

ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ И МОРФОЛОГИЯ ПОВЕРХНОСТИ (Ti-Hf-Zr-V-Nb)N НАНОСТРУКТУРНОГО ПОКРЫТИЯ

А. А. Багдасарян¹, П. Конарски², В. Ю. Новиков³

¹Сумской государственной университет, Сумы, Украина,

²Теле и радиотехнический институт, Варшава, Польша,

³Белгородский государственный национальный исследовательский университет,
Белгород, Российская Федерация

Поступила в редакцию 27. 09. 2014

Приведены результаты экспериментальных исследований нитридного покрытия на основе (Ti-Hf-Zr-V-Nb)N высокоэнтропийного сплава. Обнаружено формирование твердого раствора на основе кубической решетки типа NaCl. Применение взаимодополняющих методик микроанализа (RBS, EDS, SIMS и GDMS) позволило провести как количественный, так и качественный анализ химического состава покрытия.

Ключевые слова: высокоэнтропийные сплавы, наноструктурные покрытия, нитриды, физико-механические характеристики.

ЕЛЕМЕНТНИЙ СКЛАД І МОРФОЛОГІЯ ПОВЕРХНІ (Ti-Hf-Zr-V-Nb)N НАНОСТРУКТУРНОГО ПОКРИТТЯ

А. А. Багдасарян, П. Конарські, В. Ю. Новіков

Приведені результати експериментальних досліджень нітридного покриття на основі (Ti-Hf-Zr-V-Nb) N високоентропійного сплаву. Виявлено формування твердого розчину на основі кубічної решітки типу NaCl. Застосування взаємодоповнюючих методик мікроаналізу (RBS, EDS, SIMS і GDMS) дозволило провести як кількісний, так і якісний аналіз хімічного складу.

Ключові слова: високоентропійні сплави, наноструктурні покриття, нітриди, фізико-механічні характеристики.

THE ELEMENTAL COMPOSITION AND SURFACE MORPHOLOGY OF (Ti-Hf-Zr-V-Nb)N NANOSTRUCTURED COATING

A. A. Bagdasaryan, P. Konarski, V. Yu. Novikov

The results of experimental studies of nitride coating (Ti-Hf-Zr-V-Nb)N, based on the high-entropy alloy are given. The formation of solid solution, based on cubic lattice type of NaCl was found. The application of the complementary microanalysis techniques (RBS, EDS, SIMS and GDMS) allowed to carry out both quantitative and qualitative analysis of the chemical composition of the coating.

Keywords: high-entropy alloys, nanostructured coatings, nitrides, physical and mechanical properties.

ВВЕДЕНИЕ

Одним из основных направлений научно-технического прогресса является разработка принципиально новых материалов с оптимальными физико-механическими свойствами для конкретной сферы задач, либо же комплексом свойств. Ранее традиционная стратегия разработки защитных покрытий основывалась на выборе составляющих элементов, а именно основного (базового) элемента, который максимально бы удовлетворял всем необходимым требованиям, и легирующих элементов [1, 2]. При этом

введение легирующих элементов имеет как благоприятный эффект на микроструктуру так и позволяет регулировать спектр свойств разрабатываемых покрытий. В последнее время интенсивно развиваются исследования по получению многоэлементных покрытий. Особое внимание заслуживают так называемые высокоэнтропийные сплавы, которые представляют собой новый класс металлических сплавов с не менее 5 основными металлическими элементами, атомный процент каждого из которых находится в диапазоне от 5 до 35 % [3—5]. Главной

особенностью ВЭС является формирование однофазного стабильного твердого раствора замещения (преимущественно с ГЦК- или ОЦК-структурой), который является одновременно термодинамически устойчивым и высокопрочным. Обзор экспериментальных исследований выявил, что такой класс материалов может демонстрировать необычные физико-механические свойства, что дает предпосылки для создания нанокристаллических покрытий на их основе [6—8].

Хорошо известно, что адгезия и прочностные характеристики защитных покрытий напрямую зависят от концентрации и распределения по глубине составляющих элементов. Так, присутствие атомов легких элементов (Н, О и С) в покрытие имеют существенное влияние на физические и химические свойства защитной пленки. Применение различных методик микроанализа (RBS, EDS, SIMS и GDMS) обеспечит высокую элементную чувствительность, а также локальность распределения элементов по глубине, что позволит провести как количественный, так и качественный микроанализ [9, 10].

Целью данной работы является изучение морфологии поверхности и элементного состава (Ti-Hf-Zr-V-Nb)N наноструктурного покрытия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ И УСЛОВИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПОКРЫТИЙ

Катод из высокоэнтропийного сплава системы Ti-Hf-Zr-V-Nb изготавливался методом вакуумно-дуговой плавки в атмосфере высокочистого аргона. Плавка проводилась нерасходуемым вольфрамовым электродом в охлаждаемую водой медную ёмкость (подину). Полученный слиток переплавлялся 6—7 раз со скоростью охлаждения порядка 50 K/s для окончательной гомогенизации состава.

Получение покрытия осуществлялось вакуумно-дуговым испарением на установке «Булат-6» [11], состоящей из вакуумной камеры, стойки управления, высоковольтного выпрямителя и трех источников питания дуговых испарителей. Основные параметры осаждения приведены в табл. 1.

Исследование морфологии поверхности нитридных покрытий на основе высокоэнтропийных сплавах проводилось с помощью растровой электронной микроскопии на микроскопах JEOL — 7000F с EDS — анализом и JEOL 6010LA InTouchScore. Исследование проводилось при ускоряющем напряжении 20 кВ в режиме реального времени (163,13 с), при этом область сканирования находилась перпендикулярно главной оптической оси.

Исследования структуры и фазового состава проводились на рентгеновских дифрактометрах ДРОН-3М и Rigaku RINT–2500 – MDG Japan, в фильтрованном излучении Cu-K α с использованием графитового монохроматора во вторичном пучке. Получение дифракционных спектров происходило в точечном режиме с шагом сканирования $2\theta = 0,05—0,1^\circ$, также использовалась дифракция X-лучей с помощью скользящего пучка в Сг излучении под углом 3° .

Исследование элементного состава покрытия проводилось с помощью растрового электронного микроскопа с EDS-анализом. Для анализа элементов по глубине покрытия использовалась схема Резерфордского обратного рассеяния (RBS) на ионах He $^+$ с энергией 1,7 MeV (угол рассеяния $\theta = 170^\circ$) при нормальном падении зондирующих ионов на образцы с покрытием. При этом энергетическое разрешение детектора составляло 16 keV, а доза ионов гелия составляла 5 μCi . Для обработки спектров RBS и получения профилей распределения элементов по глубине покрытия было использовано стандартное программное обеспечение [12].

В последнее время наблюдается тенденция по использованию RBS для определения профилей распределения элементов по глубине в комбинации с методами ионного травления: вторичной масс-спектрометрии (SIMS) и масс-спектрометрии тлеющего разряда (GDMS). Данные методы являются деструктивными по своей природе и предполагают распыление поверхности.

Исследование с помощью SIMS метода проводилось с помощью SAJW-05 анализатора, оснащенного Physical Electronics 06-350E ионной пушкой и QMA-410 Balzers

квадрупольным масс-анализатором с диаметром стержня 16 мм [10]. Профиль анализа глубины был получен с использованием ионов Ag^+ с энергией 3 кэВ, ток ионного пучка составлял 1,5 μA , угол падения – 45°.

потоке, что пагубно сказывается на качестве покрытий [13—16]. Одним из эффективных методов снижения числа и размеров макровключений является применение более высокого давления рабочего газа [17]. Повыше-

Таблица 1

Параметры осаждения нитридного покрытия на основе Ti-Hf-Zr-V-Nb

Параметры осаждения	Значение
Ток дуги	не превышает 85 А
Давление остаточных газов	0,0066 Па
Потенциал подложки	100 В
Плотность ионного тока на подложке	95—105А/см ²
Температура подложки	400 °С
Подложка	Вращающаяся
Скорость осаждения	1,5 нм/с
Давление рабочей атмосферы	0,03 Па

Для GDMS анализа был использован SMWJ-01 анализатор, оснащенный SRS-300 квадрупольным масс-анализатором с диаметром стержня 6 мм. При этом напряжение переменного тока составляло 1,8 кВ, а давление рабочего газа (Ar) — 0,2 Торр [9].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование морфологии поверхности нитридного покрытия (см. рис. 1) выявило наличие капельной фракции размером 10—15 мкм.

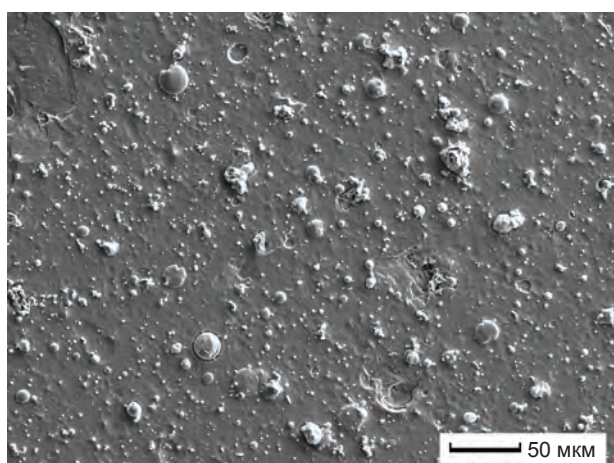


Рис. 1. Морфология поверхности (Ti-Hf-Zr-V-Nb)_N нитридного покрытия

Хорошо известно, что серьезным недостатком дуговых источников является присутствие капельной фракции в осаждаемом

нитридном покрытии. Высокая концентрация атомов азота приводит к формированию тонкой нитридной пленки на поверхности катода, и как следствие плотность тока на катодном пятне уменьшается.

На рис. 2 приведена типичная дифракционная кривая (Ti-Hf-Zr-V-Nb)_N нитридного покрытия, полученного методом вакуумно-дугового осаждения.

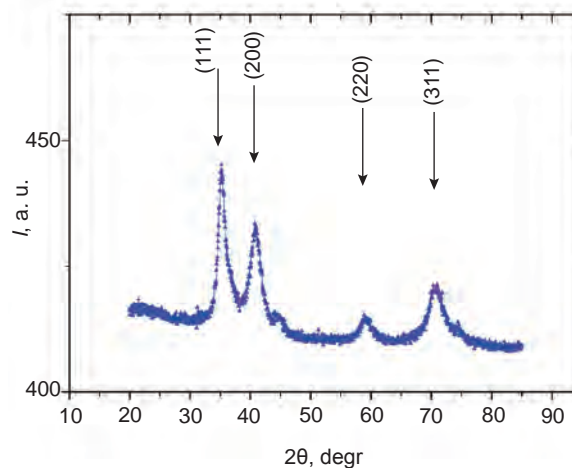


Рис. 2. Участок дифракционного спектра конденсата (Ti-Hf-Zr-V-Nb)_N, полученного вакуумно-дуговым осаждением

Для нитридного покрытия, все рентгеноструктурные линии соответствуют 111, 200, 220 и 311 рефлексам ГЦК-решетки со структурой по типу NaCl. Никаких других фаз обнаружено не было. Необходимо отметить, что формирование ГЦК-решетки нитридными покрытиями высокоэнтропийных

сплавов подтверждено многими литературными источниками. Данное обстоятельство указывает на тот факт, что подобным материалам присуще формирование однофазной твердорастворной нитридной фазы, нежели отдельных нитридов, сосуществующих друг с другом. В исследуемой нитридной системе нитриды составляющих элементов (TiN, VN, ZrN, HfN и NbN) представляют собой кубическую фазу типа NaCl (см. табл. 2). На основании этого, можно сделать предположение о формировании в полученных покрытиях однофазного твердого раствора с ГЦК-решеткой со случайно распределенными атомами составных элементов. В подтверждении данной гипотезы полезным будет сравнение значений дифракционного угла, отвечающего за отражение от плоскости (111) и параметров решетки для бинарных нитридов и нитридных покрытий по типу $M_{\text{вэс}}N$. Как видно на рис. 2 положение рефлекса, отвечающее отражению от плоскости (111), соответствует углу $35,8^\circ$, что приблизительно равно среднему значению угла, отвечающему рефлексу (111) для бинарных нитридов составных элементов (см. табл. 2). Значение измеренного параметра решетки для нитридного покрытия (0,4376 нм) также слабо отличается от параметра решетки бинарных нитридов. Таким образом, приведенные аргументы указывают на формирование однофазного твердого раствора с простой кристаллической решеткой нитридной системой на основе Ti-Hf-Zr-V-Nb высокоэнтропийного сплава.

Как видно на рис. 2, пики с наиболее сильной интенсивностью, отвечают отражениям от плоскостей (111) и (200). Ранее в работах [18, 19] отмечалось, что предпочтительная ориентация тонких пленок с NaCl-структурой определяется конкуренцией

между поверхностной энергией и энергией деформации. В соответствии с этой моделью, в покрытиях развиваются несколько конкурирующих плоскостей, а именно: плоскость (200) с наименьшей поверхностной энергией; плоскость (111) с наименьшей деформационной энергией; плоскость (220) с низкой тормозящей энергией. Так, к примеру, более толстое покрытие предполагает значимую разницу энергии деформации между разными кристаллографическими плоскостями, и в результате такому состоянию отвечает (111) преимущественная ориентация. Тем не менее, множество исследований указывает на отсутствие универсального соотношения между ориентацией и внутренними напряжениями, а также изменениями напряженно-деформированного состояния в зависимости от толщины покрытия.

Согласно исследованиям последних работ [20, 21], кинетические ограничения влияют на преимущественную ориентацию (анизотропия поверхностной диффузии, подвижность адатомов и влияние каскадов столкновений). Стоит отметить, что (111) плоскость с наибольшим количеством ближайших соседей имеет наибольшую вероятность сформировать связи, а также более высокий коэффициент роста. Также, плоскость (111) является наиболее плотноупакованной в структуре по типу NaCl, в то время как плоскость (200) — более открыта. В результате диффузия металлических адатомов на (111) поверхности более затруднительна, в отличие от поверхности (200). Однако за счет быстрого перемещения адатомов к краям плоскости (200) они могут быть включены в плоскость (111). В результате кристаллиты с осью (111) имеют быстрый рост по сравнению с другими зернами, и формируется состояние с преимущественной ориентацией

Таблица 2

Кристаллическая структура бинарных нитридов составных элементов (Ti-Hf-Zr-V-Nb)N покрытия и значение дифракционного угла, отвечающего за отражение от плоскости (111)

Кристаллическая структура	TiN	VN	ZrN	HfN	NbN	(Ti-Hf-Zr-V-Nb)N
	ГЦК	ГЦК	ГЦК	ГЦК	ГЦК	ГЦК
2θ (угол)	35,30	35,5	33,89	33,6	36	35,8
Параметр решетки, нм	0,424	0,4132	0,458	0,452	0,442	0,4376

(111). Таким образом, в нитридных покрытиях развитие преимущественной ориентации кристаллитов обусловлено взаимодействием различных «кинетических эффектов», которые связаны с самим процессом роста.

Данные энергодисперсионного анализа, приведенные на рис. 3, показывают хорошее соответствие элементного состава покрытия с составом распыленного катода (без учета атомов азота).

концентрацией, что полностью соответствует EDX-анализу. Хорошо известно, что RBS метод является эталонным при измерении концентрации тяжелых элементов, как и для определения толщины покрытия [22, 23]. При этом пики, соответствующие легким элементам (N, C и O), которые имеют существенное влияние на свойства тонких пленок, практически невозможно отделить от общего фона тяжелых элементов. Кроме того, как видно на

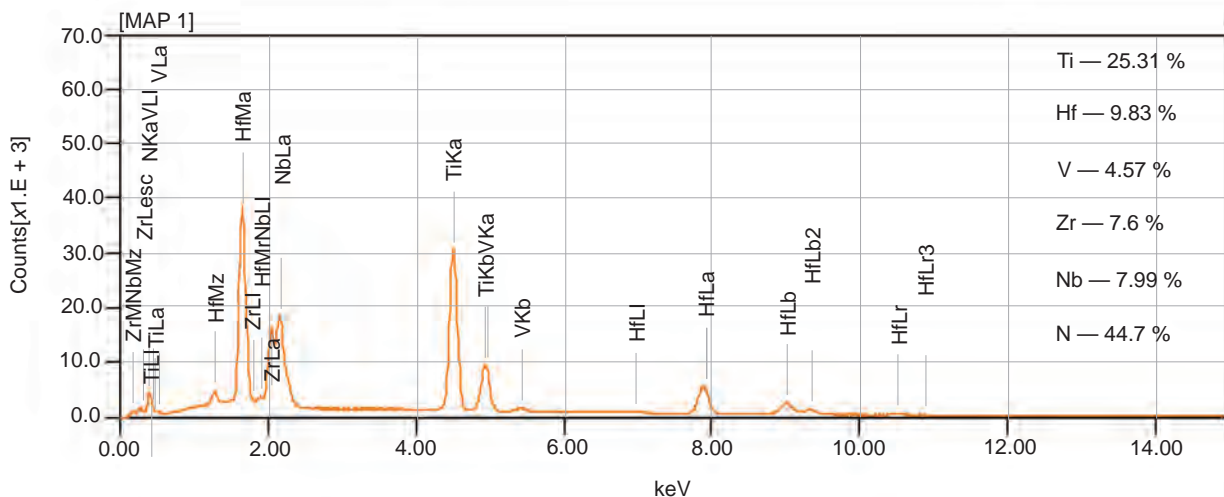
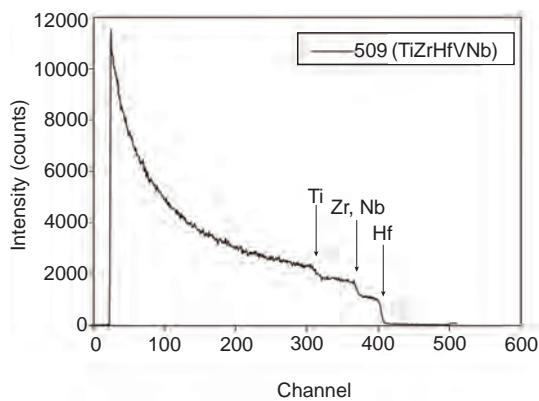


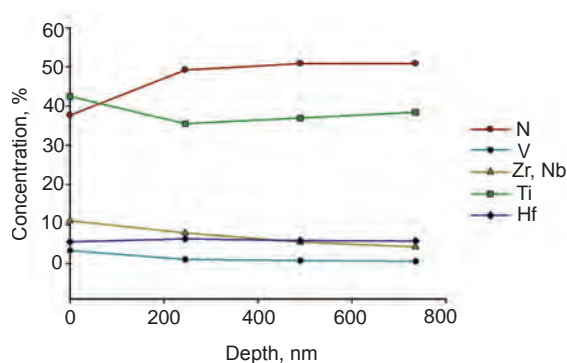
Рис. 3. Энергодисперсионный спектр (Ti-Hf-Zr-V-Nb)_N нитридного покрытия

Результаты RBS анализа для (Ti-Hf-Zr-V-Nb)_N нитридного покрытия, показаны на рис. 4.

рис. 4 пики, отвечающие элементам с близким значением атомного радиуса, неразличимы (Ti и V, Zr и Nb). Применение методов, ос-



a



b

Рис. 4*a* — энергетический спектр RBS анализа полученный для (Ti-Hf-Zr-V-Nb)_N покрытия; *b* — профиль распределения элементов по глубине

Как видно на рис. 4*a* все пики соответствуют всем составляющим элементам покрытия. Исходя из представленных на рис. 4*b* профилей распределения, можно судить об однородном распределении элементов, при этом элементы N и Ti обладают наибольшей

нованных на ионном распылении (вторичная масс-спектрометрия и масс-спектрометрия тлеющего разряда) в совокупности с RBS анализом позволит получить реальную картину, касающуюся распределения элементов по глубине, наличие загрязнений и др.

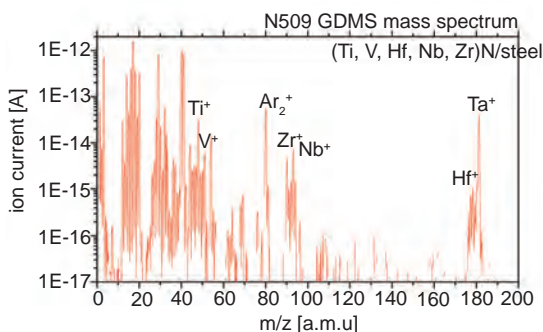
На рис. 5 изображен образец после проведения SIMS и GDMS анализа.



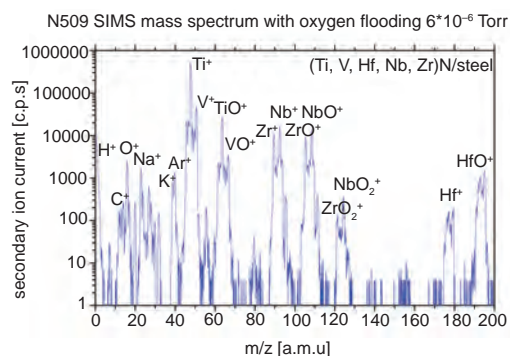
Рис. 5. Вид образца после проведения SIMS и GDMS исследований

Стоит отметить, что по своей природе SIMS и GDMS являются разрушающими методами в отличие от RBS [9, 10]. Для получения более достоверной информации, исследования проводились на разных участках поверхности (о чем свидетельствует несколько областей разрушения).

На рис. 6 представлены спектры, полученные методом (SIMS — вторичная масс-спектрометрия и GDMS — масс-спектрометрия тлеющего разряда).



a



б

Рис. 6. Спектры элементов покрытия (Ti-Hf-Zr-V-Nb)N, полученные методом GDMS (a) и SIMS (б)

Стоит отметить различные условия распыления в используемых методах. Так, скорость распыления GDMS анализа составляла 5,7 нм/с, тогда как в SIMS — 0,046 нм/с или 2,8 нм/мин.

Как видно на рис. 6 поверхность нитридного покрытия многокомпонентного сплава покрыта тонкой оксидной пленкой, а именно обнаружены ZrO, NbO, HfO and ZrO₂ оксиды, а также элементы Ti и V в высокой концентрации. Наличие неконтролируемых примесей

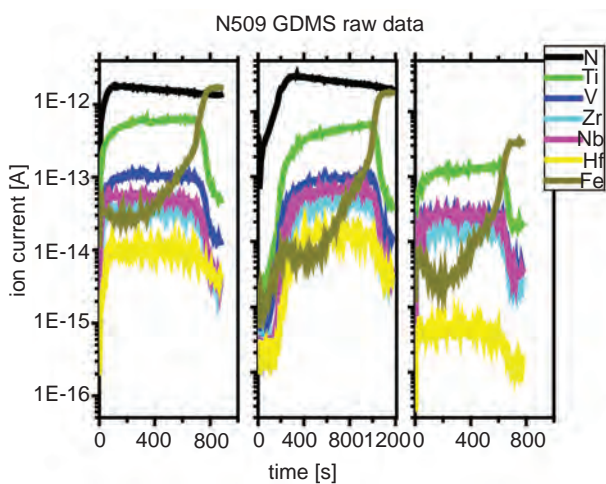
(H, C и O) очевидно связано с остаточными газами в рабочей камере.

На рис. 7 представлена зависимость ионного тока от времени распыления. Необработанные данные из GDMS анализа указывают на наличие сильного фонового сигнала с массовым показателем 14, что соответствует N⁺. При этом этот сигнал остается высоким и после распыления границы между покрытием и подложкой. Кроме того, SIMS анализ показывает уменьшение ионного тока со временем распыления, что очевидно связано с распылением поверхностного слоя, который включает кислород. Что касается GDMS анализа, то заметен первоначальный рост ионного тока, что связано с развитием тлеющего разряда постоянного тока.

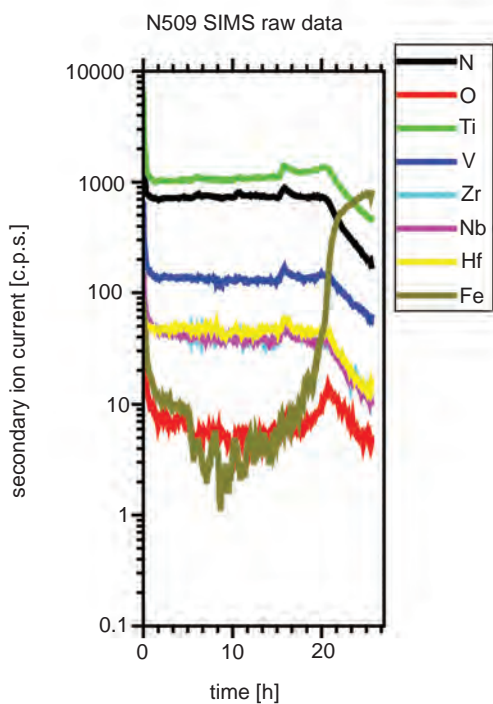
Основываясь на данных, полученных методом EDS (см. рис. 3) проведена нормировка зарегистрированного сигнала, используя следующую формулу: $I_x/\sum I_x$, где I_x — нормированный ионный ток X элемента, а $\sum I_x$ — представляет собой сумму нормированных значений тока всех регистрируемых элементов (см. рис. 6).

Стоит отметить, что пределы чувствитель-

ности в методе SIMS могут различаться до 2-х порядков, в результате соотношение $I_x/\sum I_x$ можно интерпретировать как относительную концентрацию выбранных элементов в предположении равности матричных эффектов для всех элементов. В случае GDMS анализа предел чувствительности близкий к 1, а соотношение $I_x/\sum I_x$ также представляет относительную концентрацию выбранных элементов ввиду отсутствия матричных эффектов как таковых.



a



b

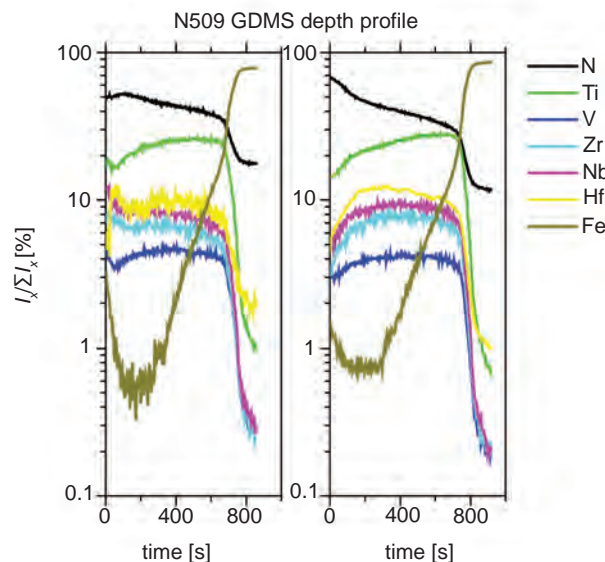
Рис. 7. Профили элементов в пленке (Ti-Hf-Zr-V-Nb) N, полученные методом GDMS (a) и SIMS (б)

На рис. 8 изображены профили распределения элементов, полученные различными методами элементного анализа (SIMS и GDMS). Из представленных данных видно, что профили, соответствующие Hf, V, Nb и Zr элементам, одинаковы вне зависимости от метода анализа, тогда как Ti профиль отличается.

В случае устранения фонового сигнала (в данном случае азота), влияющий на точность GDMS анализа, профили распределения будут иметь следующий вид (рис. 9).

Оба метода указывают на однородность

распределения элементов в покрытии. Однако стоит отметить небольшое увеличение концентрации Ti в сторону границы покрытие-подложка, а также незначительное обеднение Hf, V, Nb и Zr элементами с увеличением глубины покрытия.



a

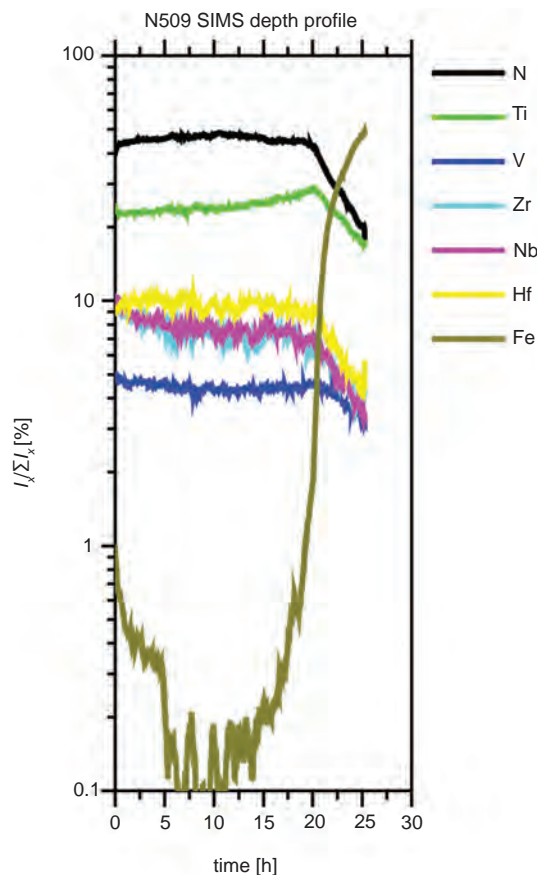


Рис. 8. Профили элементов в пленке (Ti-Hf-Zr-V-Nb) N, полученные методом GDMS (a) и SIMS (б) после нормировки

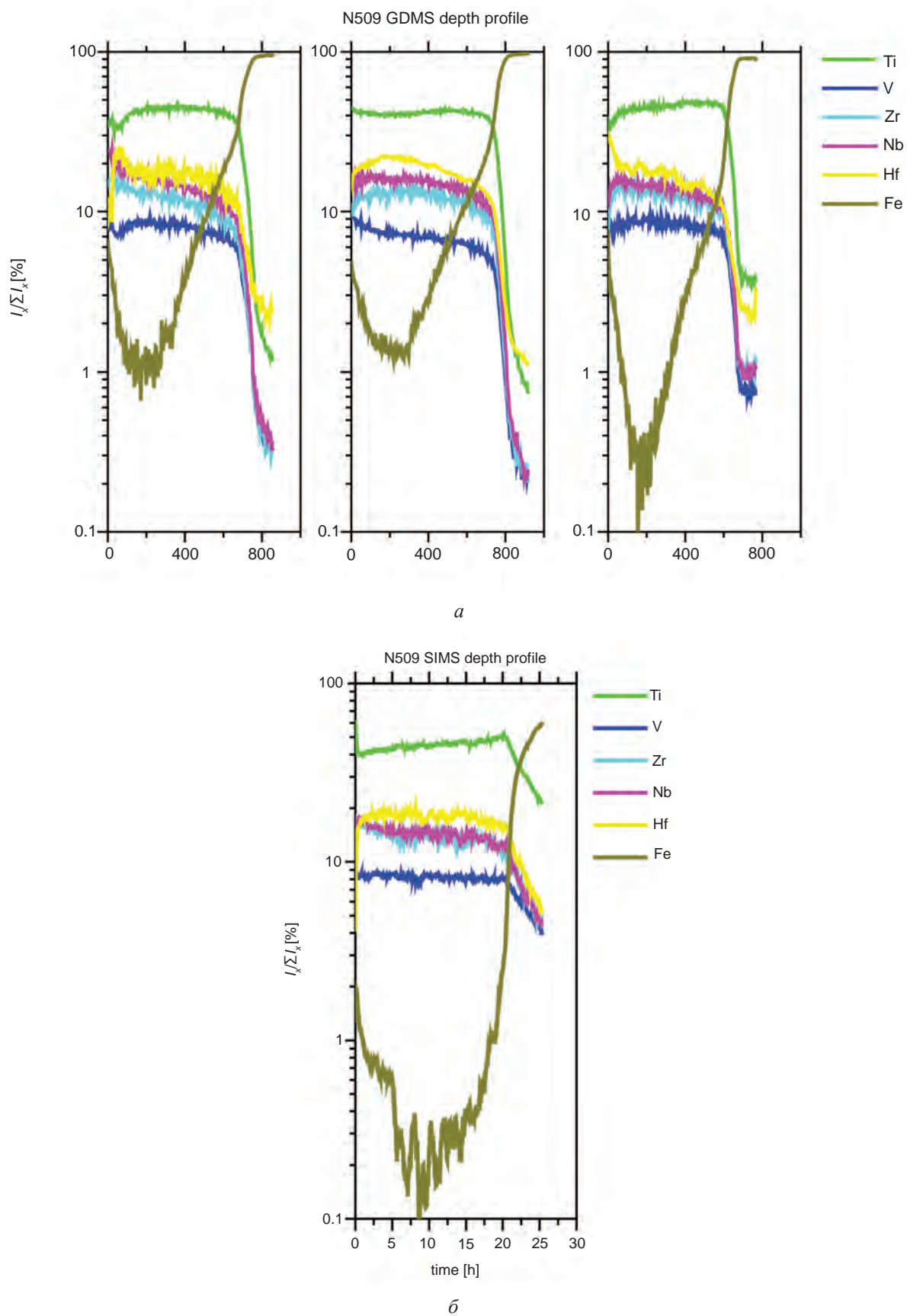


Рис. 9. Профили элементов в пленке (Ti-Hf-Zr-V-Nb)N полученные с помощью GDMS и SIMS анализа в отсутствии фонового сигнала

ВЫВОДЫ

1. Методом вакуумно-дугового осаждения получено нитридное покрытие на основе высокоэнтропийного сплава Ti-Hf-Zr-V-Nb. Показано, что таким материалам присуще формирование однофазного твердого раствора с ГЦК кристаллической решеткой.
2. Проведено комплексное исследование элементного анализа, применяя взаимодополняющие методики — RBS, EDS, SIMS и GDMS. Проведенный анализ позволил определить химический состав поверхностного слоя, установить характеристики распределения элементов по глубине, а также определить неконтролируемые примеси.

ЛИТЕРАТУРА

1. Погребняк А. Д., Шпак А. П., Азаренков Н. А., Береснев В. М. Структура и свойства твердых и сверхтвердых нанокомпозитных покрытий // УФН. — 2009. — Т. 179, № 1. — С. 35—63.
2. Погребняк А. Д., Пономарев А. Г., Шпак А. П., Куницкий Ю. А. Применение микро- и нанозондов для анализа малоразмерных 3D материалов, наносистем и нанообъектов // УФН. — 2012. — Т. 182, № 3. — С. 287—321.
3. Yeh J. W., Chen Yu. L., Lin S. J., Chen S. High-Entropy Alloys — A New Era of Exploitation // Materials Science Forum. — 2007. — Vol. 560. — P. 1—9.
4. Zhang Y., Zuo T. T., Tang Z., Gao M. C., Dahmen K. A., Liaw P. K., Lu Z. P. Microstructures and properties of high-entropy alloys // Progress in Materials Science. — 2014. — Vol. 61. — P. 1—93.
5. Yeh J.W. Alloy Design Strategies and Future Trends in High-Entropy Alloys // The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society. — 2013. — Vol. 65. — P. 1759—1771.
6. Pogrebnyak, A. D., Structure and properties of nanostructured (Ti-Hf-Zr-V-Nb)_N coatings. Journal of Nanomaterials. — 2013. — Vol. 2013. — P. 1—12.
7. Dolique V., Thomann A.-L., Brault P., Tessier Y., Gillon P. Complex structure/composition relationship in thin films of AlCoCrCuFeNi high entropy alloy // Materials Chemistry and Physics. — 2009. — Vol. 117, No. 1. — P. 142—147.
8. Liang S. C., Chang Z. C., Tsai D. C., Lin Y. C., Sung H. S., Deng M. J., Shieu F. S. Effects of substrate temperature on the structure and mechanical properties of (TiVCrZrHf)_N coatings // Applied Surface Science. — 2011. — Vol. 257. — P. 7709—7713.
9. Konarski P., Kaczorek K., Ćwil M., Marks J. SIMS and GDMS depth profile analysis of hard coating // Vacuum. — 2008. — Vol. 82. — P. 133—1136.
10. Anischik V. M., Uglov V. V., Zlotski S. V., Konarski P., Cwil M., Ukhov V. A. SIMS investigation of nitride coatings // Vacuum. — 2005. — Vol. 78. — P. 545—550.
11. 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.
12. Simnra.com.
13. Азаренков Н. А., Береснев В. М., Погребняк А. Д., Колесников Д. А. Наноструктурные покрытия и наноматериалы: Основы получения. Свойства. Области применения: Особенности современного наноструктурного направления в нанотехнологии. — М.: URSS, 2012. — 368 с.
14. Pogrebnyak A. D., Ponomarev A. G., Kolesnikov D. A., Beresnev V. M., Komarov F. F., Mel'nik S. S., Kaverin M. V. Effect of mass transfer and segregation on the formation of superhard nanostructured Ti-Hf-N(Fe) coatings // Technical Physics Letters. — 2012. — Vol. 38, No. 7. — P. 623—626.
15. Соболев О. В., Погребняк А. Д., Береснев В. М. Влияние условий получения на фазовый состав, структуру и механические характеристики вакуумно-дуговых покрытий системы Zr-Ti-Si-N // ФММ. — 2011. — Т. 112, № 2. — С. 199—206.
16. Погребняк А. Д., Соболев О. В., Береснев В. М. Особенности структурного состояния и механических свойств покрытий ZrN и Zr (Ti)-Si-N, полученных ионно-плазменными методами // Письма в ЖТФ. — 2009. — Т. 35. — С. 103—110.
17. Voxman R. L., Zhitomirsky V. N. Vacuum arc deposition devices // Review of scientific instruments. — 2006. — Vol. 77, 021101. — P. 1—15.
18. Pelleg J., Zevin L. Z., Lungo S. Reactive-sputter-deposited TiN films on glass substrates // Thin Solid Films. — 1997. — Vol. 197. — P. 117—128.
19. 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. — P. 6126—6133.
20. Abadias G. Stress and preferred orientation in nitride-based PVD coatings // *Surface Coating Technology*. — 2008. — Vol. 202. — P. 2223—2235.
 21. Patsalas P., Gravalidis C., Logothetidis S. Surface kinetics and subplantation phenomena affecting the texture, morphology, stress, and growth evolution of titanium nitride films // *Journal of Applied Physics*. — 2004. — Vol. 96. — P. 6234—6246.
 22. Pogrebnyak A. D., Shpak A. P., Beresnev V. M., Kolesnikov D. A., Kunitsky Yu. A., Sobol O. V., Uglov V. V., Komarov F. F., Shypylenko A. P., Demyanenko A. A., Baidak V. S., Grudnitskii V. V. Effect of Thermal Annealing in Vacuum and Air on Nanograin Sizes in Hard and Superhard Coatings Zr-Ti-Si-N *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. — 2012. — Vol. 12, No. 12. — P. 9213—9219.
 23. Pogrebnyak A. D., Beresnev V. M. *Nanocoatings Nanosystems Nanotechnologies*, Bentham Sci. Publ., Bentham e books. — 2012. — 158 p.
 7. Dolique V., Thomann A.-L., Brault P., Tessier Y., Gillon P. Complex structure/composition relationship in thin films of AlCoCrCuFeNi high entropy alloy // *Materials Chemistry and Physics*. — 2009. — Vol. 117, No. 1. — P. 142—147.
 8. Liang S. C., Chang Z. C., Tsai D. C., Lin Y. C., Sung H. S., Deng M. J., Shieu F. S. Effects of substrate temperature on the structure and mechanical properties of (TiVCrZrHf)N coatings // *Applied Surface Science*. — 2011. — Vol. 257. — P. 7709—7713.
 9. Konarski P., Kaczorek K., Ćwil M., Marks J. SIMS and GDMS depth profile analysis of hard coating // *Vacuum*. — 2008. — Vol. 82. — P. 133—1136.
 10. Anischik V. M., Uglov V. V., Zlotski S. V., Konarski P., Cwil M., Ukhov V. A. SIMS investigation of nitride coatings // *Vacuum*. — 2005. — Vol. 78. — P. 545—550.
 11. Shulaev V. M. Andreev A. A., Rudenko V. P. Modernizaciya vakuumno-dugovyh ustanovok dlya sinteza pokrytij i azotirovaniya metodom ionnoj implantacii i osazhdeniya // *FIP*. — 2006. — Vol. 4, No. 3—4. — P. 136—142.
 12. Simnra.com.
 13. Azarenkov N. A., Beresnev V. M., Pogrebnyak A. D., Kolesnikov D. A. Nanostrukturnye pokrytiya i nanomaterialy: Osnovy polucheniya. Svoystva. Oblasti primeneniya: Osobennosti sovremennogo nanostrukturnogo napravleniya v nanotehnologii. — M.: URSS, 2012. — P. 368.
 14. Pogrebnyak A. D., Ponomarev A. G., Kolesnikov D. A., Beresnev V. M., Komarov F. F., Mel'nik S. S., Kaverin M. V. Effect of mass transfer and segregation on the formation of superhard nanostructured Ti-Hf-N(Fe) coatings // *Technical Physics Letters*. — 2012. — Vol. 38, No. 7. — P. 623—626.
 15. Sobol' O. V., Pogrebnyak A. D., Beresnev V. M. Vliyanie uslovij polucheniya na fazovyj sostav, strukturu i mehanicheskie harakteristiki vakuumno-dugovyh pokrytij sistemy Zr-Ti-Si-N // *FMM*. — 2011. — Vol. 112, No. 2. — P. 199—206.
 16. Pogrebnyak A. D., Sobol' O. V., Beresnev V. M. Osobennosti strukturnogo sostoyaniya i mehanicheskikh svoystv pokrytij ZrN i Zr (Ti) -Si-N, poluchennyh ionno-plazmennymi metodami // *Pis'ma v ZhTF*. — 2009. — Vol. 35. — P. 103—110.
 17. Boxman R. L., Zhitomirsky V. N. Vacuum arc deposition devices // *Review of scientific instruments*. — 2006. — Vol. 77, 021101. — P. 1—15.

LITERATURA

1. Pogrebnyak A. D., Shpak A. P., Azarenkov N. A., Beresnev V. M. Struktura i svoystva tverdyh i sverhtverdyh nanokompozitnyh pokrytij // *UFN*. — 2009. — Vol. 179, No. 1. — P. 35—63.
2. Pogrebnyak A. D., Ponomarev A. G., Shpak A. P., Kunickij Yu. A. Primenenie mikro- i nanozondov dlya analiza malorazmernykh 3D materialov, nanosistem i nanoobektov // *UFN*. — 2012. — Vol. 182, No. 3. — P. 287—321.
3. Yeh J. W., Chen Yu. L., Lin S. J., Chen S. K. High-Entropy Alloys — A New Era of Exploitation // *Materials Science Forum*. — 2007. — Vol. 560. — P. 1—9.
4. Zhang Y., Zuo T. T., Tang Z., Gao M. C., Dahmen K. A., Liaw P. K., Lu Z. P. Microstructures and properties of high-entropy alloys // *Progress in Materials Science*. — 2014. — Vol. 61. — P. 1—93.
5. Yeh J. W. Alloy Design Strategies and Future Trends in High-Entropy Alloys // *The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society*. — 2013. — Vol. 65. — P. 1759—1771.
6. Pogrebnyak A. D., Structure and properties of nanostructured (Ti-Hf-Zr-V-Nb)N coatings. *Journal of Nanomaterials*. — 2013. — Vol. 2013. — P. 1—12.

18. Pelleg J., Zevin L. Z., Lungo S. Reactive-sputter-deposited TiN films on glass substrates // *Thin Solid Films*. — 1997. — Vol. 197. — P. 117—128.
19. 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. — P. 6126—6133.
20. Abadias G. Stress and preferred orientation in nitride-based PVD coatings // *Surface Coating Technology*. — 2008. — Vol. 202. — P. 2223—2235.
21. Patsalas P., Gravalidis C., Logothetidis S. Surface kinetics and subplantation phenomena affecting the texture, morphology, stress, and growth evolution of titanium nitride films // *Journal of Applied Physics*. — 2004. — Vol. 96. — P. 6234—6246.
22. Pogrebnyak A. D., Shpak A. P., Beresnev V. M., Kolesnikov D. A., Kunitsky Yu. A., Sobol O. V., Uglov V. V., Komarov F. F., Shpylenko A. P., Demyanenko A. A., Baidak V. S., Grudnitskii V. V. Effect of Thermal Annealing in Vacuum and Air on Nanograin Sizes in Hard and Superhard Coatings Zr-Ti-Si-N *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. — 2012. — Vol. 12, No. 12. — P. 9213—9219.
23. Pogrebnyak A. D., Beresnev V. M. *Nanocoatings Nanosystems Nanotechnologies*, Bentham Sci. Publ., Bentham e books. — 2012. — 158 p.