

Л.С. Баймолданова^{1,2*}, А.Д. Погребняк³,
Ж.М. Сейтахметова¹, Е.М. Қабдыкенева¹

¹«Сәрсен Аманжолов атындағы Шығыс Қазақстан университеті» КЕ АҚ, Өскемен, Қазақстан

²«PlasmaScience» ЖШС, Өскемен, Қазақстан

³Сумы мемлекеттік университеті, Сумы, Украина

*e-mail: baimoldals@gmail.com

НАНОКОМПОЗИТТИ (TiAlSiY)N/CRN ЖАБЫНДАРЫНЫҢ ТЕРМОДИНАМИКАЛЫҚ АРАЛАСТЫРУ ЭНЕРГИЯСЫН ЖӘНЕ ҚҰРЫЛЫМДЫҚ СИПАТТАМАЛАРЫН ТЕОРИЯЛЫҚ ЗЕРТТЕУ

Мақалада катодтық-доғалық бүрку әдісімен бүркілген болат төсеніште көпқабатты (TiAlSiY)N/CrN жабындысына жүргізілген теориялық және эксперименттік зерттеулер ұсынылған. Бірінші принциптерден алынған есептеулер $Ti_{1-x}Al_xN/CrN$ наноқабатының жоғары Alx ($x=0,75$) мөлшерімен тұндырылуы күшті тұрақтандыру әсерін тигізетінін және бұл фазалардың қабаттануына ықпал ететінін көрсетеді. $Ti_{1-x}Al_xN/CrN$ гетероқұрылымдарының араласу энергиясы $x=0,75$ болғанда 0,11 эВ/Н-ге тең болып, $x=0,25$ болғанда біртіндеп 0,07 эВ/Н-ге дейін төмендейді. Дифракциялық мәліметтер нәтижелері (TiAlSiY)N/CrN жабындысында {111} бағытында артық құрылымдалған кубтық NaCl тәрізді типтік құрылымның бар екенін көрсетеді. Химиялық байланыстарды зерттеу барысында Al-N, Al-Ti-N байланыстарының айқын қалыптасуы және Al элементінің басым концентрациясы, сондай-ақ әлсіз Si-N және Al-O, Ti-O оксидтік байланыстары анықталды. Ауыр Au иондарының имплантациясы жабындының бетінде нанокөмірмен мен нанокристалдардың түзілуіне алып келеді, бірақ тереңдік бойынша айтарлықтай құрылымдық өзгерістерге әкелмеді. Имплантация аймағында азоттың мөлшері Au иондарының шашырауынан болатын шығындар есебінен 0,5 есеге төмендейді. Имплантацияланған жабындыда беткі (TiAlSiY)N қабаты алтын иондарының өте әлсіз іздерін көрсетеді, бұл иондардың бұл қабат арқылы толық өтіп, CrN қабатында тоқтағанын және келесі қабат интерфейсіне жеткенін көрсетеді.

Түйін сөздер: гетероқұрылымдар, араласу энергиясы, түзілу энергиясы, фазалық күй, химиялық байланыстар.

L.S. Baimoldanova^{1,2*}, A.D. Pogrebnyak³, J.M. Seitakhmetova¹, E.M. Kabdykeneva¹

¹Sarsen Amanzholov East Kazakhstan University, Ust-Kamenogorsk, Kazakhstan

²PlasmaScience LLP, Ust-Kamenogorsk, Kazakhstan

³Sumy State University, Sumy, Ukraine

*e-mail: baimoldals@gmail.com

Theoretical study of thermodynamic mixing energy and structural characteristics of nanocomposite (TiAlSiY)N/CRN coatings

The article presents theoretical and experimental studies of a multilayer (TiAlSiY)N/CrN coating on a steel substrate deposited using the cathodic arc spraying method. First-principles calculations show that the deposition of $Ti_{1-x}Al_xN/CrN$ nanoscale layers with a high Al content ($x = 0.75$) has a strong stabilizing effect and promotes phase separation. The mixing energy of $Ti_{1-x}Al_xN/CrN$ heterostructures is 0.11 eV/atom at $x = 0.75$ and gradually decreases to 0.07 eV/atom at $x = 0.25$. Diffraction data of the (TiAlSiY)N coating indicate a typical cubic NaCl-like structure in the CrN layer with a preferred orientation in the {111} direction. Chemical bonding analysis revealed a pronounced formation of Al-N and Al-Ti-N bonds, a high concentration of Al, and weak oxide bonds such as Si-N, Al-O, and Ti-O. Implantation of heavy Au ions leads to the formation of nanocomposites and nanocrystals on the coating surface, but does not cause significant structural changes in the deeper layers. The nitrogen content in the implantation area is reduced by approximately 50% due to scattering losses of Au ions. In the implanted coating, the surface (TiAlSiY)N layer shows only faint traces of gold ions, indicating that the ions passed completely through this layer, stopped in the CrN layer, and reached the interface with the next layer.

Keywords: heterostructures, mixing energy, formation energy, phase state, chemical bonds.

А.С. Баймолданова^{1,2*}, А.Д. Погребняк³, Ж.М. Сейтахметова¹, Е.М. Қабдыкенева¹

¹НАО «Восточно-Казахстанский университет имени Сарсена Аманжолова»,
Усть-Каменогорск, Казахстан

²ОО «PlasmaScience», Усть-Каменогорск, Казахстан

³Сумский государственный университет, Сумы, Украина

*e-mail: baimoldals@gmail.com

Теоретическое исследование термодинамической энергии смешивания и структурных характеристик наноккомпозитных (TiAlSiY)N/CrN покрытий

В статье представлены теоретические и экспериментальные исследования многослойного покрытия (TiAlSiY)N/CrN, нанесённого на стальную подложку методом катодно-дугового распыления. Расчёты, выполненные из первых принципов, показывают, что осаждение нанослоя $Ti_{1-x}Al_xN/CrN$ с высоким содержанием Al ($x=0,75$) оказывает выраженное стабилизирующее воздействие и способствует фазовому расслоению. Энергия смешения гетероструктур $Ti_{1-x}Al_xN/CrN$ составляет 0,11 эВ/атом при $x=0,75$ и постепенно снижается до 0,07 эВ/атом при $x=0,25$. Дифракционные данные по покрытию (TiAlSiY)N показывают, что структура слоя CrN соответствует типичной кубической решётке типа NaCl с преимущественной ориентацией в направлении {111}. Исследование химических связей выявило наличие прочных связей Al–N и Al–Ti–N, высокую концентрацию Al, а также слабые оксидные связи Si–N, Al–O и Ti–O. Имплантация тяжёлых ионов Au приводит к формированию наноккомпозитов и нанокристаллов на поверхности покрытия, однако не вызывает существенных структурных изменений в глубинных слоях. В зоне имплантации содержание азота уменьшается примерно вдвое из-за рассеяния ионов Au. При этом в поверхностном слое (TiAlSiY)N наблюдаются лишь слабые следы ионов золота, что свидетельствует о полном прохождении ионов через этот слой с остановкой в слое CrN и достижением интерфейса с нижележащим слоем.

Ключевые слова: гетероструктуры, энергия смешения, энергия образования, фазовое состояние, химические связи.

Кіріспе

Қазіргі заманғы өтпелі металдардың нитридтері (Ti, Al, Cr және т.б.) негізіндегі көпқабатты наноккомпозиттік жабындылар жоғары қаттылыққа, термиялық тұрақтылыққа және тозуға төзімділікке ие, бұл оларды кесу құралдарында, авиация және автомобиль өнеркәсібінде қолдануға перспективалы болып табылады [1-3]. Мұндай жабындардың пайдалану сипаттамаларын жақсартудың ең тиімді тәсілдерінің бірі – әртүрлі физика-химиялық қасиеттері бар қабаттардың қабаттасуы арқылы материалдың механикалық және термодинамикалық параметрлерін оңтайландыруға мүмкіндік беретін көпқабатты құрылымдарды қолдану.

Осындай жабындардың ішінде TiAlN және CrN негізіндегі жүйелер ерекше қызығушылық тудырады, өйткені олар жоғары тотығу төзімділігіне ие және аса торлы қабаттардың түзілуі есебінен құрылымдық тұрақтылықты қамтамасыз етеді. Алайда, фазалық қабаттану механизмі мен химиялық құрамның көпқабатты жабындардың араласу энергиясына әсері жеткілікті деңгейде зерттелмеген [4-5]. Атап айтқанда, құрылымдық тұрақтылықтың қалыптасуында Si және Y қоспалары, сондай-ақ жабынның беттік қасиеттерін өзгерте алатын иондық имплантация маңызды рөл атқаруы мүмкін.

Осы жұмыстың мақсаты – молекулалық динамика әдісі мен эксперименттік зерттеулерді қолдану арқылы (TiAlSiY)N/CrN көпқабатты жабындарының термодинамикалық сипаттамалары мен құрылымдық өзгерістерін теориялық зерттеу. Зерттеу аясында гетерокұрылымдардың араласу энергиясы есептеліп, құрамның фазалық күйі мен жабындардың тұрақтылығына әсері зерттелді, сондай-ақ ауыр Au иондарының имплантациясынан кейінгі құрылымдық өзгерістер талданды.

Бұл жұмыста алғаш рет (TiAlSiY)N/CrN көпқабатты наноккомпозиттік жабындары молекулалық динамика мен құрылымдық талдау әдістерін қолдану арқылы кешенді теориялық және эксперименттік зерттеу жүргізілді. Алдыңғы зерттеулерден айырмашылығы, алюминий құрамының ($x=0,75$; $x=0,25$) гетерокұрылымдардың араласу энергиясына және жабынның фазалық қабаттануына әсері анықталды, сондай-ақ Al–N, Al–Ti–N, Si–N химиялық байланыстары мен Al–O және Ti–O оксидтік қосылыстары түзілгені көрсетілді, бұл жабынның жоғары химиялық тұрақтылығын дәлелдейді. Алғаш рет ауыр Au иондарының иондық имплантациясы зерттеліп, оның терең құрылымды өзгертпейтіні, бірақ жабынның бетінде нанокристалдардың түзілуіне алып келетіні көрсетілді. Молекулалық динамика әдісімен араласу энергиясының термодинамикалық

параметрлері есептеліп, фазалық қабаттанудың құрылым тұрақтылығына әсері дәлелденді.

Осылайша, бұл жұмыс TiAlN/CrN көпқабатты жабындарының қалыптасу процестерін, тұрақтылығын және химиялық өзара әрекеттесулерін түсінуге үлес қосады, бұл олардың өнеркәсіпте қолданылуы үшін маңызды.

Зерттеу материалдары мен әдістері

Бұл еңбекте $(\text{TiAlSiY})\text{N/CrN}$ көпқабатты нанокөпозиттік жабындары зерттелді, олар тот баспайтын болаттан жасалған төсеніште катодты-доғалы бүрку әдісімен жағылды. Жабынды алу үшін TiAlSiY (19,37 ат.% Ti, 7,18 ат.% Al, 0,39–0,85 ат.% Si, 0,25–0,97 ат.% Y) және Cr (99,98 ат.%) құрамды катодтар қолданылды. Тұндырылғаннан кейін иондық имплантация жүргізілді, оның параметрлері [6]-да егжей-тегжейлі сипатталған.

Эксперименттік зерттеулердің нәтижелері [6] еңбегінде келтірілген. Эксперименттік зерттеулерде жабын морфологиясы мен құрылымын сканерлеуші және өткізгіш электрондық микроскопия әдістерімен (JEOL F200 S/TEM) талдау, сондай-ақ элементтік құрамды анықтау үшін энергия-дисперсиялық рентген спектрометрін (EDS, JEOL F200 S/TEM) қолдану қамтылған. Жабынның фазалық құрамы мен кристалл құрылымы рентгендік дифракция әдісімен (RINT 2500 MDG, Rigaku, Жапония, $\text{CuK}\alpha$ -сәулеленуі, $\lambda=1,54 \text{ \AA}$) Брэгг-Брентано

геометриясында зерттелді. Беттік химиялық құрамды рентгендік фотоэлектрондық спектроскопия (XPS, SCIENTA SES 2002) әдісімен монохроматтық рентген сәулеленуін пайдалана отырып анықталды [6].

Теориялық зерттеулер молекулалық динамика әдісі негізінде жүргізілді, ол $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N/CrN}$ гетероқұрылымдарының араласу энергиясын есептеуге және олардың термодинамикалық тұрақтылығын болжауға мүмкіндік береді. Теориялық есептеулерде 48 атомдық суперүяшықтар қолданылды, олар B1 (NaCl типті)– $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N/B1-CrN}(111)$ гетероқұрылымдарынан тұрды және 24 атомдық B1–CrN, B1–TiN, B1–AlN үяшықтарынан, сондай-ақ с осі бойымен теңестірілген гексагоналды B1– $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ үяшықтарынан құралды. Парамагниттік $\text{Cr}^\uparrow$ магниттік ретсіздігін модельдеу үшін арнайы квазикездейсоқ құрылым (SQS) әдісі қолданылды (Zunger et al., 1990).

Есептеулер әдістемесі жалпыланған градиенттік жуықтау (GGA) мен псевдопотенциалдық әдіске негізделген, ол Quantum ESPRESSO бағдарламалық пакеті арқылы жүзеге асырылды [7,8]. Құрылымдарды оңтайландыру периодтық шекаралық шарттарды ескере отырып жүргізілді. Молекулалық-динамикалық модельдеу әдіснамасы туралы толық ақпаратты [9-12] әдебиеттерінен табуға болады.

Араластыру энергиясы (E_{mix}) төмендегі формулалармен есептелді. Кездейсоқ $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N/CrN}$ қорытпалары үшін:

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

ал $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N/CrN}$ (111) гетероқұрылымдары үшін:

$$E_{\text{mix}} = \frac{1}{N} \left\{ E_T\left(\frac{\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}}{\text{CrN}}\right) - (1-x)E_T\left(\frac{\text{TiN}}{\text{CrN}}\right) - xE_T\left(\frac{\text{AlN}}{\text{CrN}}\right) \right\} \quad (2)$$

мұндағы, N – $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ -дегі атомдар саны, $E_T(M)$ – M материалының толық энергиясы (TiN, AlN, TiN–AlN қорытпалары және сәйкесінше (111) гетероқұрылымдары).

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

$$E_f(x) = \frac{1}{N} \left\{ E_T\left(\frac{\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}}{\text{CrN}}\right) - E_T(\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}) - E_T(\text{CrN}) \right\} \quad (3)$$

Осылайша, жұмыста (TiAlSiY)N/CRN көпқабатты жабындарының тұрақтылығы мен фазалық түрленулерін жан-жақты зерттеуге мүмкіндік беретін құрылымдық талдаудың эксперименттік әдістері мен теориялық модельдеуді қамтитын кешенді тәсіл қолданылды.

Зерттеу нәтижелері мен талдау

Молекулалық динамика әдісімен наноккомпозитті (TiAlSiY)N/CRN жабындарының араластыру термодинамикасының энергиясын есептеу.

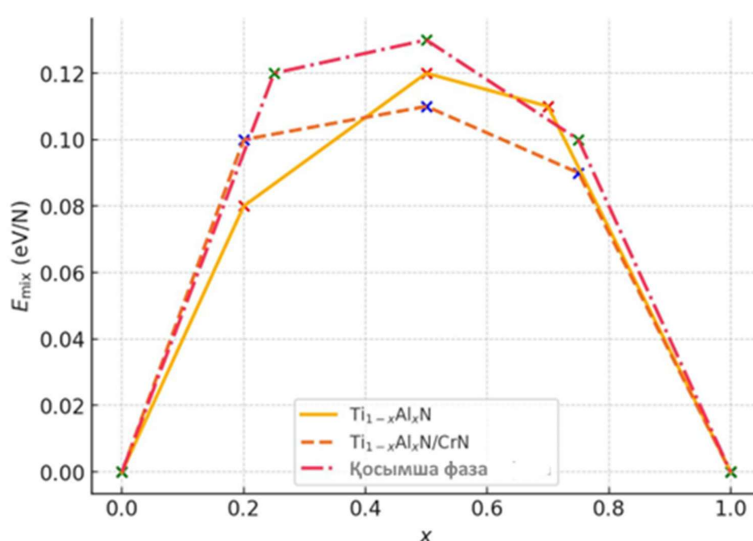
Ti_{1-x}Al_xN қатты ерітінділері (қорытпалары) олардың спинодалды ыдырауына байланысты катаюы мүмкін екендігі белгілі. Алайда, қазіргі уақытта Ti_{1-x}Al_xN негізіндегі көпқабатты жүйелердегі қатты ерітінділердің ыдырауының қозғаушы күшіне әсерін фазалық шекаралардың және торлардың сәйкес келмеуін зерттеудің 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.

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) гетерокұрылымдары 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 4,100 Å 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 [13], 4,256 Å [14] (TiN); 4,1 Å [181], 4,07 Å [14] (AlN); 4,206 Å [13], 4,145 Å [15] (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 [13] және 36-атомдық [14] арнайы квазикездейсоқ құрылыммен (SQS) алынған нәтижелермен салыстырамыз (1-сурет). Осы жұмыста есептелген E_{mix} мәндері 48-атомдық SQS үшін алынған мәндерге жақын [13]. Максималды тәуелділік E_{mix}(x) B1-AlN-ге жақын орналасқанын көруге болады. Бұл максимум қарқындылығы біздің есептеулерде [13]-ге қарағанда анағұрлым жоғары, бұл екі жағдайда да қолданылған асқынұяшықтар атомдары санындағы айырмашылықпен байланысты болуы мүмкін.

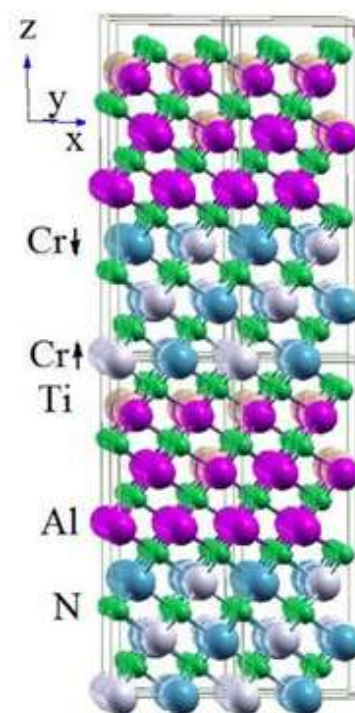


1-сурет – Ti_{1-x}Al_xN қорытпасының SQS үшін құрам функциясы ретінде араластыру энергиясы (E_{mix}): [16, p. 546] әдебиетте, [11, p. 17] әдебиетте есептелгені берілген

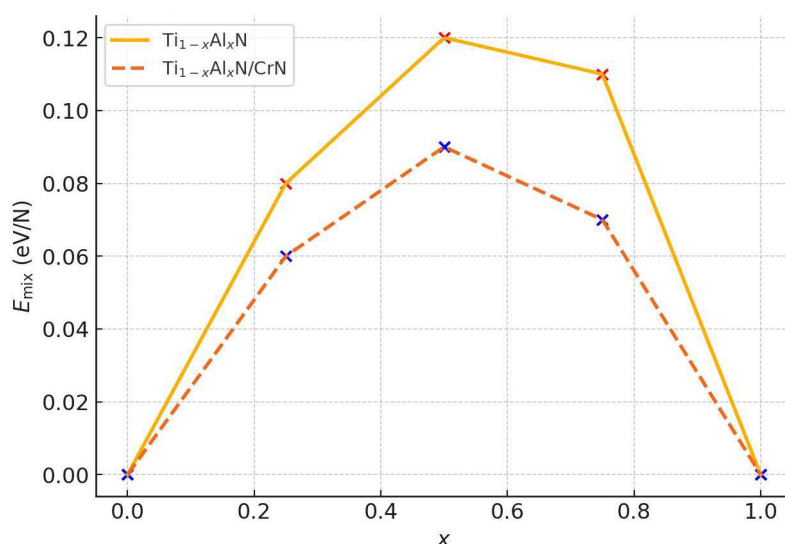
$Ti_{0,25}Al_{0,75}N/CrN$ (111) асқын торының атомдық конфигурациясы 2-суретте көрсетілген. NaCl типті құрылымдар (111) бағытта «поляры» болып келеді (2-суретте z бағыт). Демек, асқын тордың интерфейс аймағы азот қабатымен бөлінген екі іргелес $Ti_{1-x}Al_x$ және Cr қабаттарды құрайды. Екі пластинадағы 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.

$Ti_{1-x}Al_xN$ сияқты таза қорытпаларымен салыстыра гетероқұрылымдағы $Ti_{1-x}Al_xN$ арналған араластыру энергиясының есептелуі 3-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 ара-

ласу энергиясын бағаладық, ол $Ti_{0,4}Al_{0,5}N$ сияқтылардың тек 20% ғана құрайтынын анықтадық.

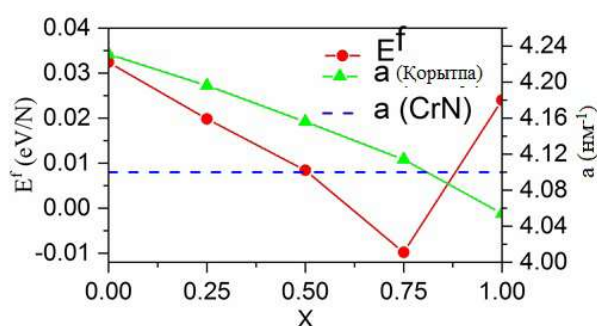


2-сурет – $Ti_{0,25}Al_{0,75}N/CrN$ (111) асқын ұяшығының атомдық конфигурациясы (2x2x2) [18]



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

E_f мен $T_{1-x}Al_xN$ (a) торының параметрлерінің x құрамынан тәуелділігі 4-суретте берілген. Екі тәуелділіктің арасындағы байланыс анық көрінеді: $T_{1-x}Al_xN$ мәндері CrN торының параметрлеріне анағұрлым жақын болған сайын, соғұрлым гетерокұрылымның түзілу энергиясы аз болады. Алынған нәтижелер бойынша AlN мөлшері жоғары гетерокұрылымдардың түзілуі энергетикалық тұрғыдан қолайлы деген болжамға әкеледі (4-сурет). Тұндыру және жоғары энергия иондарымен өңдеу кезінде пайда болатын процестерді егжей-тегжейлі зерттеу үшін эксперименттік мәліметтер мен теориялық есептеулердің нәтижелерін салыстыру қажет.



4-сурет – Құрамына байланысты гетерокұрылымдардың түзілу энергиясы және $T_{1-x}Al_xN$ (a) қорытпалар торының параметрі. Көзденең штрих сызық CrN тор параметрін білдіреді

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. CA-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 [16,19].

Осы мақаладағы зерттеу теориялық есептеулерге негізделген. Біз қарастырып отырған, изокұрылымды араластыру энтальпиясының жоғары мәндерін ескере отырып, еркін энергия-

ның екінші туындысы теріс болып, спинодалды ыдырауға әкелуі мүмкін [16]. Бөлінген байытылған c-TiN және c-AlN домендерімен дисперсті фазаларды байқайтын осы механизмді қарастырсақ, $T_{1-x}Al_xN$ кең Al фракцияларының диапазонындағы спинодалды ыдырауды тудыруы мүмкін. Спинодалы аймағындағы бұл процесс қатты ерітіндінің фазалық энергиясының белгілі бір мәндерінде ғана жүреді. Түйіндердің (зародыш) тұзу және өсу жолымен тұндыру кезінде көлемді TiAlN титанмен байытылған B1- $T_{1-x}Al_xN$ аймақтарына және c-AlN нанотүйіршіктеріне жіктеліп орналастырылады, бұл кеңістік шектеулерімен және энергиялы тиімді химиялық байланыстардан туындайды [19].

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. Тұрақтандырығыш қабат пен c-AlN арасындағы тұрақты торлардың өте жақын тор үйлесімсіздігі бар жерде құрылым когерентті болуы ықтимал [20]. 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 елемеге болады, когеренттіліктің тұрақтану эффектісін күтуге болады [21].

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 [22]-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, өндеулерде 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 изокұрылымдық араластыру энтальпиясының жоғары мәндерін ескере отырып, еркін

энергияның екінші туындысы теріс болып, спинодалды ыдырауға әкелуі мүмкін. Осы жағдайды c-TiN және c-AlN байытылған аймақтарымен бөлінген дисперстік фазаларды бақылай отыра қарастырамыз (5-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 түндыру процесі кезіндегі TiAlN кеңістіктік шектеулер мен энерготиімді химиялық байланыстарға мәжбүр титанмен байытылған $B_1-Ti_{1-x}Al_xN$ және c-AlN нанотүйіршіктері аймақтарына ыдырайды [23].



5-сурет – $(TiAlSiY)N/CrN$ 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 [23, 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 [24].

$(Ti, Al)N$ ыдырау жолына арналған көптеген мақалаларда, TiN ҚЦТ болады десе, AlN-гексагоналды болатындығы туралы фактілер келтірілген. Гексагоналды және ҚЦТ торлары түрлендіру үшін жеткілікті төмен энергетика-

лық 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. $(TiAlSiY)N/CrN$ ішкі қабаттарының жартылай тұрақты емес торлары, яғни аздаған гексагоналды AlN үлесі бар деген қызықты бақылау жасауға болады. Бұл тұрақтандырудың қозғаушы күші [22, 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 гетерокұрылымында 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 [25]. Бұл сонымен қатар, жалпы эксперименттік нәтижелермен жақсы келісіледі.

Қорытынды

Зерттеу барысында (TiAlSiY)N/CRN көпқабатты наноккомпозитті жабындарының теориялық және эксперименттік талдауы жүргізілді. Молекулалық динамика әдісімен $Ti_{1-x}Al_xN/CRN$ гетерокұрылымдарының араласу энергиясы

есептелді. Алюминий мөлшерінің артуы ($x=0,75$) фазалық қабаттануға ықпал ететін тұрақтандыру әсерін тигізетіні анықталды, ал оның концентрациясы төмендегенде ($x = 0,25$), араласу энергиясы 0,07 эВ/атомға дейін азаяды. Жабын құрылымын талдау нәтижесінде {111} басым бағытталған түз құрылымды кубтық фаза анықталды. Al-N, Al-Ti-N және Si-N берік химиялық байланыстары, сондай-ақ Al-O және Ti-O оксидтік қосылыстары анықталып, жабынның жоғары химиялық тұрақтылығын көрсетеді. Ауыр алтын иондарымен иондық имплантация жабын құрылымына айтарлықтай өзгерістер әкелмесе де, беттік қабаттағы азот концентрациясының 50%-ға төмендеуіне алып келді. Жабын бетінде нанокристалдардың түзілуі оның механикалық қасиеттерін жақсартуға ықпал етуі мүмкін. Жабынның термодинамикалық тұрақтылығын зерттеу нәтижесінде фазалық қабаттану және наноккомпозиттердің түзілу процестері энергетикалық тұрғыдан қолайлы жағдайда жүретіні араласу энергиясының есептеулерімен дәлелденді.

Әдебиеттер

1. Pogrebnjak, A., Rogoz, V., Ivashchenko, V., Bondar, O., Shevchenko, V., Jurga, S., & Coy, E. (2017). *Journal of Alloys and Compounds*, 718, 260–269.
2. Pogrebnjak, A. D., Bagdasaryan, A., Pshyk, A., & Dyadyura, K. (2017). *Surface and Coatings Technology*, 60, 586.
3. PalDey, S., & Deevi, S. C. (2003). *Materials Science and Engineering: A*, 342, 58–79.
4. Pogrebnjak, A. D., Bagdasaryan, A. A., Beresnev, V. M., Nyemchenko, U. S., Ivashchenko, V. I., Kravchenko, Y.O., Shaimardanov, Zh. K., Plotnikov, S. V., & Maksakova, O. (2017). *Ceramics International*, 43, 771–782.
5. Zhu, L.-H., Song, C., Ni, W.-Y., & Liu, Y.-X. (2016). *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 26(6), 1638–1646. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(16\)64273-0](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(16)64273-0)
6. Pogrebnjak, A. D., Kong, C. H., 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. (2019). *ACS Applied Materials & Interfaces*, 11(51), 48540–48550. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b16328>
7. Giannozzi, P., Baroni, S., Bonini, N., Calandra, M., Car, R., Cavazzoni, C., et al. (2009). *Journal of Physics: Condensed Matter*, 21(39), 395502.
8. Vanderbilt, D. (1990). *Physical Review B*, 41, 7892–7895.
9. Billeter, S. R., Curioni, A., & Andreoni, W. (2003). *Computational Materials Science*, 27, 437–445.
10. Alling, B., Marten, T., Abrikosov, I. A., & Karimi, A. (2007). *Journal of Applied Physics*, 102.
11. Van de Walle, A., Sun, R., Hong, Q. J., & Kadkhodaei, S. (2017). *Calphad*, 58, 70–81.
12. Tovbina, Yu. K. (1996). *Metod molekulyarnoy dinamiki v fizicheskoy khimii*. Nauka.
13. Holec, D., Zhou, L., Rachbauer, R., & Mayrhofer, P. H. (2013). *Journal of Applied Physics*, 113, 1135101–1135108.
14. Zhou, L., Holec, D., & Mayrhofer, P. H. (2013). *Journal of Applied Physics*, 113, 079901.
15. Barshilia, H. C., Prakash, M. S., Jain, A., & Rajam, K. S. (2005). *Vacuum*, 77, 169–179. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2004.08.008>
16. Long, Y., Giuliani, F., Lloyd, S. J., Molina-Aldareguia, J., Barber, Z. H., & Clegg, W. J. (2006). *Composites Part B: Engineering*, 37, 542–549.
17. Mayrhofer, P. H., Music, D., & Schneider, J. M. (2006). *Applied Physics Letters*, 88, 071922.
18. Maksakova, O. V., Pogrebnjak, A. D., Buranich, V. V., Ivashchenko, V. I., Baimoldanova, L. S., Rokosz, K., & Malovana, N. (2021). *High Temperature Materials and Processes*, 25(1).
19. Veprek, S., Veprek-Heijman, M. G. J., Karvankova, P., & Prochazka, J. (2005). *Thin Solid Films*, 476, 1–29.
20. Chawla, V., Holec, D., & Mayrhofer, P. H. (2013). *Journal of Physics D: Applied Physics*, 46, 045305.
21. Ju, H., Athmani, M., Luan, J., AL-Rjoub, A., Cavaleiro, A., Bin Yaqub, T., Chala, A., Ferreira, F., & Fernandes, F. (2023). *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 30, 2459–2468. <https://doi.org/10.1007/s12613-023-2655-0>
22. Leonov, A. A., Denisova, Y. A., Denisov, V. V., Syrtanov, M. S., Shmakov, A. N., Savostikov, V. M., & Teresov, A. D.

(2023). Coatings, 13(2), 351. <https://doi.org/10.3390/coatings13020351>

23. Fernandes, F., Danek, M., Polcar, T., & Cavaleiro, A. (2018). Tribology International, 119, 345–353. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2017.11.005>

24. Zhu, L.-H., Song, C., Ni, W.-Y., & Liu, Y.-X. (2016). Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 26(6), 1638–1646. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(16\)64273-0](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(16)64273-0)

25. Barshilia, H. C., Prakash, M. S., Jain, A., & Rajam, K. S. (2005). Vacuum, 77, 169–179. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2004.08.008>

Авторлар туралы мәлімет:

Баймолданова Лазат Сарқытбекқызы – «Сәрсен Аманжолов атындағы Шығыс Қазақстан университеті» КЕАҚ, ЖҒЖІТ ЖМ Физика және технологиялар кафедрасының қауымдастырылған профессоры, PhD (Өскемен, Қазақстан, e-mail: baimoldals@gmail.com);

Погребняк Александр Дмитриевич – Сумы мемлекеттік университеті, физика-математика ғылымдарының докторы, профессор (Сумы, Украина, e-mail: a.d.pogrebnyak@gmail.com)

Сейтахметова Жанат Маратовна – PhD, «Сәрсен Аманжолов атындағы Шығыс Қазақстан университеті» КЕАҚ, ЖҒЖІТ ЖМ, Компьютерлік үлгілеу және ақпараттық технологиялар кафедрасының аға оқытушысы (Өскемен, Қазақстан, e-mail: zhanat.seitahmetova@mail.ru)

Қабдыкенова Еркежан Мұратқызы – «Сәрсен Аманжолов атындағы Шығыс Қазақстан университеті» КЕАҚ, ЖҒЖІТ ЖМ, физика және технологиялар кафедрасының аға оқытушысы (Өскемен, Қазақстан, e-mail: muratovna.erke@bk.ru)

Информация об авторах:

Баймолданова Лазат Сарқытбековна – ассоциированный профессор кафедры физики и технологий НАО «Восточно-Казахстанский университет имени Сарсена Аманжолова», PhD (Усть-Каменогорск, Казахстан, e-mail: baimoldals@gmail.com);

Погребняк Александр Дмитриевич – доктор физико-математических наук, профессор Сумского государственного университета (Сумы, Украины, e-mail: a.d.pogrebnyak@gmail.com)

Сейтахметова Жанат Маратовна – PhD, сениор-лектор кафедры компьютерного моделирования и информационных технологий НАО «Восточно-Казахстанский университет имени Сарсена Аманжолова» (г. Усть-Каменогорск, Казахстан, e-mail: zhanat.seitahmetova@mail.ru)

Қабдыкенова Еркежан Муратовна – сениор-лектор кафедры физики и технологий НАО «Восточно-Казахстанский университет имени Сарсена Аманжолова» (Усть-Каменогорск, Казахстан, e-mail: muratovna.erke@bk.ru)

Information about authors:

Baimoldanova Lazat Sarkytbekovna – Associate Professor of the Department of Physics and Technology of the National Academy of Sciences “Sarsen Amanzholov East Kazakhstan University”, PhD (Ust-Kamenogorsk, Kazakhstan, e-mail: baimoldals@gmail.com);

Pogrebnyak Alexander Dmitrievich – Doctor of Physico-Mathematical Sciences, Professor of Sumy State University (Sumy, Ukraine, e-mail: a.d.pogrebnyak@gmail.com)

Seitahmetova Zhanat Maratovna – PhD, Senior Lecturer at the Department of Computer Modeling and Information Technology, Sarsen Amanzholov East Kazakhstan University (Ust-Kamenogorsk, Kazakhstan, e-mail: zhanat.seitahmetova@mail.ru)

Kabdykenova Yerkezhan Muratovna – Senior Lecturer at the Department of Physics and Technology of the Sarsen Amanzholov East Kazakhstan University (Ust-Kamenogorsk, Kazakhstan, e-mail: muratovna.erke@bk.ru)