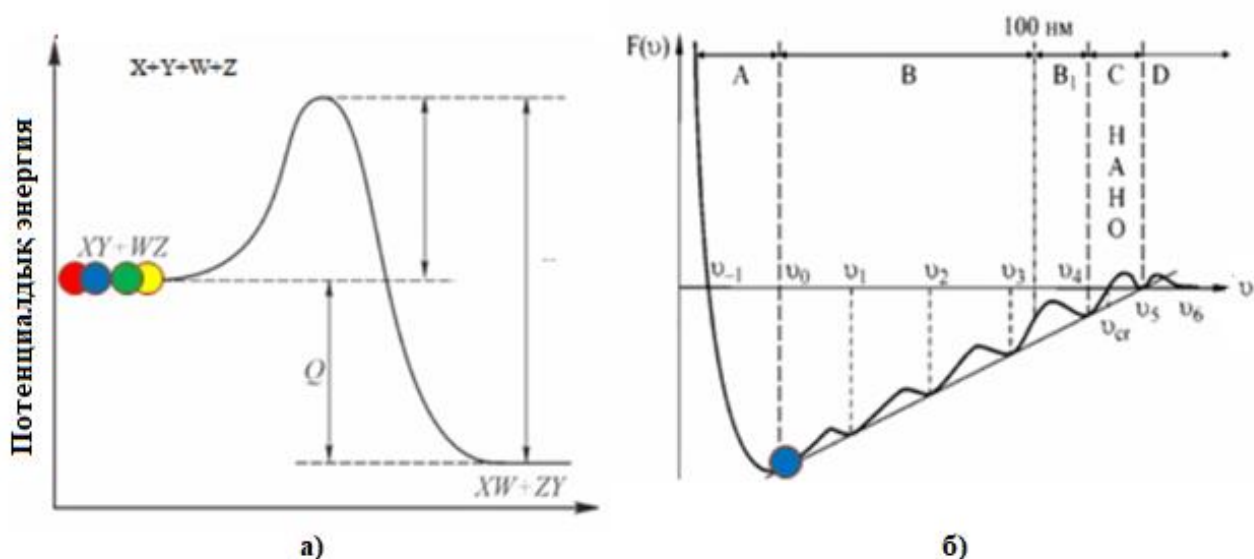
TiAlN құрамының барлық диапазонындағы оң араластыру энтальпиясына байланысты химиялық қозғаушы күштерімен қоса, жаңа бөліну шекараларының дамуына да әсерін ескеру қажет. Бұл негізінен бөліну шекаралары арасындағы сәйкессіздіктермен байланысты екені мәлім. Тұрақтандырушы қабат пен c-AlN арасындағы торлардың сәйкес келмейтін тор константалары өте жақын орналасқандықтан, олар когерентті құрылымдарға айналуы әбден мүмкін [195, p.362]. CrN торының жуықталған параметрі өсу когеренттілігін қанағаттандырады және іс жүзінде беттік энергияны төмендетпейді. Екі қабатты кезең салыстырмалы түрде аз және тордың сәйкессіздігін ескере келе, когеренттік тұрақтандыру әсерін күтуге болады [196].

$(\text{Ti, Al})\text{N}$ ыдырау жолына арналған көптеген мақалаларда, TiN ҚЦТ болады десе, AlN-гексагоналды болатындығы туралы фактілер келтірілген. Гексагоналды және ҚЦТ торлары түрлендіру үшін жеткілікті төмен энергетикалық тосқауылы бар ішкі энергиясының мәндері бойынша және жазықтықаралық қашықтықтары бойынша да жақын екендігі мәлім. Осылайша, бүрку кезіндегі жұмыстық қысымының жоғарылауынан азоттың салыстырмалы жоғары құрамына байланысты жабынның жергілікті аймақтарында (ГТҚТ) және ҚЦТ торға ауысуы жүруі мүмкін деп болжауға болады. $(\text{TiAlSiY})\text{N}/\text{CrN}$ ішкі қабаттарының жартылай тұрақты емес торлары, яғни аздаған гексагоналды AlN үлесі бар деген қызықты бақылау жасауға болады. Бұл тұрақтандырудың қозғаушы күші [194, p.7538] еңбекте сипатталғандай беттің бөліну шекараларына бағытталған ыдырау сияқты кинетика болып табылады. CrN бөліну шекарасы жағында таралған көлемдегі

ішінара өтпелі Al фракциялары азот атомының жетіспеушілігінен түзілу энергиясының төмен шамасына ие болуы мүмкін.

Сонымен, жабын түзілу және өсу процесі кезінде өзін-өзі жинақтаудың күрделі процесс сынағынан өтті. Алдымен (Ti, Al)N ерітіндісі с-TiN және w-AlN-ге ыдырады, содан кейін AlN байытылғаннан кейін және серпімді энергияның екі қабатты фазааралық алмасуынан кейін вюрцит құрылымы Ti_{1-x}Al_xN/CrN (111)-бағытталған гетероқұрылымында тұрақтанады. Үйлесімділікке байланысты өсу TiAlN/CrN араластыру энергиясын есептеумен расталады, бұл TiAlN-ге қарағанда төмен. Демек, бір анағұрлым энергетикалық тұрақты күй ретінде B1 с-TiAlN бағытталған тор атомдарын (111) бағыт бойынша с-AlN-ге ауыстыруға келдік [197]. Бұл сонымен қатар, жалпы эксперименттік нәтижелермен жақсы келісіледі.

Жоғарыда айтылған, есептелген араласу энергияларының физикалық тұрғыда түсіндірілуіне тоқталайық. Атақты академиктер Я.Б. Зельдович пен В.Е. Панин [198,199] еңбектерінде механохимиялық реакциялардың энергетикалық диаграммасында өздерінің постулаттарын ұсынған (46-сурет). Мәселен, Я.Б. Зельдовичтің диаграммасы (46а-сурет) бойынша бастапқыдағы өзара байланысқан төрт компонентке сырттан қандай да бір энергияны бергенде, оның энергиясы артып, түзілу активациясына жетерлік энергияға жеткенде химиялық байланыс үзіліп, элементтер иондар түрінде қалады да, иондардың араласуы жүре бастайды, бұл жағдай байланыстардың ауысуы деп аталады, яғни ескі байланыстар үзіліп, ал жаңа байланыстар әлі бола қоймайды. Бірақ бұл күй ұзақ уақыт болмайды 10⁻¹³ с шамасында ғана, одан кейін энергия төмендеп басқа жаңа байланыс пайда болып, реакция өнімі пайда болады және ескі байланыстың үзілуіне және жаңасының түзілуіне жылу бөліне отырып, оның энергиясы төмен болатындығы туралы айтқан [198, с.383-388].



а) Я.Б. Зельдовичтің химиялық реакциялардағы потенциалдық барьері [198, с. 385]; б) В.Е. Паниннің Гиббс термодинамикалық потенциалының молярлық көлемінен тәуелділігі [199, с. 3]

Сурет 46 – Механохимиялық реакциялардың энергетикалық диаграммалары

В.Е. Паниннің теориясы бойынша 46б-суреттегі графикте әрбір құрылымда өз энергиясы бар, атомдар арасындағы энергия молярлық көлеміне немесе атомдар арасындағы арақашықтыққа тәуелдігі берілген. Алдымен атом орныққан күйде болғанымен, одан басқа да сәл орнықпаған күйлер бар. Егер сырттан энергия беретін болсақ, атомаралық арақашықтықтар шұңқырларға сай келеді, шұңқырларды жаңа құрылым деп қарастырсақ, графиктен А, В, В₁, С, D құрылымдары болатындығын көреміз, мұндағы А - гидростатикалық сығылу, яғни жүктеме әсерінен солға қарай сығылу болса, жоғары энергетикалық күйге түседі; В - әртүрлі масштабтағы мезоқұрылымдар, нано емес макроскопиялық күйде болуы; В₁ – наноөлшемді құрылымдар, тепе-теңдік емес күй; С – наноқұрылымды күй, яғни наноқұрылымда байланыс энергиясы үнемі 0-ден төмен не жоғары болуы мүмкін; D – кеуектер мен бұзылулардың пайда болуы [199, с. 492]. Біздің жағдайда энергияның төмендеуінен наноқұрылымды күйді алумен үйлеседі.

Молекулалық динамика әдісі негізінде есептелген араласу энергиясының маңыздылығы негізгі физикалық идеясы химиялық реакциялардың энергетикалық диаграммаларымен бекітіледі. Сонымен қатар, теориялық есептеулер мен аталған постулаттар XPS зерттеулер нәтижелеріндегі байланыс энергиясының төмендеуінен жаңа байланыстардың пайда болуымен сәйкес келеді.

4.4 Импланттауға дейінгі және кейінгі (TiAlSiY)N/CrN жабындарының антибактериалдық қасиеттерін сынау

Микробқа қарсы импланттауға дейінгі және кейінгі көпқабатты (TiAlSiY)N/CrN жабындарының *Escherichia coli* (ATCC 8799) және *Pseudomonas aeruginosa* (ATCC 9027) грам-тері бактерияларында, сондай-ақ *Staphylococcus aureus* (ATCC 6538) және *Staphylococcus epidermidis* (14990) грам-оң бактерияларында сынақтар екі түрлі тәсілмен зерттелді:

1. Агардағы диффузия әдісі. Бұл әдісте орта ретінде Мюллер-Хинтон агарында Петри ыдысы қолданылды. Осы ортаға *S.aureus* мен *S.epidermidis* $1,5 \times 10^8$ КОЕ/мл Au⁻ иондарымен имплантталған (TiAlSiY)N/CrN жабынындағы үлгілер агары бар пластиналардың бетіне орналастырылды. Бұл ыдыстар бактериялардың өсуін мінсіз шарттарын қамтамасыз ету үшін 24 сағат бойы инкубацияланды. Антибактериалды белсенділік нәтижесінде наноқұрылымды материалдардың нығыздануы маңайында бактериялардың өсуі байқалмады. Имплантталған жабындар үшін өлшенген инкубацияланған аймақ 6-7 мм және имплантталмаған жабындар үшін 3-5 мм құрады.

Мюллер-Хинтонның стерильді қоректік ортасында стерильді Петри ыдысына (қабат қалыңдығы 4 мм) құйылып, бөлме температурасында қатуы үшін қалдырылды. Зерттелетін микробтардың суспензиясы (инокулят) оқшауланған колониялардың айқын көрінетін бөлінуімен қатты қоректік ортада дайындалады. Бір колониядан шыққан жасушалар стерильді физиологиялық ерітіндімен және 0,5 лайлылығымен, ол $1,5 \times 10^8$ КТБ/мл (МакФарланд стандарты) сәйкес келетін түтікке ауыстырылды. Бөлме температурасында

кептіру үшін 10 минутқа ашық ыдысқа қалдырылды. Стерильді суда суланған (TiAlSiY)N/CrN жабынының үлгілері қоректік ортаның бетіне орналастырылды. Петри ыдысының материалдарын орнатқаннан кейін 37° С термостатта 24 сағат бойы инкубацияланды, содан кейін бақыланатын аймақта колониялардың өсуінің бәсеңдеуі өлшенді.

Тиісті уақыт аралығында тіршілікке икемді жасушалардың санын санау үшін колонияларды санаудың қолайлы әдісі қолданылды. Ол Петри ыдысында алынған агар қабаттарына бактериялы штаммдардың таратуды қамтиды. Салыстыру бақылау үшін алынған, Au иондарымен имплантталмаған (TiAlSiY)N/CrN нанокомпозитті материалдың бары, не жоғы кезіндегі инкубацияланған бактериялар штаммына арналған КТБ есептеу жолымен салыстыру жасалады. Бактериялардың азау дәрежесі келесі қатынас бойынша бағаланды [147, р. 2109]:

$$R (\%) = \frac{A-B}{A} \times 100\% \quad (7)$$

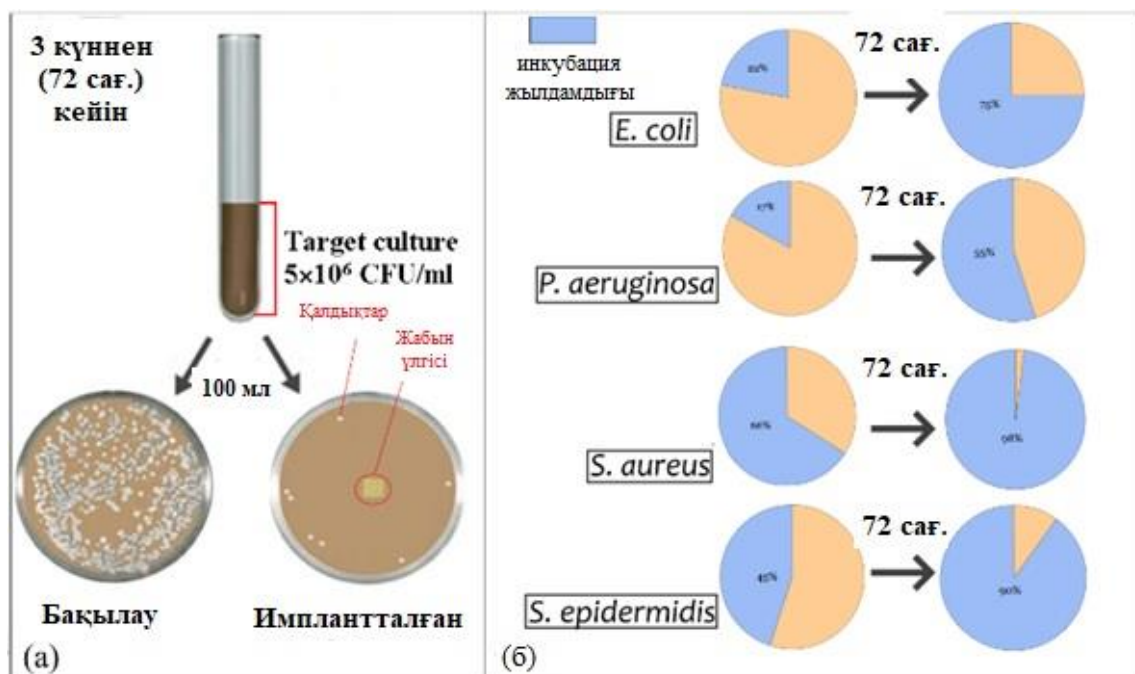
мұндағы R – пайызбен азау коэффициенті, A – бактериялық суспензиямен өңделмеген (TiAlSiY)N/CrN жабынысыз) бактериялы колониялардың саны, B - өңделген (TiAlSiY)N/CrN жабынының бактерияларының бактериялы колониялар саны.

2. «Уақыт – жою сынағы» (time-kill assay) сынағы. Сыналатын материалдар 15 минут бойы 120° С-та автоклавирлеумен зарарсыздандырылды. (TiAlSiY)N/CrN үлгілері қоректі стерильді сұйықтыққа (1 мл) салынды және зарарсыздандыруды бақылау ретінде қолданылды. (TiAlSiY)N/CrN материалынан тұратын үлгілер тобын 5×10^6 КТБ/мл микроорганизмдермен себілген ортасы бар Петри ыдысына салынып, кейін қоректік агарға себіліп және 48 сағат бойы 37° С температурада өсірілді (47-сурет).



Сурет 47 – Агардың диффузиялық әдісіне шолу (Кирби-Бауэр сынағы). Ыдысқа S.aureus және S.Epidermidis бактерияларның колониясы бекітілген

Антимикробты эффе́ктивтілік 2-ші әдіс «бірлескен инкубациялық әдіс» немесе «уақыт - жою сынағы» деп аталатын сынақпен бағаланды (48-сурет). Бұл сынақ концентрациядан уақыттың тәуелділігін көрсетеді және жабынның микробқа қарсы әсерін анықтайды [146, p.568]. Нанокөмпазитті имплантталмаған (TiAlSiY)N/CrN жабынында қолданылған концентрация экспериментте қолданылған бактерияларға күшті инкубациялық әсер етеді. Инкубациядан кейін 1-72 сағат бойы Au имплантталған (TiAlSiY)N/CrN жабындарында концентрацияны арттырған сайын бактериялар азая түскен. Бактериялардың азаю дәрежесі (*E.coli*) 12 ÷ 75%-тен, (*P. aeruginosa*) 17 ÷ 75%-ке дейін аралықта дөңгелектенеді. Стафилококктардың екі түрі де имплантталған үлгілердің әсеріне сезімтал екендігі дәлелденді. Алайда, оның кері әсері анағұрлым «жұмсақ». Au-мен (TiAlSiY)N/CrN жабынының бактерияларға қарсы антибактериалды әсер деңгейі 56 ÷ 98% (*S. aureus*) және 45 ÷ 90% (*S. epidermidis*) құрады.



(а) *E.coli*, *P.aeruginosa*, *S.aureus* және *S.epidermidis* пайдаланумен; (б) әр түрлі бактерияларға қатысты антибактериалды белсенділіктің дөңгелектік диаграммасы

Сурет 48 – (TiAlSiY)N/CrN жабынындағы «уақыт - жою сынағы» әдісімен микробтарға қарсы сынақтарға шолу

Микробиологиялық сынақтардан кейінгі элементтік талдау (72 сағаттан кейін) жабын бетіндегі N, Ti, Al және Au концентрацияларының азаюын, ал C мен O болуы, беттік қабаттағы алтын нанобөлшектері иондық импланттау (ығысу каскадтары туғызған) каналдары есебінен микроорганизмдермен әсерлеседі және қоректік ортада ериді дегенге келіп саяды.

Аи иондарымен имплантталған (TiAlSiY)N/CrN жабындарының антибактериалдық қасиеттері имплантталмаған (TiAlSiY)N/CrN жабындарына қарағанда антибактериалдық қасиеттері жоғары болғанын көрсетті. Нанокөпозиттің имплантталған үлгісінің өзгерген құрылымы жабын бетінен Аи шығуын жеңілдететін аморфтық аймақтарды құрайды. Жабын бетін тастап кеткен және сұйықтыққа бөлінген алтын бөлшектері бактерия жасушаларымен белсенді әрекеттеседі. Жалпы, клиникалық агенттердің микробқа қарсы механизмін түсіну үшін микроорганизмдермен беттегі агенттің спецификалық байланысын және микроорганизм ішіндегі агенттердің тұрақты емес метаболизмін оқып-үйрену арқылы түсінуге болады. Осылайша, микробтық жасушаға Аи зақымданушы әсерінің кейбір механизмі ұсынылды (49-сурет). Бөлінген алтын иондары биологиялық микробъектілерімен белсенді әсерлеседі. Жасуша функцияларының бұзылуы және жасушалық мембрана арқылы енуі сияқты эффектердің бұзылуын тудыра отырып, алтын нанобөлшектері бактерияның жасушаларымен тікелей әсерлесуі мүмкін. Агмен салыстырғанда, олар еру кезінде аз тотығуды тудырады және иондарды көп шығарады. Кейбір иондар тіпті ақуыздың бөлінуіне және ДНҚ-ң өзгеруіне алып келіп, ішкі байланысқа түсе алады. Алайда, бұл процестерді зерттеу ауқымы өте кең болғандықтан, бұл жұмыста тек мүмкін деген ақпараттарды береміз.



Сурет 49 – E.colicell қарсы имплантталған жабын бетіндегі әр түрлі антибактериалды механизмдер (сызбасы)

Аи нанобөлшектерінің, кластерлердің біртұтас немесе ендірілген жүйелердің бөліктері ретінде микробқа қарсы әсер ету механизмдері жақында жарық көрген [200-202] мақалаларда жақсы зерттелген. Дегенмен, зерттеулерде даулы сәттер бар, микроб жасушасына кері әсер ететін механизмдер жалпы келесідей: оларды екі түрге бөлуге болады, физикалық және химиялық. Процесс Аи иондарымен имплантталған (TiAlSiY)N/CrN көпозитінің бактериялық жасушалармен физикалық әсерлесуден басталады және бірнеше этаптардан тұрады: жасуша қабықшасы қабырғаларының механикалық зақымдануы, (TiAlSiY)N/CrN жабыны арқылы плазмалық мембрананың бұзылуы. Демек, жасуша қабықшаларының ерекшеліктері болып, биоцидті

белсенділікке әсер ететін негізгі факторлар болып табылады. Жасушаға (TiAlSiY)N/CrN композитті материалдарын енгізу этапы кезінде Au иондарының түзілуі мен бөлінуі – химиялық әсерлесуі болып табылады.

(TiAlSiY)N/CrN жабындары тек қана сулы ортада емес, сондай-ақ құрғақ жағдайда да жұмыс істей алады. Имплантталған қабаттардағы алтын нанобөлшектерінің түзілуі биобелсенділік пен цитоулылықтың елеулі жақсаруына әкеледі [201]. Сондай-ақ іс жүзінде механикалық қасиеттері өзгерген жоқ, ал жоғарғы қабат тотығу мен коррозиядан максималды сақталған.

[202] жұмыста механикалық және трибологиялық қолданулары үшін легирленген жоғары дозалы Ag-ң CrN қатты жабынына әсері талданған. Бұл жағдайларда фазалық құрылым іс жүзінде өзгермейді. Бөліну шекараларындағы каналдардың болмауы орташа мәнге әкелетін нанобөлшектерді шығаруды қиындатады.

Біздің жағдайда импланттау материалы ретінде Au⁺ таңдау (жоғары атомдық массасы мен тығыздығы) жеткілікті тереңдіктегі аморфты аймақтардың жасалуына мүмкіндік береді. Жабын бетінің бактериалды ортамен әсерлесуі оның құрылымы мен ақуыздардың функциясына әсері келесі факторлармен анықталады: беттің тұрақсыздығы (ионизация), кристалдылығы (иондардың жүрісі), нанобөлшектердің өлшемі мен заряды. Бактериялардың жойылуымен беттің көп бөлігі өлі жасушалармен ластанады. Алтын металдардың ішіндегі анағұрлым төсеніш құрылымын сақтайды және ластаушы заттардың таралуына кедергі келтіреді. Біздің жағдайда, антибактериалды эксперименттің ұзақтығы ұзақ болған сайын, бактериялардың жойылу пайызы да жоғары болды.

Төртінші бөлім бойынша қорытынды

Импланттауға дейінгі және кейінгі (TiAlSiY)N/CrN жабынының физика-механикалық және антибактериалдық қасиеттерін зерттеу бойынша төмендегідей қорытындылар жасауға болады.

Алдымен (TiAlSiY)N жабынының әр түрлі ығысу потенциалдарында алынған қаттылығы мен Юнг модулі зерттеулері бойынша, азоттың стехиометриясына және құрылымдық, субқұрылымдық деңгейлеріндегі радиациялық метатұрақты күйлеріне қарай жабын үлгісінің механикалық қасиеттері нашар болды. Қаттылық 6,95 Н шамасын көрсетті, ол тозудың жоғарылауына әкеліп соқты, бұл жерде де ығысу потенциалына тәуелділікті байқадық.

Келесі CrN қабаты бар (TiAlSiY)N/CrN жабынының құрылымды фазалық күйді қалыптастыруымен байланысты қаттылығы мен серпімділік модулі сәйкесінше 23,4 ГПа және 300,2 ГПа мәндерін көрсетті. Бұл мәндердің түйіршіктердің өлшемдерінің ұлғаюына қарай өзгеруі механикалық қасиеттеріне әсер етіп, жоғары төзімділікті көрсетті. H^3/E^{*2} қатынасы шамасының жоғары болуы материалдың бұзылу кезінде энергияны сіңірудің жоғары қабілетіне келіп саяды. Бұл жабынның беріктілігінің артуына, сынғыштықтың төмендеуіне әкеледі.

Кесу кезіндегі тозуға төзімділікті зерттеу үшін әртүрлі тұндыру параметрлері алынды. (TiAlSiY)N/CrN жабыны үлгісінде төсенішке дейінгі жабынның қажалуы 150,1 Н жүктеме кезінде ғана байқалды, сәйкесінше бұл адгезиялық беріктіліктің жоғарылауын көрсетеді. Икемділік H/E^* аса көп өзгеруге ұшыраған жоқ, дегенмен ол физикалық сипаттамалардың жақсарғандығын білдіреді.

Микроқұрылымды, стехиометрияны және химиялық байланыстарды, сондай-ақ олардың механикалық қасиеттерінің (үйкеліс, үйкеліс және кесу кезіндегі тозу) өзгеруіне әсерін молекулалық динамика нәтижелерімен байланыстыра отырып, зерттеу тәжірибелерінің қорытындыларын талдау көпқабатты жабында қандай процестер жүретінін болжауға мүмкіндік береді. Атап айтқанда, араластырудың термодинамикасын ескере отырып, тұрақты құрылымды (температураға және ішкі кернеуге) жасау үйкеліс кезінде (кесу кезіндегі тозу мен сызат) осы наноқұрылымды жабындардың сыни жүктемелерге төзімділігінің артуын болжауға мүмкіндік береді. Басқаша айтқанда, бұл параметрлер (араластыру термодинамикасы мен құрылымдық тұрақтылық) кесу аймағында 800⁰С температураға дейін арттыра отырып, жоғары жүктеме жағдайында физика-механикалық қасиеттерін, кесу жылдамдығы мен үйкеліс кезіндегі қозғалыс жылдамдығын өзгертуге мүмкіндік береді деп айта аламыз.

Тот баспайтын төсеніштегі алтын иондарымен имплантталған (TiAlSiY)N/CrN жабындарының бактерияларға қарсы қасиеттері *in vitro* әдісімен анықталды. Диффузиялық және агар сынаулары деген екі әдіс арқылы алынған нәтижелер бойынша тұндырылған көпқабатты жабындарға қарағанда, Au иондарының жоғары дозасымен имплантталған жабын беттерінің антибактериалды белсенділіктерінің айтарлықтай жоғары болатындығын көрсетті.

ҚОРЫТЫНДЫ

Диссертациялық жұмыста тұндырылған күйдегі және имплантталғаннан кейінгі (TiAlSiY)N/CrN жабындары жүйесін зерттеуге мүмкіндік берген гранттық қаржыландырудың жобаларын іске асыру аясында жүргізілген зерттеулердің нәтижесі келтірілген. Толыққанды эксперименттік жұмыстар мен теориялық есептеулер негізінде төмендегідей қорытындылар жасауға болады:

1 Наноқабатты құрылымы бар нанокөпбұрышты (TiAlSiY)N/CrN негізіндегі жабындары болат төсеніште бу фазасымен вакуумды-доғалы бүрку әдісі арқылы алынды және олар кейін Au⁻ иондарымен имплантталды.

2 Au⁻ иондарымен импланттауға дейінгі және кейінгі нанокөпбұрышты (TiAlSiY)N/CrN негізіндегі жабындардың құрылымының фазалық құрамы XRD және дифракциясы мен микроталдауы бар HR TEM көмегімен зерттелді. Көпқабатты Ti_{1-x}Al_xN/CrN құрылымы Ti_{1-x}Al_xN қорытпаларына тұрақтандырғыш әсер беретіндігі көрсетілді. Нанокристалдық күйде анағұрлым тұрақты мультиқабаттар болып AlN мөлшері жоғары Ti_{1-x}Al_xN/CrN қабаттары болып табылды. Сонымен қатар, (111) жазықтығымен аксиалды құрылымы және NaCl типіндегі Fm3m симметриясының КЦТ-торына келетін (200) бен (220) негізгі шыңдары сипатымен танылды. Жоғары дозалы Au⁻ иондарымен импланттау көпқабатты нанокөпбұрышты жабынның беттік қабаттарында құрылымдық және көпбұрышты өзгерістерді тудырады.

3 Нанокөпбұрышты көпқабатты жабынның элементтік таралу профилі және элементтер концентрациясы HR TEM, EDS, SIMS және RBS әдістерінің көмегімен зерттеліп, анықталды. Қосқабаттың қалыңдығына есептеер жүргізіліп, жабындардағы Au⁻ иондарының профилінің эксперименттік нәтижелері мен TRIM-де заттағы иондардың тасымалдануын үлгілеу нәтижелерімен салыстырмалы талдау жасалды. Ауыр иондардың беткі қабатқа екінші қосқабатқа дейін (~25-30 нм) енетіні және EDS зерттеулеріне сәйкес сызықты емес таралумен Au-мен байытылған аймақтарды құрайтыны анықталды. Жергілікті аймақтардағы ақаулардың пайда болу механизмдері, сонымен қатар жекеленген моноқабаттардың элементтерінің қайта таралуы қарастырылды.

4 Импланттауға дейінгі және кейінгі нанокөпбұрышты (TiAlSiY)N/CrN негізіндегі жабындарының механикалық, трибологиялық және антибактериалды қасиеттері анықталды. Наноиндентирлеу жоғары сәулелену тығыздығына қарамастан, жабындардың жоғары қорғаныс қабілеті бар екенін айқындады. Алынған нанокөпбұрышты нанокөпбұрышты H=33,6 ГПа, серпімділік модулі E=348 ГПа болып, H/E=0,096 жоғары икемділікке ие болды. Cr қабатымен жабынды тұндыру болат төсеніш пен көпқабатты наноөлшемді жабын арасындағы адгезияның едәуір артуына әкеледі. Антибактериалды сынақтар бактериялардың айтарлықтай белсенділігінің төмендегенін көрсетті. In vitro зерттеулерінен кейінгі элементтік талдау беттің элементтік құрамының төмендегенін көрсетті, бұл импланттаудың иондық каналдарымен (ығысу

каскадтарынан туындаған) құрылған бактериалды культуральды ортада Au^- нанобөлшектерінің еріп кетуін меңзейді.

5 Молекулалық динамика әдісі негізінде $Ti_{1-x}Al_xN/CrN$ (111) гетероқұрылымына есептеулер жүргізілді, олар тұндырылған көпқабатты жабындардың құрылысын үлгілеп және араластыру термодинамикасын бағалауды жүргізуге мүмкіндік берді. Микроқұрылымдық сипаттамаларға сүйене отырып, бөліну шекараларының әсері метатұрақты байланыстар мен элементтердің қайта таралуынан эпитаксиалды өсудің түзілуімен спинодальды ыдырауды тудыратыны анықталды. Араластырудың термодинамикасы Гиббс энергиясының минималды екінші туындысын қанағаттандырады, ол теріс болуы керек және CrN бөліну шекарасында кейін $c-AlN$ тұрақтануымен $c-TiN$ және $h-AlN$ фазаларының бөлінуіне мәжбүрлейді.

Сонымен, жоғары адгезияға ие $(TiAlSiY)N/CrN$ нанокомпозитінің көпфункционалды құрылымы механикалық, трибологиялық қасиеттерін бақылауға, ал ионды легірлеуші қоспаларымен беттерді күшті антибактериалды қорғаныспен қамтамасыз етуге мүмкіндік береді.

Қойылған міндеттердің толықтай шешілуін бағалау. Диссертацияда қойылған міндеттердің барлығы толығымен шешілді. Барлық жоспарланған, күрделі, тәжірибелік жұмыстар орындалды және алынған нәтижелерге салыстырмалы талдау ғылыми кеңесшілермен және әріптестермен бірге жүргізілді. Тұндырылған күйде және алтын иондарымен имплантталғаннан кейінгі $(TiAlSiY)N/CrN$ жабындарының құрылымы, физика-механикалық, трибологиялық және антибактериалды қасиеттері толыққанды зерттелді.

Химиялық байланыстардың микроқұрылымы, элементтерінің концентрациясы және олардың жабында тереңдігі бойынша таралуын талдау бойынша зерттеулер кешені жүргізілді. Салыстырмалы талдаулар жасалынып, молекулалық динамика әдісі негізінде есептеулер жасалды.

Диссертациялық жұмыстың ғылыми деңгейін бағалау. Диссертациялық жұмыстың жоғары деңгейі зерттеу нәтижелерінің Д.Серікбаев атындағы ШҚТУ, С.Аманжолов атындағы ШҚУ және Сумы мемлекеттік университетінің (Украина) мамандандырылған зертханаларындағы өте жақсы сыннан өткен, өзара бірін-бірі толықтырушы, озық эксперименттік әдістер арқылы алынуымен бағаланады. Сонымен қатар, әдебиеттік шолуда әлемнің жетекші ғалымдарының заманауи еңбектері қамтылды. Алынған мәліметтер белгілі ең жақсы жетістіктермен салыстырылып талданды.

Алғаш рет аморфты, нанокристалды және наноқұрылымды қабаттардан тұратын көпқабатты құрылымды қалыптастыру үшін нанокомпозитті $(TiAlSiY)N/CrN$ жабындарын $1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ жоғары дозалы Au^- иондарымен импланттаудың әсері терең зерттелді. Алтынның жоғары дозасымен импланттаудың нәтижесінде түзілу энергиясы жоғары бөліну шекарасының әсері (111) бағаналы құрылымымен және нанотүйіршіктердің мөлшері шамамен 10 нм болатын $Ti_{1-x}Al_xN/CrN$ қосқабатының когеренттік өсуі анықталды. Наноиндентирлеу нәтижелері жеткілікті жоғары дозалы ($1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$) сәулеленуге қарамастан, жоғары «қорғаныс» қабілеттерін көрсетті.

ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ

- 1 Pogrebnjak A., Rogoz V., Ivashchenko V., Bondar O., Shevchenko V., Jurga S., Coy E. Nanocomposite Nb-Al-N coatings: Experimental and theoretical principles of phase transformations // *Alloys and Compounds* – 2017. - Vol.718. – P. 260-269.
- 2 Pogrebnjak A.D., Bagdasaryan A., Pshyk A., Dyadyura K. // *Adaptive multicomponent nanocomposite coatings in surface engineering.* – 2017. - Vol.60. – P. 586.
- 3 PalDey S., Deevi S.C. Single Layer and Multilayer Wear Resistant Coatings of (Ti, Al)N: a Review // *Materials Science and Engineering* – 2003. - Vol.A342. – P. 58-79.
- 4 Pogrebnjak A.D., Bagdasaryan A.A., Beresnev V.M., Nyemchenko U.S., Ivashchenko V.I., Kravchenko Ya.O., Shaimardanov ZH.K., Plotnikov S.V., and Maksakova O. The effects of Cr and Si additions and deposition conditions on the structure and properties of the (Zr-Ti-Nb)N coatings // *Ceramics International* 2017. - Vol.43. - P. 771–782.
- 5 Zhu L.-H., Song C., Ni W.-Y., and Liu Y.-X. Effect of 10% Si addition on cathodic arc evaporated TiAlSiN coatings // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China.* – 2016. - Vol.26, №6. – P. 1638–1646.
- 6 Belous V., Vasyliiev V., Luchaninov A., Marinin V., Reshetnyak E., Strel'nitskij V.E., Goltvyanytsya S., and Goltvyanitsa V. Cavitation and abrasion resistance of Ti-Al-Y-N coatings prepared by the PIII&D technique from filtered vacuum-arc plasma // *Surface and Coatings Technology.* – 2013. - Vol.223. – P. 68–74.
- 7 Svito I.A., Fedotov A.K., Saad A., Zukowski P., and Koltunowicz T.N. Influence of oxide matrix on electron transport in $(\text{FeCoZr})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}$ nanocomposite films // *J. Alloys and Compounds.* – 2017. - Vol.699. - P. 818–823.
- 8 Moria T., Noborisakaa M., Watanabeb T. and Suzukia T. Oxidation resistance and hardness of TiAlSiN/CrAlYN multilayer films deposited by the arc ion plating method // *Surface and Coatings Technology.* – 2012. – Vol.213. – P. 216–220.
- 9 Warcholinski B, Gilewicz A. Mechanical properties of multilayer TiAlN/CrN coatings deposited by cathodic arc evaporation // *Surface Engineering.* – 2011. – Vol.27 (7). – P. 491–497.
- 10 Li Y.S, Shimada S, Kiyono H, Hirose A. Synthesis of Ti-Al-Si-N nanocomposite films using liquid injection PECVD from alkoxide precursors // *Acta Materialia.* – 2006. – Vol.54 (8). – P. 2041–2048.
- 11 Pogrebnjak A.D, Ivashchenko V.I, Skrynskyy P.L, Bondar O.V., Konarski P., Załęski K., et al. Experimental and theoretical studies of the physicochemical and mechanical properties of multi-layered TiN/SiC films: temperature effects on the nanocomposite structure // *Composites Part B: Engineering.* – 2018. – Vol.142. – P. 85–94.
- 12 Carpenter JS, Misra A, Anderson PM. Achieving maximum hardness in system coherent multilayer thin films with unequal layer thickness // *Acta Materialia.* – 2012. – Vol.60. – P. 2625–2636.

13 Диденко А.Н., Шаркеев Ю.П., Козлов Э.В., Рябчиков А.Т. Эффекты дальнего действия в ионно-имплантированных металлических материалах. - Томск: Издательство НТЛ, - 2004. - 328 с.

14 Azharudin M., Zhu G.H., Das D., Ozgur E., Uzun L., Turner A.P.F., Patra H.K. A Repertoire of Biomedical Applications of Noble Metal Nanoparticles // Chemical Communications– 2019. - Vol.55. – P. 6964-6996.

15 Cloutier M., Mantovani D., Rosei F. Antibacterial Coatings: Challenges, Perspectives, and Opportunities // Trends in Biotechnology – 2015. - Vol.33. – P. 637-652.

16 Khan, J.A., Pillai B., Das T.K., Singh Y., Maiti S. Molecular Effects of Uptake of Gold Nanoparticles in Hela Cells // ChemBioChem. – 2007. - Vol.8. – P. 1237-1240.

17 Pogrebnjak A.D., Bratushka S.N., Beresnev V.M., Levintant-Zayonts N. Shape memory effect and superelasticity of titanium nickelide alloys implanted with high ion doses // Russian Chemical Reviews – 2013. – Vol.82. – P. 1135–1159.

18 Pogrebnjak A.D., Yakushchenko I.V., Bondar O.V., Beresnev V.M., Oyoshi K., Ivasishin O. M., Amekura H., Takeda Y., Opielak M., Kozak C. Irradiation resistance, microstructure and mechanical properties of nanostructured (TiZrHfVNbTa)N coatings // Journal of Alloys and Compounds. – 2016. - Vol.679, - P. 155–163.

19 Komarov, F.F. Ion Beam Modification of Metals / Komarov, F.F. - Philadelphia: Gordon and Breach, 1992. – 249 p.

20 Hernández-Sierra, J.F., Ruiz F., Pena D.C., Martínez-Gutiérrez F., Martínez A.E., Guillén Ade J., Tapia-Pérez H., Castañón G.M. The antimicrobial sensitivity of Streptococcus mutans to nanoparticles of silver, zinc oxide, and gold // Nanomedicine – 2008. – Vol.4(3). – P. 237-240.

21 Qin H., Cao H., Zhao Y., Jin G., Cheng M., Wang J., Jiang Y., An Z., Zhang X., Liu X. Antimicrobial and osteogenic properties of silver-ion-implanted stainless steel // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2015. - Vol.7(20). – P. 10785-10794.

22 Wang J., Li J., Qian Sh., Guo G., Wang Q., Tang J., Shen H., Liu X., Zhang X., Paul K. Antibacterial Surface Design of Titanium-Based Biomaterials for Enhanced Bacteria-Killing and Cell-Assisting Functions Against Periprosthetic Joint Infection // ACS Applied Materials & Interfaces.- 2016. – Vol.8 (17). – P. 11162-11178.

23 Chouirfa H., Bouloussa H., Miggoney V., Falentin-Daudre C. Review of Titanium Surface Modification Techniques and Coatings for Antibacterial Applications // Acta Biomaterial/ - 2019. – Vol.83 – P. 37-54.

24 Feynman R.P. There's plenty of room at the bottom // Journal of Engineering Science -1960. - Vol.23, №5. - P. 22-34.

25 Bhushan B. Springer handbook of nanotechnology / Bhushan B. Berlin: Springer-Verlag, 2003. - 1222 p.

26 Погребняк А.Д., Береснев В.М., Соболев О.В., Свойства нанокompозитных нитридных покрытий // Физическая инженерия поверхности. – 2012. – Т.9, №4 – С. 284-322.

- 27 Андриевский Р.А. Наноматериалы: концепция и современные проблемы // Российский химический журнал- 2002. – Т.47, №5. - С. 50-56.
- 28 Feng Liang, Hongjun Wang, Changwei Zou. Effects of ion source voltages on the composition, hardness, and temperature-dependent tribological properties of Ti–Al–Si–N nanocomposite coatings // Japanese Journal of Applied Physics. - 2014. – Vol.53. - P. 075503
- 29 Chi-Lung Chang, Chi-Song Huang Effect of bias voltage on microstructure, mechanical and wear properties of Al–Si–N coatings deposited by cathodic arc evaporation // Thin Solid Films. - 2011. – Vol.519. - P. 4923-4927.
- 30 Pinot Y., Pac M.-J., Henry P., Rousselot C., Odarchenko Ya.I., Ivanov D.A., Ulhaq-Bouillet C., Ersen O., Tuilier M.-H. Friction behaviour of TiAlN films around cubic/hexagonal transition: A 2D grazing incidence X-ray diffraction and electron energy loss spectroscopy study // Thin Solid Films. - 2015. - Vol.577. – P. 74–81.
- 31 Baker M.A., Monclus M.A., Rebholz C., Gibson P.N., Leyland A., Matthews A. A study of the nanostructure and hardness of electron beam evaporated TiAlBN coatings // Thin Solid Films. - 2010. – Vol.518. – P. 4273–4280.
- 32 Shtansky D.V., Kaneko K., Ikuharac Y., Levashova E.A. Characterization of Nanostructured Multiphase Ti-Al-B-N Thin Films with Extremely Small Grain Size // Surface and Coatings Technology. - 2001. - Vol.148, №2-3. – P. 206-215.
- 33 Miletić A., Panjan P., Škorića B., Čekada M., Dražič G., Kovač J. Microstructure and mechanical properties of nanostructured Ti–Al–Si–N coatings deposited by magnetron sputtering // Surface and Coatings Technology. - 2014. – Vol.241. – P. 105–111.
- 34 Tabor D. The Hardness of Metals. Monographs on the physics and chemistry of materials - Oxford University Press, 2000. - 175 p.
- 35 Veprek S. Recent search for new superhard materials: Go nano // Journal of Vacuum Science & Technology B. – 2013. – Vol.31. - P. 050822-1-33.
- 36 Bhaduri A. Hardness. Mech. Prop. Work. Met. Alloy. - Singapore: Springer Singapore, 2018. - P. 119–71.
- 37 Musil J. Hard and superhard nanocomposite coatings // Surf Coatings Technology. - 2000. – Vol.125. - P, 322–330.
- 38 Veprek S, Veprek-Heijman MGJ. Superhard and Ultrahard Nanostructured Materials and Coatings // Microstructure-Property Correlations for Hard, Superhard, and Ultrahard Materials, Cham: Springer International Publishing. - 2016. - Vol.1. - P. 167-210.
- 39 Li D, Kaner RB. Materials Science: Graphene-Based Materials // Science. – 2008. – Vol. 320. – P. 1170–1.
- 40 Vepřek S. The search for novel, superhard materials // J Vac Sci Technol A Vacuum, Surfaces, Film. – 1999. – Vol.17. – P. 2401–20.
- 41 Chen JG. Carbide and Nitride Overlayers on Early Transition Metal Surfaces: Preparation, Characterization, and Reactivities // Chem Reviews. – 1996. – Vol.96. – P. 1477–98.
- 42 Han Y, Dai Y, Shu D, Wang J, Sun B. Electronic and bonding properties of TiB₂ // Journal Alloys Compounds. – 2007. – Vol.438. – P. 327–31.

- 43 Rasaki SA, Zhang B, Anbalgam K, Thomas T, Yang M. Synthesis and application of nano-structured metal nitrides and carbides. A review // *Progress in Solid State Chemistry*. – 2018. – Vol.50. – P. 1–15.
- 44 Holleck H. Material selection for hard coatings // *Vacuum Science & Technology A Vacuum Surfaces and Films*. – 1986. - Vol.4. - P. 2661–9.
- 45 Bobzin K. High-performance coatings for cutting tools // *CIRP Journal of Manufacturing Science and Technology*. – 2017. – Vol.18. - P. 1–9.
- 46 Shizhi L, Yulong S, Hongrui P. Ti-Si-N films prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition // *Plasma Chemistry and Plasma Processing*. – 1992. – Vol.12. -P. 287–97.
- 47 Veprek S. Recent search for new superhard materials: Go nano! // *Vacuum Science & Technology A Vacuum Surfaces and Films*. – 2013. – Vol.31. - P. 050822.
- 48 Vepřek S, Haussmann M, Reiprich S, Shizhi L, Dian J. Novel thermodynamically stable and oxidation resistant superhard coating materials // *Surf Coatings Technology*. – 1996. – Vol.86–87. – P. 394–401.
- 49 Mayrhofer PH, Rachbauer R, Holec D, Rovere F, Schneider JM. Protective Transition Metal Nitride Coatings // *Comprehensive Materials Processing*, Elsevier. – 2014. - Vol.4 - P. 355–388.
- 50 Kalss W, Reiter A, Derflinger V, Gey C, Endrino JL. Modern coatings in high performance cutting applications // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. – 2006. – Vol.24. – P. 399–404.
- 51 Fernandes F, Danek M, Polcar T, Cavaleiro A. Tribological and cutting performance of TiAlCrN films with different Cr contents deposited with multilayered structure // *Tribology International*. – 2018. – Vol.119. - P. 345–53.
- 52 Danek M, Fernandes F, Cavaleiro A, Polcar T. Influence of Cr additions on the structure and oxidation resistance of multilayered TiAlCrN films // *Surface and Coatings Technology*. – 2017. - Vol.313, P. 158–67.
- 53 Mi P, He J, Qin Y, Chen K. Nanostructure reactive plasma sprayed TiCN coating // *Surface and Coatings Technology*. – 2017. – Vol.309. – P. 1–5.
- 54 Sampath Kumar T, Vinoth Jebaraj A, Sivakumar K, Shankar E, Tamiloli N. Characterization of TiCN coating synthesized by the plasma enhanced physical vapour deposition process on a cemented carbide tool // *Surface Review and Letters*. – 2018. – Vol.25. – P. 1950028.
- 55 Jhi S-H., Ihm J., Louie SG., Cohen ML. Electronic mechanism of hardness enhancement in transition-metal carbonitrides // *Nature*. – 1999. – Vol.399. - P. 132–134.
- 56 Kong Y., Tian X., Gong C., Chu PK. Enhancement of toughness and wear resistance by CrN/CrCN multilayered coatings for wood processing // *Surface and Coatings Technology*. – 2018. – Vol.344. – P. 204–13.
- 57 Zhang J., Su X., Shan L., Liu Y., Zhang P., Jia Y. Preparation and tribocorrosion performance of CrCN coatings in artificial seawater on different substrates with different bias voltages // *Ceramics International*. – 2019. – Vol.45. – P. 9901–11.

58 Lorenzo-Martin C., Ajayi O., Erdemir A., Wei R. Tribological performance of quaternary CrSiCN coatings under dry and lubricated conditions // *Wear*. – 2017. – Vol.376–377. - P. 1682–90.

59 Lin J., Jang J., Park I-W., Wei R. Structure and properties of CrSiCN coatings deposited by pulsed dc magnetron sputtering for wear and erosion protection // *Surface and Coatings Technology*. – 2016. – Vol.287. - P. 44–54.

60 Wang Q., Zhou F., Zhu L., Zhang M., Kong J. Mechanical and tribological evaluation of CrSiCN, CrBCN and CrSiBCN coatings // *Tribology International*. – 2019. - Vol.130. - P. 146–54.

61 Greer AL. Confusion by design // *Nature*. – 1993. – Vol.366. – P. 303–4.

62 Yeh J-W., Chen S-K., Lin S-J., Gan J-Y., Chin T-S., Shun T-T., et al. Nanostructured High-Entropy Alloys with Multiple Principal Elements // *Novel Alloy Design Concepts and Outcomes. Advanced Engineering Materials*. – 2004. - Vol.6. - P. 299–303.

63 Cantor B., Chang ITH., Knight P., Vincent AJB. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys // *Materials Science and Engineering A*. - 2004. - Vol.375–377. – P. 213–8.

64 Miracle DB., Senkov ON. A critical review of high entropy alloys and related concepts // *Acta Materialia*. – 2017. - Vol.122. – P. 448–511.

65 Ivasishin O.M., Pogrebnjak A.D., Bratushka S.N. Nanostructured Layers and Coatings Formed by Ion-Plasma Fluxes in Titanium Alloys and steels. - Kiviv, Ukraine: Academperiodika, 2011. – 270 P.

66 Pogrebnjak A.D., Bratushka S.N., Beresnev V.M., Levintant-Zayonts N. Shape memory effect and superelasticity of titanium nickelide alloys implanted with high ion doses // *Russian Chemical Reviews*. – 2013. - Vol.82, №12. – P. 1135–1159.

67 Pogrebnjak A.D., Bagdasaryan A.A., Yakushchenko I.V., Beresnev V. M. The structure and properties of high-entropy alloys and nitride coatings based on them // *Russian Chemical Reviews*. – 2014. - Vol.83, №11. - P. 1027-1061.

68 Pogrebnjak A.D., Yakushchenko I.V., Bondar O.V., Sobol O.V., Beresnev V.M., Oyoshi K., Amekura H., Takeda Y. The microstructure of a multielement nanostructured (TiZrHfVNbTa)N coating and its resistance to irradiation with Au⁻ ions // *Technical Physics Letters*. - 2015. - Vol.41, № 11. – P. 1054-1057.

69 A. D.Pogrebnjak, Yakushenko I.V., Bondar O. V., Sobol O.V., Beresnev V.M., Oyoshi K., Amekura H., Takeda Y. Influence of Implantation of Au⁻ Ions on the Microstructure and Mechanical Properties of the Nanostructured Multielement (TiZrHf VNbTa)N Coating // *Physics of the Solid State*. – 2015. - Vol.57, № 8. – P. 1559-1564.

70 Pogrebnjak A.D., Yakushenko I.V., Bondar O.V., Sobol O.V., Beresnev V.M., Oyoshi K., Amekura H., Takeda Y. Influence of Implantation of Au⁻ Ions on the Microstructure and Mechanical Properties of the Nanostructured Multielement (TiZrHf VNbTa)N Coating // *Physics of the Solid State*. – 2015. – Vol.57, № 8. – P. 1559-1564.

71 Pogrebnjak A.D., Yakushchenko I.V., Bagdasaryan A.A., Bondar O.V., Krause-Rehberg R., Abadias G., Chartier P., Oyoshi K., Takeda Y., Beresnev V.M.,

Sobol O.V. Microstructure, physical and chemical properties of nanostructured (Ti-Hf-Zr-V-Nb)N coatings under different deposition conditions // *Materials Chemistry and Physics*. – 2014. - Vol.147, № 3. - P. 1079-1091.

72 Feng X., Tang G., Ma X., Sun M., Wang L. Characteristics of multi-element (ZrTaNbTiW)N films prepared by magnetron sputtering and plasma based on ion implantation // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*. – 2013. – Vol. 301. – P. 29.

73 Mattox DM. Adhesion and Deadhesion // *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing*, Elsevier. – 2010. - P. 439–74.

74 Wang, F., Holec, D., Odén, M., Mücklich, F., Abrikosov, I. A., Tasnádi, F. Systematic Ab Initio Investigation of the Elastic Modulus in Quaternary Transition Metal Nitride Alloys and Their Coherent Multilayers // *Acta Materialia*. - 2017. - Vol.127. – P. 124–132.

75 Lewis, D.B., Luo, Q., Hovsepian, P. Eh., Münz, W.-D. Interrelationship between Atomic Species, Bias Voltage, Texture and Microstructure of Nano-Scale Multilayers // *Surface and Coatings Technology*. – 2004. - Vol.184 (2–3). – P. 225–232.

76 Chung C.K., Chang H.C., Chang S.C., Liao M.W., Lai C.C. Evolution of enhanced crystallinity and mechanical property of nanocomposite Ti–Si–N thin films using magnetron reactive co-sputtering // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2012. – Vol.537. - P. 318–322.

77 Yujuan Zhang, Yingze Yang, Yuhao Zhai, Pingyu Zhang Effect of negative substrate bias on the microstructure and mechanical properties of Ti–Si–N films deposited by a hybrid filtered cathodic arc and ion beam sputtering technique // *Applied Surface Science*. – 2012. – Vol.258. – P. 6897– 6901.

78 Jun Bo Choi, Kurn Cho, Mi-Hye Lee, Kwang Ho Kima Effects of Si content and free Si on oxidation behavior of Ti–Si–N coating layers // *Thin Solid Films*. - 2004. – Vol.447–448. - P. 365–370.

79 Hisashi Watanabea, Yutaka Sato, Chaoyin Nie, Akiro Ando, Saburo Ohtani, Nobuya Iwamoto. The mechanical properties and microstructure of Ti–Si–N nanocomposite films by ion plating // *Surface and Coatings Technology*. – 2003. - Vol.169 –170. – P. 452–455.

80 Горяев А.М. «Атомистическое и ab initio компьютерное моделирование диоксидов циркония и гафния и их твёрдых растворов». – Москва. - 2011.- 102 с.

81 Pogrebnjak, A. D., Bagdasaryan, A. A., Pshyk, A., Dyadyura, K. Adaptive multicomponent nanocomposite coatings in surface engineering // *Uspekhi Fizicheskikh Nauk*. – 2017. – Vol.187 (06). – P. 629–652.

82 Chen, W., Lin, Y., Zheng, J., Zhang, S., Liu, S., Kwon, S. C. Preparation and Characterization of CrAlN/TiAlSiN Nano-Multilayers by Cathodic Vacuum Arc. // *Surface and Coatings Technology*. – 2015. – Vol.265. – P. 205–211.

83 Pogrebnjak A. D., Beresnev V.M. *Nanocoatings Nanosystems Nanotechnologies*. - Oak Park, IL, US: Bentham Science Publishers Ltd., 2012. –147 P.

84 Çölmekçi, S., Karpuz, A., Köçkar, H. Total Film Thickness Controlled Structural and Related Magnetic Properties of Sputtered Ni/Cu Multilayer Thin Films // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2019. – Vol.478. – P. 48–54.

85 Pogrebnyak A. D., Shpak A. P., Azarenkov N.A., Beresnev V.M. Structures and Properties of Hard and Superhard Nanocomposite Coatings // *Uspekhi Fizicheskikh Nauk*. – 2009. - Vol.52 (1). – P. 29–54.

86 Vereschaka A.A., Grigoriev S., Sitnikov N.N., Bublikov J.I., Batako A.D.L. Effect Produced by Thickness of Nanolayers of Multilayer Composite Wear-Resistant Coating on Tool Life of Metal-Cutting Tool in Turning of Steel AISI 321 // *Procedia CIRP*. – 2018. – Vol.77. – P. 549–552.

87 Liu Y., Shi W., Tian L., Li T., Wang C., Liu F., Pei Z., Fan D. Influence of Modulation Period on Structure and Mechanical Properties of WB2/CrN Films Deposited by Direct-Current Magnetron Sputtering // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2019. – Vol.788. – P. 729–738.

88 Погребняк А.Д., Береснев В.М., Соболев О.В. Свойства нанокompозитных нитридных покрытий // *Физическая инженерия поверхности*. – 2012. – Т.9, №4 – С. 284-322.

89 Reichelt K., Jiang X. The Preparation of Thin Films by Physical Vapour Deposition Methods // *Thin Solid Films*. – 1990. – Vol.191 (1). – P. 91–126.

90 Rane G.K., Ren W., Seifert M., Gemming T., Menzel S. Studies on the Electrical Resistivity of Bilayer and Multilayer Thin Films of Sputtered Tungsten and Molybdenum // *Materials Science and Engineering B*. – 2019. – Vol.243. – P. 96–107.

91 Shi Y., Dong L., Wu J., Li D. Influence of Bilayer Period on the Structure and Mechanical Properties of As-Deposited NbN-NbB2/NbN Multilayer Coatings // *Surface and Coatings Technology*. – 2019. – Vol.365. – P. 115–122.

92 Musil J. Hard Nanocomposite Coatings: Thermal Stability, Oxidation Resistance and Toughness // *Surface and Coatings Technology*. – 2012. – Vol.207. – P. 50–65.

93 Balci M.N., Dag S. Solution of the Dynamic Frictional Contact Problem between a Functionally Graded Coating and a Moving Cylindrical Punch // *International Journal of Solids and Structures*. – 2019. – Vol.161. – P. 267–281.

94 Carpio P., Salvador M.D., Borrell A., Sánchez E. Thermal Behaviour of Multilayer and Functionally-Graded YSZ/Gd₂Zr₂O₇ Coatings // *Ceramics International*. -2017. - Vol.43 (5). – P. 4048–4054.

95 Contreras E., Galindez Y., Rodas M.A., Bejarano G., Gómez M.A. CrVN/TiN Nanoscale Multilayer Coatings Deposited by DC Unbalanced Magnetron Sputtering // *Surface and Coatings Technology*. – 2017. - Vol.332. – P. 214–222.

96 Holleck H., Schier V. Multilayer PVD Coatings for Wear Protection // *Surface and Coatings Technology*. – 1995. - Vol.76–77. – P. 328–336.

97 Aude Pélisson-Schecker, Hans Josef Hug, Jörg Patscheider. Morphology, microstructure evolution and optical properties of Al–Si–N nanocomposite coatings // *Surface & Coatings Technology*. – 2014. – Vol. 257 - P. 114–20.

98 Erik Lewin, Daniel Loch, Alex Montagne, Arutiun P. Ehiasarian, Jörg Patscheider // *Surface & Coatings Technology*. – 2013. - Vol.232. - P. 680-689.

99 Ning Jiang Y.G., Shen Y.-W., Mai Tai Chan, Simon C. Tung. Nanocomposite Ti–Si–N Films Deposited by Reactive Unbalanced Magnetron Sputtering at Room Temperature // *Materials Science and Engineering B*. – 2004. – Vol.106. – P. 163–171.

100 Xuejie Liu, Yuan Ren, Xin Tan, Shiyang Sun, Engelbert Westkaemper. The structure of Ti–Si–N superhard nanocomposite coatings: ab initio study // *Thin Solid Films*. - 2011. - Vol.520. - P. 876–880.

101 Lin C.-H., Tsai Y.-Z., Duh J.-G. Effect of Grain Size on Mechanical Properties in CrAlN/SiNx Multilayer Coatings // *Thin Solid Films*. - 2010. -Vol.518 (24). - P. 7312–7315.

102 Zhao J.P., Wang X., Chen Z.Y., Yang S.Q., Shi T.S., Liu X.H. Overall Energy Model for Preferred Growth of TiN Films during Filtered Arc Deposition // *Journal of Applied Physics*. – 1997. – Vol.30 (1). – P. 5–12.

103 Chekour L., Nouveau C., Chala A., Labidi C., Rouag N., Djouadi M. A. Growth Mechanism for Chromium Nitride Films Deposited by Magnetron and Triode Sputtering Methods // *Surface and Coatings Technology*. – 2005. – Vol.200 (1–4). – P. 241–244.

104 Je J.H., Noh D.Y., Kim H.K., Liang K.S. Preferred Orientation of TiN Films Studied by a Real Time Synchrotron X-Ray Scattering // *Journal of Applied Physics*. – 1997. – Vol.81 (9). – P. 6126–6133.

105 Chang Y.-Y., Wang D.-Y., Hung C.-Y. Structural and Mechanical Properties of Nanolayered TiAlN/CrN Coatings Synthesized by a Cathodic Arc Deposition Process // *Surface and Coatings Technology*. – 2005. – Vol. 200 (5–6). - P. 1702–1708.

106 Yashar P.C., Sproul W.D. Nanometer Scale Multilayered Hard Coatings // *Vacuum*. – 1999. – Vol.55(3–4). - P. 179–190.

107 Карлов А.В., Хлусов И.А., Колобов Ю.Р., Понтак В.А., Зинатулина С.Ю. Ионная модификация поверхности ортопедических имплантатов в свете профилактики и лечения инфекционных осложнений // *Гений ортопедии*. - 2001. – Т.4. – С. 101-105.

108 Пат. 2187888 Российская Федерация, МПК6 А 61 L 27/00, 29/00. Модифицированный материал, модифицированный антимикробный материал, способ формирования антимикробного покрытия на устройстве и медицинское устройство, которое предполагается использовать в контакте с электролитом на основе спирта или воды, имеющее на своей поверхности антимикробное покрытие / Баррелл Р.Э., Моррис Л.Р.; заявитель и патентообладатель Вейстейм Текнолоджиз Инк. (СА). - № 94046003/14; заявл. 19.05.1993; опубл. 10.06.1999, Бюл. №213169.

109 Sheridan R., Doherty P.J., Gilchrist T., Healy D. The effect of antibacterial agents on the behaviour of mouse fibroblasts in vitro // *Proceedings of 12th European Conference on Biomaterials*. - 1995. - Vol.853-856. - P. 182.

110 Hou X., Ma H., Liu F., Deng J., Ai Y., Zhao X., Mao D., Li D., Liao B. Synthesis of Ag Ion-Implanted TiO₂ Thin Films for Antibacterial Application and Photocatalytic Performance // *Journal of Hazardous Materials*. – 2015. – Vol.299. - P. 59-66.

111 Hsieh J.H., Yeh T.H., Hung S.Y., Chang S.Y., Wu W., Li C. Antibacterial and Tribological Properties of TaN–Cu, TaN–Ag, and TaN–(Ag,Cu) Nanocomposite Thin Films // *Materials Research Bulletin*. – 2012. – Vol.47. – P. 2999–3003.

112 Te-Wei Chi, Yung-Chin Yang, An-Chou Yeh, Yung-Po Wang, Yi-Wei Feng. Antibacterial property of CuCrO₂ thin films prepared by RF magnetron sputtering deposition // *Vacuum*. - 2012. – Vol.87. – P. 174-177.

113 Yamamoto O., Hotta M., Sawai J., Sasamoto T., Kojima H. Influence of Powder Characteristic of ZnO on Antibacterial Activity effect of Specific Surface Area //

Journal of the American Ceramic Society. – 1998. – Vol.106. – P. 1007-1011.

114 Huo L., Li P. Noble Metal Nanoparticles and Their Antimicrobial Properties. -Weinheim, Germany: Wiley VCH verlag GmbH, 2018. – P. 191-201.

115 Hsieh J.H., Yeh T.H., Li C., Chang S.Y., Chiu C.H., Huang C.T. Mechanical Properties and Antibacterial Behaviors of TaN–(Ag,Cu) Nanocomposite Thin Films After Annealing. // *Surface and Coatings Technology*. - 2013. – Vol.228. – P. S116–S119.

116 Wan Y.Z., Xiong G.Y., Liang H., Raman S., He F., Huang Y. Modification of Medical Metals by Ion Implantation of Copper. *Appl. // Surface Science*. – 2007. – Vol.253. – P. 9426–9429.

117 Youssef A.A., Budzynski P., Filiks J., Kobzev A.P., Sielanko J. Improvement of Wear and Hardness of Steel by Nitrogen Implantation // *Vacuum*. – 2004. – Vol.77. – P. 37-45.

118 Oh K.S., Kim K.J., Jeong Y.K., Park E.K., Kim S.Y., Kuo S.H. Cytotoxicity and Antimicrobial Effect of Ag Doped Hydroxyapatite // *Key Engineering Materials*. – 2004. - Vol.264-268. – P. 2107-2110.

119 Stanislavov A.S., Sukhodub L.F., Sukhodub L.B., Kuznetsov V.N., Bychkov K.L., Kravchenko M.I. Structural Features of Hydroxyapatite and Carbonated Apatite Formed under the Influence of Ultrasound and Microwave Radiation and their Effect on the Bioactivity of the Nanomaterials // *Ultrasonics sonochemistry*. – 2018. – Vol.48. – P. 84-96.

120 Wang J., Li J., Qian Sh., Guo G., Wang Q., Tang J., Shen H., Liu X., Zhang X., Paul K. Antibacterial Surface Design of Titanium-Based Biomaterials for Enhanced Bacteria-Killing and Cell-Assisting Functions Against Periprosthetic Joint Infection // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2016. – Vol.8 (17). – P. 11162-11178.

121 Nel A.E., Mädler L., Velegol D., Xia T., Hoek E.M.V., Somasundaran P., Klaessig F., Castranova V., Thompson M. Understanding Biophysicochemical Interactions at the Nano–bio Interface // *Nature Materials*. – 2009. – Vol.8. – P. 543–557.

122 Кузмичев А.И. Магнетронные распылительные системы. Книга 1. Введение в физику и технику магнетронного распыления. - К.Аверс, 2008. - 244 с.

123 Аксенов И.И., Андреев А.А., Белоус В.А., Стрельницкий В.Е., Хороших В.М. Вакуумная дуга: источники плазмы, осаждение покрытий, поверхностное модифицирование. - К.: Наукова думка, 2012. - 727 с.

124 Шулаев В.М., Андреев А.А., Руденко В.П. Модернизация вакуумно-дуговых установок для синтеза покрытий и азотирования методом ионной имплантации и осаждения // ФИП. – 2006. – Т.4, №3-4. – С.136-142.

125 Pogrebnjak A.D., Yakushenko I. V., Bondar O.V., Sobol O.V., Beresnev V.M., Oyoshi K., Amekura H., Takeda Y. Influence of Implantation of Au⁻ Ions on the Microstructure and Mechanical Properties of the Nanostructured Multielement (TiZrHf VNbTa)N Coating // Physics of the Solid State. – 2015. – Vol.57, № 8. – P. 1559-1564.

126 Pogrebnjak A.D., Yakushenko I. V., Bondar O.V., Sobol O.V., Beresnev V.M., Oyoshi K., Amekura H., Takeda Y. Influence of Implantation of Au⁻ Ions on the Microstructure and Mechanical Properties of the Nanostructured Multielement (TiZrHf VNbTa)N Coating // Physics of the Solid State. – 2015. – Vol.57, № 8. – P. 1559-1564.

127 Kishimoto N., Takeda Y. Lee C.G., Umeda N., Okubo N., Iwamoto E. High-current heavy-ion accelerator system and its application to material modification // Japanese Journal of Applied Physics. – 2000. – P.90-93.

128 Debi D., Takeda Y., Amekura H. Controlled shape modification of embedded Au nanoparticles by 3 MeV Au²⁺- ion irradiation // Applied Surface Science. – 2014. – Vol.310. – P. 164-168.

129 Pogrebnjak A.D., Kong Ch., Webster R.F, Tilley R.D., Takeda Y., Oyoshi K., Bondar O.V., Buranich V.V., Konstantinov S.V., Baimoldanova L.S., Opielak M., Zukowski P., Konarski P. Antibacterial effect of Au- implantation in ductile nanocomposite multilayer (TiAlSiY)N/CrN coatings // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2019. – Vol.11. - P. 48540-48550.

130 Feng X., Tang G., Ma X., Sun M., Wang L. Characteristics of multi-element (ZrTaNbTiW)N films prepared by magnetron sputtering and plasma based on ion implantation // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B. – 2013. – Vol.301. – P. 29.

131 Кнотько А.В., Ляпина О.А. Рентгенодифракционные методы исследования и материалов на приборе Rigaku D/MAX 2500. / МГУ им. Ломоносова. – Москва. – 2011. – 34 с.

132 Williams DB, Carter CB. The Instrument. Transm. Electron Microsc., Boston, MA: Springer US, 2009. - P.141–71.

133 Sawada H, Tanishiro Y, Ohashi N, Tomita T, Hosokawa F, Kaneyama T, et al. STEM imaging of 47-pm-separated atomic columns by a spherical aberration-corrected electron microscope with a 300-kV cold field emission gun // Journal of Electron Microscopy (Tokyo) – 2009. – Vol. 58. – P. 357–61.

134 Uglov V.V., Abadias G., Rovbut A.Y., Zlotski S.V., Saladukhin I.A., Skuratov V.A., Petrovic S. Thermal stability of nanocrystalline (Ti,Zr)_{0.54}Al_{0.46}N films implanted by He⁺ ions // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B. – 2015. – Vol.354. – P. 269-273.

135 Смирнов, С.В. Методы и оборудование контроля параметров технологических процессов производства наногетероструктур и наногетероструктурных монокристаллических интегральных схем: Учебное пособие / С. В. Смирнов. — Томск: ТУСУР, 2010. — 117 с.

136 Ташлыкова-Бушкевич И.И. Метод Резерфордского обратного рассеяния при анализе состава твердых тел: Учебно—методическое пособие к выполнению лабораторной работы по курсу «Физика» для студентов всех специальностей и форм обучения БГУИР. — Минск: БГУИР, 2003. — 52 с.

137 Петров Н.А., Яшина Л.В. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия / Москва: МГУ им. М.В.Ломоносова, 2011. - 89 с.

138 Николичев Д.Е., Боряков А.В., Сурудин С.И. Химический анализ твердотельных гетеронаносистем методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии: Учебное пособие — Н.Новгород: Изд-во Нижегородского государственного университета, 2014. - 73 с.

139 Banares M.A., Raman Spectroscopy, in In situ spectroscopy of catalysts (Ed. B.M. Weckhuysen) // ASP, Stevenson Ranch, CA. – 2004. - P. 59-104

140 Спектральное аналитическое оборудование «Thermo Fisher Scientific» для контроля качества в фармацевтическом производстве // Промышленное обозрение – 2009, декабрь №6 (17). – С.71-73.

141 ISO 14577-1: Metallic materials - Instrumented indentation test for hardness and materials parameters. Geneva: 2015. - Vol.2. - P. 46 <https://www.iso.org/ru/standard/56626.html> (қаралған күні: 20.05.18).

142 Bhaduri A. Hardness. Mechanical Properties and Working of Metals and Alloys., Singapore: Springer Singapore; 2018, - P. 119–71.

143 Oliver W.C., Pharr G.M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments // Journal of Materials Research. - 1992. - Vol.7.I.6. - P. 1564-1583

144 Stanislavov A.S., Sukhodub L.F., Sukhodub L.B., Kuznetsov V.N., Bychkov K.L., Kravchenko M.I. Structural Features of Hydroxyapatite and Carbonated Apatite Formed under the Influence of Ultrasound and Microwave Radiation and their Effect on the Bioactivity of the Nanomaterials // Ultrasonics sonochemistry. – 2018. – Vol.48. – P. 84-96.

145 Balouire M., Sadiki M., Ionsouda S.K. Methods for in Vitro Evaluating Antimicrobial Activity: A Review // Journal of Pharmacy and Pharmacology. – 2016. – Vol.6. – P. 71-79.

146 Norhidayu D., Sopyan L., Ranush S. Development of Zinc Doped Hydroxyapatite, for Bone Implant Applications // International Conference of Buildings Technology. – 2008. – Vol.24. - P. 565-570.

147 Oh K.S., Kim K.J., Jeong Y.K., Park E.K., Kim S.Y., Kuo S.H. Cytotoxicity and Antimicrobial Effect of Ag Doped Hydroxyapatite // Key Engineering Materials. – 2004. – Vol.264-268. – P. 2107-2110.

148 Zunger A., Wei S-H., Ferreira L.G., Bernard J.E. Special quasirandom structures // Physical Review Letters. - 1990. – Vol.65. - P. 353–6.

149 Товбина. Ю.К. Метод молекулярной динамики в физической химии. - М.: Наука, 1996. – 334 с.

150 Frenkel D., Smit B. Understanding Molecular Simulation. From Algorithms to Applications. - San Diego: Academic Press, - 2002. – P.658

151 Perdew JP, Burke K, Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple // Physical Review Letters. – 1996. – Vol.77. - P. 3865–8.

152 Vanderbilt D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism // Physical Review B. – 1990. – Vol.41. - P. 7892–5.

153 Billeter SR, Curioni A, Andreoni W. Efficient linear scaling geometry optimization and transition-state search for direct wavefunction optimization schemes in density functional theory using a plane-wave basis // Computational Materials Science. – 2003. – Vol.27. – P. 437–45.

154 Alling B, Marten T, Abrikosov IA, Karimi A. Comparison of thermodynamic properties of cubic Cr_{1-x}Al_xN and Ti_{1-x}Al_xN from first-principles calculations // Journal of Applied Physics. – 2007. – Vol.102. – P. 044314.

155 Van de Walle A, Sun R, Hong QJ, Kadkhodaei S. Software tools for high-throughput CALPHAD from first-principles data // Calphad Comput Coupling Phase Diagrams Thermochem. – 2017. – Vol. 58. - P. 70–81.

156 Giannozzi P, Baroni S, Bonini N, Calandra M, Car R, Cavazzoni C, et al. QUANTUM ESPRESSO: A modular and open-source software project for quantum simulations of materials // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2009. – Vol.21, №39. – P. 395502.

157 Пат. 5824 Қазақстан Республикасы, ХПЖ С23С 14/00. Көп қабатты қорғаныс жабыны / Баймолданова Л.С., Погребняк А.Д., Рахадиллов Б.К., Уазырханова Г.К.; тапсырыс беруші және патентиегері «С.Аманжолов атындағы ШҚУ» КЕАҚ. - №2020/1186.2; өтініш 29.04.2019 ж.; 5.02.2021 ж. жарыққа шықты, Бюл. №5. – FG4K.

158 Smyrnova K.V., Bondar O.V., Borba-Pogrebnyak S.O., Kravchenko Ya.O., Beresnev V.M., Zhollybekov B., Baimoldanova L. The microstructure and mechanical properties of (TiAlSiY)N nanostructured coatings // 2017 IEEE 7th International Conference on Nanomaterials: Applications & Properties (NAP 2017). – Vol.2. - P. 01FNC13-1-01FNC13-4

159 Baimoldanova L.S., Pogrebnyak A.D., Uazyrkhanova G.K., Bektasova G.S. Effect of Au ions implantation on the microstructure, mechanical and tribological properties of nanocomposite coatings (TiAlSiY)N/CrN // Advanced materials manufacturing and research: new technologies and techniques (AMM&R-2021 online): Book of Abstracts of International Conference. - Ust-Kamenogorsk: Publishing House of D. Serikbayev EKTU, 2021. – P. 48.

160 Баймолданова Л.С., Погребняк А.Д., Уазырханова Г.К. (TiAlSiY)N/CrN композитті жабындардың ауыспалы қабаттарының құрылымдық және механикалық қасиеттеріне әсерін зерттеу // Д.Серікбаев атындағы ШҚМТУ хабаршысы. - Тіркеу №145-ж. – 2019. - №4(86) бөлім. – 67-72 бб.

161 Beresnev V.M., Pogrebnyak A.D., Grankin S.S., Stolbovoi V.A., Turbin P.V., Meilekhov A.A., Arseenko M.Yu. Structure engineering in vacuum-arc-deposited coatings of the MoN–CrN system // Technical Physics Letters. - 2016. – Vol.42. – P. 532-525.

162 Smith I., Münz W., Donohue L., Petrov I., Greene J. Improved Ti_{1-x}Al_xN PVDcoatings for dry high speed cutting operations // Surface Engineering. - 1998. - Vol.14. - P. 37-42.

163 Уралов М.К., Ларионов А.С., Диков А.С., Кислицин С.Б. Сравнительные исследования изменений физико-механических свойств стали 12X18H10T и покрытий TiMoN, облученных низкоэнергетическими альфа частицами // Вестник НЯЦ РК. – 2016. – выпуск №3. – Стр. 51-58.

164 Баймолданова Л.С., Уазырханова Г.К., Ердыбаева Н.К. Погребняк А.Д., Микроструктура многослойных и многоэлементных покрытий на основе (TiAlSiY)N/CrN // Вестник ВКТУ имени Д.Серікбаева. – 2018. - №4(82). Стр. 72-77.

165 Баймолданова Л.С., Уазырханова Г.К., Рахадиллов Б.К., Қантай Н. Вакуумды-доғалы әдіспен алынған (TiAlSiY)N/CrN негізіндегі көпқабатты және көпэлементті жабындардың құрылымы // «Қазіргі замандағы ғылым және білімнің дамуындағы тенденциялар» «Уәлиев оқулары-2018»: Халықар. Ғыл.-тәжір. Конф. Матер. Жинағы. – Өскемен: С. Аманжолов атындағы ШҚМУ «Берел» баспасы. - 2018. – Т.2. – 179-183 бб.

166 Баймолданова Л.С., Погребняк А.Д., Конг Ч., Уазырханова Г.К. Алтын иондарының имплантациясы мен фазааралық шекаралардың (TiAlSiY)N/CrN наноқабатты жабындардың микроқұрылымына, элементтік құрамына әсері және механикалық сипаттамалары // ҚазҰТЗУ хабаршысы. – 2020. – тіркеу № 3 (139). - 704-711 бб.

167 Погребняк А.Д., Уазырханова Г.К., Гриценко Б. Алтынмен имплантациялау нәтижесінде көпқабатты (TiAlYSi)N/CrN жабынындағы элементтердің қайта таралуы // «Жастар шығармашылығы – Қазақстанның инновациялық дамуына» VI Халықаралық ғылыми-техникалық конференциясының материалдары. Өскемен: ШҚМТУ. - 2020. – V бөлім. – 52-56 бб.

168 Kurtz RL, Henrich VE. Comparison of Ti 2 p Core-Level Peaks from TiO₂, Ti₂O₃, and Ti Metal, by XRS // Surface Science Spectra. - 1998. - Vol. 5. – P. 179-81.

169 Chaliyawala HA, Srinivas G, Bera P, Siju, Kumar P, Khan J, et al. Improved thermal stability, mechanical and tribological properties of reactively sputtered Si doped TiAlC nanostructured hard coatings // Surface and Coatings Technology. – 2016. – Vol. 288. - P. 95–104.

170 ZHU L-hui, SONG C., NI W yang, LIU Y xiong. Effect of 10% Si addition on cathodic arc evaporated TiAlSiN coatings // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. - 2016. – Vol.26. – P. 1638–46.

171 Chen T, Xie Z, Gong F, Luo Z, Yang Z. Correlation between microstructure evolution and high temperature properties of TiAlSiN hard coatings with different Si and Al content // Applied Surface Science. – 2014. – Vol.314. – P. 735–45.

172 Kamenetskih AS, Kukharenko AI, Kurmaev EZ, Skorikov NA, Gavrilov N V., Cholakh SO, et al. Characterization of TiAlSiON coatings deposited by plasma enhanced magnetron sputtering: XRD, XPS, and DFT studies // Surface and Coatings Technology. – 2015. – Vol.278. - P. 87–91.

173 Chen H, Zheng BC, Li YG, Wu ZL, Lei MK. Flexible hard TiAlSiN nanocomposite coatings deposited by modulated pulsed power magnetron sputtering with controllable peak power // Thin Solid Films. – 2019. – Vol. 669. – P. 377–86.

174 Xie ZW, Wang LP, Wang XF, Huang L, Lu Y, Yan JC. Influence of Si content on structure and mechanical properties of TiAlSiN coatings deposited by multi-plasma immersion ion implantation and deposition // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. – 2011. – Vol.21. - P. s476–82.

175 Faga MG, Gautier G, Cartasegna F, Priarone PC, Settineri L. AlSiTiN and AlSiCrN multilayer coatings: Effects of structure and surface composition on tribological behavior under dry and lubricated conditions // Applied Surface Science. -2016. – Vol.365. – P. 218–26.

176 Многокомпонентные и многослойные покрытия нанометрового масштаба с изменяющейся архитектурой для защиты от трения и износа: отчет о НИР (заключительный) / Комитет науки МОН РК: рук. Ердыбаева Н.К. – Усть-Каменогорск, 2020. -49 с. -№ГР 0118РК00767. - Инв. № AP05130362.

177 Zhang X., Liu Y., Kang Z. 3D branched ZnO Nanowire Arrays Decorated with Plasmonic Au Nanoparticles for High-Performance Photoelectrochemical Water Splitting // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2014. – Vol.6. - P. 4480-4489.

178 Pogrebnyak A., Sukhodub L., Sukhodub L., Bondar O., Kumeda M., Shaimardanov B., Shaimardanov Z., Turlybekuly A. Composite material with Nanoscale Architecture Based on Bioapatite Sodium Alginate and ZnO Microparticles // Ceramics International. – 2019. – Vol.45. – P. 7504-7514.

179 Maksakova O.V., Pogrebnyak A.D., Buranich V.V., Ivashchenko V.I., Baimoldanova L.S., Rokosz K., Raaen S., Malovana N. Theoretical and experimental investigation of multiplayer (TiAlSiY)N/CrN coating before and after gold ions implantation // High Temperature Material Processes (An International Quarterly of High-Technology Plasma Processes). – 2021.- Vol.25, №1. – P. 57-70.

180 Баймолданова Л.С., Погребняк А.Д., Уазырханова Г.К. Влияние микроструктуры, межфазных границ раздела нанокompозитного покрытия (TiAlSiY)N/CrN на его трибологические свойства // Вестник ВКТУ имени Д.Серикбаев. – 2020. – Т.№4(90). - Стр. 66-72

181 Holec D, Zhou L, Rachbauer R, Mayrhofer PH. Alloying-related trends from first principles: An application to the Ti-Al-X-N system // Journal of Applied Physics. -2013. – Vol.113. - P. 1135101-1135108.

- 182 Zhou L, Holec D, Mayrhofer PH. First-principles study of elastic properties of cubic $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ alloys // *Journal of Applied Physics*. – 2013. – Vol.113. – P. 079901.
- 183 Barshilia HC, Prakash MS, Jain A, Rajam KS. Structure, hardness and thermal stability of TiAlN and nanolayered TiAlN/CrN multilayer films // *Vacuum*. - 2005. – Vol.77. – P. 169–79.
- 184 Carlton CE, Ferreira PJ. What is behind the inverse Hall–Petch effect in nanocrystalline materials // *Acta Materialia*. – 2007. – Vol.55. – P. 3749–56.
- 185 Kamenetskih AS, Kukharenko AI, Kurmaev EZ, Skorikov NA, Gavrilov NV, Cholakh SO, et al. Characterization of TiAlSiON coatings deposited by plasma enhanced magnetron sputtering: XRD, XPS, and DFT studies // *Surface and Coatings Technology*. – 2015 - Vol.278. – P. 87–91.
- 186 Liu H, Tang J-F, Wang X, Li W, Chang C-L. Effects of nitrogen-argon flow ratio on the microstructural and mechanical properties of TiAlSiN/CrN multilayer coatings prepared using high power impulse magnetron sputtering // *Journal of Vacuum Science and Technology A*. – 2019. – Vol.37. – P. 051501.
- 187 Zalesak J., Holec D., Matko I., Petrevec M., Sartory B., Koutná N., et al. Peculiarity of self-assembled cubic nanolamellae in the TiN/AlN system: Epitaxial self-stabilization by element deficiency/excess // *Acta Materialia*. – 2017. – Vol.131. – P.391–9.
- 188 Mayrhofer P.H., Music D., Schneider J.M. Ab initio calculated binodal and spinodal of cubic $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ // *Applied Physics Letters*. – 2006. – Vol. 88. – P. 071922
- 189 Long Y., Giuliani F., Lloyd S.J., Molina-Aldareguia J., Barber Z.H., Clegg W.J. Deformation processes and the effects of microstructure in multilayered ceramics // *Composites Part B Engineering*. – 2006. - Vol.37 - P. 542–549.
- 190 Veprek S., Veprek-Heijman M.G.J., Karvankova P., Prochazka J. Different approaches to superhard coatings and nanocomposites // *Thin Solid Films*. - 2005. – Vol.476. - P. 1–29.
- 191 Rachbauer R., Massl S., Stergar E., Holec D., Kiener D., Keckes J., et al. Decomposition pathways in age hardening of Ti-Al-N films // *Journal of Applied Physics*. – 2011. – Vol.110. - P. 023515-1-10.
- 192 Chawla V., Holec D., Mayrhofer P.H. Stabilization criteria for cubic AlN in TiN/AlN and CrN/AlN bi-layer systems // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2013. – Vol.46, №4 – P. 045305-045313.
- 193 Kim I.W., Li Q., Marks L.D., Barnett S.A. Critical thickness for transformation of epitaxially stabilized cubic AlN in superlattices // *Applied Physics Letters*. – 2001. – Vol.78. - P. 892–4.
- 194 Povstugar I., Choi P-P, Tytko D., Ahn J-P, Raabe D. Interface-directed spinodal decomposition in TiAlN/CrN multilayer hard coatings studied by atom probe tomography // *Acta Materialia*. - 2013. – Vol. 61. - P. 7534–42.
- 195 Mayrhofer P.H., Rachbauer R., Holec D., Rovere F., Schneider J.M. Protective Transition Metal Nitride Coatings // *Comprehensive Materials Processing*, Elsevier. – 2014. - Vol.4. - P. 355–388.

196 Fernandes F., Danek M., Polcar T., Cavaleiro A. Tribological and cutting performance of TiAlCrN films with different Cr contents deposited with multilayered structure // *Tribology International*. – 2018. – Vol.119. – P. 345–53.

197 Chen Z., Holec D., Bartosik M., Mayrhofer P.H., Zhang Z. Crystallographic orientation dependent maximum layer thickness of cubic AlN in CrN/AlN multilayers // *Acta Materialia*. – 2019. – Vol.168. – P. 190–202.

198 Зельдович Я.Б., Райзер Ю.П. Физика ударных волн в высокотемпературных гидродинамических явлений. - М.: Физматлит, 2008. – 656 с.

199 Панин В.Е., Егорушкин В.Е. Наноструктурные состояния в твердых телах // *ФММ*. - 2010. – Т.110. – С. 487-496.

200 Yougbare S., Chang T.K., Tan S.H., Kuo J.C., Hsu P.H., Su C.Y., Kuo T.R. Antimicrobial Gold Nanoclusters: Recent Developments and Future Perspectives // *International Journal of Molecular Sciences*. - 2019. – Vol.20. – P. 2924-2942.

201 Chouirfa H., Bouloussa H., Migonney V., Falentin-Daudré C. Review of Titanium Surface Modification Techniques and Coatings for Antibacterial Applications // *Acta Biomaterialia*. – 2018. – Vol.83. – P. 37-54.

202 Azharuddin M., Zhu G.H., Das D., Ozgur E., Uzun L., Turner A. P. F., Patra H.K. A Repertoire of Biomedical Applications of Noble Metal Nanoparticles // *Chemical Communications*. - 2019. – Vol.55. – P. 6964-6996.

ҚОСЫМША А
Пайдалы моделге патент

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ  **РЕСПУБЛИКА КАЗАХСТАН**

REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

ПАТЕНТ
PATENT

№ **5824**

ПАЙДАЛЫ МОДЕЛҒЕ / НА ПОЛЕЗНУЮ МОДЕЛЬ / FOR UTILITY MODEL

 (21) 2020/1186.2
(22) 29.04.2019
(45) 05.02.2021

(54) Көп қабатты қорғаныс жабыны
Многослойное защитное покрытие
Multilayer protective coating

(73) «Сәрсен Аманжолов атындағы Шығыс Қазақстан университеті» коммерциялық емес акционерлік қоғамы (KZ)
Некоммерческое акционерное общество «Восточно-Казахстанский университет имени Сарсена Аманжолова» (KZ)
«Sarsen Amanzholov East Kazakhstan University» Non-profit limited company (KZ)

(72) Баймолданова Лазат Саркытбекқызы (KZ) Байmoldanova Lazat Sarkytbekkyzy (KZ)
Погребняк Александр Дмитриевич (UA) Pogrebnyak Alexandr Dmitrievich (UA)
Рахадиллов Бауыржан Қорабаевич (KZ) Rakhadilov Bauyrzhan Korabayevich (KZ)
Уазырханова Гүлжаз Кенесхановна (KZ) Uazyrkhanova Gulzhaz Keneskhanovna (KZ)

 ЭЦҚ қол қойылды
Подписано ЭЦП
Signed with EDS

Е. Оспанов
E. Ospanov
Y. Ospanov

«Үлттық зияткерлік меншік институты» РМҚ директоры
Директор РГП «Национальный институт интеллектуальной собственности»
Director of the «National Institute of Intellectual Property» RSE

ҚОСЫМША В

Өндіріске ендіру актісі

От 02 ноября 2020 года

АКТ

внедрения результатов диссертационной работы Баймолдановой Лазат Саркытбекқызы «Влияние имплантации ионов Au⁺ на микроструктуру, механические и трибологические свойства нанокompозитных покрытий (TiAlYSi)N/CrN» на ТОО «Машзавод»

Мы нижеподписавшиеся, директор ТОО «Машзавод» с одной стороны, и докторант PhD по специальности 6D072300- «Техническая физика» НАО «ВКТУ им.Д.Серикбаева» Баймолданова Лазат Саркытбекқызы с другой стороны, составили настоящий Акт о том, что разработанные в диссертационной работе результаты исследования по получению нанокompозитных многослойных покрытий (TiAlYSi)N/CrN методом имплантации тяжелых Au⁺ ионов могут быть использованы в качестве гибких функциональных покрытий в перспективных проектах.

Директор ТОО «Машзавод»

Докторант PhD



В.А.Шотт

Л.С. Баймолданова

ҚОСЫМША С

Оқу процесіне ендіру актілері

БЕКІТЕМІН

«Д.Серікбаев атындағы Шығыс Қазақстан техникалық университеті» КЕАҚ ФИД және цифрландыру жөніндегі проректордың м. а.

« » 2020 ж.



Н. Денисова

УТВЕРЖДАЮ

и.о. проректора по НИД и цифровизации НАО «Восточно-Казахстанский технический университет им. Д.Серикбаева»

« » 2020 г.



Н. Денисова

Баймолданова Л.С. ғылыми-зерттеу жұмысының нәтижелерін ендіруге

АКТ

внедрения результатов научно-исследовательской работы
Баймолдановой Л.С.

Комиссия құрамы:

Комиссия в составе:

Председатель:

Төрағасы:

к.ф.-м.н, ассоц.профессор Денисова Н.Ф.

Члены комиссии:

Комиссия мүшелері:

Зам.декана ФБИП Арингожина З.Е.

Зав.кафедрой физики Табиева Е.Е.

Комиссия Баймолданова Лазат Саркытбекқызының «Нанокөпбейттегі (TiAlSiY)N/CrN жабындарының микроқұрылымына, механикалық және трибологиялық қасиеттеріне Au⁺ иондарымен имплантаттың әсері» тақырыбындағы ғылыми-зерттеу жұмыстарының нәтижелерін Д.Серікбаев атындағы Шығыс Қазақстан техникалық университеті» КЕАҚ «Физика» кафедрасының «Техникалық физика» мамандығы бойынша «Ионды-сәулелік технологиялардың қазіргі заманғы мәселелері», «Материалдарды модификациялаудың технологиялық үрдісін жасау мен енгізу» пәндерін оқытуда қолданылғанын және оқу үдерісіне енгізілгенін растайды.

Ғылыми-зерттеу жұмыстарының нәтижелерін ендіру көпқабатты және нанокөпбейттегі жабындардың құрылымды-фазалық күйіне, элементтік құрамына, механикалық, трибологиялық және антибактериалды сипаттамаларына Au⁺ иондарымен имплантаттың әсерін түсіну үшін анағұрлым тереңірек түсініктерді қалыптастырады.

Комиссия подтверждает, что результаты научно-исследовательской работы по теме «Влияние имплантации ионов Au⁺ на микроструктуру, механические и трибологические свойства нанокөпбейттегі покрытий (TiAlSiY)N/CrN» Баймолдановой Лазат Саркытбекқызы использованы при изучении дисциплины «Современные проблемы ионно-лучевых технологий», «Разработка и внедрение технологических процессов модификации материалов» специальности «Техническая физика» на кафедре «Физика» НАО «Восточно-Казахстанский технический университет им. Д.Серикбаева» и внедрены в учебный процесс.

Внедрение результатов научно-исследовательской работы дает возможность понять влияния ионной имплантации на структурно-фазовое состояние, элементный состав, физико-механические, трибологические, антимикробные свойства многослойных и нанокөпбейттегі покрытий.

Төрағасы:

Председатель:



к.ф.-м.н, ассоц.профессор Денисова Н.Ф.

Комиссия мүшелері:

Члены комиссии:



Зам.декана ФБИП Арингожина З.Е.



Зав.кафедрой физики Табиева Е.Е.

БЕКІТЕМІН

«С.Аманжолов атындағы Шығыс Қазақстан университеті» КЕАҚ Академиялық мәселелер жөніндегі проректордың м. а.

Д.Ерболатұлы

2020 ж.



УТВЕРЖДАЮ

и.о. проректора по академическим вопросам НАО «Восточно-Казахстанский университет им.

С.Аманжолова»

Д.Ерболатұлы

2020 г.



Баймолданова Л.С. ғылыми-зерттеу жұмысының нәтижелерін ендіруге АКТ

внедрения результатов научно-исследовательской работы Баймолдановой Л.С.

Комиссия құрамы:

Комиссия в составе:

Председатель:

Төрағасы:

Члены комиссии:

Комиссия мүшелері:

Ровнякова И.В. к.п.н, проректор по стратегическому развитию и научной работе

Тукушова А.Е., зам.декана факультета «ЕНиТ»

Баяндинова М.Б., зав. кафедрой «Инженерия и технология»

Комиссия Баймолданова Лазат Сарқытбекқызының «Нанокөміркі (TiAlSiY)N/CrN жабындарының микроқұрылымына, механикалық және трибологиялық қасиеттеріне Au⁺ иондарымен импланттаудың әсері» тақырыбындағы ғылыми-зерттеу жұмыстарының нәтижелерін С.Аманжолов атындағы Шығыс Қазақстан университеті» КЕАҚ «Инженерия және технология» кафедрасының «Материалтану және жаңа материалдар технологиясы» мамандығы бойынша «Металдар мен құймалардың беттерінің түрленуі», «Жаңа материалдар», «Нанокөміркі физикасы» пәндерін оқытуда қолданылғанын және оқу үдерісіне енгізілгенін растайды.

Ғылыми-зерттеу жұмыстарының нәтижелерін ендіру көпқабатты және нанокөміркі жабындардың құрылымды-фазалық күйіне, элементтік құрамына, механикалық, трибологиялық және антибактериалды сипаттамаларына Au⁺ иондарымен импланттаудың әсерін түсіну үшін анағұрлым тереңірек түсініктерді қалыптастырады.

Комиссия подтверждает, что результаты научно-исследовательской работы по теме «Влияние имплантации ионов Au⁺ на микроструктуру, механические и трибологические свойства нанокөміркі покрываний (TiAlSiY)N/CrN» Баймолдановой Лазат Сарқытбекқызы использованы при изучении дисциплин «Модификация поверхности металлов и сплавов», «Новые материалы», «Физика наноструктур» специальности «Материаловедение и технология новых материалов» на кафедре «Инженерия и технология» НАО «Восточно-Казахстанский университет им. С.Аманжолова» и внедрены в учебный процесс.

Внедрение результатов научно-исследовательской работы дает возможность понять влияния ионной имплантации на структурно-фазовое состояние, элементный состав, физико-механические, трибологические, антимикробные свойства многослойных и нанокөміркі покрываний.

Төрағасы:

Председатель:

Комиссия мүшелері:

Члены комиссии:

Ровнякова И.В.

Тукушова А.Е.

Баяндинова М.Б.