Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

На правах рукописи

Турсунханова Рыскуль

Разработка многокомпонентных композиционных противоэрозионных покрытий, формируемых методом импульсного магнетронного распыления, для защиты кварцевых стекол

2.6.5. Порошковая металлургия и композиционные материалы

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель
д.т.н. **Сергеев Виктор Петрович**

Томск – 2026

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ 7

Глава 1. Литературный обзор 17

1.1. Эрозионное воздействие высокоскоростных твердых частиц на стеклянные материалы 17

1.2. Противоэрозионная защита стекол с помощью прозрачных покрытий 24

1.2.1. Прозрачные нитридные покрытия 27

1.2.2. Прозрачные оксидные покрытия 30

1.3. Структура и физико-механические свойства прозрачных нанокомпозитных покрытий 33

1.3.1. Структура и механические свойства нитридных покрытий 35

1.3.2. Структура и механические свойства покрытий на основе InSnO 43

1.3.3. Подходы к моделированию механического поведения покрытий 47

1.4. Выводы по литературному обзору. Постановка цели и задач исследования 48

Глава 2. Материалы и методы исследования 51

2.1. Подготовка подложек и получение покрытий методом импульсного магнетронного распыления 51

2.1.1. Получение однослойного покрытия AlSiN и двухслойного покрытия Ta/AlSiN 55

2.1.2. Получение покрытий AlSiReO и AlSiReN 57

2.1.3. Получение покрытий InSnO 59

2.2. Методы исследования 61

2.2.1. Методика определения плотности материала покрытий, их толщины и скорости осаждения 61

2.2.2. Сканирующая (растровая) электронная микроскопия и оптическая микроскопия 62

2.2.3. Рентгеноструктурный анализ 63

2.2.4. Просвечивающая электронная микроскопия 64

2.2.4.1. Подготовка образцов для ПЭМ методом ионного утонения 66

2.2.5. Методы исследования оптических свойств 66

2.2.6. Определение предела прочности на изгиб 67

2.2.7. Наноиндентирование, скретч-тестирование и определение трещиностойкости 68

2.2.8. Методика испытаний на ударное воздействие высокоскоростных микрочастиц для оценки эрозионной стойкости подложек без покрытия и с покрытиями 71

Глава 3. Закономерности изменения эрозионной стойкости кварцевых стекол при нанесении композиционных покрытий AlSiN в зависимости от структуры, физико-механических свойств и легирования рением 77

3.1. Микроструктура и фазовый состав 79

3.2. Влияние легирования рением на физико-механические свойства покрытий на основе нитридов алюминия и кремния 86

3.3. Сравнительная оценка эрозионной стойкости нанокомпозитных покрытий AlSiN и AlSiReN 93

3.4. Влияние покрытий на основе нитридов алюминия, кремния и рения на эрозию стеклянных пластин с позиций механики контактного разрушения 97

3.5. Выводы по главе 3 99

Глава 4. Влияние промежуточного металлического слоя Ta между керамическим покрытием AlSiN и кварцевой подложкой на ее эрозионную стойкость 102

4.1. Микроструктура, элементный и фазовый состав 103

4.1.1. Рентгеноструктурный анализ двухслойного покрытия Ta/AlSiN в сопоставлении с однослойным AlSiN 106

4.1.2. Исследования структуры с помощью просвечивающей электронной микроскопии 108

4.2. Оптические и механические свойства покрытий Ta/AlSiN и AlSiN толщиной ~1 мкм..... 111

4.2.1. Оптические свойства покрытий Ta/AlSiN в сопоставлении с AlSiN .. 111

4.2.2. Механические свойства покрытий Ta/AlSiN и AlSiN 113

4.3. Особенности ударного воздействия высокоскоростных микрочастиц на кварцевое стекло с двухслойным покрытием Ta/AlSiN в сравнении с однослойным AlSiN 115

4.4. Сопоставление результатов с данными главы 3 118

4.5. Выводы по главе 4..... 119

Глава 5. Оксидные противоэрозионные покрытия на основе систем AlSiReO и InSnO – состав, структура, физико-механические свойства и влияние на эрозионную стойкость кварцевых стекол..... 121

5.1. Формирование покрытий AlSiReO: состав, структура, свойства и влияние на эрозионную стойкость кварцевых стекол..... 122

5.1.1. Состав и структура покрытий AlSiReO 122

5.1.2. Физические свойства покрытия AlSiReO 126

5.1.3. Механические свойства покрытия AlSiReO..... 128

5.1.4. Адгезионные характеристики покрытия AlSiReO..... 131

5.1.5. Сопротивление ударному воздействию высокоскоростных микрочастиц стекол с покрытием AlSiReO 132

5.2. Оксидные противоэрозионные покрытия на основе системы In–Sn–O 134

5.2.1. Состав, структура и плотность покрытий InSnO, осаждаемых при магнетронном распылении мишеней разного типа 135

5.2.2. Структурно-фазовое состояние покрытий InSnO 138

5.2.2.1. Покрытия при распылении керамической мишени 138

5.2.2.2. Осаждение покрытий при распылении металлической мишени .. 140

5.2.3. Структурные особенности композитных покрытий InSnO, наблюдаемые методом просвечивающей электронной микроскопии 142

5.2.3.1. Покрытия InSnO, осаждаемые путем распыления керамической мишени InSnO 142

5.2.3.2. Нанесение покрытий InSnO посредством распыления металлической мишени InSn 144

5.2.4. Физико-механические свойства покрытий InSnO 149

5.2.4.1. Физические свойства покрытий InSnO 150

5.2.4.1.1. Покрытия, осаждаемые магнетронным распылением керамической мишени 150

5.2.4.1.2. Покрытия, полученные при распылении металлической мишени 152

5.2.4.2. Механические характеристики покрытий InSnO 153

5.2.4.2.1. Покрытия, полученные при распылении керамической мишени 153

5.2.4.2.2. Покрытия, полученные при распылении металлической мишени 159

5.2.5. Улучшение эрозионной стойкости кварцевых стекол при нанесении покрытий InSnO 164

5.2.5.1. Влияние покрытий, полученных при распылении керамической мишени InSnO 164

5.2.5.2. Покрытия InSnO, полученные при распылении металлической мишени 167

5.3. Сопоставление полученных результатов с данными глав 3 и 4 с точки зрения влияния защитных покрытий на эрозионную стойкость пластин из кварцевого стекла 173

5.4. Выводы по главе 5 177

ЗАКЛЮЧЕНИЕ 179

ПЕРЕЧЕНЬ ПРИНЯТЫХ СОКРАЩЕНИЙ 181

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ 182

ПРИЛОЖЕНИЕ А 208

ПРИЛОЖЕНИЕ Б 209

ВВЕДЕНИЕ

В последние десятилетия одной из актуальных задач современного материаловедения и машиностроения является создание материалов и поверхностных слоёв с повышенной стойкостью к действию агрессивных эксплуатационных факторов, включая ударные механические нагрузки, абразивный износ, термические воздействия и эрозионное разрушение. Эрозия приводит к деградации поверхностного слоя материалов, образованию кратеров и трещин, снижению механической прочности и ухудшению функциональных характеристик изделий, что особенно критично для конструкций, работающих в условиях интенсивного взаимодействия с потоком твёрдых частиц.

Особую значимость данная проблема приобретает для элементов авиационной и космической техники. При длительной эксплуатации космических аппаратов на околоземной орбите их наружные поверхности подвергаются воздействию метеороидов различных размеров, включая микрометеороиды, а также микроосколков техногенного мусора, движущихся с высокими скоростями. В результате высокоскоростных соударений повреждаются не только конструкционные элементы корпуса, но и функциональные элементы оптического назначения, в том числе стекла иллюминаторов и фотоэлектрические преобразователи солнечных батарей. В связи с этим особую актуальность приобретает разработка материалов и покрытий, способных одновременно обеспечивать механическую защиту, сохранение светопропускания и стабильность свойств в условиях агрессивной среды. Среди материалов, широко применяемых в оптических устройствах, важное место занимает кварцевое стекло, характеризующееся высокой термической стойкостью, низким коэффициентом теплового расширения, химической стабильностью и хорошими оптическими свойствами. Вместе с тем даже кварцевое стекло при воздействии высокоскоростных микрочастиц подвержено образованию кратеров, трещин и локальных разрушений поверхности, что снижает его эксплуатационную

надёжность. В связи с этим разработка прозрачных противоэрозионных покрытий для кварцевого стекла является актуальной научно-технической задачей.

Перспективным путём решения данной задачи является формирование нанокомпозитных покрытий на основе нитридных и оксидных систем, способных обеспечивать сочетание высокой твёрдости, трещиностойкости, оптической прозрачности и повышенной сопротивляемости эрозионному воздействию. Существенными преимуществами в этом отношении обладает метод импульсного магнетронного распыления, который позволяет целенаправленно управлять химическим составом и микроструктурой покрытий, обеспечивая формирование аморфной, нанокристаллической или нанокомпозитной структуры. В связи с этим использование данного метода для создания защитных покрытий на поверхности кварцевого стекла представляет значительный научный и практический интерес.

Степень разработанности темы исследования. В настоящее время активно проводятся исследования в области создания и изучения свойств композитных нитридных и оксидных покрытий как в России, так и за рубежом с использованием методов реактивного магнетронного распыления. Значительный вклад в данное научное направление внесли научные группы под руководством проф. Е.А. Левашова из Национального исследовательского технологического университета «МИСИС», проф. Г.Е. Ремнёва из НИ ТПУ, проф. В.П. Сергеева из ИФПМ СО РАН, проф. Кристофера Шу из Северо-Западного университета и проф. Дэвида Кларка из Гарвардского университета (США), проф. Дж. Мусила из Университета Западной Чехии, проф. Джефиаса Гвамури из Национального университета науки и технологий (Булавайо, Зимбабве) и др., занимающиеся разработкой и исследованиями тонких прозрачных оксидных и нитридных нанокомпозитных покрытий.

В последние годы были изучены закономерности формирования нанокомпозитных покрытий на основе Si-Al-N на подложках из различных видов стекол. Такие покрытия действительно могут образовывать нанокомпозитные структуры при определённых условиях осаждения, особенно при оптимизированном соотношении кремния и алюминия. Эти покрытия

демонстрируют уникальные механические свойства, включая высокую твёрдость и упругость, что делает их перспективными для упрочнения различных поверхностей. Исследования, проведённые группой учёных из ИФПМ СО РАН, НИ ТПУ, НИИ ПММ НИ ТГУ в г. Томске и ПАО «Ракетно-космическая корпорация «Энергия» в г. Королеве, показали, что нанесение подобных покрытий на кварцевые стёкла улучшает их стойкость к ударам высокоскоростных твёрдых микрочастиц.

Вместе с тем, несмотря на значительное число публикаций по нанокомпозитным покрытиям на металлических и других подложках, исследования многокомпонентных прозрачных покрытий, осаждаемых методом импульсного магнетронного распыления на кварцевых стеклах, особенно содержащих оксиды и нитриды тяжёлых металлов или многослойные структуры, остаются недостаточно полными и систематизированными. Слабо или совсем не изученными остаются закономерности влияния структурно-фазового состояния и физико-механических свойств прозрачных нанокомпозитных покрытий на эрозионную стойкость кварцевых стекол при ударном воздействии высокоскоростных твердых частиц. Это определяет актуальность и научную значимость настоящей работы.

Целью работы является экспериментальное исследование физических процессов формирования многокомпонентных нанокомпозитных покрытий систем AlSiN, AlSiReN, Ta/AlSiN, AlSiReO и InSnO методом импульсного магнетронного распыления, установление взаимосвязи их состава, структуры, физико-механических и функциональных свойств, а также определение условий нанесения, обеспечивающих повышение эрозионной стойкости при сохранении светопропускания в видимой области спектра.

Для достижения поставленной цели были поставлены и решены следующие задачи:

1. Провести экспериментальные исследования физических процессов при импульсном магнетронном напылении нитридных композиционных покрытий на основе лёгких элементов Al и Si в условиях легирования тяжёлым элементом Re и

изучить взаимосвязь структуры, физико-механических и функциональных свойств кварцевых стекол с такими покрытиями (светопропускания и эрозионной стойкости при ударном воздействии высокоскоростных микрочастиц порошка железа).

2. Изучить тонкую и композиционную структуру, физико-механические и функциональные (эрозионная стойкость и светопропускание) свойства нитридного композиционного покрытия состава AlSiN в условиях нанесения в едином вакуумном цикле на кварцевую подложку тонкого промежуточного слоя тяжелого элемента тантала.

3. Исследовать закономерности физических процессов формирования оксидных композиционных покрытий AlSiReO и InSnO на кварцевых стеклах в условиях варьирования при импульсном магнетронном напылении состава композиционных мишеней, а также установить их взаимосвязь с физико-механическими свойствами, светопропусканием и эрозионной стойкостью при бомбардировке высокоскоростными микрочастицами.

Объект исследования. Физический процесс формирования покрытий систем AlSiN, Ta/AlSiN, AlSiReO(N) и InSnO методом импульсного магнетронного распыления композиционных мишеней на поверхности подложек из кварцевого стекла марки «КВ».

Предмет исследования. Взаимосвязи между условиями осаждения, составом, микроструктурой, фазовым состоянием, оптическими и механическими свойствами нанокомпозитных покрытий AlSiN, Ta/AlSiN, AlSiReO(N) и InSnO и их эрозионной стойкостью при ударном воздействии высокоскоростных микрочастиц железа.

Научная новизна:

1. Впервые проведено исследование физических процессов нанесения методом импульсного магнетронного напыления нанокомпозитных нитридных и оксидных покрытий на основе тройных и четверных систем Al–Si–N, Al–Si–Re–N/O, Ta/Al–Si–N и In–Sn–O, существенно различающихся по атомной массе, показавшее возможность повышения эрозионной стойкости кварцевых подложек

при сохранении прозрачности в видимой области спектра (п. 3 паспорта специальности 2.6.5.).

2. Впервые проведено сопоставительное сравнение нескольких режимов/составов магнетронного напыления многокомпонентных композиционных покрытий на подложки из кварцевых стекол, выявившее, что по сравнению с а) легированием нитридных покрытий системы Al–Si–N тяжёлым элементом Re, б) введением высокоплотного металлического подслоя Ta и в) формированием в окислительной газовой среде оксидных композиционных покрытий систем Al–Si–Re–O и In–Sn–O, наилучшее сочетание эрозионной стойкости и прозрачности кварцевого стекла обеспечивается при магнетронном осаждении высокоплотных покрытий In–Sn–O, обладающих развитой нанокомпозитной столбчатой структурой (п. 5 паспорта специальности 2.6.5.).

3. Впервые установлено, что легирование рением нитридных композиционных наноструктурных покрытий системы Al–Si–N, обеспечивая существенное повышение эрозионной стойкости, одновременно сопровождается снижением оптической прозрачности, в то время как магнетронное напыление высокопрозрачных оксидных покрытий системы Al–Si–Re–O, при аморфной структуре последних обеспечивает относительно высокую прозрачность, но и наименьшую эрозионную стойкость (п. 3, 5, 6 паспорта специальности 2.6.5.).

4. При изучении структуры и физико-механических свойств многокомпонентных нитридных и оксидных покрытий, формируемых магнетронным распылением композиционных мишеней, впервые установлено, что ключевыми факторами, определяющими противоэрозионную эффективность, являются высокая плотность материала покрытия, повышенная способность сопротивлению пластической деформации, а также толщина, что одновременно способствует повышению прочности и трещиностойкости поверхностно-модифицированной таким образом кварцевой подложки (п. 5 паспорта специальности 2.6.5.).

Теоретическая и практическая значимость работы.

Теоретическая значимость исследования обусловлена получением новых

экспериментальных данных и развитием представлений о закономерностях развития физических процессов формирования структуры, фазового состава, физико-механических и эксплуатационных свойств прозрачных защитных покрытий на основе соединений Al, Si, Re, Ta, In и Sn, сформированных методом импульсного магнетронного распыления на поверхности кварцевого стекла. Установлены взаимосвязи между составом, условиями осаждения, микроструктурой, фазовым состоянием, светопропусканием в видимом и ультрафиолетовом диапазонах спектра, другими физико-механическими свойствами и эрозионной стойкостью покрытий при воздействии высокоскоростных микрочастиц железа. Полученные результаты расширяют научные представления в области физических процессов, протекающих при импульсном магнетронном напылении защитных нанокомпозитных покрытий и вносят вклад в понимание закономерностей управления их структурой и свойствами в процессе синтеза.

Полученные теоретические знания используются для обучения студентов и магистрантов в Томском политехническом университете в лекционных курсах «Теоретические основы технологии нанесения покрытий» и «Многокомпонентные наноструктурные покрытия со специальными свойствами». Они также могут быть использованы для подготовки кадров высшей квалификации и проведения исследований в научных и образовательных учреждениях (ИФПМ СО РАН, ИМЕТ РАН, ИМАШ РАН, ИКИ РАН, НИ ТГУ, МГТУ Баумана, НИТУ «МИСИС», МГУ, ЦНИИМАШ, ВИАМ, ПАО «РКК «Энергия», НПО Лавочкина и других).

Практическая значимость состоит в том, что полученные в работе экспериментальные данные могут быть использованы для разработки новых технологий, методов и режимов синтеза прозрачных в видимой области ударопрочных, сверхтвёрдых, эрозионностойких покрытий для защиты от механических повреждений стеклянных элементов транспортных средств, энергетического оборудования, приборов микроэлектроники и т.д. как в космосе, так и на Земле на предприятиях Роскосмоса, энергетики, авиапрома и других

отраслей промышленности, а также в учебных курсах в высших учебных заведениях по материаловедению и других отраслях знаний.

Методология и методы исследования. Для исследования покрытий, сформированных на поверхности подложек из кварцевого стекла методом импульсного магнетронного распыления, их структурно-фазового и элементного состава, оптических и механических свойств, морфологии поверхности после ударного воздействия высокоскоростных микрочастиц железа, а также эрозионной стойкости использовали следующие методы: сканирующую электронную микроскопию, просвечивающую электронную микроскопию, рентгеноструктурный анализ, энергодисперсионный анализ, контактную профилометрию, спектрофотометрию, наноиндентирование, скретч-тестирование (склерометрию), испытания на центросимметричный изгиб и бомбардировку высокоскоростными микрочастицами железа с помощью легкогазовой пушки.

Исследования проводились с использованием оборудования Центра коллективного пользования Института физики прочности и материаловедения им. В.Е. Панина Сибирского отделения Российской академии наук «НАНОТЕХ», Научно-образовательного инновационного центра «Наноматериалы и нанотехнологии» Национального исследовательского Томского политехнического университета, Научно-исследовательского института прикладной математики и механики в Национальном исследовательском Томском государственном университете.

Положения, выносимые на защиту:

1. Метод импульсного магнетронного распыления композиционных мишеней на основе AlSi в реакционной газовой атмосфере азота и аргона обеспечивает формирование на кварцевой подложке нанокомпозитных покрытий с двухуровневой столбчатой структурой, состоящих из нанокристаллитов AlN с ГПУ-решеткой в аморфной матрице (Si, N), что обеспечивает существенное увеличение механических свойств: повышение микротвердости покрытий до 25,1 ГПа, модуля упругости до 220 ГПа, критического коэффициента

интенсивности напряжений до 1,3 МПа·м$^{1/2}$ и плотности поверхностного слоя до 3,1 г/см^3 (п. 3 и 5 паспорта специальности 2.6.5.).

2. Введение рения в состав композиционной мишени AlSiRe приводит в процессе импульсного магнетронного напыления нитридных многокомпонентного покрытий системы AlSiReN к образованию нанокристаллической столбчатой структуры на основе нанокристаллитов фазы AlN в аморфной матрице (Re, Si, N). Формирование подобной структуры обеспечивает эффективное повышение не только механических свойств, но и, эрозионной стойкости кварцевых подложек при высокоскоростном ударном воздействии микрочастиц железа по сравнению с трехкомпонентным покрытием AlSiN более чем 3,6 раза (п. 5 паспорта специальности 2.6.5.).

3. При импульсном магнетронном напылении двухслойного композиционного покрытия Ta/AlSiN с предварительно нанесенным тонким 0,1 мкм промежуточным слоем тантала, верхний слой содержит нитридную нанофазу AlN, в то время как нижний слой представляет собой Ta в нанокристаллическом состоянии с объёмноцентрированной кубической решёткой. Подобная архитектура покрытия за счёт увеличения его усреднённой плотности обеспечивает повышение-эрозионной стойкости кварцевой подложки в 1,5 раза по сравнению с однослойным покрытием AlSiN при сохранении светопропускания в видимой области спектра на уровне 65 % (п. 3, 5 паспорта специальности 2.6.5.).

4. В процессе одновременного импульсного магнетронного распыления керамической InSnO и металлической InSn мишеней в инертной и кислородной газовой среде формируются оксидные покрытия InSnO с близким элементным составом, но преимущественно глобулярной и выраженной столбчатой микроструктурой, состоящие из нанокристаллитов кубической фазы In_2O_3 и обладающие более выраженной зависимостью относительной эрозионной стойкости от толщины покрытия по сравнению с многокомпонентными нитридными покрытиями системы AlSiReN. Оксидное покрытия InSnO при толщине 4–6 мкм обеспечивают увеличение эрозионной стойкости кварцевых

подложек в 2,5–3,3 раза при сохранении более высокого светопропускания в видимой области спектра 44-75 % против 20 % у нитридных покрытий AlSiReN (п. 5 паспорта специальности 2.6.5.).

Достоверность полученных экспериментальных данных обеспечивалась применением современных методов исследования и аттестованного научного оборудования, в том числе оборудования Центров коллективного пользования, а также проведением экспериментов на специализированных научных установках и стендах. Достоверность результатов дополнительно подтверждается их воспроизводимостью. Полученные экспериментальные данные согласуются с известными закономерностями и результатами исследований, представленными в научной литературе.

Личный вклад автора. Автор принимала непосредственное участие в формулировании цели и задач исследования, планировании и выполнении экспериментальных работ. Автором проведён анализ научной литературы по теме диссертации, выполнены обработка и анализ экспериментальных данных, проведена интерпретация полученных результатов. Автор также участвовала в подготовке результатов исследований к публикации и в написании текста диссертационной работы.

Апробация работы. Основные результаты диссертационного исследования были представлены и обсуждены на 20 международных научных конференциях и симпозиумах, включая: XXII Международную научно-практическую конференцию «Проблемы прочности и пластичности материалов в условиях внешних энергетических воздействий – 2021» (ПиПМ-2021) (г. Новокузнецк, 2021 г.); 15 Международную конференцию «Плёнки и покрытия – 2021» (г. Санкт-Петербург, 2021 г.); Международную конференцию «Физическая мезомеханика. Материалы с многоуровневой иерархически организованной структурой и интеллектуальные производственные технологии» (г. Томск, 2021, 2022, 2023, 2024, 2026 г.); XXII Научно-техническую конференцию учёных и специалистов, посвящённую 60-летию полета Ю.А. Гагарина, 75-летию ракетно-космической отрасли и основанию ПАО «РКК «Энергия». (г. Королёв, 2021 г.);

Международную научно-практическую конференцию «Современные проблемы машиностроения» (г. Томск, 2021, 2022, 2023, 2024 г.); Международную научно-практическую симпозиум «Безопасность космических полётов» (г. Санкт-Петербург, 2022, 2023, 2024 г.); 12 Международную онлайн-симпозиум «Материалы во внешних полях» (МВП-2023) (г. Новокузнецк, 2023 г.); VIII Всероссийскую конференцию по наноматериалам «НАНО 2023» (г. Москва, 2023 г.); Международную научно-техническую молодёжную конференцию «Перспективные материалы конструкционного и функционального назначения» (г. Томск, 2023, 2026 г.); XXII Международную научно-техническую конференцию «Быстрозакаленные материалы и покрытия» (г. Москва, 2025 г.).

Публикации. По теме диссертационной работы опубликовано 28 работ, из них 6 – в журналах, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus (из них: 2 статьи уровня первого квартиля), остальные – в виде тезисов и статей в материалах конференций.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из пяти глав, включает введение, заключение, список литературы и приложения. Полный объем работы – 209 страниц, в том числе 60 рисунков и 15 таблиц. Список использованной литературы содержит 231 источник.

В первую очередь, я хотела бы выразить глубочайшую благодарность своему научному руководителю, Сергееву Виктору Петровичу, за возможность раскрыть свои способности и стать высококвалифицированным специалистом в материаловедении композиционных материалов и покрытий. Я также благодарю сотрудников отделения машиностроения Инженерной школы новых производственных технологий Национального исследовательского Томского политехнического университета и лаборатории материаловедения покрытий и нанотехнологий Института физики прочности и материаловедения им. В.Е. Панина Сибирского отделения Российской академии наук за их помощь и поддержку в процессе выполнения работы. Особая благодарность моим друзьям и семье за поддержку и ободрение в достижении цели, а также за то, что всегда верили в меня.

Глава 1. Литературный обзор

В настоящее время одной из актуальных задач является формирование композитных противоэрозионных покрытий на различных материалах с целью повышения их механической прочности и стойкости к эрозионному разрушению [1]. Особенно важна эта проблема для защиты оптических элементов авиационной и космической техники, где даже незначительные повреждения поверхности могут привести к существенному снижению эксплуатационных характеристик. Для обеспечения эффективной защиты необходимо учитывать механизмы эрозионного воздействия и факторы, определяющие его интенсивность, поскольку они напрямую влияют на долговечность покрытий и материалов, эксплуатируемых в агрессивных средах.

Одним из перспективных решений данной задачи является нанесение нанокомпозитных покрытий на основе многоэлементных оксидов и нитридов. Такие покрытия способны обеспечивать не только высокую устойчивость к механическим повреждениям, но и сохранение прозрачности. Разработка подобных покрытий требует всестороннего анализа их структуры, фазового состава, механических и оптических свойств, а также обоснованного выбора метода нанесения. Наибольший интерес представляют методы, обеспечивающие формирование плотной нанокристаллической структуры, – в частности, импульсное магнетронное распыление.

В Главе 1 рассмотрены основные методы формирования оксидных и нитридных многоэлементных покрытий, их структура, свойства, а также подходы к улучшению функциональных характеристик, в особенности, противоэрозионных.

1.1. Эрозионное воздействие высокоскоростных твердых частиц на стеклянные материалы

Одним из основных факторов, ограничивающих срок службы и надёжность конструкционных и оптических материалов в авиационной и космической технике, является эрозионное воздействие, возникающее в результате многократных ударов твердых частиц о поверхность [2]. Эрозия твёрдыми частицами представляет собой один из наиболее распространённых механизмов, вызывающих разрушение материалов и их деградацию в машиностроении. На характер эрозионного воздействия (износа) влияют скорость удара, угол атаки, размер и концентрация частиц, а также ряд других факторов. В результате происходит постепенное разрушение поверхности, что обусловливает необходимость разработки эффективных методов защиты.

К основным механизмам эрозионного износа относятся следующие процессы:

- Механический износ: абразивный [3], ударный [4];
- Химический износ: коррозия [5], окисление;
- Термический износ: термическая усталость;
- Износ под воздействием высокоскоростных частиц (в т.ч. микрометеороидов): ударные нагрузки [6] и др.

На Земле причиной разрушения конструктивных элементов могут стать частицы песка, льда и вулканического пепла, переносимые воздушными потоками. Эти факторы способствуют ускоренному износу лопастей вертолётов, лопаток турбин двигателей, лобовых стёкол самолётов, корпусов и рабочих элементов двигателей, а также солнечных энергетических систем, снижая их ресурс работы [7–12]. Например, в [13] было смоделировано воздействие пескоструйной обработки на известково-натриевое стекло и выявлено отрицательное влияние на шероховатость поверхности и оптическую прозрачность материала.

В космическом пространстве проблема эрозии приобретает ещё большую значимость, поскольку космические аппараты (КА) сталкиваются с осколками мусора природного и искусственного происхождения, движущимися с огромной

скоростью. Поэтому разработка эффективных защитных решений, включая применение новых конструкционных материалов и покрытий, остаётся актуальной задачей [14, 15]. В условиях длительных миссий на низкой околоземной орбите необходимо учитывать влияние агрессивных факторов, поскольку разрушение конструктивных элементов космического аппарата может существенно изменить их физико-механические характеристики [16]. Скорость столкновения с микрометеороидами и фрагментами космического мусора может достигать 5–50 км·с$^{-1}$. Практика эксплуатации показывает, что микроосколки космического мусора способны вызывать значительные повреждения. Так, в 2022 году в результате столкновения корабля «Союз МС-22» с микрочастицами произошла утечка охлаждающей жидкости [17]. После миссии Crew-4 на корабле «SpaceX Dragon» были обнаружены 14 следов механических повреждений [18].

Высокоскоростные удары приводят к образованию кратеров, микротрещин и, в целом, способны вызвать локальные разрушения и эрозию поверхности конструкционных элементов КА [19–21]. Образование кратеров представляет собой локальное разрушение и деформацию материала при ударе высокоскоростных частиц. Давление, энергия и импульс, сконцентрированные в точке соударения, распространяются в материале в виде ударной волны.

Наибольшему риску подвержены оптические системы, включая стёкла иллюминаторов, фото- и видеокамеры, фотоэлектрические преобразователи солнечных батарей и другие чувствительные элементы [22]. Солнечные батареи – основной источник энергии на КА, обеспечивающий преобразование солнечного излучения. Их эффективность может снижаться не только под воздействием радиации, электрических разрядов, но и в результате эрозионных процессов [23]. Повреждение стеклянных материалов при ударе микрочастиц связано с быстрым формированием зоны концентрации касательных и нормальных трещин под действием высоких локальных упругих напряжений и последующим выбросом осколков из области удара [24].

Оптическое стекло является важным элементом, который не только изолирует внутренний объем системы летательного аппарата от внешней среды,

но и обеспечивает получение качественного оптического изображения в научных приборах. При выборе стекла для оптических систем учитывают такие параметры, как коэффициент светопропускания, показатель преломления и отражения, разрешающая способность, механическая прочность и трещиностойкость, устойчивость к радиации и значительным температурным и барическим перепадам. Правильный подбор материала обеспечивает надёжность и эффективность работы оптических приборов в условиях эксплуатации. Для оптических систем летательных аппаратов, как на Земле, так и в космосе, используются специальные марки оптического стекла, обладающие высокой прозрачностью, однородностью и устойчивостью к различным воздействиям. В связи с этим при изготовлении оптических элементов широко используют специальные прозрачные конструкционные материалы: оптические стёкла К-108, К-208 [25], лейкосапфир ЛК-103, алюмо-магниевая шпинель и др. [26]. Среди них особое место занимает кварцевое стекло (КВ, КУ-1), которое благодаря высокой термической и механической стойкости, низкому коэффициенту термического расширения и сравнительно невысокой стоимости широко используется в оптических системах, обеспечивая их надёжную работу в экстремальных условиях.

Современные оптические системы космических аппаратов в основном изготавливаются из кварцевого стекла [27, 28], характеризующегося однородной плотностью, низким коэффициентом теплового расширения, способностью выдерживать температуры до 950 °С и быстро нагреваться и охлаждаться без разрушения. На рисунке 1.1 показаны кратеры, полученные в лабораторных экспериментах при бомбардировке кварцевого стекла металлическими микрочастицами [19].

Кварцевое стекло имеет аморфную структуру (рисунок 1.2), характеризующуюся отсутствием дальнего порядка и наличием пустот [29]. Вместе с тем традиционно используемое в оптических системах и защитных экранах кварцевое стекло, обеспечивая радиационную защиту от гамма- и рентгеновского излучения, не является достаточным барьером для

ультрафиолетового излучения [30].

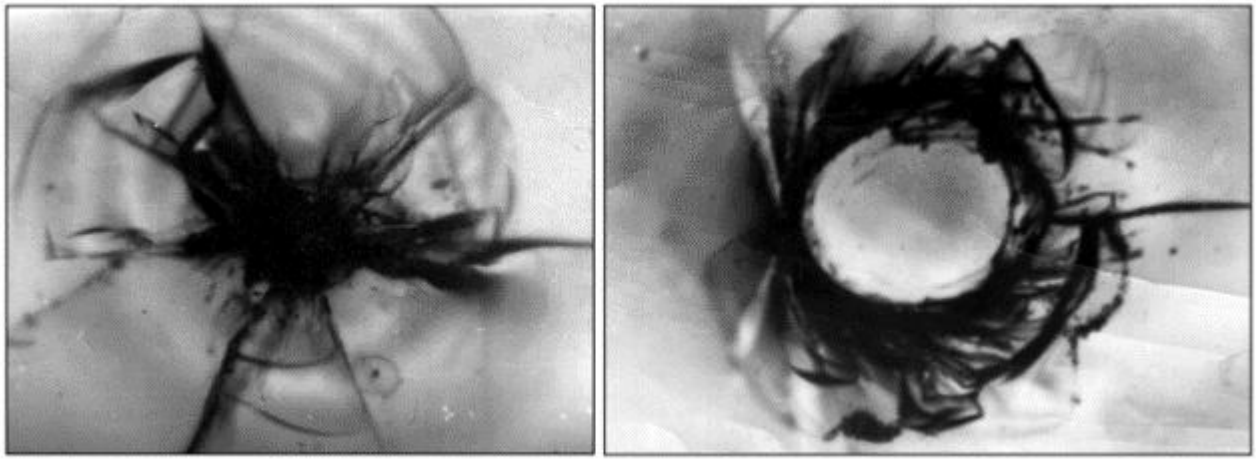


Рисунок 1.1 – Кратеры в кварцевом стекле, образованные ударами металлических микрочастиц со скоростью ~8 км·с$^{-1}$

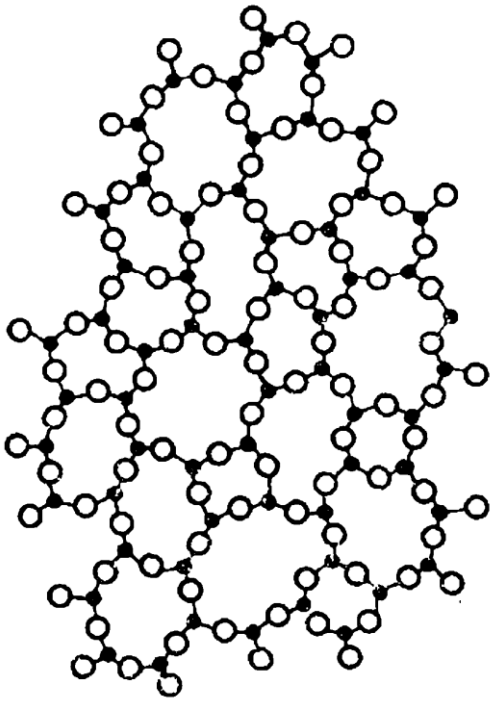


Рисунок 1.2 – Структура аморфного кварца по Захариасену [29]

Ранее на советской орбитальной станции второго поколения «Салют-7» и корабле «Буран» применялись различные средства защиты, в том числе управляемые крышки и фотохромные слои, позволявшие дополнительно

защищать стёкла от высокоскоростных ударов и ультрафиолетового излучения. Urayama и соавторы [31] исследовали изменение оптических свойств под действием ультрафиолетового излучения на спутнике «SOLAR-B». Было показано, что за год эксплуатации светопропускание камеры снизилось до 70 % вследствие загрязнения и потемнения.

В [32] показано на примере пластин из кварцевого стекла, как при ударном воздействии микрочастиц железного порошка размером ~60 мкм, которые разгоняются с помощью легкогазовой пушки до скоростей 5–8 км/с, на поверхности образуется большое количество локальных повреждений в виде кратеров, которые могут снижать коэффициент светопропускания стекла. Анализ полученных результатов (рисунок 1.3) показывает, что у стеклянной пластины после обстрела наблюдается существенное снижение коэффициента светопропускания (T), особенно в видимом диапазоне, где среднее значение T уменьшается примерно на 6 %. Это связано с формированием большого числа кратеров, которые выступают центрами рассеяния и нарушают прохождение светового потока через материал. На рисунке 1.3, а показан график зависимости среднего значения коэффициента T в видимой области от поверхностной плотности образовавшихся при обстреле кратеров δ_0. Видно (рисунок 1.3, а), что в исследованном диапазоне длин волн и режимов обстрела зависимость $T(\delta_0)$ имеет обратно пропорциональный характер (1.1) с высоким коэффициентом детерминации $R^2 = 0{,}85$, характеризующим достоверность аппроксимации:

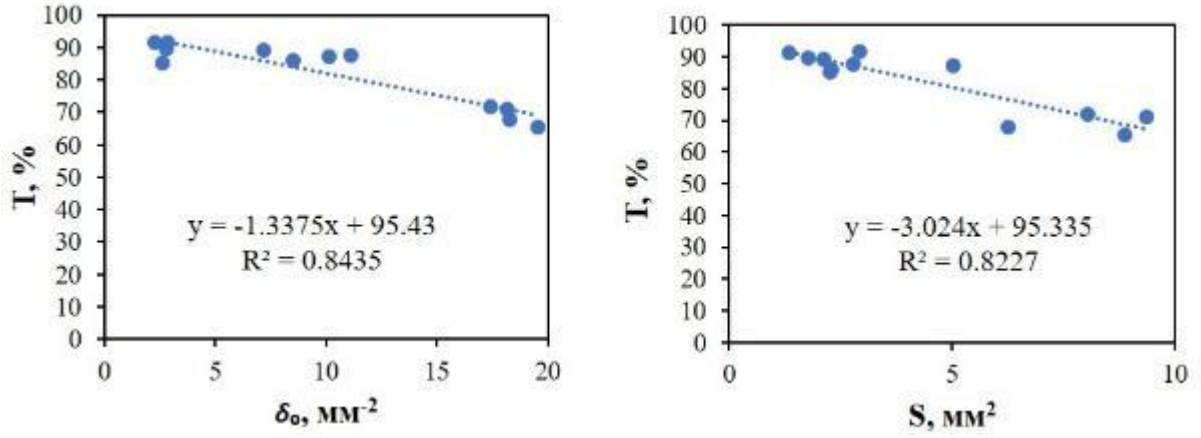
$$T(\delta_0) = -1{,}3375 \cdot \delta_0 + 95{,}43, \qquad (1.1)$$

С ростом плотности кратеров на поверхности стекла коэффициент светопропускания линейно уменьшается. С другой стороны, расчёт общей площади (S), занимаемой кратерами, показывает, что зависимость $T(S)$ (рисунок 1.3, б) имеет также линейный характер, аналогичный зависимостям $T(\delta_0)$:

$$T(S) = -3{,}024 \cdot S + 95{,}34, \text{ при } \quad R^2 = 0{,}83 \qquad (1.2)$$

Полученные зависимости свидетельствуют о том, что основной причиной снижения светопропускания подложек без покрытия после обстрела являются локальные повреждения поверхности и образование макродефектов,

препятствующих прохождению световых лучей. Кратеры в данном случае могут рассматриваться как локальные области с резко нарушенной структурой, эффективно рассеивающие и частично поглощающие электромагнитное излучение.



а б

Рисунок 1.3 – Графики зависимости средней величины коэффициента светопропускания в видимой области спектра от поверхностной плотности кратеров (а) и от суммарной площади (б), занимаемой кратерами на поверхности стекла

Многослойные покрытия, обладающие свойствами отражения ультрафиолетового излучения и просветления, были предложены в [33] и испытаны в космических условиях в рамках экспериментов MISSE-7 на МКС. Такие покрытия наносятся на кварцевое стекло, полимеры и солнечные элементы, обеспечивая отражение ультрафиолетового излучения до 250 нм. Дополнительную защиту могут обеспечивать покрытия на основе диоксида кремния и ниобия, нанесённые в кислородно-аргоновой плазме. Эти покрытия изменяют цвет под действием солнечного ультрафиолетового излучения, что позволяет оценивать его интенсивность [34]. Покрытия из олеамида [35], легированные цинком [36] или ванадием (ITO:V) [37], позволяют корректировать диапазон пропускания солнечных элементов.

Таким образом, эрозионное воздействие высокоскоростных частиц представляет собой сложный процесс, оказывающий существенное влияние на надёжность и срок службы оптических элементов, особенно в экстремальных условиях эксплуатации. Кварцевое стекло, несмотря на высокую термическую и механическую стойкость, нуждается в дополнительной защите от механических повреждений и, в ряде случаев, от ультрафиолетового излучения [38–40]. В связи с этим создание эффективных многофункциональных защитных покрытий, сохраняющих оптические свойства стекла и одновременно повышающих его устойчивость к внешним воздействиям, является важной научно-технической задачей. Её решение требует комплексного подхода, включающего теоретические и экспериментальные исследования процессов, протекающих при высокоскоростных ударах микрочастиц, а также анализ структуры и свойств защитных покрытий.

1.2. Противоэрозионная защита стекол с помощью прозрачных покрытий

Разработка противоэрозионных покрытий для прозрачных подложек, в том числе для подложки из кварцевого стекла, представляет собой важную научно-техническую задачу. Их применение особенно актуально в высокотехнологичных областях, таких как авиационная и космическая техника, солнечная энергетика, а также в условиях пустынных, высокогорных и арктических регионов, где поверхности аппаратов подвергаются воздействию абразивных частиц, ультрафиолетового излучения и резких температурных колебаний. В этих условиях необходимо сохранить не только оптические свойства стекла, но и его долговечность. Поэтому возникает потребность в создании защитных покрытий, обладающих высокой прозрачностью в видимом и, возможно, в инфракрасном диапазонах и одновременно обеспечивающих эффективную механическую защиту от эрозии и царапания.

Прозрачные защитные покрытия могут быть сформированы на основе различных систем химических элементов – нитридных, оксидных и полимерных. Существует множество методов получения защитных покрытий, включая плазменное распыление [41, 42], импульсное лазерное осаждение, высокоскоростное кислородно-топливное напыление [43], а также методы физического осаждения из паровой фазы (PVD) [44–46]. В частности, PVD-технологии стали одними из наиболее востребованных как в России, так и за рубежом. Они включают широкий спектр специализированных методов, таких как магнетронное распыление и дуговое ионное осаждение. Гибкость PVD-методов позволяет варьировать параметры нанесения и получать покрытия с заданными свойствами, включая однослойные и многослойные многоэлементные системы, что делает их особенно перспективными. Долговечность покрытий, сформированных методом PVD определяется их физико-механическими характеристиками, такими как прочность, пластичность, твёрдость, модуль упругости, трещиностойкость, адгезионная прочность, усталость, уровень остаточных напряжений и морфология структуры [47–49].

Особый интерес представляют нанокомпозитные покрытия, в которых особенным образом могут сочетаться свойства нескольких фаз на наноуровне. Такие покрытия состоят, как правило, из аморфной или нанокристаллической матрицы, в которую внедрены нанокристаллиты другого состава и структуры. Благодаря этому достигается баланс между высокой твёрдостью, плотностью, эластичностью, трещиностойкостью и светопропусканием. Например, нанокомпозиты типа nc-MeN/a-Si_3N_4 (где Me – переходной металл) позволяют создать прозрачные, твёрдые и устойчивые к эрозии слои, применимые в оптических системах. Нанокомпозитная структура способствует отклонению и торможению распространения трещин, что делает такие покрытия особенно перспективными для защиты стёкол, подвергающихся ударному воздействию микрочастиц. Кроме того, нанокомпозиты могут обладать дополнительными функциями, такими как фотокаталитическая активность, УФ-защита и антистатический эффект [50].

К основным требованиям, предъявляемым к прозрачным защитным покрытиям, относятся:

- оптические свойства: высокое пропускание в видимой области спектра (в идеале – 85–90 %);
- механические свойства: высокая твёрдость и износостойкость, сопротивление царапанию и трещинообразованию;
- высокая адгезия к подложке, особенно к аморфному кварцу, имеющему большое различие с большинством разработанных покрытий в величине коэффициента термического расширения;
- термическая и химическая стойкость, включая устойчивость к воздействию влаги;
- экологическая безопасность и совместимость с технологическими условиями производства [51].

Немаловажными требованиями также являются минимальная толщина и однородность слоя, которые обеспечивают сохранение исходных оптических характеристик материала. В случае многослойных покрытий важным условием является согласование коэффициентов термического расширения между слоями и подложкой.

Современные разработки всё чаще направлены на создание многофункциональных прозрачных покрытий, способных одновременно обеспечивать механическую защиту, оптическую прозрачность, а также антибликовые, теплоотражающие и самоочищающиеся свойства. Такие покрытия находят применение в защите окон и сенсоров, солнечных панелей, навигационных элементов и телескопических систем. Например, в [52] описаны технологии получения прозрачных самоочищающихся покрытий методом золь-гель синтеза, методом погружения/вращения, химическим осаждением из паровой фазы (CVD), а также магнетронным распылением, которое признано экологически чистым и пригодным для масштабного промышленного производства. В работе [53] представлена композиционная плёнка на основе

силоксанов, армированная стеклотканью, сочетающая в себе высокую оптическую прозрачность (90 % при 550 нм), твёрдость поверхности (6 H) и гибкость (радиус изгиба 3 мм). В [54] предложено двухслойное покрытие с нижним эпоксифторсилановым слоем и верхним слоем на основе SiO_2 и целлюлозных нановолокон. Оно характеризуется супергидрофобностью, хорошей прозрачностью (светопропускание 79 %) и химической стойкостью.

Пример органо-неорганического композита на основе тетраэтилортосиликата (TEOS) с добавлением полидиметилсилоксана (PDMS) приведён в [50]. Полученные методом погружения с последующей термообработкой покрытия демонстрируют светопропускание свыше 90 %, угол смачивания 112° и устойчивость к эрозионному воздействию. Активно исследуются и системы ZnO-SiO_2, TiO_2-ZrO_2 и другие многокомпонентные композиции, позволяющие целенаправленно регулировать оптические и механические свойства [51, 52].

На фоне возрастающих требований к светопропусканию и защите стекла повышается интерес и к нитридным системам, в частности к AlSiN, которые превосходят многие оксидные аналоги по твёрдости и при оптимальном соотношении Al и Si могут сохранять высокую прозрачность. Отдельного внимания заслуживают и прозрачные проводящие покрытия на основе оксидов – так называемые TCO (transparent conductive oxides) [55, 56].

В последующих разделах рассмотрены основные классы нитридных и оксидных покрытий, их особенности, преимущества и ограничения с точки зрения применения для противоэрозионной защиты прозрачных подложек.

1.2.1. Прозрачные нитридные покрытия

В отличие от многих оксидных материалов нитридные покрытия, как правило, обладают более высокой твёрдостью и термической стабильностью, что делает их особенно привлекательными для применения в условиях повышенных

механических нагрузок. Высокая твёрдость обусловлена природой химических связей, межатомными расстояниями и их прочностью.

Наиболее предпочтительным методом нанесения таких покрытий является магнетронное распыление, позволяющее формировать покрытия различного структурного типа. В последние годы активизировались исследования, направленные на создание твёрдых защитных покрытий. Такие покрытия условно подразделяют на два типа по значению твёрдости: а) твёрдые (20 ГПа < H < 40 ГПа) и б) сверхтвёрдые (H > 40 ГПа) [57–59]. Среди них особый интерес представляют нанокомпозиты типа MeN (Me = Ti, V, Cr, Ni и др.), которые демонстрируют существенно улучшенные характеристики [57]. Однако подобные покрытия применимы преимущественно в тех областях, где оптическая прозрачность не является критически важным требованием, поскольку далеко не все нитриды обладают достаточной прозрачностью.

В тех случаях, когда оптическая прозрачность является обязательным условием – например, в часовой промышленности, для окон печей, архитектурного остекления, фотолитографии, солнечных батарей, иллюминаторов космических аппаратов, фонарей самолетов и др., – использование непрозрачных нитридов ограничено. Исключение составляют нитриды III группы, такие как AlN, Si_3N_4, BN и GaN, обладающие широкой запрещённой зоной и, как следствие, прозрачностью в видимом диапазоне излучения [60].

- Нитрид алюминия (AlN). Обладает шириной запрещённой зоны около 6,2 эВ, что обеспечивает высокую прозрачность в видимом и ультрафиолетовом диапазонах. Характеризуется высокой теплопроводностью и твёрдостью, что делает его перспективным материалом для защитных покрытий. Качество AlN-плёнок, формируемых на сапфировых подложках, можно регулировать за счёт изменения их толщины и условий осаждения [61].

- Нитрид кремния (Si_3N_4). Широко используется в антиотражающих покрытиях благодаря регулируемой толщине и показателю преломления. Демонстрирует высокую твёрдость (уступая только алмазу и кубическому

нитриду бора) и химическую стойкость. Si_3N_4-плёнки обладают высокой прозрачностью и эффективно снижают отражение на границе воздух/стекло [62, 63].

- Нитрид бора (h-BN) с гексагональной структурой обладает широкой запрещённой зоной (~5,9 эВ) и высокой прозрачностью в видимом диапазоне [64, 65]. Также характеризуется повышенной термической и химической стабильностью, что делает его подходящим для эксплуатации в экстремальных условиях.
- Нитрид галлия (GaN). Имеет широкую запрещённую зону (~3,4 эВ) и высокую твёрдость. Благодаря прозрачности в видимом диапазоне и устойчивости к механическим повреждениям, используется в оптоэлектронных устройствах и защитных покрытиях.

Среди указанных материалов наибольшей шириной запрещённой зоны (~6 эВ) обладает AlN, который также характеризуется высокими механическими и антиокислительными свойствами. Нитрид кремния, имея ширину запрещённой зоны порядка 5,5 эВ, является менее твёрдым, но также сохраняет высокую прозрачность [66, 67]. Эти два материала не смешиваются между собой, что позволяет формировать наноструктурированные композитные покрытия, сочетающие твёрдую и более вязкую фазы. Прозрачность таких покрытий обеспечивается широкой запрещённой зоной компонентов, а механическая прочность – их нанокомпозитной структурой, как показано в работе S. Veprek и др. [68]. При нанесении тройной фазы AlSiN на основе сплава AlSi в реактивной атмосфере формируется твёрдое прозрачное покрытие [69].

Одним из основных требований к таким покрытиям является устойчивость к пластической деформации и способность поглощать энергию при разрушении, что определяет перспективность их применения в оптических системах, подвергающихся высокоскоростным соударениям с твердыми микрочастицами. В связи с этим особый интерес представляют покрытия AlSiN, которые при оптимальном составе демонстрируют высокую прозрачность в видимом

диапазоне. Они сочетают нанокомпозитную структуру, высокую твёрдость и прозрачность, что делает их одной из наиболее перспективных нитридных систем. В работе [70] проведён сравнительный анализ покрытий AlSi и AlSiN, продемонстрировавший, что оптические свойства данных систем зависят от способности отражать, поглощать или пропускать электромагнитное излучение. Покрытия AlSiN при правильном соотношении компонентов в составе и создании определенной микроструктуры могут продемонстрировать микротвердость более 30–35 ГПа и светопропускание более 80–85 % в видимом диапазоне [71–73], что делает их пригодными для противоэрозионной защиты стекол, в том числе от ударного воздействия высокоскоростных микрочастиц. Согласно работам [74–76] покрытия AlSiN, полученные методом импульсного магнетронного распыления, являются перспективными и обладают уникальными механическими (хорошая прочность) и оптическими (прозрачность) свойствами.

Таким образом, нитридные нанокомпозитные покрытия, такие как AlSiN и подобные им, сочетают оптическую прозрачность, механическую прочность и стойкость к эрозионному разрушению. Они могут стать основой для создания широкой линейки противоэрозионных композиционных покрытий, получаемых методом магнетронного распыления, путём легирования и подбора режимов синтеза [75].

1.2.2. Прозрачные оксидные покрытия

Прозрачные проводящие оксидные покрытия (TCO) представляют собой бинарные или тройные соединения, содержащие несколько металлических элементов [77]. Эти покрытия обладают уникальным сочетанием высокой прозрачности и электропроводности, что делает их востребованными в различных областях техники. Основные оптические и электрические параметры различных TCO покрытий представлены в работе He Wen и др. [78], где проведено их сравнительное рассмотрение по прозрачности и проводимости.

К числу наиболее известных и широко применяемых ТСО покрытий относятся:

• Оксид индия, легированный оловом (InSnO, также известный как Indium Tin Oxide – ITO), отличается высокой прозрачностью (>85 %), электропроводностью и термической стабильностью [79, 80].

• Диоксид олова, легированный фтором (SnO_2:F, Fluorine-doped Tin Oxide – FTO) – характеризуется повышенной химической стойкостью и прозрачностью (80-90 %), что делает его пригодным для эксплуатации в агрессивных условиях.

• Оксид цинка, а также оксид цинка, легированный алюминием (AZO, Aluminum-doped Zinc Oxide) и оксид цинка, легированный галлием (GZO, Gallium-doped Zinc Oxide), рассматриваются как более доступные и экологичные аналоги ITO. Они сохраняют высокую прозрачность (80–90 %) и стабильность при нанесении на подложки. Среди них наибольшее распространение получил именно AZO. Согласно обзору [79], при оптимальных условиях нанесения и последующего термического отжига тонкоплёночные покрытия InSnO (ITO) демонстрируют прозрачность более 90 % в видимом диапазоне спектра. Прозрачность плёнок AZO несколько ниже, но также может достигать 85–88 % при контролируемом осаждении. Сочетание высокой светопропускной способности и электропроводности делает как InSnO, так и AZO перспективными материалами для использования в оптоэлектронике – в частности, в экранах, солнечных элементах и оптических сенсорах.

• Оксид цинка-олова (ZTO, Zinc Tin Oxide) и оксид индия-цинка (IZO, Indium Zinc Oxide) – сложные оксидные системы, обладающие высокой равномерностью покрытия и улучшенными оптическими характеристиками [36].

• Оксид никеля (NiO, Nickel Oxide) и купратные оксиды – оксид меди-алюминия ($CuAlO_2$, Copper Aluminum Oxide) и оксид меди-хрома ($CuCrO_2$, Copper Chromium Oxide) – относятся к ТСО p-типа. Они находятся в стадии активной разработки и используются сегодня в качестве дырочных проводящих слоёв в многослойных структурах.

• Диоксид олова (SnO_2, Tin Oxide) – прозрачный оксид с высокой химической стойкостью, находящий применение в различных оптических и защитных покрытиях.

Эти материалы находят широкое применение в оптоэлектронике, архитектурном остеклении, солнечных элементах и сенсорах благодаря сочетанию высокой прозрачности и проводимости. В качестве износостойких или противоэрозионных покрытий для стекол они изучены весьма слабо, поскольку большинство из них имеют низкие прочностные характеристики.

К оксидным покрытиям, обладающим прозрачностью, но не относящимся к проводящим, можно отнести:

• Оксид титана (TiO_2, Titanium Dioxide) и оксид циркония (ZrO_2, Zirconium Dioxide) – обладают высокой твёрдостью и хорошими оптическими свойствами (60–80 %). Они широко используются в антикоррозийных, отражающих и антибликовых покрытиях.

• Оксид иттрия (Y_2O_3, Yttrium Oxide) – изучен слабо, характеризуется высокой термической стабильностью и прозрачностью в широком диапазоне длин волн. Применяется для защиты стеклянных поверхностей, особенно в условиях экстремальных температур.

• Оксид бария (BaO, Barium Oxide) – изучен слабо, используется редко, обладает высокой прозрачностью и устойчивостью к механическим повреждениям, что делает его подходящим для специализированных оптических и электронных приложений.

Среди перечисленных материалов ITO получил наибольшее распространение благодаря сочетанию высокой прозрачности и электропроводности, способности поглощать ультрафиолетовое излучение и достаточно высокой термической стабильности [81, 82]. ITO представляет собой сильно вырожденный широкозонный полупроводник n-типа с шириной запрещённой зоны порядка 3,5–4,3 эВ, который в ряде случаев проявляет свойства материала с металлическим типом проводимости [83]. Кроме того, ITO используется в качестве теплоотражающего и электропроводящего слоя, обеспечивая высокую

прозрачность в видимом диапазоне и эффективное отражение инфракрасного излучения.

Оптические свойства тонкого покрытия InSnO существенно зависят от содержания олова. Повышение его концентрации способствует более эффективному легированию оксида индия, однако оптимальным считается уровень около 10 %, поскольку именно при таком содержании достигается наилучшее сочетание прозрачности и проводимости. Превышение этого значения обычно приводит к ухудшению кристаллической структуры плёнки.

При магнетронном способе осаждения покрытия InSnO применяется распыление 2-х видов мишеней: керамической, изготавливаемой прессованием и спеканием смеси порошков In_2O_3 и SnO_2, или металлической, изготавливаемой из сплава InSn. Поэтому режимы осаждения покрытий разные, соответственно, несколько отличающимися по величине получаются свойства покрытий.

Благодаря перечисленным характеристикам, покрытия на основе InSnO широко применяются в солнечных батареях, плоских дисплеях, архитектурном остеклении и других оптоэлектронных устройствах [84–86]. По данным ряда исследований [87–89] многокомпонентные оксиды постпереходных металлов представляют значительный интерес для современной электроники за счёт возможности целенаправленного управления электрофизическими характеристиками покрытий. Применение покрытий InSnO в противоэрозионных целях не изучалось, поскольку известно, что они обладают низкими механическими свойствами.

Для более глубокого понимания механизмов устойчивости нитридных и оксидных покрытий в следующем разделе будут рассмотрены их структура и физико-механические характеристики.

1.3. Структура и физико-механические свойства прозрачных нанокомпозитных покрытий

Эрозионное разрушение материалов под воздействием твёрдых частиц сопровождается образованием трещин, пластической деформацией, локальным плавлением и деградацией поверхности. Поэтому можно предположить, что определяющими параметрами эрозионной стойкости являются элементный состав, микроструктура, механические свойства (твёрдость, модуль упругости, трещиностойкость) и другие характеристики [90–93]. Микроструктура композиционных материалов в значительной степени определяет их реакцию на эрозионное воздействие. Исследования [94, 95] показали, что наличие различных фаз в материале обусловливает различную стойкость к ударным нагрузкам. Например, присутствие твёрдой фазы способствует повышению эрозионной стойкости пластичной матрицы.

Современные исследования композиционных покрытий направлены на разработку многослойных и градиентных нанокомпозитных структур, а также на управление размером наночастиц и состоянием межфазных границ. Межфазные границы играют ключевую роль в упрочнении материала, выступая в качестве барьеров для движения дислокаций и способствуя рассеянию энергии удара, что в конечном итоге повышает трещиностойкость [96]. Подобные подходы позволяют улучшить адгезию, прочность и стабильность покрытий. Повышение механической прочности снижает степень повреждения при ударном воздействии и увеличивает долговечность материала в агрессивных средах [97]. При ударном воздействии упругая деформация материала поглощает часть кинетической энергии, поэтому модуль упругости наряду с твёрдостью и трещиностойкостью относится к числу параметров, влияющих на сопротивление покрытия разрушению.

Таким образом, твёрдость, трещиностойкость, модуль упругости и другие характеристики являются важными параметрами, которые могут влиять на эрозионную стойкость защитных покрытий. Эти свойства зависят от микроструктуры, фазового и элементного состава. Для оптимизации защитных систем необходимо учитывать взаимосвязь между микроструктурой и свойствами

оксидных и нитридных покрытий. В связи с этим далее рассмотрены структура и механические свойства.

1.3.1. Структура и механические свойства нитридных покрытий

Нитридные покрытия на основе соединений MeN (таких как AlN, TiN, ZrN, CrN и др.) широко применяются благодаря их высокой твёрдости, износостойкости, термостабильности и устойчивости к окислению. Для дальнейшего улучшения характеристик создаются тройные, четверные, многослойные покрытия с добавками таких элементов, как алюминий и кремний (например, AlSiN, TiAlN, TiSiN, CrAlN, TiAlSiN, TiAlTaN, TiAlCrYN и др.) [98–103]. Особенно перспективны многослойные структуры, сочетающие высокую твёрдость с эффективной эрозионной защитой [104–106].

Ключевыми факторами, определяющими свойства нитридных покрытий, являются элементный состав и параметры осаждения, так как именно они могут повлиять не только на структуру, но и на механические свойства, которые могут влиять на защитные способности. Добавление кремния способствует аморфизации структуры, повышению твёрдости и устойчивости к окислению за счёт образования аморфной фазы Si_3N_4 и формирования нанокомпозитной структуры. В работе [107] сравнивались два типа спечённого Si_3N_4 с идентичным составом, но различной микроструктурой. Образцы с крупнозернистой структурой демонстрировали более высокую стойкость к ударным повреждениям по сравнению с мелкозернистыми. Это объясняется тем, что крупные зёрна эффективнее перераспределяют и поглощают энергию удара, снижая вероятность образования трещин.

Покрытия AlSiN могут состоять из двух и более фаз, находящихся в нанокристаллическом и аморфном состояниях [75, 76, 108], что, в свою очередь, обеспечивает:

- повышение твёрдости до 30–40 ГПа [109, 110];

- торможение трещин и рост вязкости разрушения;
- снижение внутренних напряжений и улучшение адгезии;
- устойчивость к термическим и механическим воздействиям.

Jiang X. и соавт. [111] показали, что соотношение потоков азота и аргона играет решающую роль в эволюции фаз. Металлическая кристаллическая структура AlSi изменяется на нанокомпозитную, состоящую из нанокристаллического c-AlN, окружённого аморфной фазой Si_3N_4. При увеличении соотношения потоков азота и аргона структура становится более аморфной и мелкозернистой, что приводит к повышению твёрдости покрытий AlSiN (до 20,6 ГПа).

В ранних исследованиях J. Musil [74] было показано, что, несмотря на преимущественно аморфную структуру покрытия AlSiN, осаждённого при p_{N2} = 0,1 Па, вблизи границы раздела с подложкой формируется узкая (~12 нм) нанокристаллическая зона. Данная зона, показанная на рисунке 1.4, сфотографирована с помощью высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии (ВР-ПЭМ).

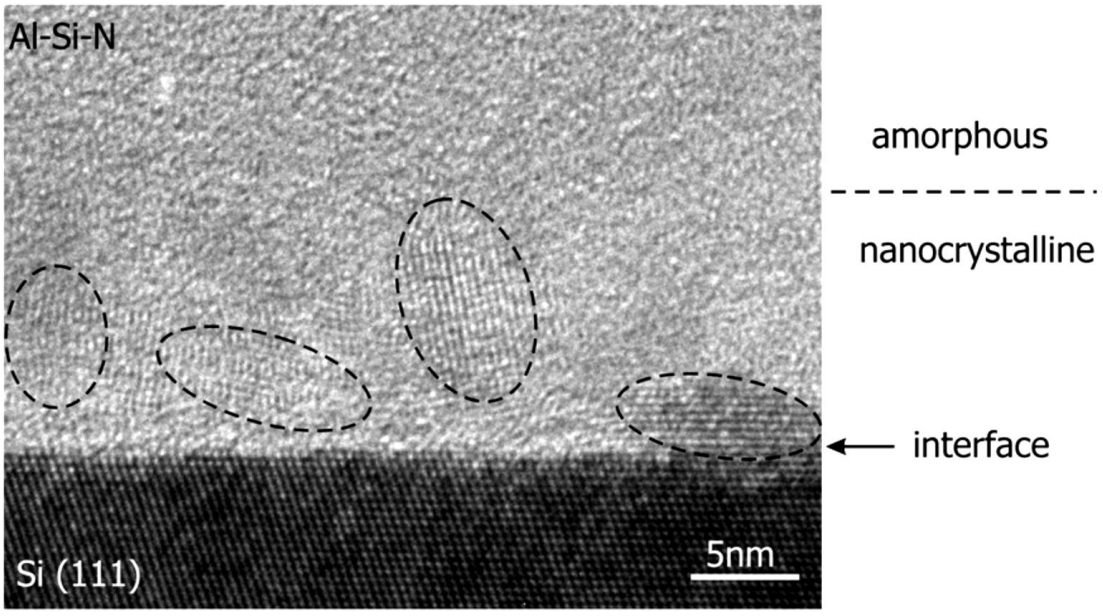


Рисунок 1.4 – ВР-ПЭМ-изображение области раздела в светлом поле в поперечном сечении пленки Al–Si–N [74]

Во вводной части работы [112] приводится обзор литературных данных, согласно которым добавление кремния в нитридные покрытия способствует образованию аморфной фазы Si_3N_4 и формированию наноструктуры, что положительно влияет на твёрдость и окислительную стойкость. При содержании кремния до 12 ат. % возможно образование твёрдого раствора Al–Si–N, однако при дальнейшем увеличении содержания кремния структура покрытия постепенно аморфизуется за счёт преобладания фазы Si_xN_y. Такие эффекты связаны с особенностями осаждения и соотношением компонентов Al/Si. При высоком содержании кремния покрытия могут переходить полностью в аморфное состояние.

В экспериментальной части авторы [112] исследовали покрытия $Al_xSi_{1-x}N$, полученные методом магнетронного распыления на медные подложки, и показали влияние состава на микроструктуру, механические свойства и стойкость к термоциклированию (рисунок 1.5). Покрытие с составом $Al_{0,88}Si_{0,12}N$ характеризуется выраженной столбчатой структурой с чётко различимыми кристаллическими областями (рисунок 1.5, а, б), в то время как при увеличении содержания Si до 26 ат. % ($Al_{0,74}Si_{0,26}N$) формируется нанокомпозит с включениями w-AlN размером 3–5 нм в аморфной матрице (рисунок 1.5, в). При дальнейшем росте содержания кремния ($Al_{0,11}Si_{0,89}N$) наблюдается полная аморфизация структуры (рисунок 1.5, г), что подтверждается дифракционной картиной. Полученные результаты подчёркивают важную роль кремния в управлении структурой и свойствами покрытий AlSiN.

Сравнительный анализ с другими нитридными системами, например Zr–Si–N, показывает аналогичную тенденцию: добавление кремния способствует переходу от столбчатой структуры к нанокомпозитной и аморфной, а также повышает твёрдость (до 33 ГПа), модуль упругости и вязкость разрушения [113, 114].

Потенциал смещения U_s, прикладываемый на предметный стол с подложкой, также оказывает существенное влияние на структуру покрытий. По данным [115], при напряжении смещения U_s = –90 В уменьшается размер зёрен и повышается

плотность покрытий AlSiN, а твёрдость достигает ~35 ГПа. Структура таких покрытий также представляет собой нанокомпозит из нанокристаллитов гексагонального AlN с аморфными межкристаллитными прослойками Si_3N_4. В [116] показано, что при U_s = −150 В (метод HiPIMS) покрытия AlSiN приобретают плотную нанокомпозитную структуру, в свою очередь кремний замещает алюминий в твёрдом растворе, что способствует упрочнению покрытия.

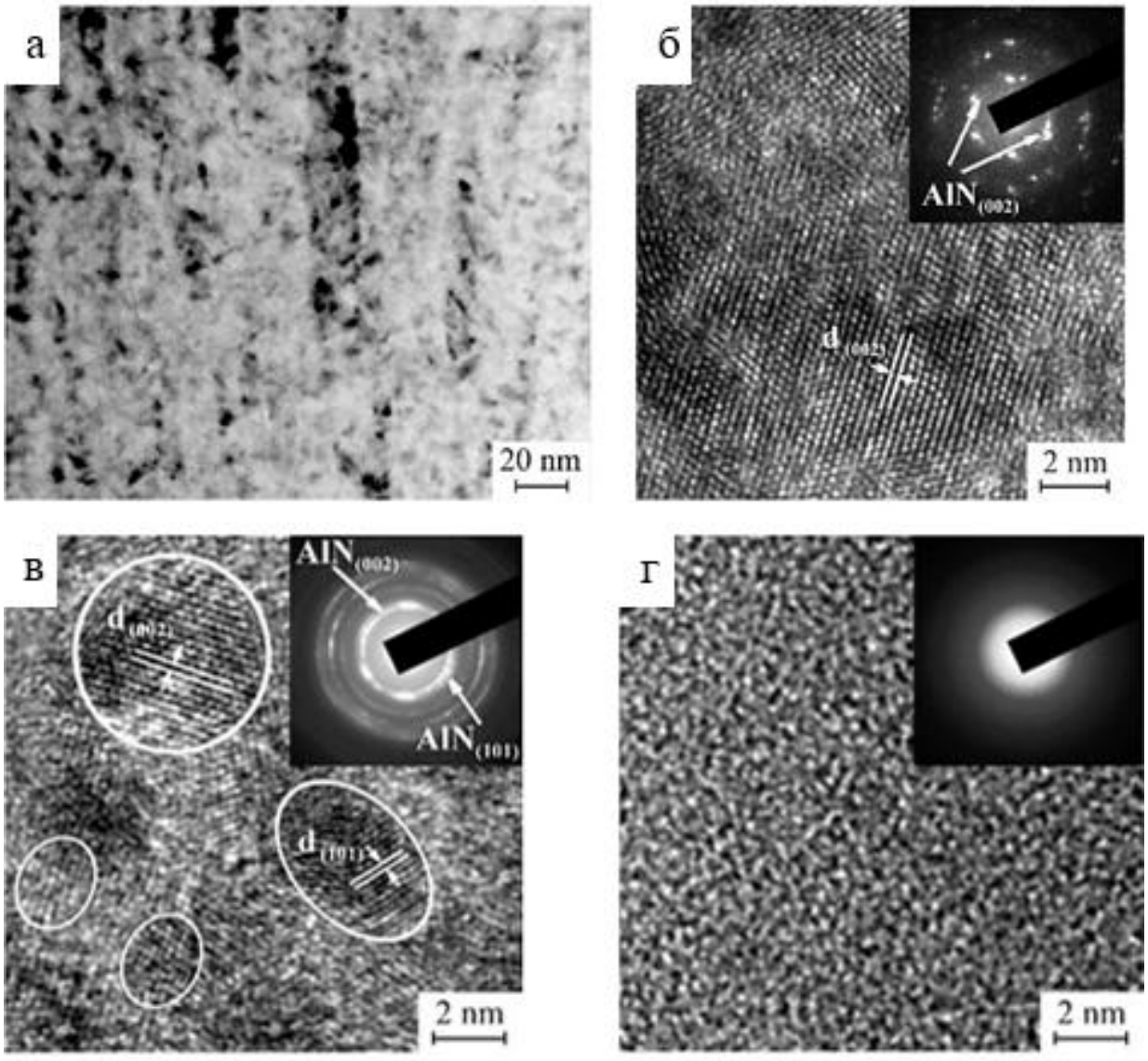


Рисунок 1.5 – Микрофотографии ВР-ПЭМ и соответствующие им дифрактограммы (вставки в правом верхнем углу) нанесённых покрытий $Al_{0,88}Si_{0,12}N$ (а, б), $Al_{0,74}Si_{0,26}N$ (в) и $Al_{0,11}Si_{0,89}N$ (г) [112]

В работе [117] подтвердилось, что кристалличность сохраняется до 12–16 ат. % кремния. При 10 ат. % кремния наблюдается максимальная твёрдость покрытия ~30 ГПа. Модуль упругости снижается от 370 до 270 ГПа при росте содержания кремния. В [118] исследованы прозрачные AlSiN-плёнки: они сохраняют прозрачность до 90 %, обладают твёрдостью ~31 ГПа, модулем упругости ~177 ГПа. В [119] обнаружено, что структура подобных покрытий состоит из нанокристаллитов AlN в аморфной матрице. Оптическое светопропускание снижается с 85 до 80 %, а затем стабилизируется, тогда как твёрдость уменьшается с 28 до 21 ГПа при содержании кремния 14–20 ат. %.

Другие авторы показали [120], что для покрытия TaSiN при увеличении содержания азота до 35 ат. % и кремния 10 ат. % твёрдость возрастает до 36 ГПа. Результаты высокоразрешающей ПЭМ подтвердили, что в многослойной структуре чередуются аморфные и кристаллические области. В работе [121] показано, что покрытия TaSiN, осаждённые при различной частоте импульсов (5, 50 и 350 кГц), имеют однородную аморфную структуру с включениями фаз TaN и $TaSi_2$. Твёрдость таких покрытий достигает 24 ГПа, модуль упругости составляет 211-214 ГПа. При работе магнетрона с частотой 350 кГц твёрдость покрытий снижается до 15 ГПа.

В работе [122] покрытия TiSiN были получены с использованием гибридной установки, совмещающей методы физического (PVD) и химического (CVD) осаждения из паровой фазы. Установлено, что полученные покрытия, содержащие 19,3 ат. % кремния, состоят из нанокристаллитов нитрида титана (TiN), равномерно распределённых в аморфной матрице нитрида кремния (a-Si:N). При этом твёрдость материала составляет ~32 ГПа [123–125].

В работах [126, 127] представлены результаты сравнительного исследования эрозионной стойкости различных трибологических покрытий. Показано, что такие покрытия, как TiN, Ti/TiN и TiAlN, могут быть использованы для защиты подложки. Следовательно, для разработки технических решений по повышению эрозионной стойкости поверхности необходим точный анализ механизмов повреждения. В случае покрытия TiAlN несколько групп авторов [128, 129]

сообщили, что оно обладает выраженной столбчатой структурой. При добавлении кремния в покрытие TiAlN формируется аморфная фаза SiN_x, которая окружает зёрна TiAlN в виде пограничной межзеренной пленки и препятствует их росту.

Покрытия TiAlN, полученные методом катодно-дугового ионного осаждения, демонстрируют выраженную зависимость эрозионной стойкости от содержания алюминия, что связано с изменением их кристаллической структуры и механических свойств [130]. Авторами работы [131] покрытия TiAlN и TiSiN были поочерёдно нанесены с формированием нанослойной структуры TiAlSiN. Комплексный анализ, включавший рентгеновскую дифракцию, рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию и ПЭМ, выявил, что покрытие одновременно является нанослойным и нанокомпозитным, состоит из кристаллических фаз TiN и $Ti_{1-x}Al_xN$, а также аморфной фазы Si_3N_4. Данное покрытие характеризуется твёрдостью ~39 ГПа. Высокая твёрдость объясняется ограниченной дислокационной активностью и затруднением скольжения по границам зёрен.

В статье [132] сравниваются покрытия TiAlSiN, полученные методами PVD и CVD. ПЭМ-исследования показали, что CVD-покрытие состоит из нанозёрен кубических фаз c-AlN и c-TiN, а также преобладающей гексагональной фазы w-AlN, при равномерном распределении зёрен. В отличие от покрытия, полученного CVD методом, покрытие, полученное методом PVD, демонстрирует преимущественно фазу w-AlN и аморфную матрицу SiN_x. При этом столбчатая структура исчезает и формируется более беспорядочная морфология, близкая к аморфному состоянию.

В других работах [133–137] показано, что покрытия TiAlSiN представляют собой нанокомпозиты, состоящие из кристаллитов TiAlN в аморфной матрице. В работе [138] исследовано влияние напряжения смещения на эрозионную стойкость покрытий TiAlSiN, нанесённых на подложку из твердого сплава ТК6 методом импульсного магнетронного распыления высокой мощности (HiPIMS). Микроструктурный анализ с использованием высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии подтвердил нанокомпозитную природу покрытия TiAlSiN: нанокристаллические зёрна nc-(Ti,Al)N,

идентифицируемые по результатам анализа диаграмм БПФ (быстрого преобразования Фурье) (рисунок 1.6, б, в, г), ориентированные по плоскостям (200), (220) и (111), равномерно распределены в аморфной матрице Si_3N_4 [138]. Установлено, что при напряжении смещения −150 В покрытие демонстрирует наилучшее сочетание механических характеристик: твёрдость ~37,5 ГПа, модуль упругости ~339,9 ГПа. Эти параметры коррелируют с максимальной эрозионной стойкостью, превышающей аналогичный показатель для подложки ТС6 примерно в 14 раз.

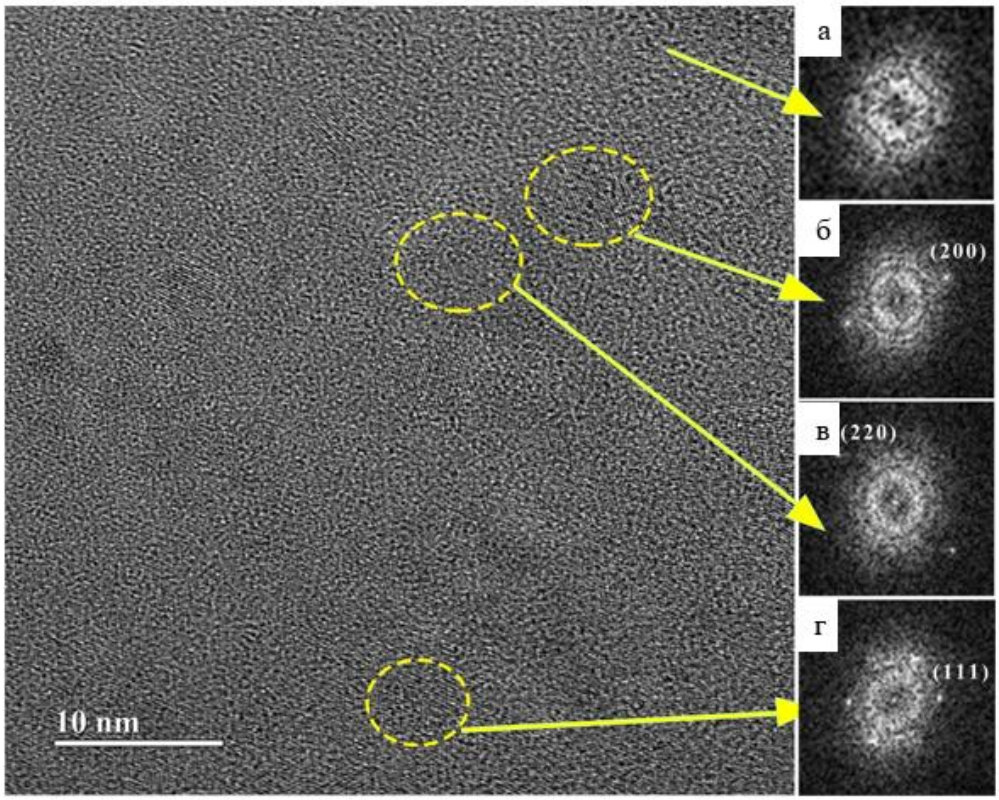


Рисунок 1.6 – ВР-ПЭМ-микрофотографии покрытия TiAlSiN при смещении −100 В: дезориентированные структуры (а) и различные ориентированные нанокристаллические области (б, в, г), подтвержденные диаграммами БПФ [138]

В ряде работ сообщается о наноразмерных многослойных плёнках. Исследования [139, 140] показали, что метастабильную фазу можно стабилизировать путём формирования многослойных структур с тонкими слоями. Так, гексагональная вюрцитная структура AlN была стабилизирована в форме

кубической структуры за счёт наслоения TiN, и многослойные плёнки TiN/AlN с периодом менее 5 нм характеризовались высокой твёрдостью и термостойкостью [140].

В работе [11] методом PVD было получено наноразмерное многослойное покрытие TiN/ZrN с целью повышения эрозионной стойкости титанового сплава Ti6Al4V. Испытания проводились при угле удара 45° и скорости 100 м/с. Покрытие TiN/ZrN благодаря своей микроструктуре, повышенной твёрдости и модулю упругости обеспечило увеличение эрозионной стойкости сплава в 15,5 раза по сравнению с необработанным образцом. Полученные результаты важны для разработки эрозионностойких одно- и многослойных покрытий, предназначенных для эксплуатации в условиях интенсивного воздействия микрочастиц.

Несмотря на очевидные преимущества, нанокомпозитные покрытия имеют и ряд ограничений:

- высокая чувствительность структуры и свойств к условиям осаждения;
- возможное ухудшение прозрачности вследствие укрупнения нанозёрен или появления интерференционных дефектов.

Для преодоления этих недостатков активно исследуются методы формирования градиентных структур, чередования сверхтвёрдых и аморфных подслоёв, а также введения тяжёлых элементов (Re, Ta, Hf и др.) в состав покрытия.

Комплексные исследования структуры покрытий AlSiN, осаждённых на кварцевые стёкла, показали, что их основной фазой является нанокристаллический нитрид алюминия AlN [73, 102, 141], а применение таких покрытий позволяет существенно снизить плотность кратеров, возникающих при ударном воздействии микрочастиц [25, 142].

Таким образом, нитридные покрытия на основе AlSiN могут являться хорошим базовым материалом для дальнейшей разработки перспективных нанокомпозитных покрытий для эрозионной защиты стёкол. Возможность широкой вариации состава, структур и свойств на основе этой системы позволяет

достигать уникальных комплексов эксплуатационных характеристик для разнообразных практических применений. Вместе с тем среди прозрачных функциональных покрытий значительный интерес представляют оксидные системы. Особое место среди них занимают покрытия на основе оксида индия-олова (InSnO), которые сочетают высокую оптическую прозрачность с механической стабильностью. В связи с этим далее рассмотрены более детально особенности их структуры и механических свойств.

1.3.2. Структура и механические свойства покрытий на основе InSnO

Микроструктура и морфология покрытий InSnO (оксид индия-олова) в значительной степени могут воздействовать на их электрические, оптические и механические свойства. Управление условиями нанесения позволяет получать покрытия с высокой прозрачностью, достаточной электропроводностью и удовлетворительными механическими характеристиками. Кроме того, существенное влияние на свойства InSnO-покрытий оказывает толщина: её увеличение, как правило, сопровождается ростом зёрен и повышением степени кристалличности [143].

К наиболее распространённым методам формирования ITO-покрытий относятся радиочастотное магнетронное распыление, вакуумное напыление и золь-гель-метод [144, 145]. Среди них наиболее эффективным считается магнетронное распыление, обеспечивающее получение тонких, прозрачных и механически стабильных проводящих слоёв. Морфология и структура покрытий существенно зависят от параметров осаждения и последующей термообработки, в частности отжига. Для повышения долговечности InSnO-плёнок необходимо оптимизировать условия осаждения, контролировать технологические параметры и использовать отжиг для снижения уровня внутренних напряжений и дефектности. Установлено, что температура отжига оказывает существенное влияние на структуру плёнок: её повышение способствует росту зёрен и

улучшению кристалличности. По данным [146, 147], оптимальные характеристики достигаются при осаждении при 300–400 °C с последующим отжигом при ~200 °C, что также способствует повышению подвижности носителей заряда. Размер и ориентация кристаллитов влияют и на оптические свойства покрытия: мелкозернистая и однородная структура обычно обеспечивает высокое светопропускание, тогда как укрупнение зёрен может приводить к усилению рассеяния света и ухудшению прозрачности [148–159]. В работе [160] рассмотрены InSnO-покрытия, нанесённые на кремниевую подложку. После отжига при 500–700 °C наблюдалась выраженная кристаллизация, сопровождающаяся улучшением оптических свойств: светопропускание в видимом диапазоне, превышало 90 %, а структура и морфология плёнок заметно улучшались по сравнению с неотожжёнными образцами. Кристаллическая структура InSnO соответствует кубической структуре биксбиита, близкой к структуре флюорита и содержащей регулярные структурные вакансии [161].

В работе [162] плёнки InSnO были получены методом магнетронного распыления на постоянном токе на стеклянных подложках с использованием двух различных типов мишеней. Первая мишень (mITO) была изготовлена путём смешивания порошков In_2O_3 (90 мас. %) и SnO_2 (10 мас. %) с последующим спеканием. Вторая мишень (dITO) представляла собой ITO-мишень другого способа приготовления. Установлено, что морфология полученных покрытий различается: при использовании мишени mITO формируется двухслойная структура с аморфным нижним и слабокристаллическим верхним слоями, тогда как мишень dITO обеспечивает формирование более однородной столбчатой структуры с преимущественной ориентацией по направлению [100]. Как показано в [163], применение керамических мишеней позволяет обеспечить нанесение на подложку InSnO-плёнок с более однородной микроструктурой с равномерным распределением фаз.

В ряде исследований структура InSnO-покрытий была подробно охарактеризована с использованием высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии (ВР-ПЭМ). В [164] представлены ВР-ПЭМ-

изображения (рисунок 1.7) покрытий InSnO, полученных золь-гель-методом на стеклянной подложке.

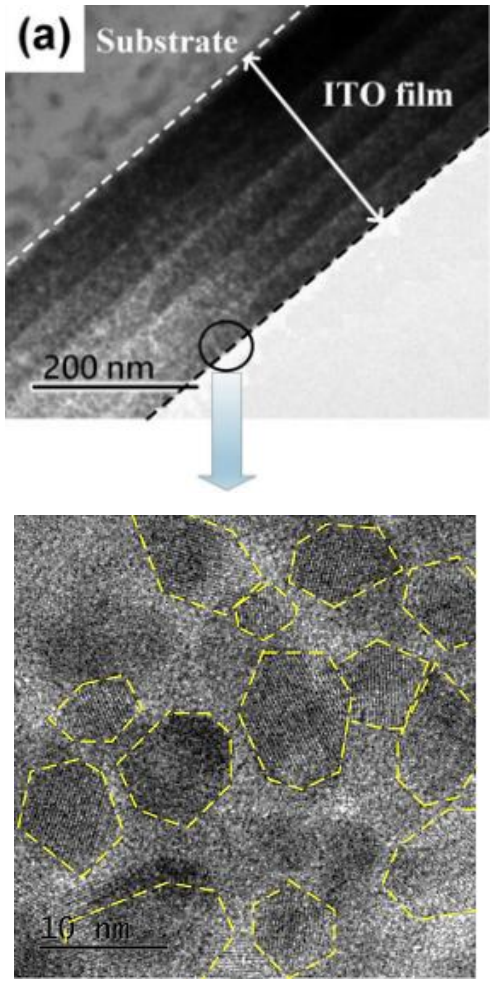


Рисунок 1.7 – ВР-ПЭМ-изображения покрытий InSnO, полученных золь-гель методом [164]

Установлено, что покрытие имеет кристаллическую структуру с характерной ориентацией зёрен среднего размера 7,0 ± 1,5 нм, а также чётко выраженную границу раздела с подложкой. В [165] приведено ВР-ПЭМ-изображение отдельной нанопроволоки InSnO, демонстрирующее высокую степень кристалличности с отчётливыми решёточными полосами.

По данным [166], введение промежуточного слоя серебра (Ag) между полимерной подложкой из полиэтилентерефталата (PET) и покрытием ITO способствует повышению степени кристалличности покрытия. При определённой

толщине Ag-слоя существенно возрастают стойкость ITO к образованию трещин и сопротивление отслаиванию. Повышение трещиностойкости авторы связывают прежде всего с увеличением степени кристалличности и, соответственно, когезионной прочности ITO, тогда как повышение сопротивления отслаиванию обусловлено улучшением прочности сцепления покрытия с подложкой [166].

Функциональные характеристики плёнок зависят от структуры, содержания кислорода, соотношения металлических компонентов и толщины покрытия [166]. Увеличение доли индия может способствовать повышению плотности и степени кристалличности покрытия, улучшая его механические свойства, однако при этом возможно снижение прозрачности в ультрафиолетовом диапазоне. Для InSnO-покрытий характерна твёрдость порядка 8–12 ГПа, которая может быть повышена при формировании наноструктурированного состояния, например за счёт включения нанокристаллических фаз In_2O_3 в аморфную матрицу SnO_2 [167]. Анализ механических свойств тонких покрытий оксида индия–олова на стеклянных подложках, полученных методом радиочастотного магнетронного распыления при низкой температуре, показал, что твёрдость составляет 6,5 ± 1,6 ГПа, а модуль упругости – 99,8 ± 13,6 ГПа [168]. Однако для повышения сопротивления эрозионному воздействию такие покрытия, как правило, требуют дополнительной структурной или композиционной модификации.

В настоящее время в литературе представлены главным образом данные об электрических, оптических и общих механических свойствах тонких InSnO-покрытий, исследований, посвященных непосредственно их эрозионной стойкости, не найдено. Разрушение InSnO-покрытий может быть обусловлено механическими нагрузками, термоциклированием и воздействием агрессивных сред. К основным механизмам повреждения относятся:

- механическое растрескивание вследствие внутренних напряжений, связанных с различием коэффициентов термического расширения покрытия и подложки;
- нарушение целостности структуры под действием внешних механических воздействий.

Таким образом, оптимизация структуры InSnO-покрытий с учётом их механических характеристик является основным условием при разработке на их основе прозрачных эрозионностойких нанокомпозитных покрытий для стеклянных подложек. Рассмотренные выше нитридные и оксидные покрытия различаются по составу и структуре. Для более глубокого понимания поведения таких систем при эрозионном воздействии целесообразно использовать математические и численные модели, позволяющие описывать напряжённо-деформированное состояние покрытия. В следующем разделе рассмотрены такие подходы.

1.3.3. Подходы к моделированию механического поведения покрытий

Для анализа механической прочности и устойчивости тонких покрытий под действием эрозионной нагрузки применяются различные подходы, основанные на моделировании напряжённо-деформированного состояния системы «покрытие-подложка». Одним из таких подходов является модель Винклера, в которой подложка представляется как упругое основание, состоящее из набора независимых упругих элементов [169]. Данная модель позволяет описывать локализованные внешние воздействия, в частности удары твёрдых частиц, вызывающие локальные деформации и напряжения в покрытии. На её основе можно оценить распределение напряжений, перемещений и потенциальной энергии деформации, возникающих в материале в зоне контакта. Особенно эффективно эта модель применяется в случаях, когда в покрытии развивается значительная пластическая деформация, приводящая к накоплению материала и отклонениям от классических расчётов площади контакта индентора [170]. В работе [171] рассмотрены термобарьерные покрытия на основе диоксида циркония–иттрия, используемые для защиты лопаток в газотурбинных установках. Для моделирования их упругопластичного отклика при эрозионных нагрузках применена модель Винклера, в которой покрытие, имеющее

столбчатую структуру, моделируется как совокупность изолированных столбцов в виде независимых упругих элементов. Такой подход позволяет связать особенности микроструктуры покрытия с его механическим откликом при локальном нагружении при ударе высокоскоростной микрочастицы.

Интеграция модели Винклера с численными методами, в частности методом конечных элементов, позволяет более точно описывать механическое поведение покрытий под действием ударных нагрузок, включая развитие локальных напряжений и микроповреждений. Такой подход является особенно актуальным при анализе эрозионной стойкости, так как позволяет учитывать как свойства покрытия, так и отклик подложки.

Таким образом, модель Винклера представляет собой эффективный инструмент для оценки напряжённо-деформированного состояния тонких покрытий при эрозионном воздействии, особенно в сочетании с численными методами моделирования.

1.4. Выводы по литературному обзору. Постановка цели и задач исследования

Анализ литературных данных показал, что факторы земной атмосферы и космической среды оказывают существенное негативное влияние на конструкции летательных аппаратов, включая оптические системы, в частности солнечные батареи. Повреждения, возникающие при столкновениях с частицами различной природы, приводят к образованию кратеров и трещин на поверхности, развитию эрозионного разрушения и, как следствие, к снижению светопропускания и ухудшению эксплуатационных характеристик материалов.

Обзор опубликованных исследований свидетельствует о том, что регулирование состава распыляемой мишени, типа рабочего газа и режимов осаждения позволяет целенаправленно управлять химическим составом, структурой и механическими характеристиками покрытий. Вместе с тем до

настоящего времени недостаточно систематизированы данные о многокомпонентных нитридных и оксидных покрытиях на основе элементов Al, Si, In, Sn, Ta и Re, сочетающих различные фазовые и структурные состояния и предназначенных для защиты кварцевого стекла от эрозионного разрушения. Это обусловливает актуальность и научную значимость выполнения настоящей работы.

Ключевыми требованиями к функциональным покрытиям для прозрачных подложек являются высокая прозрачность, механическая прочность, термическая стабильность, стойкость к эрозионному воздействию и сохранение эксплуатационных свойств в условиях действия факторов окружающей среды. Проведённый анализ показал, что тонкие плёнки на основе оксида индия, легированного оловом (InSnO), а также покрытия на основе нитрида алюминия, легированного кремнием (AlSiN), относятся к числу наиболее перспективных материалов для формирования защитных слоёв на оптических подложках.

В то же время в литературе недостаточно представлены комплексные исследования, направленные на сопоставление структуры, физико-механических свойств и эрозионной стойкости композиционных покрытий на основе нитридов и оксидов легких элементов Al и Si и тяжелых In, Sn, Ta и Re, которые могут обладать наноструктурой, формирующейся с использованием различных типов мишеней, методов и режимов их распыления, легирующих добавок и многослойных композиций. Настоящая работа направлена на пополнение обозначенной области научных знаний.

На основании выявленных проблем была сформулирована цель исследования – экспериментальное исследование физических процессов формирования многокомпонентных нанокомпозитных покрытий систем AlSiN, AlSiReN, Ta/AlSiN, AlSiReO и InSnO методом импульсного магнетронного распыления, установление взаимосвязи их состава, структуры, физико-механических и функциональных свойств, а также определение условий нанесения, обеспечивающих повышение эрозионной стойкости при сохранении светопропускания в видимой области спектра.

Для достижения поставленной цели были сформулированы следующие задачи исследования:

1. Провести экспериментальные исследования физических процессов при импульсном магнетронном напылении нитридных композиционных покрытий на основе лёгких элементов Al и Si в условиях легирования тяжёлым элементом Re и изучить взаимосвязь структуры, физико-механических и функциональных свойств кварцевых стекол с такими покрытиями (светопропускания и эрозионной стойкости при ударном воздействии высокоскоростных микрочастиц порошка железа).

2. Изучить тонкую и композиционную структуру, физико-механические и функциональные (эрозионная стойкость и светопропускание) свойства нитридного композиционного покрытия состава AlSiN в условиях нанесения в едином вакуумном цикле на кварцевую подложку тонкого промежуточного слоя тяжелого элемента тантала.

3. Исследовать закономерности физических процессов формирования оксидных композиционных покрытий AlSiReO и InSnO на кварцевых стеклах в условиях варьирования при импульсном магнетронном напылении состава композиционных мишеней, а также установить их взаимосвязь с физико-механическими свойствами, светопропусканием и эрозионной стойкостью при бомбардировке высокоскоростными микрочастицами.

Таким образом, исследование направлено на решение актуальной задачи по созданию покрытий с комплексом улучшенных физико-механических характеристик для применения в условиях интенсивного эрозионного воздействия, в том числе – в оптических системах, работающих в агрессивной среде.

Глава 2. Материалы и методы исследования

В качестве подложек для формирования покрытий использовали кварцевое стекло марки «КВ» цилиндрической и прямоугольной формы размером Ø15 × 4 мм и 27 × 12 × 4,5 мм. Выбор кварцевого стекла в качестве материала подложек обусловлен его низким коэффициентом поглощения света, малым коэффициентом термического расширения, устойчивостью к воздействию ионизирующего излучения, химической инертностью по отношению к кислотам, а также достаточно высокой твёрдостью, прочностью и температурой плавления. Существенным преимуществом данного материала являются также высокие оптические свойства.

Для формирования защитных покрытий использовали несколько типов мишеней на основе систем (Al, Si), (Al, Si, Re), (Ta) и (In, Sn). С их использованием были получены нитридные однослойные покрытия AlSiN, AlSiReN и двухслойные покрытия Ta/AlSiN, а также оксидные покрытия InSnO, AlSiReO.

Для обеспечения повторяемости результатов при стабильной работе магнетронной распылительной системы в каждом вакуумном цикле при одном режиме покрытие осаждали одновременно на шесть цилиндрических подложек или две прямоугольные с равномерной толщиной по всей поверхности.

2.1. Подготовка подложек и получение покрытий методом импульсного магнетронного распыления

Осаждение покрытий на поверхности кварцевых подложек осуществляли в вакуумной установке УВН-05МД «КВАНТ» (НПП «Техимплант лтд», г. Томск) [172] методом импульсного магнетронного распыления композиционных мишеней. Общий вид установки приведён на рисунке 2.1.

Магнетронное распыление обеспечивает более высокие скорости осаждения

по сравнению с традиционным катодным напылением [173]. Однако значительная часть потребляемой энергии расходуется на нагрев мишени [174].

В реактивной газовой среде (Ar + O_2/N_2) используется метод импульсного магнетронного распыления, который позволяет синтезировать покрытия, содержащие как атомы мишени, так и атомы реактивного газа, а также получать многокомпонентные и нанокомпозитные покрытия на основе нитридов, оксидов, боридов металлов/полуметаллов и других соединений [175].

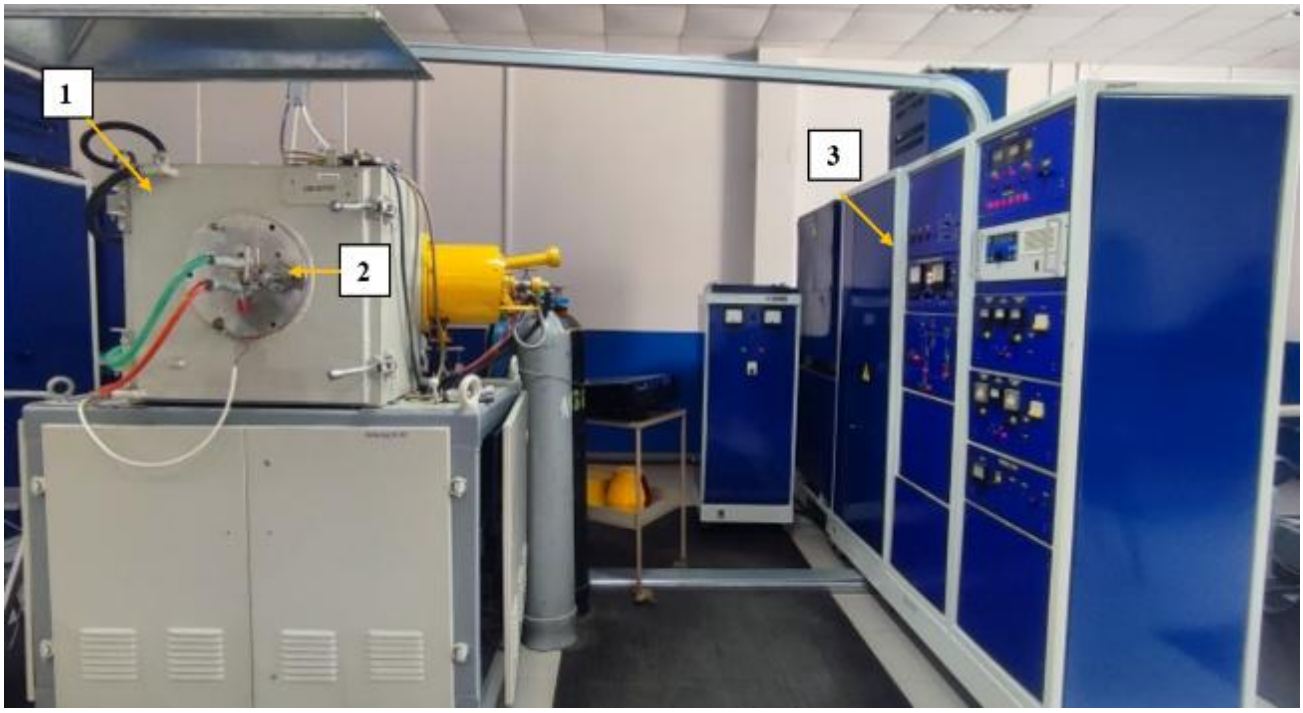


Рисунок 2.1 – Общий вид установки УВН-05МД «КВАНТ».
1 – вакуумная камера; 2 – магнетронное распылительное устройство №1;
3 – шкаф с блоками питания и управления

Вакуумная камера установки изготовлена из нержавеющей стали 12Х18Н10Т и имеет размеры 600 × 600 × 600 мм. Камера разделена на три отсека и оснащена несколькими магнетронными модулями, расположенными под углом 120° друг к другу. Один из модулей установлен на двери, второй - на боковом фланце камеры. Внутри камеры размещён поворотный стол, на котором устанавливается оснастка с подложками. Вращение подложек осуществляется непрерывно со скоростью от

0,5 до 12 об/мин. Для визуального контроля процесса осаждения в верхней части установки предусмотрено смотровое окно диаметром 50 мм. Схематический вид внутренней части вакуумной камеры представлен на рисунке 2.2.

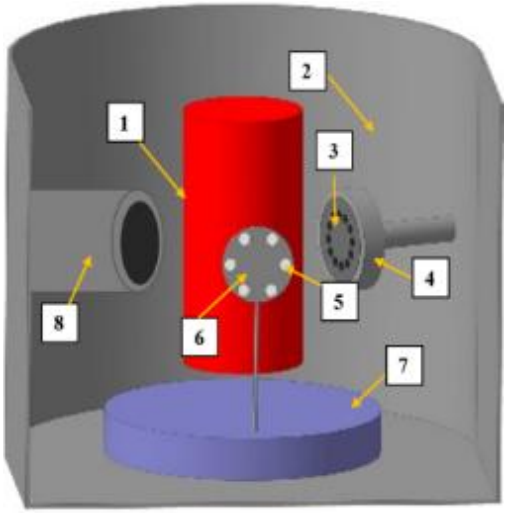


Рисунок 2.2 – Схематический вид внутренней части вакуумной камеры установки УВН-05МД.

1 – нагреватель; 2 – стенка вакуумной камеры; 3 – мишень; 4 – магнетрон №1; 5 – образцы (подложки); 6 – держатель (оснастка); 7 – поворотный стол; 8 – ионный источник

Нагрев подложек и поддержание температуры в диапазоне от комнатной температуры до 450 °С осуществляли при использовании цилиндрического молибденового нагревателя, расположенного вдоль центральной оси камеры. Контроль параметров вакуумной системы и режимов осаждения обеспечивали блоки управления и питания установки. Для создания предварительного вакуума использовали безмасляный спиральный насос ISP-500C, а для достижения высокого вакуума - криогенный насос Marathon CP-8. Напуск рабочих газов осуществляли через игольчатый натекатель ИН-3 в ручном режиме и автоматический натекатель БУЭН, связанный с вакуумметром ВИТ-3 по обратной связи измеряемого давления. Для предотвращения перегрева узлов установки применяли систему водяного охлаждения.

Принцип магнетронного распыления основан на взаимодействии электрического и магнитного полей в области катода-мишени. Магнитная система магнетрона формирует замкнутую конфигурацию поля, удерживающую электроны вблизи поверхности мишени, что повышает плотность плазмы и интенсивность ионной бомбардировки. Схема нормального сечения магнетронной распылительной системы с плоской мишенью приведена на рисунке 2.3. В работе использовали импульсные биполярные источники питания постоянного тока (Applied Electronics Ltd., Россия). В режиме стабильной работы мощность разряда позволяла повышать частоту следования импульсов до 100 кГц. В вакуумной камере установлены два параллельных электрода: катод (мишень) и анод (подложка). Катод подключён к отрицательному напряжению (до нескольких кВ), а анод заземлён.

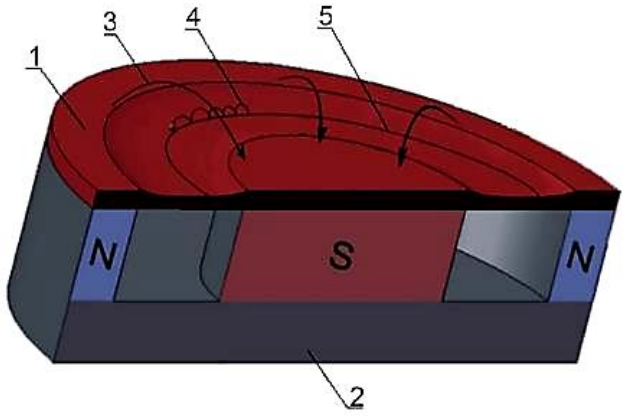


Рисунок 2.3 – Схема в нормальном сечении магнетронной распылительной системы с плоской мишенью.
1 – катод-мишень; 2 – магнитная система; 3 – силовая линия магнитного поля; 4 – траектория движения электронов; 5 – зона наибольшей эрозии поверхности катода

Перед осаждением покрытий проводили подготовку поверхности подложек. Кварцевые подложки очищали в ультразвуковой ванне с ректификованным этиловым спиртом в течение 20 мин, после чего промывали в деионизованной воде и подвергали интенсивной сушке струёй сухого подогретого воздуха. Далее подложки устанавливали на специальный держатель и загружали в рабочую вакуумную камеру. Перед загрузкой остаточную влагу удаляли обдувом под давлением газообразным азотом.

Процесс подготовки установки и осаждения покрытий включал следующие этапы. После загрузки подложек рабочую камеру откачивали до остаточного давления ~6,6 Па с помощью форвакуумного насоса ISP-500. Контроль давления осуществляли термопарной частью вакуумметра ВИТ-3. После достижения указанного давления клапан форвакуумного насоса закрывали и открывали высоковакуумный затвор крионасоса. Затем включали подачу воды для охлаждения магнетрона, токовводов нагревателя и стенок вакуумной камеры. Подложки нагревали до 300 °C с помощью резистивного нагревателя, после чего в камере создавали вакуум порядка 1×10^{-3} Па с использованием крионасоса.

Перед началом осаждения проводили тренировку магнетронного модуля до стабилизации его работы. Для этого при закрытых заслонках в течение 5 мин обеспечивали генерацию плазмы тлеющего разряда. Далее на оснастку с подложками подавали напряжение смещения и при открытой заслонке проводили ионную бомбардировку в течение 3 мин, что обеспечивало очистку поверхности подложек ионами аргона низких энергий (до 5 кэВ). Такая обработка способствовала удалению углеродных и оксидных загрязнений и повышению адгезии формируемого покрытия.

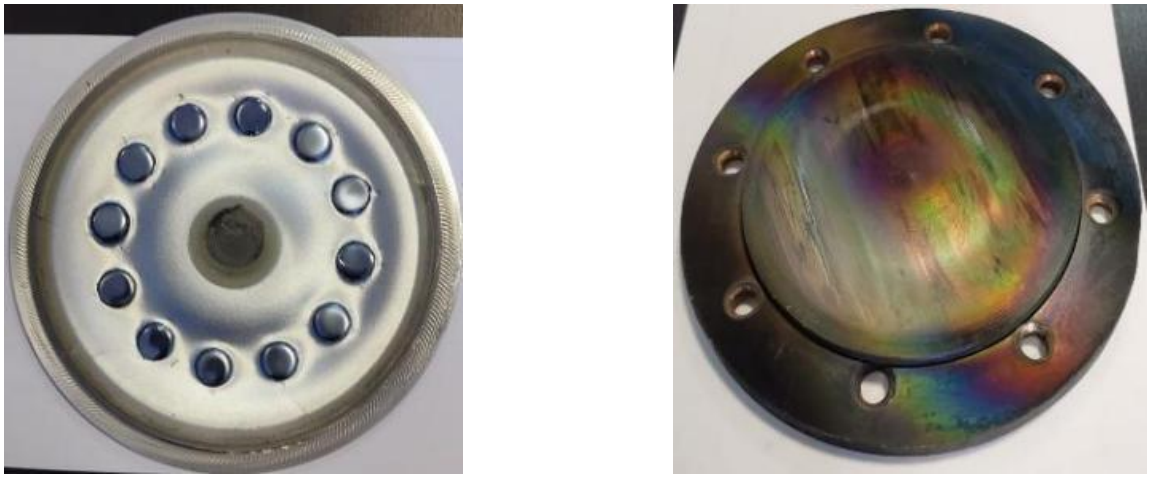
После завершения ионной очистки напряжение смещения отключали и переходили к осаждению покрытий. В зависимости от состава формируемого покрытия распыление проводили либо в атмосфере смеси аргона с кислородом, либо в смеси аргона с азотом. Время осаждения покрытия заданной толщины определялось расстоянием между мишенью и подложкой, парциальным давлением газов и мощностью разряда магнетрона. По окончании процесса заслонку закрывали, а подложки охлаждали в течение 2 ч до 300 K, после чего камеру развакуумировали.

2.1.1. Получение однослойного покрытия AlSiN и двухслойного покрытия Ta/AlSiN

Покрытия AlSiN и Ta/AlSiN наносили на поверхность кварцевых подложек. Для получения однослойного покрытия AlSiN использовали дискообразную планарную композиционную мишень AlSi (диаметром 120 мм и толщиной 10 мм),

изготовленную из алюминия, в которую были помещены вставки из кремния (диаметр - 11,5 мм, толщина - 6 мм) (рисунок 2.4, а).

В случае формирования двухслойного покрытия Ta/AlSiN для получения первого слоя Ta использовали танталовую мишень диаметром 90 мм и толщиной 5 мм, при этом применяли чистый (99,98 ат. %) тантал (рисунок 2.4, б). Для нанесения второго слоя AlSiN использовали мишень, аналогичную применяемой при формировании однослойного покрытия AlSiN.



а б

Рисунок 2.4 – Композиционная мишень AlSi (а) и танталовая мишень (б)

Таблица 2.1 – Режимы осаждения покрытий AlSiN и Ta/AlSiN на поверхность кварцевых подложек

Подложка с покрытием	Слой покрытия	Мощность	Сила тока	Напряжение	Частота	Длительность положительных импульсов	Общее давление	Расстояние между мишенью и подложкой
AlSiN (~1 мкм)	AlSiN	1,2 кВт	2,75 А	435 В	50 кГц	4 мкс	0,3 Па	70 мм
AlSiN (~5 мкм)	AlSiN	1,2 кВт	2,75 А	435 В	50 кГц	4 мкс	0,3 Па	70 мм
Ta/AlSiN	Ta	0,38 кВт	0,77 А	495 В	50 кГц	4 мкс	0,3 Па	70 мм
	AlSiN	1,2 кВт	2,75 А	435 В				

Покрытие Ta/AlSiN формировали в два этапа. На первом этапе на подложку осаждали слой Ta в атмосфере аргона. На втором этапе формировали слой AlSiN в атмосфере смеси аргона и азота, обеспечивающей образование нитридных фаз на основе алюминия и кремния во внешнем слое покрытия.

2.1.2. Получение покрытий AlSiReO и AlSiReN

Для разработки ренийсодержащих покрытий использовали композиционные мишени на основе элементов Al–Si–Re, изготовленные двумя способами: 1 – механической обработки предварительных заготовок из этих материалов и 2 – порошковой металлургии. В первом случае основой мишени служил диск диаметром 120 мм и толщиной 10 мм из чистого алюминия марки А95. В центральной части его вдоль диаметра наибольшей эрозии материала мишени были высверлены 16 глухих отверстий для цилиндрических вставок из кремния и рения, которые вставлялись в них поочередно и зачеканивались керном (рисунок 2.5).

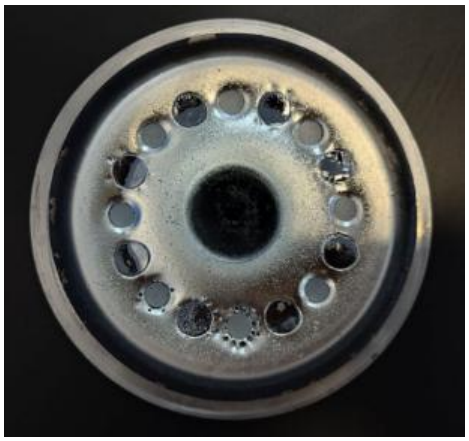


Рисунок 2.5 – Композиционная мишень AlSiRe

Мишени второго типа данного размера и формы изготавливались методом вакуумного спекания порошков алюминия марки ПА–2 (дисперсность 0-100 мкм, чистотой 99 % по ГОСТ 6058-2022), кремния марки Кр–00 (дисперсность 0-100 мкм, чистотой 99,99 % по ГОСТ2169-69) и рения марки Re–0 (дисперсность 50-70 мкм, чистотой 99,99 % по ТУ 48-4-195-87). Порошки предварительно подвергались вакуумной сушке при 300 – 400 ^{0}C в течение 4 часов. Для сушки

использовался вакуумный сушильный шкаф (вакуум не хуже, чем 5,0 Па). После сушки порошки просеивались для удаления случайно попавших посторонних мелких предметов и сора. Для просеивания использовали сито с ячейкой 100 мкм. Просушенные порошки взвешивали на электронных весах ВЛР-200М для получения необходимого состава порошковой шихты. Процентный состав навески порошковой шихты: Al – 34 %, Si – 11 %, Re – 12 %. Затем порошки перемешивались в 3D–миксере («пьяная бочка») в течение 6 часов для получения однородного распределения порошковых компонентов по объему. Далее смесь засыпается в матрицу пресс-формы, и выполняется прессование заготовок на гидравлическом прессе CES-EPM-300C (КНР). Из-за относительно большой площади заготовки в виде диска (~113 $см^2$) и наличия твердых частиц Si и Re, давление прессования составляет 280 МПа. Далее диски укладываются горизонтально на алундовую подложку и помещаются в вакуумную печь VVF–200 (РФ). Вакуумная камера печи откачивалась до давления остаточной атмосферы 10^{-3} Па, поскольку глубокий вакуум критически важен, так как алюминий мгновенно окисляется при наличии остаточного кислорода. Нагрев выполнялся со скоростью 5 °C/мин до температуры 595 °C. Для диска толщиной 10 мм время спекания 150 минут достаточно, чтобы тепло проникло вглубь заготовки и активизировалась диффузия алюминия, и началось обволакивание частиц кремния и тяжелого рения. Далее нагреватели отключались, и диски охлаждались вместе с печью под вакуумом до температуры около 400 °C во избежание термических напряжений и коробления. По достижении этой температуры производился напуск в камеру аргона высокой чистоты (99.999 %) до небольшого избыточного давления и включение вентилятора принудительной циркуляции. В результате происходило охлаждение до температуры < 60 °C. После извлечения спеченных дисков–мишеней производился контроль их диаметра и толщины и определение остаточной пористости методом гидростатического взвешивания. При данном способе прессования AlSiRe–мишеней их остаточная пористость обычно не превышала 6–7%, что позволило достичь того же качества и состава композиционного покрытия, что получается при импульсном магнетронном распылении мишени, изготовленной по первому способу – механической обработки металлов.

С использованием этих композиционных мишеней на поверхности кварцевых подложек были сформированы покрытия AlSiReO и AlSiReN. Режимы их осаждения приведены в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Режимы осаждения покрытий AlSiReO и AlSiReN на поверхность кварцевых подложек

Подложка с покрытием	Мощность	Сила тока	Напряжение	Частота	Длительность положительных импульсов	Общее давление	Расстояние между мишенью и подложкой
AlSiReO	2,0 кВт	4,01 А	499 В	50 кГц	10 мкс	0,12 Па	70 мм
AlSiReN	1,3 кВт	2,34 А	550 В	50 кГц	10 мкс	0,3 Па	

2.1.3. Получение покрытий InSnO

Для формирования покрытий InSnO использовали два типа мишеней (диаметр 120 мм): керамическую и металлическую. Известно, что прозрачные проводящие покрытия InSnO могут быть получены как при использовании керамической мишени состава 90 масс. % In_2O_3 и 10 масс. % SnO_2, так и при использовании металлической мишени состава $In_{0,925}Sn_{0,075}$ (ат. %) [176]. Влияние параметров осаждения на свойства InSnO покрытий описано в работах [177–179], где магнетронные системы были оснащены как керамическими, так и металлическими мишенями. В настоящей работе для получения покрытий InSnO на кварцевых подложках были использованы оба типа мишеней. Использование обоих типов мишеней было обусловлено необходимостью сопоставления условий получения, физико-механических свойств и структуры покрытий InSnO при различной технологии изготовления распыляемого материала. Режимы осаждения покрытий InSnO на поверхности кварцевых подложек приведены в таблице 2.3.

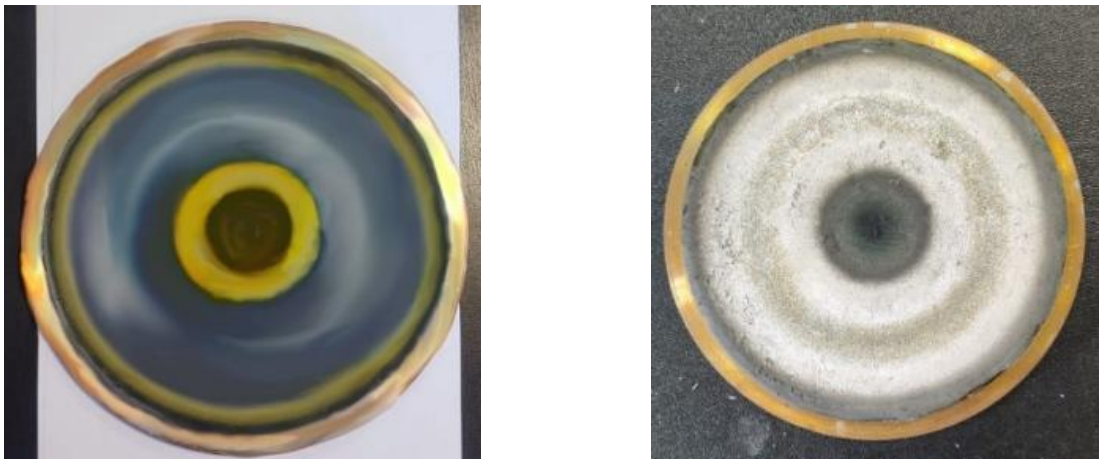
Керамическую мишень изготавливали из порошковой смеси In_2O_3 и SnO_2 в соотношении 90 и 10 масс. % соответственно (рисунок 2.6, а). Смесь порошков подвергали прессованию и спеканию при заданных температуре и времени выдержки.

Металлическая мишень представляла собой сплав $In_{0,925}Sn_{0,075}$ (ат. %) (рисунок 2.6, б). Эту мишень изготавливали путём приготовления смеси мелких

гранул в требуемом весовом соотношении и последующей плавки в вакуумной печи при температуре 450 °С в течение 120 мин.

Таблица 2.3 – Режимы осаждения покрытий InSnO на поверхности кварцевых подложек

Мишень	Мощность	Сила тока	Напряжение	Режим стабилизации	Частота	Длительность положительных импульсов	Общее давление	Расстояние между мишенью и подложкой
Керамическая	0,2 кВт	-	-	по мощности	50 кГц	4 мкс	0,24 Па	70 мм
Металлическая	0,4 кВт	1,07 А	379В	по мощности	50 кГц	4 мкс	0,24 Па	



а б

Рисунок 2.6 – Два типа мишеней: керамическая (а) и металлическая (б), используемые для формирования покрытий InSnO

Этот тип мишени характеризуется высокой скоростью распыления, возможностью более точного контроля толщины покрытия, а также высокой однородностью по химическому составу. При использовании металлической мишени скорость осаждения зависит от парциального давления кислорода и мощности распыления. Важно отметить, что время осаждения при использовании керамической мишени больше, чем при использовании металлической, также срок её службы выше [180].

2.2. Методы исследования

2.2.1. Методика определения плотности материала покрытий, их толщины и скорости осаждения

На рисунке 2.7 представлена схема гравиметрического определения физической плотности материала многокомпонентного покрытия. При напылении тестируемого покрытия в качестве подложки использовали покровное стекло размером 20 × 20 × 0,17 мм по ГОСТ 6672–75. Массу покровного стекла без покрытия и с осажденным покрытием измеряли на аналитических весах ВЛ–220М с точностью до 0,1 мг до и после осаждения. Величину средней плотности материала покрытия (ρ) определяли экспериментально путем измерения толщины покрытия (h) в поперечном сечении покровного стекла с покрытием с помощью просвечивающего или сканирующего электронного микроскопа и расчета величины ρ по формуле:

$$\rho = \frac{m_2 - m_1}{hS} \qquad (2.1)$$

где m_1 и m_2 – масса испытуемого покровного стекла до и после осаждения покрытия, соответственно (г), S – площадь покровного стекла 20 × 20 мм. Толщину покрытия измеряли не менее чем в 10-ти равномерно удаленных друг от друга точках вдоль всей линии разреза покровного стекла с покрытием, и далее выполняли усреднение полученных значений.

Скорость осаждения исследуемых покрытий (ϑ) и их толщины (h) при осаждении на экспериментальные образцы определяли по соотношению

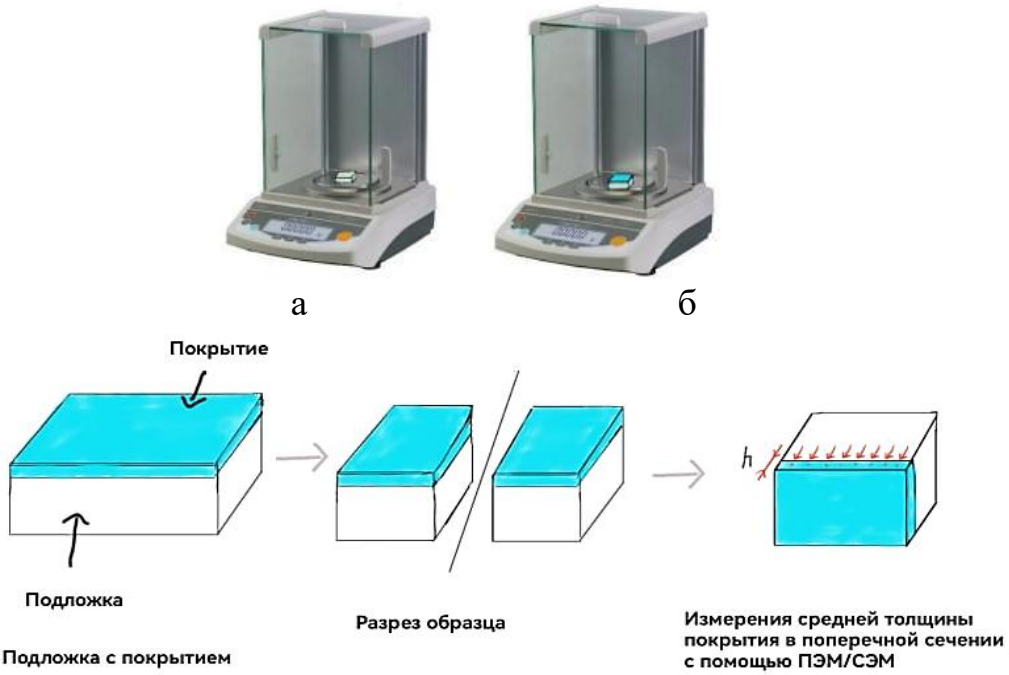
$$\vartheta = \frac{h}{t} = \frac{\Delta m}{S \times \rho \times t} \qquad (2.2)$$

где Δm – прирост массы подложки после осаждения покрытия, г;

S – площадь поверхности подложки, на которую осаждали покрытие, см^2;

ρ – средняя плотность материала покрытия, г/см^3, определенная по вышеприведенной методике;

t – время осаждения, с.



а б в

Рисунок 2.7 – Схема определения физической плотности материала покрытия: а – измерение массы подложки до нанесения покрытия (m_1), б – измерение массы подложки после нанесения покрытия (m_2) и в – измерения средней толщины покрытия (h) в поперечном сечении подложки с покрытием (ПЭМ/СЭМ)

2.2.2. Сканирующая (растровая) электронная микроскопия и оптическая микроскопия

Морфологию поверхности сформированных покрытий, а также локальные повреждения поверхности подложек после ударного воздействия высокоскоростных микрочастиц исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Анализ выполняли с использованием сканирующих электронных микроскопов Apreo S LoVac (Thermo Fisher Scientific, США) и LEO EVO 50 (Zeiss, Германия), входящих в состав оборудования центра коллективного пользования «НАНОТЕХ» (ИФПМ СО РАН, г. Томск).

Непроводящие подложки с покрытиями исследовали в режиме низкого вакуума, а также после нанесения на поверхность тонкого слоя меди с использованием вакуумного универсального поста JEE-420 (Jeol, Япония).

Для контроля элементного состава покрытий применяли метод микрорентгеноспектрального анализа (МРСА) с использованием

энергодисперсионной рентгеновской спектрометрии (ЭДС). ЭДС-анализ проводили с использованием детекторов Octane Elite Super (EDAX, США) и INCA (Oxford Instruments, Великобритания) при ускоряющем напряжении 5–20 кВ, токе зонда 1,5–2 нА, диаметре анализируемой области около 3 мкм и времени набора одного спектра 30–120 с. Мёртвое время при регистрации спектров не превышало 20 %.

Поверхность разрушения подложки с покрытием вдоль трека царапины исследовали методом оптической микроскопии с использованием микроскопа AXIOVERT-200MAT (Zeiss, Германия), (ЦКП «НАНОТЕХ» ИФПМ СО РАН г. Томск). Наблюдения проводили в режиме дифференциального интерференционного контраста, что позволяло более отчётливо выявлять особенности рельефа поверхности и характер разрушения в области трека.

2.2.3. Рентгеноструктурный анализ

Структурно-фазовое состояние покрытий исследовали методом рентгеноструктурного анализа (РСА). Данный метод использовали для идентификации фазового состава, анализа особенностей кристаллической структуры и оценки размеров областей когерентного рассеяния (ОКР).

Исследования проводили на рентгеновских дифрактометрах ДРОН-7 и ДРОН-8Н производства «Буревестник» (Россия) с использованием излучения CoKα (λ = 1,7902 Å) и CuKα (λ = 1,5418 Å). Дифрактометр ДРОН-8Н был оснащён одномерным параболическим зеркалом и линейным позиционным детектором MYTHEN 2R 1K.

Рентгеновскую съёмку выполняли в двух геометриях без вращения кюветы с образцом: в асимметричной геометрии скользящего пучка при α = 3 град. и в симметричной геометрии по схеме Брегга-Брентано.

При использовании CoKα-излучения съёмку проводили при ускоряющем напряжении 40 кВ и токе 20 мА в диапазоне углов 2θ от 10° до 100°, с шагом 0,05° и временем экспозиции 3 с на точку. При использовании CuKα-излучения напряжение на трубке и ток составляли 40 кВ и 20 мА соответственно; съёмку проводили в диапазоне углов 2θ от 25 до 130°, с шагом 0,4° и временем экспозиции до 5 с на точку.

Идентификацию фаз осуществляли с использованием базы данных PDF4+. По положению, относительной интенсивности и форме дифракционных максимумов определяли фазовый состав и особенности структурного состояния исследуемых покрытий.

Для оценки средних размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) использовали формулу Шеррера [181]:

$$<D> = k\lambda/(\beta \cos \theta), \quad (2.3)$$

где $<D>$ – средний размер ОКР, $k \approx 1$ – размерный коэффициент, λ – длина волны излучения, β – физическое уширение профиля рентгеновской линии, θ – брэгговский угол.

2.2.4. Просвечивающая электронная микроскопия

Микроструктуру и фазовый состав покрытий, сформированных на кварцевых подложках, в поперечном сечении исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Применение данного метода позволяло анализировать строение покрытий по толщине, выявлять особенности их микроструктуры и получать локальную информацию о фазовом состоянии.

Исследования проводили на микроскопах JEM-2100 (JEOL, Япония) в ЦКП «Нанотех» ИФПМ СО РАН (г. Томск) и JEM-2100F (JEOL, Япония) в ЦКП НОИЦ НМНТ ТПУ. В режимах светлого и тёмного поля, а также при микродифракционных и нанодифракционных исследованиях ускоряющее напряжение составляло 200 кВ. Диаметр зонда при регистрации микродифракционных (МД) и нанодифракционных (НД) картин составлял 350 и 10 нм соответственно.

Метод ПЭМ основан на взаимодействии электронного пучка с веществом образца. Упругое рассеяние электронов в кристаллах приводит к формированию дифракционного контраста на электронно-микроскопических изображениях, что позволяет выявлять области, различающиеся по кристаллической структуре и ориентации. Наряду с получением изображений в режимах светлого и тёмного поля данный метод даёт возможность регистрировать микро- и

нанодифракционные картины, используемые для фазового анализа и оценки параметров кристаллической решётки.

Дифракционные картины ПЭМ анализировали с использованием программы Diffraction Ring Profiler, разработанной для идентификации фаз в сложных микроструктурах [182]. При индицировании дифракционных картин для всех наблюдаемых рефлексов рассчитывали межплоскостные расстояния по формуле:

$$d_{hkl} = \frac{2\lambda L}{D} \quad (2.4)$$

где D – расстояние между рефлексами, расположенными симметрично относительно центра, а λL – постоянная прибора. Сравнение экспериментально полученных значений межплоскостных расстояний с табличными значениями позволяло определить возможные индексы плоскостей (*hkl*). Затем на дифракционной картине измеряли угол между векторами обратной решетки для проверки правильности выбранных индексов (*hkl*).

Статистическую оценку среднего размера зёрен ⟨*d*⟩ проводили по серии изображений, полученных в тёмнопольном режиме, с использованием программного обеспечения Digital Micrograph (Gatan Inc., США, версия 3.4). Анализ выполняли по 2-3 изображениям, при этом число измеренных зёрен составляло 10-20 для каждой подложки с покрытием.

Элементный состав анализировался методом микрорентгеноспектрального анализа с использованием энергодисперсионной рентгеновской спектрометрии (ЭДС) INCA Energy (Oxford Instruments, Великобритания), установленном на ПЭМ JEM-2100, и спектрометре EX24063JGT (Jeol Ltd., Япония), установленном на ПЭМ JEM-2100F. Средний состав покрытий оценивали путём усреднения результатов ЭДС-анализа, полученных по нескольким точкам размером около 15 нм и областям размером около 1000 х 50 нм.

2.2.4.1. Подготовка образцов для ПЭМ методом ионного утонения

Фольги для ПЭМ-исследований готовили методом ионного утонения. На первом этапе из подложки с покрытием вырезали заготовку с сохранением неповреждённой поверхности подложки с покрытием. Для этого использовали прецизионный отрезной станок Buehler Isomet. Затем заготовки подвергали механической шлифовке до толщины около 150 мкм.

Электронно-прозрачные фольги готовили в геометрии cross-section на установке EM-09100IS (Jeol, Япония) при ускоряющем напряжении 4 кВ и угле полировки 4°. Подробное описание процедуры подготовки приведено в работе [183].

Использование образцов в геометрии поперечного сечения позволяло исследовать микроструктуру покрытий на различных расстояниях от поверхности и получать сведения о распределении фаз по толщине покрытия на основании регистрации серий микро- и нанодифракционных картин.

2.2.5. Методы исследования оптических свойств

Оптические свойства кварцевых подложек без покрытия и с покрытиями исследовали методом спектрофотометрии. Спектры светопропускания в ультрафиолетовой и видимой областях регистрировали с использованием спектрофотометра УФ-6100 (Shanghai Mapada Instruments Co., Ltd, Китай) в диапазоне длин волн 200–1100 нм.

Полученные спектральные данные использовали для оценки светопропускания подложек с покрытиями и без покрытий. Для выбранной области спектра 0,25–0,35 мкм рассчитывали среднее значение коэффициента светопропускания (T), характеризующее светопропускание в ультрафиолетовой области. В диапазоне 0,35–0,8 мкм определяли среднее значение коэффициента светопропускания T в видимой области спектра по формуле:

$$< T >= \frac{\sum_{i=1}^{n} T_i}{n}, \quad (2.5)$$

где – измеренный спектральный коэффициент направленного светопропускания в диапазоне длин волн.

2.2.6. Определение предела прочности на изгиб

Механические свойства подложек с покрытиями оценивали по результатам испытаний на центросимметричный изгиб. Данный метод использовали для определения предела прочности при изгибе и анализа характера разрушения образцов при нагружении.

Испытания проводили на деформационной машине Instron 3369 в соответствии с ГОСТ 32281.5–2013. Схема нагружения с использованием двух коаксиальных колец применялась при температуре около 20 °C и относительной влажности около 50 %. Нагружающее устройство с испытуемой подложкой размещали между опорами деформационной машины (рисунок 2.8).

Прочность на изгиб (σ_{bB}) подложек определяется максимальной нагрузкой (F_{max}) с помощью уравнения:

$$\sigma_{bB} = K_1 \frac{F_{\max}}{h^2}, \quad (2.6)$$

где h – толщина подложек, K_1 – константа для нагружающего устройства R30 (ГОСТ 32281.1–2013).

При данном способе нагружения разрушение подложек начинается в центральной зоне образца. В процессе разрушения от центра к периферии распространяются радиальные трещины. Характер трещинообразования использовали для качественной оценки поведения подложек при изгибе: с увеличением предела прочности в момент разрушения наблюдается образование большего числа радиальных трещин.

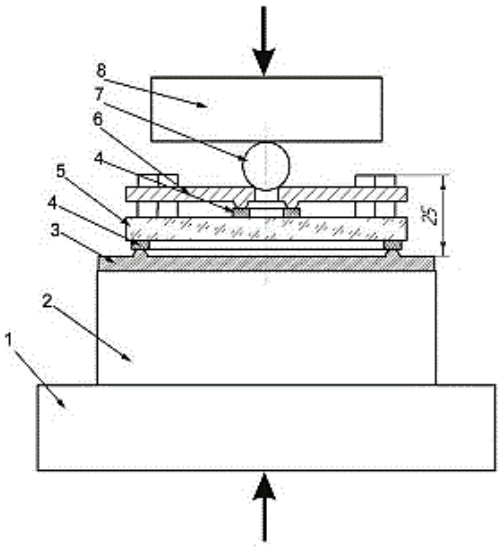


Рисунок 2.8 – Схема нагружающего устройства R30.
1 – нижняя плита деформационной машины Instron 3369; 2 – датчик; 3 – нижняя плита нагружающего устройства; 4 – резиновая прокладка; 5 – испытываемый диск; 6 – верхняя плита нагружающего устройства; 7 – стальной шарик; 8 – верхняя плита деформационной машины Instron 3369

2.2.7. Наноиндентирование, скретч-тестирование и определение трещиностойкости

Механические свойства покрытий оценивали с использованием методов инструментального индентирования, скретч-тестирования и микроиндентирования. Применение комплекса указанных методов позволяло определить характеристики локального деформирования покрытий, их поведение при царапании, а также сопротивление зарождению и распространению трещин.

Наноиндентирование

Оценку механических свойств покрытий проводили методом инструментального индентирования с использованием настольного прибора NHT^2 (CSM Instruments Ltd, Швейцария). На каждом образце выполняли не менее пяти индентирований алмазной трёхгранной пирамидой Берковича в диапазоне нагрузок 10–50 мН.

По результатам анализа диаграмм «нагружение–разгружение» *P–h* рассчитывали твёрдость, приведённый модуль упругости и коэффициент упругого восстановления отпечатка. Обработку экспериментальных данных выполняли по методу Оливера-Фарра [184]. Величину нагрузки задавали исходя из критерия корректности измерений: глубина отпечатка от индентора в покрытии должна быть не более 1/10 его толщины [185]. В этом случае с гарантией исключается влияние твердости материала подложки на результат измерения этой характеристики в покрытии.

Скретч-тестирование

Адгезионные свойства системы «покрытие-подложка» оценивали методом склерометрии (царапания) с использованием алмазного индентора Роквелла радиусом 200 мкм на макроскретч-тестере REVETEST-RST (CSM Instruments, Швейцария), входящем в состав ЦКП «НАНОТЕХ» ИФПМ СО РАН (г. Томск). Прибор оснащён датчиками для регистрации нагрузки на индентор, глубины внедрения индентора в покрытие, силы трения и акустической эмиссии, а также оптическим микроскопом для визуализации трека царапины.

Одним из параметров, характеризующих сопротивление покрытия разрушению при царапании, является критическая нагрузка (L_c), при которой возникают первые признаки разрушения покрытия под действием движущегося индентора [186]. На каждом образце выполняли до трёх царапин при линейно возрастающей нагрузке на индентор от 0,6 до 25 Н. Длина царапины составляла 5–10 мм, а скорость царапания изменялась в диапазоне 1–5 мм/мин в зависимости от толщины покрытия.

Критическую нагрузку определяли по результатам оптической и сканирующей электронной микроскопии трека царапины.

Определение трещиностойкости

Одной из характеристик, отражающих способность материала сопротивляться разрушению, является трещиностойкость. Для оценки трещиностойкости подложек с покрытиями использовали критический коэффициент интенсивности напряжений (K_{Ic}). Данная величина связана с

параметрами трещин, образующихся вокруг отпечатка индентора, и величиной приложенной нагрузки.

Измерение трещиностойкости проводили методом микроиндентирования поверхности стандартной алмазной пирамидой Виккерса на микротвердомере DM8 (Affri, Италия). Индентор Виккерса представляет собой четырёхгранную алмазную пирамиду с углом α_B = 136°. Алмазная пирамида Виккерса является стандартной конфигурацией индентора, так как она позволяет воспроизводить чётко очерченные радиальные трещины на поверхности материалов. Важно также сохранять неизменную геометрию индентора для обеспечения реакцию на деформацию от материала к материалу. Использование стандартной геометрии индентора обеспечивало воспроизводимость формы отпечатков и условий формирования радиальных трещин [187].

Отпечатки наносили при нагрузках 1–5 Н. Для получения статистически достоверных данных на каждой подложке с покрытием выполняли не менее 10 отпечатков. При вдавливании индентора на глубину, существенно меньшую толщины исследуемого материала, вдоль его рёбер могут формироваться радиальные или полупенсовые трещины [188]. Вязкость разрушения рассчитывали по формуле (2.7) [189].

$$K_{\mathrm{Ic}} = \alpha \cdot \left(\frac{E}{\mathrm{H}_V}\right)^{1/2} \cdot \frac{P}{c^{3/2}} \qquad (2.7)$$

где α – коэффициент, зависящий от формы индентора (для пирамидки Виккерса α = 0,016); E – модуль упругости, ГПа; H_v – твёрдость по Виккерсу, ГПа; P – нагрузка, Н; c – длина радиальной трещины от центра отпечатка.

Обычно при уменьшении нагрузки (P) склонность к образованию трещин уменьшается, а отношение увеличивается. Данный подход применим для хрупких материалов, в которых образование трещин при локальном нагружении является вероятным механизмом разрушения.

2.2.8. Методика испытаний на ударное воздействие высокоскоростных микрочастиц для оценки эрозионной стойкости подложек без покрытия и с покрытиями

Испытания на ударное воздействие высокоскоростных микрочастиц проводили с целью моделирования повреждения поверхности кварцевого стекла при воздействии твёрдых частиц и количественной оценки защитной эффективности покрытий. При высокоскоростном ударе частица формирует локальное повреждение поверхности в виде кратера, сопровождающееся пластической деформацией, образованием микротрещин и кратеры. Накопление таких повреждений приводит к увеличению шероховатости поверхности, ухудшению оптических характеристик (включая снижение светопропускания) и снижению механической целостности приповерхностного слоя. В связи с этим количественные параметры кратерообразования были использованы в работе в качестве критерия эрозионной стойкости подложек без покрытия и с покрытиями.

Эксперименты по обстрелу кварцевых подложек без покрытия и с покрытиями проводили на легкогазовой пушке МПХ23/8 (НИИ ПММ ТГУ, г. Томск). Схема экспериментального стенда представлена на рисунке 2.9. Установка включала камеру сжатия калибром 23 мм, баллистический ствол калибром 8 мм и запальную пробку [190]. Скорость метаемых частиц регистрировали с помощью датчика дульной скорости. Испытания проводили в барокамере, рассчитанной на давление от 0,01 до 10 бар и снабжённой окнами для рентгеновской и оптической регистрации.

Внутри барокамеры по оси выстрела размещали пулеприёмник и мишень в виде единой конструкции – предметного стола (рисунок 2.10), представлявшего собой стальную пластину в виде круга с центральным отверстием диаметром 45 мм, к которому в специальные гнезда, выфрезерованные равномерно через равные промежутки на диаметре 118 мм, вставляли и крепили исследуемые образцы стекол. Такая конструкция обеспечивала пролёт более крупных, чем

микрочастицы, фрагментов диафрагмы, газов и сопутствующих продуктов выстрела через центральное отверстие мимо контрольных образцов и тем самым снижала вероятность их дополнительного повреждения.

При испытаниях подложек в виде дисков неиспользуемые прямоугольные гнёзда закрывали специальными вставками, изготовленными по размерам прямоугольных гнезд, а при испытаниях прямоугольных подложек закрывали круглые гнёзда. При размещении образцов подложки с покрытием чередовали с образцами без покрытия. Таким образом, при подсчете и усреднении кратеров на 4-х образцах без покрытия с 4-мя образцами с покрытием обеспечивалась компенсация несоосности основного направления разлета разгоняемых микрочастиц и соосными осями ствола технологической установки и предметного стола или другими словами такое размещение образцов обеспечивало возможность сравнительного анализа поверхностной плотности кратеров на подложках без покрытия и с покрытиями в одинаковых условиях воздействия.

Для формирования режимов разгона потока частиц использовали диафрагмы толщиной около 2 мм (рисунок 2.11, а). Диафрагма удерживала лёгкий газ на первой ступени до достижения давления форсирования, после её разрыва газ поступал в баллистический ствол и ускорял метаемый заряд (рисунок 2.11, б). Для обеспечения воспроизводимости выстрела диафрагма должна была раскрываться равномерно и не образовывать крупных фрагментов, способных повредить баллистический ствол или испытуемые подложки без покрытия и с покрытиями.

В качестве ударных частиц использовали поток микрочастиц железного порошка ПЖР1.71.28 ГОСТ 9849.86, имеющего в основном сферическую форму, классифицированного стандартными ситами с размером ячейки 50 и 60 мкм. Средний поперечный размер частиц составлял 56,3 ± 8,2 мкм, а масса - около 50 мг (рисунок 2.12). Скорость потока микрочастиц в условиях выстрела составляла 5–8 км/с. Железо было выбрано в качестве модельного материала вследствие его высокой плотности и твёрдости, что обеспечивало воспроизводимое кратерообразование и возможность сопоставления защитной эффективности покрытий в одинаковых условиях нагружения.

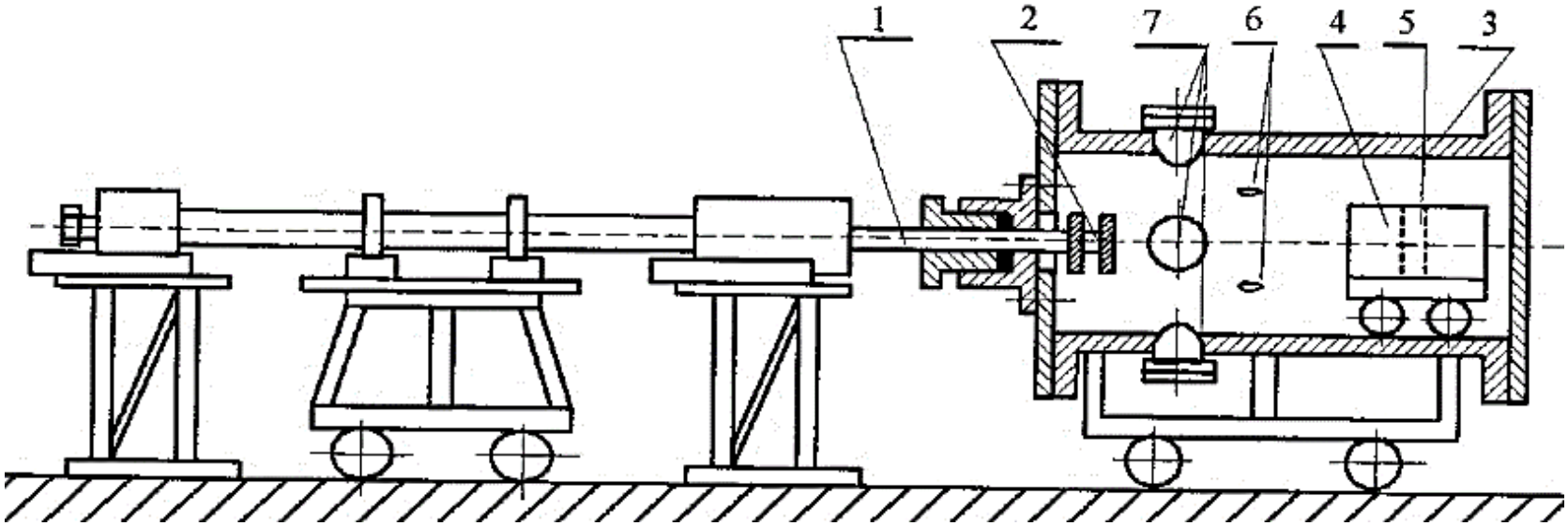


Рисунок 2.9 – Схема экспериментального стенда (легкогазовая пушка МПХ23/8).

1 – метательная установка; 2 – датчик дульной скорости; 3 – баротрасса; 4 – пулеприемник; 5 – мишень (предметный стол); 6 – окна для рентгеновских аппаратов; 7 – окна для оптической регистрации

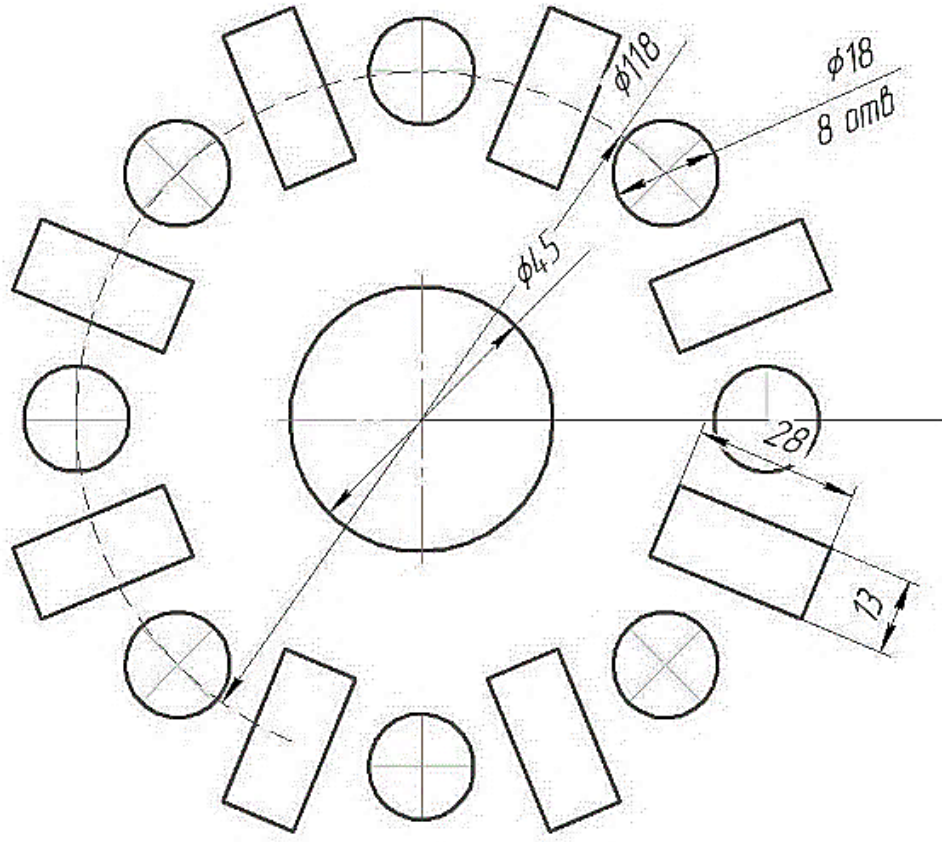


Рисунок 2.10 – Схема расположения экспериментальных подложек без покрытия и с покрытиями на предметном столе-держателе при испытаниях на ударную стойкость путём обстрела потоком высокоскоростных твёрдых микрочастиц

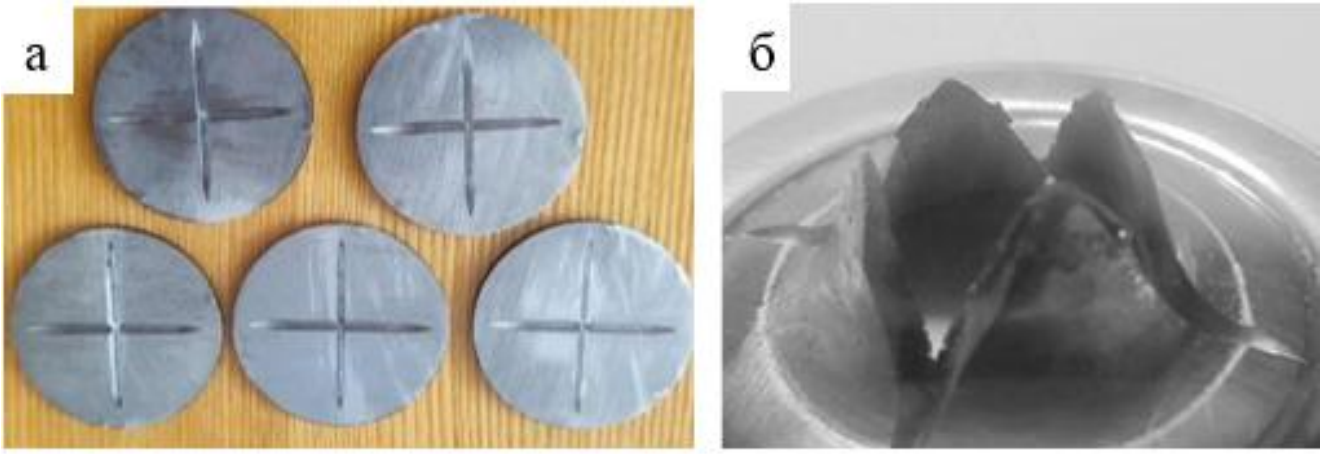


Рисунок 2.11 – Диафрагмы легкогазовой пушки до выстрела (а) и рваные края раскрывшихся диафрагм после выстрела (б)

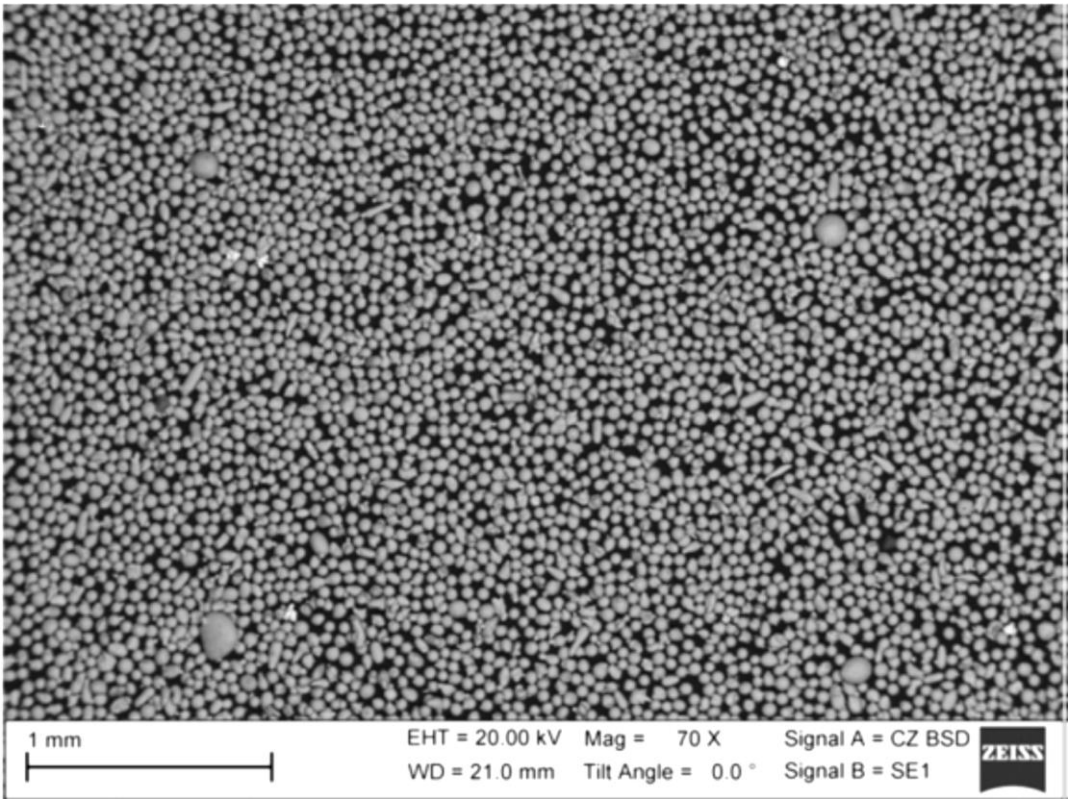


Рисунок 2.12 – Электронно-микроскопическое изображение микрочастиц порошка железа

После испытаний подложки без покрытия и с покрытиями извлекали из оснастки и промывали спиртом для удаления копоти и продуктов выстрела [191]. Количественную оценку кратерообразования проводили на основе анализа серий СЭМ-изображений поверхности, которые при необходимости объединяли в панорамы с последующим формированием единого массива данных. На изображениях кратеры идентифицировали как локальные повреждения поверхности, сформированные в результате ударов микрочастиц.

Подсчёт числа кратеров (N) проводили с использованием программного обеспечения Altami Studio 3.4. Полученные значения суммировали по всей исследованной площади (S) четырёх подложек без покрытия и четырёх подложек с покрытиями. На основании этих данных рассчитывали поверхностную плотность кратеров (δ) по формуле:

$$\delta = \frac{N}{S} \tag{2.8}$$

где N – количество образовавшихся кратеров за один выстрел;

S – площадь обстрелянной подложки.

Для количественной оценки защитной эффективности покрытий использовали относительную эрозионную стойкость (ε), определяемую как отношение средней поверхностной плотности кратеров на подложках без покрытия (δ_0) к соответствующей величине для подложек с покрытиями (δ):

$$\varepsilon = \frac{\delta_0}{\delta}, \tag{2.9}$$

где:

δ_0 – поверхностная плотность кратеров на подложках без покрытия;

δ – поверхностная плотность кратеров на подложках с покрытиями.

Дополнительно геометрические параметры кратеров – глубину и поперечные размеры – определяли с использованием контактного профилометра Alpha-Step IQ (KLA-Tencor, США). Принцип работы прибора основан на сканировании поверхности алмазной иглой, перемещение которой по выступам и впадинам поверхности преобразуется электромеханическим преобразователем в электрический сигнал, соответствующий профилю поверхности.

Для профилометрического анализа выполняли последовательность из 10 измерений на произвольно выбранных участках кратеров с близким диаметром окружности, приблизительно от 50 до 110 мкм. Значения глубины и диаметра кратеров определяли как среднее арифметическое результатов измерений.

Таким образом, количественную оценку повреждаемости поверхности при ударном воздействии высокоскоростных микрочастиц проводили по поверхностной плотности кратеров, а также по их характерным геометрическим параметрам – диаметру и глубине. Такой подход позволял сопоставлять интенсивность кратерообразования на подложках без покрытия и с покрытиями, и на этой основе оценивать защитную эффективность исследуемых покрытий.

Глава 3. Закономерности изменения эрозионной стойкости кварцевых стекол при нанесении композиционных покрытий AlSiN в зависимости от структуры, физико-механических свойств и легирования рением

В главе 1 отмечалось, что для повышения механической прочности оптических систем и их эрозионной стойкости к ударному воздействию твердых микрочастиц необходима защита рабочих поверхностей. В качестве одного из эффективных подходов рассматривается нанесение упрочняющих нанокомпозитных покрытий на основе нитридов и оксидов металлов и металлоидов. При этом такие покрытия должны сочетать высокую твёрдость и прозрачность в видимой области спектра.

В тонких плёнках тройной элементной системы Al–Si–N относительное содержание Al и Si существенно влияет на механические и оптические свойства [74]. Такие покрытия могут обладать высокой и низкой твёрдостью (от 12 до 30 ГПа) [192], химической и термической стабильностью (до 1000 °C) [193], а также иметь разную прозрачность в видимом диапазоне. Причиной этих изменений является их структурное состояние: в зависимости от относительного содержания Si и Al, температуры подложки и режима осаждения покрытия могут формироваться как в однофазном состоянии в виде нано- или микрозерен AlN или Si_3N_4, так и в двухфазном AlN и Si_3N_4 в частично нанозеренном и частично аморфном состоянии, а также в полностью аморфном виде [109, 115, 195–197].

Экспериментальные исследования показали, что нанесение покрытий на основе AlSiN на кварцевую подложку при концентрации Si в интервале 20–25 ат. % и определенных режимах осаждения позволяет не только повысить нанотвёрдость поверхностного слоя кварцевого стекла до 26–29 ГПа, но и обеспечить высокий уровень упругих свойств [194]. Кроме того, нанесение данного покрытия толщиной до 1 мкм практически не приводит к снижению прозрачности кварцевых подложек, а толщиной до 10 мкм немного снижает коэффициент светопропускания (T) до 80–90 % [102]. Результаты лабораторных

испытаний при ударном воздействии потоков высокоскоростных микрочастиц железа диаметром до 60 мкм свидетельствуют о существенном уменьшении числа кратеров размером 50–150 мкм на поверхности кварцевых подложек с таким покрытием [22, 194].

Несмотря на то, что нитридные нанокомпозитные покрытия AlSiN к настоящему времени довольно хорошо изучены, представляет интерес введение новых дополнительных элементов в состав покрытия с целью получения новых наноструктурных композиций и оценки возможности целенаправленного изменения их прочностных и эксплуатационных характеристик. В качестве легирующих добавок были рассмотрены такие элементы, которые способны повысить плотность покрытия без существенного изменения его структуры и механических свойств. Особое внимание привлекают элементы с высокой атомной массой (Ta, W, Re и др.). Введение малых концентраций таких элементов может приводить к существенному росту физической плотности покрытия, при этом не влиять на прочностные свойства покрытия, что предположительно должно дополнительно повышать эффективность рассеяния энергии ударяющих микрочастиц и, как следствие, способствовать увеличению эрозионной стойкости.

Учитывая весьма высокую атомную массу рения (Re), можно полагать, что покрытия, легированные этим элементом даже в небольшой концентрации, будут более эффективны для защиты кварцевого стекла от ударного воздействия высокоскоростных микрочастиц. К сожалению, известно весьма ограниченное число исследований покрытий на основе элементных систем, включающих рений [195]. При этом с точки зрения эрозионных свойств их не обнаружено. В настоящей работе, поскольку применение цельной рениевой мишени технологически затруднено, рений вводили путём равномерной установки цилиндрических рениевых вставок вдоль диаметра максимальной эрозии мозаичной мишени AlSiRe, что обеспечивало контролируемое легирование рением формируемого покрытия.

Перспективным методом получения таких покрытий является магнетронное распыление, позволяющее управляемо изменять условия осаждения,

определяющие структурные и механические характеристики формируемого покрытия. Современные методы и режимы магнетронного распыления обеспечивают получение нитридных покрытий с необходимой концентрацией элементов и толщиной при сохранении баланса между твёрдостью и прозрачностью.

Таким образом, глава 3 посвящена исследованию нанокомпозитных нитридных покрытий AlSiReN в сравнении с AlSiN на поверхности кварцевой подложки методом импульсного магнетронного распыления. Проведено сравнение структуры, оптических и механических свойств, а также эрозионной стойкости этих покрытий при воздействии высокоскоростных микрочастиц железа.

3.1. Микроструктура и фазовый состав

Защитные нанокомпозитные покрытия были получены методом импульсного магнетронного распыления мозаичных мишеней: (1) на основе алюминия с кремниевыми вставками (AlSi) и (2) на основе алюминия с определенным количеством кремниевых и рениевых вставок (AlSiRe) в условиях поддержания в вакуумной камере аргоно-азотной газовой атмосферы низкого давления при указанном режиме разряда, приведённом в разделе 2.1.2 (таблица 2.2). Согласно результатам сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) поверхность обоих покрытий морфологически однородна и не содержит макрошероховатостей, трещин, сколов и других дефектов, связанных с отслоением или деформацией участков покрытия.

По данным гравиметрического метода установлено, что среднее значение толщины покрытий составляет $h \approx 5$ мкм для AlSiN и AlSiReN. Среднее значение плотности материала покрытий ρ определяли по методике, описанной в разд. 2.2.1. Средняя величина плотности ρ покрытия AlSiN составила $3{,}1 \pm 0{,}1$ г/см^3, а покрытия AlSiReN – $5{,}9 \pm 0{,}1$ г/см^3 (таблица 3.3). Ясно, что рост плотности покрытия AlSiReN связан с изменением химического состава при легировании

тяжёлым элементом Re (атомная масса 186,207), что подтверждается методом микрорентгеноспектрального анализа (таблица 3.1). Видно, что содержание Si и N в обоих покрытиях совпадает в пределах экспериментальной ошибки измерения, тогда как внедрение Re приводит к замещению в покрытии только Al. Несмотря на небольшую добавку Re (~12 ат. %), плотность покрытия существенно возрастает.

Таблица 3.1 – Элементный состав покрытий AlSiN и AlSiReN

Кварцевая подложка	Элементный состав, ат. %			
	Al	Si	Re	N
С покрытием AlSiN	~43	~11	-	~45
С покрытием AlSiReN	~34	~11	~12	~43

Структурно-фазовое состояние нанокомпозитных покрытий AlSiN и AlSiReN

Рентгеноструктурные исследования

Покрытие AlSiN. Рентгеноструктурный анализ (рисунок 3.1) выявил рефлексы, соответствующие гексагональной плотноупакованной (ГПУ) кристаллической решетке, характерной для фазы AlN. Концентрация Si в покрытии составляет ~11 ат. % (таблица 3.1), что согласуется с литературными данными, при содержании Si до ~12–16 ат. % покрытия имеют кристаллическую структуру AlN с гексагональной решёткой [117, 141]. Наиболее интенсивный рефлекс наблюдается при $2\theta \approx 42{,}2°$, что соответствует плоскости (002). Высокая интенсивность этого рефлекса свидетельствует о преимущественной ориентации кристаллитов вдоль направления [002], перпендикулярного поверхности подложки. Это указывает на выраженную текстуру покрытия в этом направлении. Также наблюдаются рефлексы меньшей интенсивности при $2\theta \approx 39°$, 43°, 58°, 71°, 79° и 86°, соответствующие плоскостям (100), (101), (102), (110), (103) и (112). Это подтверждает кристаллическую природу покрытия с преобладающей

текстурой вдоль плоскости (002). Отсутствие посторонних рефлексов указывает на высокую фазовую чистоту нанокомпозитного покрытия AlSiN в пределах чувствительности метода.

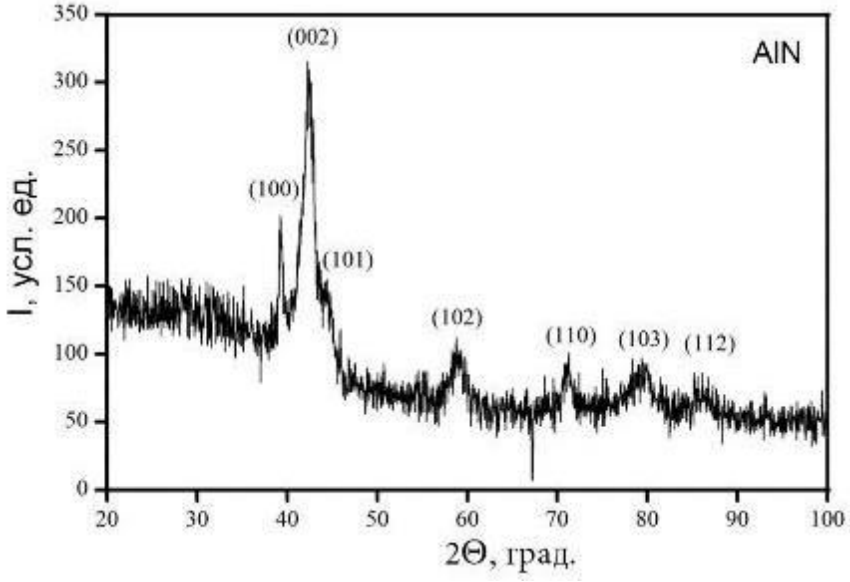


Рисунок 3.1 – Рентгеновская дифрактограмма покрытия AlSiN на подложке из кварцевого стекла

Покрытие AlSiReN. По данным рентгеноструктурного анализа (рисунок 3.2) покрытие имеет нанокристаллическую структуру и представлено фазой AlN с ГПУ-решёткой (пространственная группа $P6_3mc$, ICDD #01-088-2360 [196]). Наиболее интенсивным рефлексом является $(100)_{AlN}$. Это свидетельствует о наличии кристаллографической текстуры <100> в покрытии, совпадающей с нормалью к плоскости поверхности покрытия. Расчёт размеров ОКР, оценённый по формуле Шеррера (2.3) для рефлексов $(100)_{AlN}$ и $(102)_{AlN}$, показал, что размеры ОКР отличаются друг от друга более чем в три раза: $\langle D_{100} \rangle$ = 16 нм и $\langle D_{102} \rangle$ = 5 нм, соответственно. Параметры решётки основной ГПУ фазы AlN составляют значения a = 3,054 Å и c = 5,045 Å. Кристаллические фазы на основе Re и Si по данным РСА не обнаружены. Возможны два наиболее вероятных объяснения: (1) Re- и Si-содержащая составляющая находится в рентгеноаморфном состоянии, либо (2) часть атомов Re входит в решётку AlN по

механизму замещения Al, что качественно согласуется с данными микрорентгеноспектрального анализа (таблица 3.1). Концентрация азота в покрытии достигает 43 ат. %, а алюминий ~34 ат. %, что указывает, в соответствии с рисунком 3.2, на формирование в нём кристаллической фазы AlN. Кремний (~11 ат. %) и рений (~12 ат. %), по-видимому, взаимодействуют с остаточным азотом, предположительно образуя нестехиометрический сложный нитрид в виде возможных аморфных прослоек между нанокристаллитами фазы AlN [197], и поэтому не дают выраженных рефлексов на дифрактограмме (рисунок 3.2).

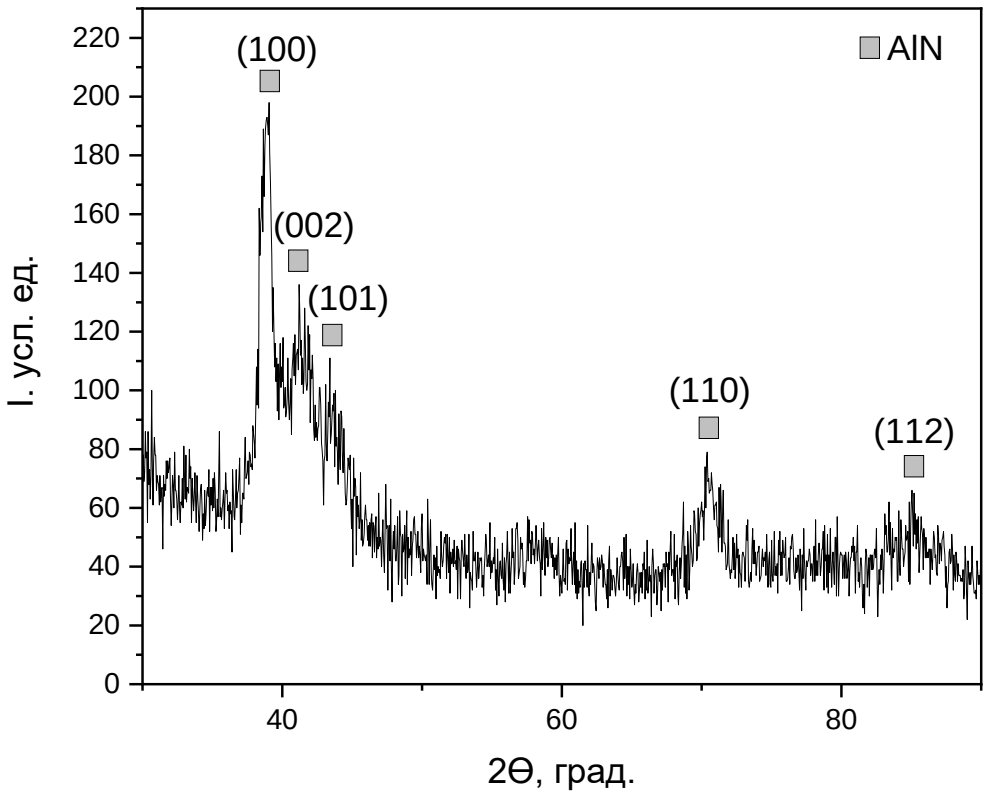


Рисунок 3.2 – Рентгеновские дифрактограммы исследуемой подложки с покрытием AlSiReN

Исследования с помощью просвечивающей электронной микроскопии

Покрытие AlSiN. На рисунке 3.3 представлены результаты ПЭМ-исследований микроструктуры и фазового состава покрытия AlSiN в поперечном сечении. На темнопольном изображении (рисунок 3.3, а) наблюдается

выраженная столбчатая структура, которые ориентированы преимущественно перпендикулярно поверхности подложки и прослеживаются вдоль направления роста покрытия. Такая структура характерна для покрытий, формируемых при физическом осаждении из паровой фазы, и отражает анизотропный рост кристаллитов. По результатам измерений на темнопольных изображениях поперечный размер столбчатых кристаллитов находится в диапазоне 10–30 нм.

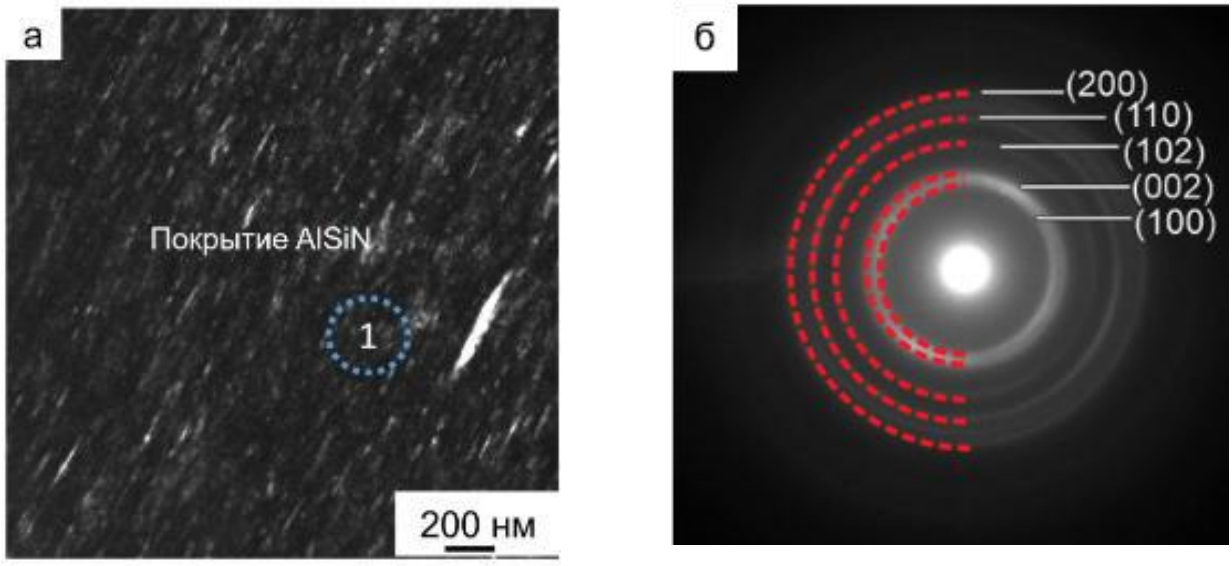


Рисунок 3.3 – ПЭМ-изображения структуры покрытия AlSiN в тёмном поле (а), а также соответствующая данному участку МД-картина (б), полученная в темнопольном режиме из выделенной области 1

Микродифракционная картина (рисунок 3.3, б), полученная из области 1 на рисунке 3.3, а, представляет собой систему непрерывных дифракционных колец, индексируемых как рефлексы ((100), (002), (102), (110), (200)) принадлежащие к фазе AlN с ГПУ-решёткой. Наличие неравномерной интенсивности по окружности колец указывает на возможную предпочтительную ориентацию кристаллитов, что согласуется с результатами РСА (интенсивный рефлекс (002) для покрытия AlSiN). Отсутствие дополнительных колец/точечных рефлексов свидетельствует об отсутствии кристаллических вторичных фаз в анализируемой области. Компоненты, не формирующие кристаллическую фазу AlN, вероятно,

присутствуют в виде рентгеноаморфной Si-содержащей компонентой в межстолбчатом пространстве.

Покрытие AlSiReN. Результаты ПЭМ-исследований структурного состояния покрытия AlSiReN в поперечном сечении представлены на рисунке 3.4. На изображениях в светлом (рисунок 3.4, а) и тёмном поле (рисунок 3.4, б) отчётливо видно, что покрытие имеет столбчатую кристаллическую структуру. Столбцы расположены вплотную друг к другу и преимущественно ориентированы перпендикулярно поверхности подложки и равномерно прослеживаются по толщине покрытия. Средний размер зёрен столбчатой структуры составляет ~40 ± 6 нм в поперечном сечении и ~188 ± 86 нм в продольном сечении. При высоком разрешении на фольгах, приготовленных в поперечном сечении столбцов, видно (рис. 3.4, в), что столбцы в свою очередь состоят из нанокристаллитов AlN размером от 3 до 6 нм, между которыми объем заполнен аморфным материалом, включающим остальные элементы Si, Re, N, не вошедшие в кристаллическую решетку фазы AlN. Среднее расстояние между нанокристаллитами AlN равно примерно половине размера нанокристаллита. Данный тип двухуровневой структуры является одной из характерных особенностей покрытий, полученных методом импульсного магнетронного распыления композиционных мишеней AlSi(Re) [72].

Микродифракционная картина (рисунок 3.4, г) была снята из выделенной области 1 на темнопольном изображении (рисунок 3.4, б). Расшифровка МД-картин, представленных на рисунке 3.4, в, показала присутствие кристаллической фазы AlN с ГПУ-решёткой, что согласуется с данными рентгеноструктурного анализа (рисунок 3.2), где фиксируется выраженная предпочтительная ориентация кристаллитов (интенсивного рефлекса (100)). При этом дифракционные кольца выражены в виде окружностей равномерной интенсивности. Дополнительные рефлексы, не относящиеся к AlN, на МД-картине не выявлены, что свидетельствует об отсутствии кристаллических вторичных фаз в пределах чувствительности метода.

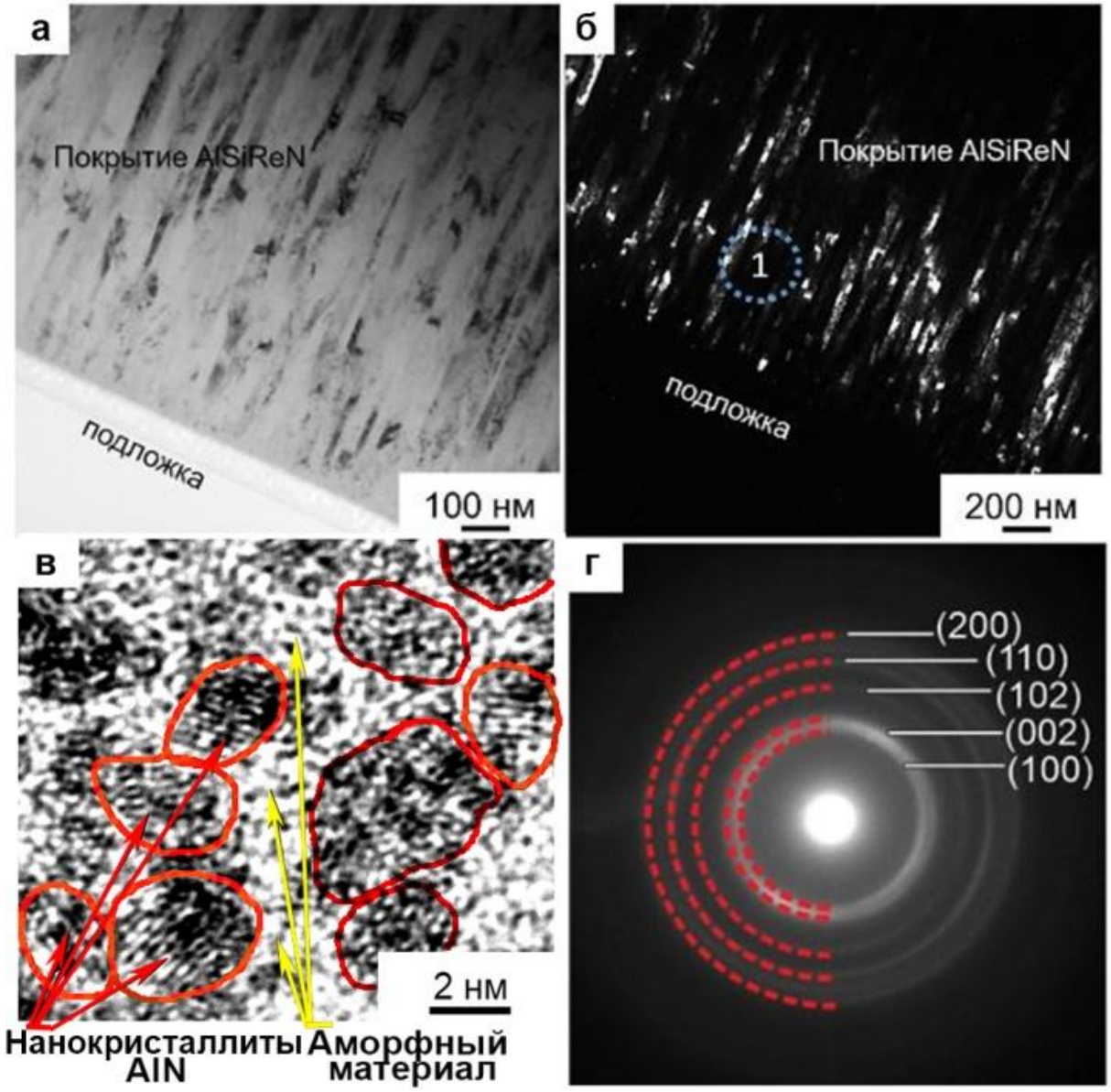


Рисунок 3.4 – ПЭМ-изображения микроструктуры участка покрытия AlSiReN в светлом (а) и тёмном (б) поле, и соответствующая данному участку МД-картина (г), полученная в темнопольном режиме с выделенной области 1, а также ПЭМ(ВР)-изображения наноструктуры в поперечном сечении столбцов, состоящих из нанокристаллитов фазы AlN (обведены красным) и промежуточных областей аморфного материала (указаны желтыми стрелками) (в)

Таким образом, совокупность данных РСА и ПЭМ/МД свидетельствует о том, что нанокомпозитные покрытия AlSiN и AlSiReN можно характеризовать как сформировавшиеся двухуровневые нанокристаллические столбчатые структуры из фазы AlN. При этом компоненты, не вошедшие в кристаллическую фазу AlN,

локализуются в пространстве между столбцами, по-видимому, в виде Si- и Re-содержащих нитридных аморфных прослоек или в виде общей матрицы. Такая композитная структура, нанесенная на стеклянную пластину с высокой адгезией, способна оказывать влияние на поверхностно–чувствительные механические характеристики и стойкость к эрозионному разрушению.

3.2. Влияние легирования рением на физико-механические свойства покрытий на основе нитридов алюминия и кремния

Физические свойства нанокомпозитных покрытий AlSiN и AlSiReN

Оптические характеристики являются ключевым требованием при разработке защитных покрытий для кварцевых стекол: помимо повышения твёрдости и эрозионной стойкости, покрытие должно сохранять высокий коэффициент светопропускания (T) в рабочем спектральном диапазоне. В связи с этим в настоящей работе коэффициент светопропускания T измеряли для подложки без покрытия, а также для подложек с покрытиями AlSiN и AlSiReN, сформированными при толщине порядка 4–5 мкм в ультрафиолетовой и видимой области. Выбор указанной толщины обусловлен необходимостью оценить компромисс между защитной функцией покрытия (механические и эрозионные характеристики) и сохранением высокой прозрачности.

На рисунке 3.5 представлены спектры светопропускания образцов кварцевых стекол без покрытия (1), и с покрытиями AlSiN (2) и AlSiReN (3). Наблюдаемая волнистость кривых 2 и 3 в области 0,3–0,8 мкм обусловлена интерференционными эффектами в системе «покрытие–подложка». В ультрафиолетовом диапазоне (0,25–0,35 мкм) образцы стекол без покрытия пропускают до $T \approx 86$ % излучения, тогда как нанесение покрытий приводит к снижению до $T \approx 34$ % для AlSiN и до $T \approx 18$ % для AlSiReN.

В видимой области спектра образцы стекол без покрытия характеризуются высоким светопропусканием $T \approx 93$ %, при этом нанесение покрытия AlSiN

толщиной ~5 мкм немного понижает коэффициент светопропускания до $T \approx 87$ % (таблица 3.2). Для покрытия AlSiReN наблюдается более существенное снижение коэффициента светопропускания в видимом диапазоне до $T \approx 18$–20 %. Снижение T для покрытия AlSiReN может быть связано с увеличением коэффициента поглощения излучения, за счёт легирования тяжёлым элементом – рением.

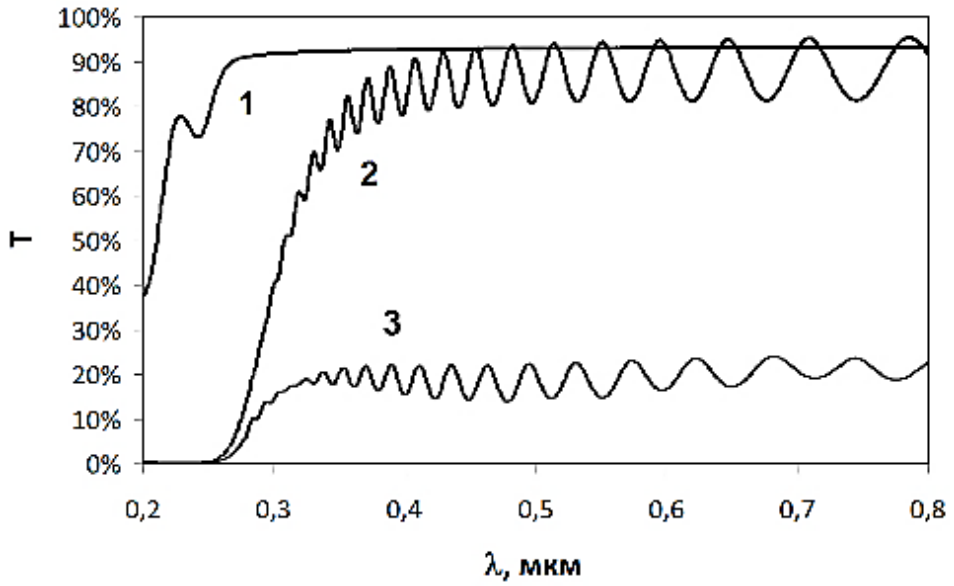


Рисунок 3.5 – Коэффициент светопропускания подложек: 1 – без покрытия, 2 – с покрытием AlSiN, 3 – с покрытием AlSiReN

Таблица 3.2 – Средние значения коэффициента оптического светопропускания (T) подложки без покрытия и с покрытиями AlSiN и AlSiReN в диапазонах длин волн λ ультрафиолетового (0,25 ÷ 0,35 мкм) и видимого (0,4 ÷ 0,8 мкм) излучения

Подложка	λ, мкм	
	0,25 ÷ 0,35	0,4 ÷ 0,8
без покрытия	86 %	93 %
с покрытием AlSiN	34 %	87 %
с покрытием AlSiReN	18 %	20 %

С практической точки зрения значительное ослабление светопропускания в ультрафиолетовой области является положительным эффектом, что особенно важно для защиты чувствительных приборов и экипажей пилотируемых транспортных кораблей и обитаемых космических аппаратов. Однако для оптических систем, требующих высокой прозрачности в видимом диапазоне, покрытие AlSiReN нуждается в оптимизации состава и толщины, чтобы увеличить в нужной степени величину светопропускания.

В таблице 3.3 представлены средние значения плотности (ρ) материала поверхностного слоя подложек без покрытия и с покрытиями AlSiN и AlSiReN. Величина плотности подложки без покрытия была равна плотности кварцевого стекла (табличная величина ρ = 2,2 г/см^3), тогда как за плотность ρ материала поверхностного слоя подложек с покрытиями AlSiN и AlSiReN, соответственно, принимали экспериментальные значения плотности материала покрытий, определенные по методике 2.2.1. Видно, что нанесение покрытий AlSiN и AlSiReN на кварцевую подложку приводит к эффективному увеличению, соответственно, в ~1,4 и ~2,7 раза физической плотности материала покрытий и, соответственно, поверхностного слоя исследуемых образцов.

Таким образом, полученные спектры $T(\lambda)$ позволяют обоснованно оценить применимость покрытий для защиты оптических элементов. Покрытие AlSiN при толщине ~5 мкм сохраняет высокую прозрачность в видимой области, тогда как покрытие AlSiReN приводит к существенному снижению светопропускания. Вместе с тем оба покрытия по сравнению с непокрытой подложкой значительно уменьшают коэффициент светопропускания в ультрафиолетовом диапазоне. Это приводит к эффективному ослаблению вредного УФ-излучения, что является положительным фактором для обитаемых космических аппаратов, так как повышает степень защиты их экипажей. Поскольку защитные покрытия для оптических элементов должны обеспечивать не только требуемую прозрачность, но и эксплуатационную стойкость, то далее полученные результаты нужно сопоставить с данными о структуре и механических свойствах для определения

оптимального баланса «прозрачность – прочность (твердость) – эрозионная стойкость».

Механические характеристики нанокомпозитных покрытий AlSiN и AlSiReN

Оценка механических свойств является обязательной частью обоснования работоспособности защитных покрытий для кварцевых стекол. Даже при высокой прозрачности покрытие должно сохранять целостность поверхности при локальных ударных воздействиях микрочастиц, поскольку образование кратеров, трещин и отслаивание приводят к росту шероховатости и, как следствие, к ухудшению оптических характеристик системы «покрытие–подложка».

В связи с этим в работе определяли твёрдость (H_{μ}), приведённый модуль упругости (E^*), трещиностойкость, характеризуемую критическим коэффициентом интенсивности напряжений (K_{Ic}), а также адгезионную прочность сцепления ($P_{сц}$) покрытия с подложкой. Указанные параметры совместно характеризуют устойчивость покрытия к деформации, зарождению и развитию трещин, а также к разрушению по интерфейсу «покрытие–подложка».

На рисунке 3.6 представлена диаграмма *P–h* «нагружения–разгружения» для покрытия AlSiReN, полученная при нагрузке 20 мН на индентор. Среднее значение микротвёрдости, оценённое по пяти отпечаткам, составляет $H_{\mu} = 22{,}9 \pm 0{,}88$ ГПа, а приведённый модуль упругости $E^* = 217{,}3 \pm 3{,}9$ ГПа (таблица 3.3). Из диаграммы на рисунке 3.6 видно, что максимальная глубина проникновения алмазного индентора в покрытие составляет 255 нм. Такая глубина проникновения индентора (менее 10 % от толщины покрытия ~5 мкм), удовлетворяет общепринятому условию корректного определения механических характеристик, когда твердость подложки не оказывает существенного влияния на измерение твердости покрытия [185].

Для покрытия AlSiN получены значения $H_{\mu} = 25{,}1 \pm 1{,}9$ ГПа и $E^* = 220 \pm 4{,}8$ ГПа, которые в пределах погрешности измерений сопоставимы с данными для покрытия AlSiReN (таблица 3.3). По сравнению с подложкой без

покрытия твёрдость и приведённый модуль упругости системы «подложка–покрытие» увеличиваются примерно в 2,5 и 2,9 раза, соответственно, при этом легирование рением в пределах исследованных концентраций не оказывает статистически значимого влияния на величины (H_μ) и (E^*) (таблица 3.3).

В ранних работах по созданию противоэрозионных покрытий на стеклах авторами [102] реализовалась идея нанесения прозрачных покрытий как можно более высокой твёрдости, поскольку этот параметр, как предполагалось, должен был обеспечивать наиболее эффективное повышение стойкости к высокоскоростным ударам твёрдых микрочастиц. Однако твёрдость материала – это инструментальный параметр, который определяет сопротивление материала локальной деформации при медленном вдавливании высокотвердого индентора, но не характеризует стойкость материала при быстропротекающем ударе высокоскоростного пробойника, вызывающего локальное разрушение материала. Известно [198], что в этом случае более подходящим фактором, определяющим ударную прочность покрытия, является величина сопротивления пластической деформации материала, определяемая отношением H^3/E^2 [109]. Обычно величина H^3/E^2 для нанокомпозитных покрытий колеблется в очень широком диапазоне: примерно от 0,15 ГПа для износостойкого покрытия $Ti_{0,60}Al_{0,40}N$ до 1,52 ГПа для сверхтвёрдого покрытия Ti-B-C [109] и от 0,01 ГПа до 1,0 ГПа для более мягких оксидных покрытий. Расчетные значения этой величины для покрытий AlSiN и AlSiReN представлены в таблице 3.3. Видно, что при нанесении покрытий AlSi(Re)N сопротивление пластической деформации полученного композиционного материала «кварцевая подложка–нанокомпозитное покрытие» повышается в ~2 раза в сравнении с величиной, вычисленной для кварцевой подложки без покрытия. При этом различие значений параметра H^3/E^2 для покрытий AlSiN и AlSiReN также не превышает экспериментальной погрешности.

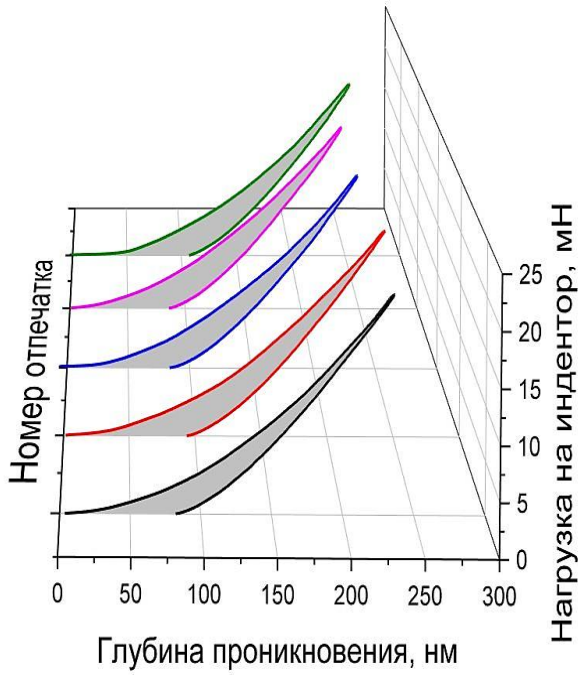


Рисунок 3.6 – Диаграмма *P–h* «нагружения–разгружения» при индентировании подложки с покрытием AlSiReN

Адгезионная прочность сцепления ($P_{сц}$) подложки с покрытием AlSiReN составила 15,9 ± 6,8 ГПа при силе сцепления $F_{сц} = F_{Н} – F_{тр} \sim 13{,}1$ Н. Адгезионная прочность сцепления покрытия AlSiN с кварцевой подложкой также в пределах экспериментальной ошибки не отличается от покрытия AlSiReN. Такой уровень адгезии является достаточно высоким и сравнимым с аналогичными характеристиками для нанокомпозитных покрытий подобного типа, осаждаемых на подложки из других твердых материалов [199].

Одним из важных факторов, позволяющих судить о способности материалов сопротивляться разрушению при воздействии ударных нагрузок, является их трещиностойкость. Критический коэффициент интенсивности напряжений (K_{Ic}), характеризующий величину трещиностойкости кварцевых образцов с нанесенными покрытиями, приведён в таблице 3.3. По сравнению с исходной подложкой без покрытия оба образца при нанесении покрытий характеризуются более высокими значениями (K_{Ic}). Так, в случае нанесения покрытия AlSiN коэффициент интенсивности напряжений для стеклянного образца увеличивается по сравнению с его исходным состоянием в 1,9 раза, при осаждении покрытия

AlSiReN – в 2,1 раза. Однако это различие не превышает величины погрешности измерения. Полученные результаты оценки величин трещиностойкости позволяют сделать вывод, что подложки с обоими защитными покрытиями могут демонстрировать более высокое сопротивление распространению трещин, что может приводить к снижению вероятности образования кратеров и, соответственно, к повышению эрозионной стойкости. Однако это никак не объясняет существенное различие в величине эрозионной стойкости легированных и нелегированных рением покрытий.

Таблица 3.3 – Средние значения микротвёрдости (H_μ), приведенного модуля упругости (E^*), сопротивления материалов пластической деформации (H^3/E^2), критического коэффициента интенсивности напряжений (K_{Ic}), плотности (ρ) и относительной эрозионной стойкости (ε) кварцевой подложки без покрытия и с покрытиями AlSiN и AlSiReN

Подложка	H_μ, ГПа	E^*, ГПа	H^3/E^2, ГПа	K_{Ic}, МПа·м$^{1/2}$	ρ, г/см^3	ε
без покрытия	9,2 ± 0,4	75 ± 11,3	0,14	0,7 ± 0,19	2,2 ± 0,1	1
с покрытием AlSiN	25,1 ± 1,9	220 ± 4,8	0,33	1,3 ± 0,2	3,1 ± 0,1	2,7 ± 0,2
с покрытием AlSiReN	22,9 ± 0,9	217,3 ± 3,9	0,26	1,48 ± 0,21	5,9 ± 0,1	3,6 ± 0,3

Единственным отличающимся по величине фактором для легированных и нелегированных образцов является физическая плотность материала покрытий (таблица 3.3), которая для покрытий AlSiN выше, чем у подложки в ~1,4 раза, тогда как для легированных AlSiReN – в ~2,7 раза. При этом качественно величина прироста этой характеристики коррелирует с величиной повышения относительной эрозионной стойкости. Это позволяет предположить, что одним из основных факторов увеличения эрозионной стойкости кварцевых стекол, как при нанесении покрытий, так и при легировании последних тяжелыми элементами (например, рением) связано именно с повышением плотности поверхностного слоя, состоящего из нанесенного на стекло более плотного покрытия, которое

активно противодействует ударам высокоскоростных твердых частиц. Это, конечно, может иметь место при равенстве значений всех остальных характеристик покрытий, что и выполняется в данном случае в пределах погрешностей измерения (таблица 3.3). Увеличение плотности материала покрытий может быть обусловлено увеличением атомной массы металлических ионов в узлах кристаллической решетки фазы AlN, за счет частичного замещения ионов алюминия при легировании рением, что вполне может иметь место, поскольку атомный радиус рения 1,37 Å меньше радиуса атома алюминия 1,43 Å, а также внедрения атомов рения в аморфную матрицу, окружающую нанокристаллиты AlN. Рост плотности материала покрытия может усиливать торможение высокоскоростных микрочастиц при столкновениях с атомами поверхности покрытия, в результате более эффективного рассеяния энергии ударной волны, что способствует уменьшению числа локальных актов разрушения кристаллической решетки (образованию кратеров) при одинаковых условиях воздействия, приводящего к повышению эрозионной стойкости ε.

3.3. Сравнительная оценка эрозионной стойкости нанокомпозитных покрытий AlSiN и AlSiReN

При разработке противоэрозионного покрытия для защиты стекол основным испытанием является сравнительная оценка эрозионной стойкости кварцевой подложки без покрытия и подложек с защитными покрытиями при ударном воздействии высокоскоростных микрочастиц железа. Актуальность данного испытания обусловлена тем, что для кварцевых стекол именно локальные удары приводят к формированию кратеров, росту поверхностной шероховатости и появлению дефектов рассеяния, что в дальнейшем вызывает деградацию оптических характеристик (а именно, снижение светопропускания, разрешающей способности и др.), а также инициирует развитие микротрещин, приводящих от локального к общему разрушению стекла. Поэтому оценка кратерообразования и

относительной величины эрозионной стойкости (ε), равной отношению поверхностных плотностей кратеров на подложке без покрытия и с покрытием позволяет напрямую судить об эффективности защитных покрытий. Методика проведения экспериментальных испытаний по обстрелу образцов высокоскоростными микрочастицами приведена в разд. 2.2.8.

По СЭМ-изображениям, представленным на рисунке 3.7, оценивали кратерообразование после бомбардировки кварцевых подложек без покрытия и с покрытиями AlSiN и AlSiReN. Видно, что на поверхности подложки без покрытия после обстрела формируется значительное количество кратеров (рисунок 3.7, а, в), тогда как нанесение обоих видов покрытий приводит к уменьшению поверхностной плотности кратеров (рисунок 3.7, б, г). Сравнение противоэрозионного эффекта от нанесения разных покрытий показывает, что легированное покрытие AlSiReN приводит к более выраженному снижению эрозии поверхности по сравнению с покрытием AlSiN.

Так, относительная эрозионная стойкость подложки с покрытием AlSiN составляет $\varepsilon \approx 2{,}7$, а для подложки с покрытием AlSiReN $\varepsilon \approx 3{,}6$ (таблица 3.3). Наблюдаемое повышение ε для AlSiReN может быть связано с ростом плотности материала покрытия при прочих равных по величине и исследованных в работе характеристиках этих покрытий. Согласно экспериментальным измерениям и проведенным расчетам плотность материала покрытия AlSiN в ~1,4 раза, а покрытия AlSiReN в ~2,7 раза выше плотности кварцевой подложки (таблица 3.3).

Полученные результаты показывают, что нанокомпозитное покрытие AlSiN, состоящее из нитридов легких элементов, формируется при использованных режимах магнетронного осаждения в виде нанокомпозитной структуры толщиной ~5 мкм, обладающей высокой твердостью, трещиностойкостью и более высоким сопротивлением пластической деформации, чем подложка, что позволяет достигать кварцевым образцам высокой эрозионной стойкости ($\varepsilon \approx 2{,}7$) при незначительном снижении светопропускания в видимой области спектра до $T \approx 87$ %. Покрытие AlSiReN, выращенное с аналогичной наноструктурой до такой же толщины, обладает такой же твердостью и сопротивлением

пластической деформации как покрытие AlSiN, и, тем не менее, обеспечивает более высокий уровень эрозионной защиты кварцевых стекол ($\varepsilon \approx 3{,}65$). К сожалению, это сопровождается существенным снижением светопропускания образцов в видимом диапазоне до $T \approx 20$ %. Следовательно, в прикладных задачах, где критична оптическая прозрачность в видимой области, предпочтительным является использование покрытия AlSiN, если приоритетом является максимальная эрозионная защита и допустимо снижение светопропускания, более эффективным может быть применение покрытия AlSiReN. Кроме того, становится более ясным направление разработки высокоэффективных эрозионностойких покрытий для кварцевых стекол, которое должно быть сконцентрировано на поиске нанокомпозитных систем элементов, которые при ионноплазменном синтезе смогут формировать не только высокотвердые, но и физически плотные покрытия с высокой прозрачностью.

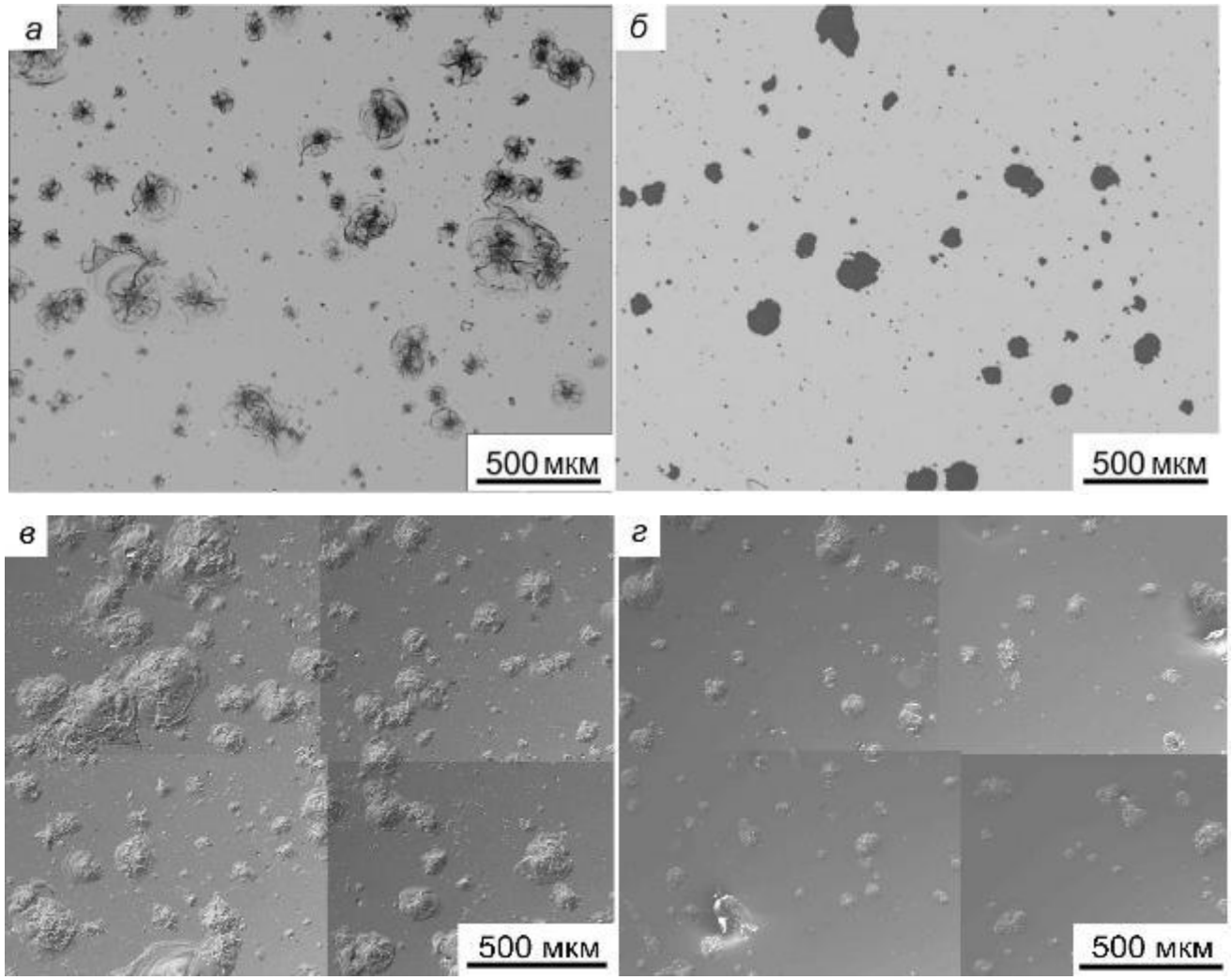


Рисунок 3.7 – СЭМ-изображения участков с кратерами на поверхности подложек без покрытия (а, в) и с покрытиями AlSiReN (б) и AlSiN (г), образовавшимися при воздействии высокоскоростного потока микрочастиц железа

3.4. Влияние покрытий на основе нитридов алюминия, кремния и рения на эрозию стеклянных пластин с позиций механики контактного разрушения

Для понимания механизмов эрозионного разрушения при высокоскоростных соударениях твердых тел необходим анализ быстропротекающих процессов на уровне взаимодействия отдельных частиц с поверхностью стеклянной пластины. В отличие от металлов, где кинетическая энергия частицы расходуется на пластическую деформацию и вытеснение материала, при ударе по стеклу энергия тратится на зарождение и развитие системы микротрещин. В настоящее время наиболее признанной фундаментальной аналитической моделью для описания твердотельной эрозии хрупких материалов является модель Эванса, Гулдена и Розенблатта [200–202]. Авторы установили, что при ударе частицы о поверхность хрупкого материала в зоне контакта развиваются как локальные пластические деформации, так и упругие напряжения (упругопластический режим). Процесс удаления материала состоит из следующих стадий:

1. Динамическое внедрение: Частица оставляет на поверхности отпечаток, под которым формируется пластически деформированная полусферическая зона.
2. Генерация радиальных трещин: Первыми образуются радиальные трещины, перпендикулярные поверхности, которые снижают прочность материала, но не приводят к мгновенному отделению фрагментов.
3. Образование боковых (латеральных) трещин: При разгрузке (отскоке частицы) из-за остаточных напряжений параллельно поверхности зарождаются боковые трещины. Они растут к поверхности и, пересекаясь, вызывают скалывание (выкрашивание) микрообъемов материала. Именно объем скола боковых трещин определяет величину эрозионного износа.

Удельная эрозия (V) (выраженная как объем удаленного материала стеклянной пластины на одну ударяющую частицу) рассчитывается на основе

комбинации динамики квазистатического индентирования и критериев механики разрушения [200]:

$$V \propto r^4 \cdot \upsilon^{3,2} \cdot \rho_p^{1,3} \; K_{Ic}^{-1,3} \cdot H^{-0.25} \qquad (3.1)$$

где –

r – радиус ударяющей частицы, м;

υ – скорость движения частицы в момент удара, м/с;

r_p – плотность материала частицы, кг/м^3.

K_{Ic} – вязкость разрушения (критический коэффициент интенсивности напряжений) пластины, Па·м$^{1/2}$;

H – твердость материала пластины по Виккерсу, Па.

Из уравнения модели Эванса–Гулден–Розенблатта можно явным образом выделить комплекс параметров, отвечающих за сопротивляемость материала эрозии. Эрозионная стойкость Ψ (величина, обратная объему или массе уноса материала) пропорциональна в соответствии со следующим соотношением:

$$\Psi \propto K_{Ic}^{1,3} \cdot H^{0.25} \qquad (3.2)$$

Поскольку убыль массы поверхностного слоя стеклянной подложки, приходящаяся на единицу площади, пропорциональна средней поверхностной плотности образовавшихся кратеров, умноженной на среднюю величину объема кратера и величину физической плотности материала поверхностного слоя подложки, то выражение (2) можно преобразовать к виду для относительной эрозионной стойкости подложки (ε), которую мы определяем в эксперименте:

$$\varepsilon \propto A \cdot (\rho_п / \rho_0)^n \cdot (K_{Icп} / K_{Ic0})^{1,3} \cdot (H_п / H_0)^{0.25} \qquad (3.3)$$

Здесь (A) – нормировочный множитель; (n) – показатель степени; индексом (п) отмечены характеристики покрытий, а индексом (0) – характеристики исходного кварцевого стекла. При написании выражения (3.3) использовано допущение, что средние значения объема кратеров, образующихся при одних и тех же условиях бомбардировки частицами на образцах с покрытием и без

покрытия, имеют одну и ту же величину. Как показал эксперимент, это условие выполняется в пределах 20–30 %-ной погрешности измерения. Сравнение полученных данных, приведенных в табл. 3.3, с поведением параметров, входящих в выражение (3.3), показывает, что модель Эванса–Гулден–Розенблатта на качественном уровне удовлетворительно описывает экспериментальную зависимость эрозионной стойкости от величины микротвердости (H_μ), трещиностойкости (K_{Ic}) и плотности поверхностного слоя материала подложки (ρ). При этом увеличение приведенного модуля упругости (E^*) поверхностного слоя стекла при нанесении упрочняющего покрытия, по-видимому, связано с одновременным повышением твердости H и не является первопричиной наблюдаемого роста эрозионной стойкости. Численные расчеты с использованием значений указанных трех факторов, приведенных в таблице 3.3, показывают, что расчетная величина относительной эрозионной стойкости удовлетворительно согласуется с экспериментальными значениями (ε) для исследованных покрытий AlSiN и AlSiReN при следующих значениях нормировочного множителя A = 0,87 и показателя степени n = 0,25.

Следует отметить, что эмпирическое соотношение (3.3) показывает качественную зависимость относительной эрозионной стойкости стекол от трех факторов: микротвердости, трещиностойкости и плотности материала, нанесенного на него покрытия, но не учитывает влияния на нее других факторов, а также особенностей проявления этого эффекта для иных типов покрытий, что требует дальнейшего изучения и уточнения.

3.5. Выводы по главе 3

1. Методом импульсного реактивного магнетронного распыления композиционных мишеней AlSi и AlSiRe на поверхности кварцевого стекла сформированы противоэрозионные нанокомпозитные покрытия AlSiN и AlSiReN

толщиной ~5 мкм с элементными составами: ~43 ат. % Al, ~11 ат. % Si, ~45 ат. % N и ~34 ат. % Al, ~11 ат. % Si, ~12 ат. % Re, ~43 ат. % N, соответственно.

2. По данным РСА и ПЭМ оба покрытия имеют нанокристаллическую столбчатую структуру фазы AlN (гексагональная решётка типа вюрцита, $P6_3mc$). Кристаллические вторичные фазы (Re и Si и их нитриды) по данным РСА и ПЭМ/МД не обнаружены в пределах чувствительности методов. Атомы Si и Re в покрытии могут находиться в составе фазы AlN, частично замещая атомы основного металла в узлах кристаллической решетки, а также в составе рентгеноаморфной составляющей в виде межстолбчатых (межкристаллитных) тонких прослоек. Сформированная наноструктура обусловливает высокий комплекс механических свойств покрытий.

3. Испытания на ударное воздействие потоком высокоскоростных микрочастиц железного порошка показали существенное повышение относительной эрозионной стойкости кварцевых образцов при нанесении покрытий, но в разной степени, в ~2,7 раза у покрытия AlSiN и в ~3,6 у покрытия AlSiReN, что свидетельствует, во-первых, о высокой противоэрозионной способности этих покрытий к ударному воздействию высокоскоростных микрочастиц, а также о более выраженной эффективности легированного рением покрытия AlSiReN в условиях данных испытаний.

4. Исследование спектральной зависимости коэффициента пропускания света $T(\lambda)$ показало, что кварцевые стекла с покрытием AlSiN сохраняют высокое светопропускание в видимой области $T \approx 87$ % при одновременном снижении светопропускания в УФ-диапазоне до $T \approx 34$ % по сравнению со стеклом без покрытия. Нанесение легированного рением покрытия AlSiReN на кварцевое стекло приводит к существенному снижению светопропускания как в УФ-диапазоне ($T \approx 18$ %), так и в видимой области ($T \approx 20$ %).

5. Нанесение покрытий AlSiN и AlSiReN приводит к существенному увеличению микротвёрдости – в ~2,5–2,7 раза, приведённого модуля упругости – в ~2,9 раза, трещиностойкости – в ~1,9–2,1 раза поверхностного слоя кварцевой подложки, причем величины механических свойств покрытий обоих типов

сопоставимы в пределах погрешности эксперимента. Следовательно, повышение эрозионной стойкости стекол при нанесении покрытий обоих типов до уровня в ~2,7 раза выше, чем у кварцевой подложки, обусловлено именно повышением указанных механических свойств поверхностного слоя подложки за счет нанесения как покрытий AlSiN, так и AlSiReN.

6. Единственным существенно отличающимся по величине фактором у этих покрытий является плотность материала, которая у AlSiN выше, чем у подложки в ~1,4 раза, а у легированных AlSiReN – в ~2,7 раза. Качественно изменение этой характеристики коррелирует с наблюдаемым различием в величине эрозионной стойкости. Следовательно, за ее повышение отвечает рост плотности покрытия при легировании рением. Так что физическая плотность материала поверхностного слоя стеклянной пластины, регулируемая с помощью нанесения более плотного покрытия, является также важным фактором повышения эрозионной стойкости стекол помимо механических свойств.

Направление разработки более эффективных эрозионностойких покрытий для кварцевых стекол должно быть сконцентрировано на поиске нанокомпозитных систем элементов, которые при ионноплазменном синтезе могут формировать не только высокотвердые и трещиностойкие, но и физически плотные покрытия с высокой прозрачностью.

Глава 4. Влияние промежуточного металлического слоя Ta между керамическим покрытием AlSiN и кварцевой подложкой на ее эрозионную стойкость

В главе 3 показано, что нанокомпозитные нитридные покрытия AlSiN и AlSiReN, нанесенные на подложки из кварцевого стекла, упрочняют и уплотняют его поверхностный слой и, таким образом, эффективно противодействуют образованию локальных повреждений (кратеров) на поверхности при ударах высокоскоростных микрочастиц железного порошка. При этом стекла с покрытием AlSiReN, получившие наибольшую плотность материала вследствие легирования рением, достигают наиболее высоких значений эрозионной стойкости, но существенно теряют в величине прозрачности в видимой области спектра, тогда как у стекол с покрытием AlSiN, которое имеет и высокую прозрачность, и такие же механические свойства, как AlSiReN, наблюдается невысокий уровень эрозионной стойкости. Для использования стекол в оптических системах, эксплуатируемых в условиях воздействия высокоскоростных потоков микрочастиц, требуются стекла, обладающие высоким комплексом и эрозионно-механических, и оптических характеристик, поэтому сохраняется необходимость в проведении дальнейших исследований перспективных противоэрозионных покрытий.

В связи с этим в настоящей главе рассмотрен другой альтернативный подход к повышению защитной эффективности кварцевого стекла, основанный на изменении архитектуры строения покрытия. Для этого в дополнение к результатам, полученным в предыдущей главе, в данном разделе проведено сравнительное исследование эрозионной стойкости двухслойного покрытия, состоящего из первого тонкого слоя тяжелого металла тантала [203–206], напыляемого на подложку, и второго толстого слоя AlSiN, который аналогичен покрытию AlSiN, изученному в главе 3, но меньшей толщины. Общая толщина двухслойного покрытия была выбрана 1 мкм, что должно сохранить достаточно

высокое светопропускание. При этом промежуточный слой тантала может играть роль как отдельного уплотняющего слоя при ударах высокоскоростных частиц (исключая при этом процесс легирования AlSiN), а также оказывать влияние на адгезионное взаимодействие основного слоя AlSiN с подложкой, изменять его структуру и напряженное состояние, влиять на интегральные механические характеристики всего покрытия и механизмы локального разрушения при распространении ударной волны через интерфейс «промежуточный слой – основной слой».

Таким образом, в качестве материала первого слоя выбран Ta, поскольку он характеризуется не только высокой плотностью, но и высокой температурой плавления ($T_{пл}$ ≈ 3017 °C), а также уникальным сочетанием прочностных характеристик и способности к пластической деформации. Совокупность этих свойств делает тантал перспективным материалом для формирования функционального слоя в составе защитных покрытий. Тантал также широко применяется в различных областях техники и материаловедения.

Таким образом, далее будет представлено исследование влияния тонкого промежуточного металлического слоя Ta между керамическим покрытием AlSiN и поверхностью кварцевой подложки на ее эрозионную стойкость при ударном воздействии высокоскоростных микрочастиц железного порошка в сравнении с однослойным покрытием AlSiN такой же толщины, а также проанализированы состав и структура двухслойных металло-керамических покрытий Ta/AlSiN толщиной ~1 мкм, оптические и физико-механические свойства.

4.1. Микроструктура, элементный и фазовый состав

Покрытия Ta/AlSiN получали методом импульсного магнетронного распыления: для нанесения слоя Ta использовали отдельную мишень Ta, а для формирования нитридного слоя AlSiN – мозаичную мишень AlSi (такую же, как для осаждения покрытий AlSiN в предыдущей главе). Режим напыления слоя

AlSiN отличался лишь более короткой длительностью напыления. Технологические параметры распыления слоя Ta приведены в разд. 2.1.1 (таблица 2.1). Общая толщина исследуемых двухслойных покрытий Ta/AlSiN и покрытий сравнения AlSiN составляет ~1 мкм. Толщина первого слоя Ta составляет ~0,1 мкм, а толщина второго слоя AlSiN – ~0,9 мкм. Толщину отдельных слоёв в покрытии определяли гравиметрическим методом (методика приведена в разд. 2.2.1) и контролировали с помощью измерения на поперечных шлифах на сканирующем электронном микроскопе.

Элементный состав покрытий AlSiN и Ta/AlSiN, определённый методом МРСА по поперечному сечению (в атомных процентах), приведён в таблице 4.1. Для двухслойного покрытия Ta/AlSiN состав слоёв оценивали раздельно, поскольку метод МРСА позволяет проводить локальный анализ в выбранной области. В пределах погрешности измерений содержание Al и N в верхнем слое AlSiN в однослойной и двухслойной системах различается незначительно: Al – ~43 ат. % и ~41 ат. %, N – ~45 ат. % и ~43 ат. % соответственно. В то же время содержание Si в верхнем слое AlSiN в составе покрытия Ta/AlSiN несколько выше и составляет ~16 ат. % по сравнению с ~11 ат. % для однослойного покрытия AlSiN. Тем не менее, считаем его незначимым из-за большой погрешности измерения в поперечном сечении тонких слоев покрытия.

Таблица 4.1 – Элементный состав кварцевой подложки с покрытиями Ta/AlSiN и AlSiN

Кварцевая подложка	Исследуемый слой	Элементный состав, ат. %			
		Ta	Al	Si	N
с двухслойным покрытием Ta/AlSiN	слой Ta ~0,1 мкм	~100	-	-	-
	слой AlSiN ~0,9 мкм	-	~41	~16	~43
с однослойным покрытием AlSiN	AlSiN ~1 мкм	-	~43	~11	~45

На рисунке 4.1 представлены микроструктура двухслойного покрытия Ta/AlSiN в поперечном сечении и карты распределения элементов (Al, Si, N, Ta), отснятые методом микрорентгеноспектрального анализа на сканирующем электронном микроскопе. По картам распределения элементы преимущественно локализованы в соответствующих слоях, признаков заметного взаимного проникновения слоёв в пределах пространственного разрешения ЭДС не выявлено. Это указывает на сохранение слоистой структуры покрытия после осаждения, что имеет принципиальное значение для последующего анализа его структурно-фазового состояния и интерпретации механических и эрозионных свойств. Наблюдаемый на рисунке 4.1, б сигнал Si в области Ta-слоя, вероятно, обусловлен спектральной интерференцией характеристических линий Ta и Si, что ограничивает точность количественного определения кремния методом ЭДС в данной области.

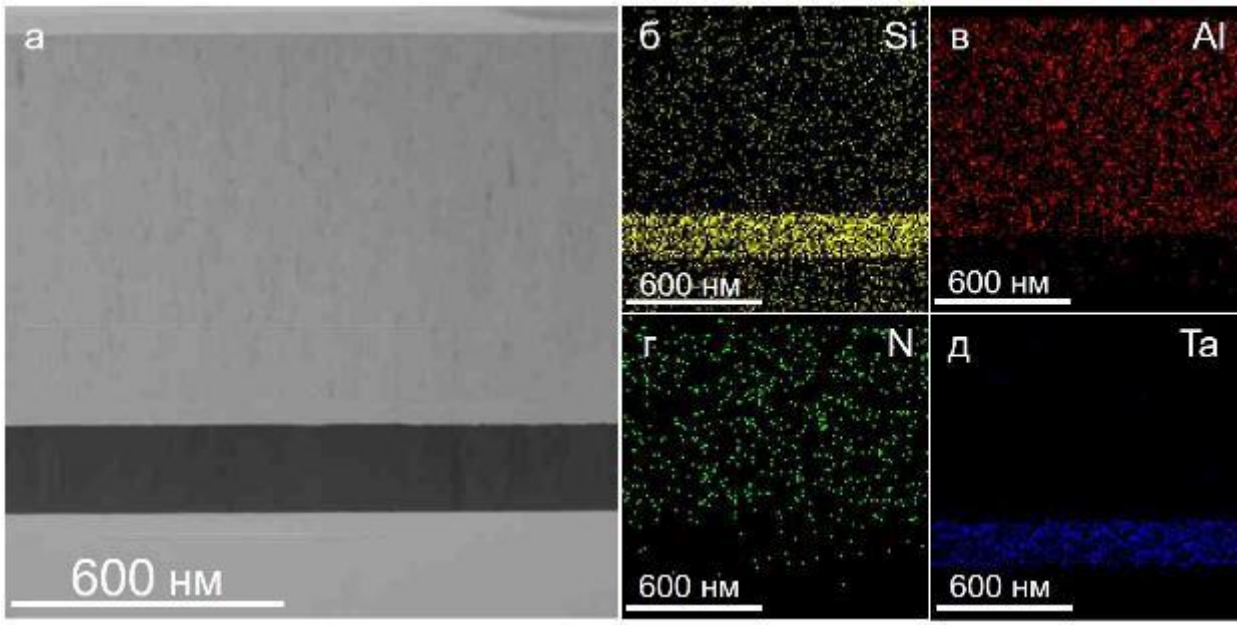


Рисунок 4.1 – Микроструктура подложки с покрытием Ta/AlSiN (а) и соответствующие карты распределения элементов: Si (б), Al (в), N (г), Ta (д)

Влияние Si на структурное состояние покрытий системы AlSiN рассмотрено в главе 3 и в работах [74, 117, 141, 207, 208]. Далее будут получены данные рентгеноструктурного анализа и просвечивающей электронной микроскопии с

микродифракцией и проанализированы фазовый состав и особенности микроструктуры двухслойного покрытия Ta/AlSiN в сравнении с однослойным покрытием AlSiN той же толщины, которые определяют их оптические, механические и эрозионные характеристики.

4.1.1. Рентгеноструктурный анализ двухслойного покрытия Ta/AlSiN в сопоставлении с однослойным AlSiN

При выполнении РСА двухслойного покрытия Ta/AlSiN на дифрактограмме (рисунок 4.2) в диапазоне углов 30° – 90° град. проявляются три четких дифракционных максимума. Первый более острый пик при 2θ = 39,2° можно идентифицировать как принадлежащий отражению от плоскостей (002) от фазы Ta с ОЦК-решёткой (ICDD #00-019-1290) [209]. Из кристаллитов этой фазы состоит промежуточный слой танталовый. Второй и третий рефлексы при 2θ = 44,25° и 84,1° идентифицируются как отражения от плоскостей (101) и (200) фазы AlN с гексагональной решеткой типа вюрцита (пространственная группа $P6_3mc$, ICDD #00-025-1133) [210], которая составляет основу верхнего слоя покрытия Ta/AlSiN. Других достаточно интенсивных рефлексов на дифрактограмме не выявлено, что свидетельствует об отсутствии других кристаллических фаз, в том числе Si-содержащих, в пределах чувствительности метода. Возможно, атомы Si занимают некоторую часть узлов решетки AlN вместо Al или образуют рентгеноаморфную фазу нитрида кремния, которая размещается в виде тонких прослоек между нанокристаллитами AlN.

Параметры решётки фазы AlN в верхнем слое покрытия Ta/AlSiN составляют $a = 0{,}3080$ нм и $c = 0{,}5056$ нм, что достаточно близко к табличным значениям $a = 0{,}3114$ нм и $c = 0{,}4979$ нм. Тогда как оценка среднего размера областей когерентного рассеяния D = 14 нм и микродеформаций $\varepsilon_{micro} = 0{,}5$ % соответствуют нанокристаллическому состоянию верхнего нитридного слоя AlSiN.

Сопоставление с дифрактограммой, полученной при рентгеноструктурном исследовании образцов кварцевого стекла с однослойным покрытием AlSiN толщиной ~1 мкм, показало наличие на ней одного слабого и уширенного максимума в области 2θ ≈ 42–43°, индексируемого как рефлекс (002) фазы AlN с гексагональной плотноупакованной решёткой типа вюрцита ($P6_3mc$) (рисунок 4.3), что может быть обусловлено малой толщиной слоя и нанокристаллическим состоянием, приводящим к снижению интенсивности и уширению рефлексов.

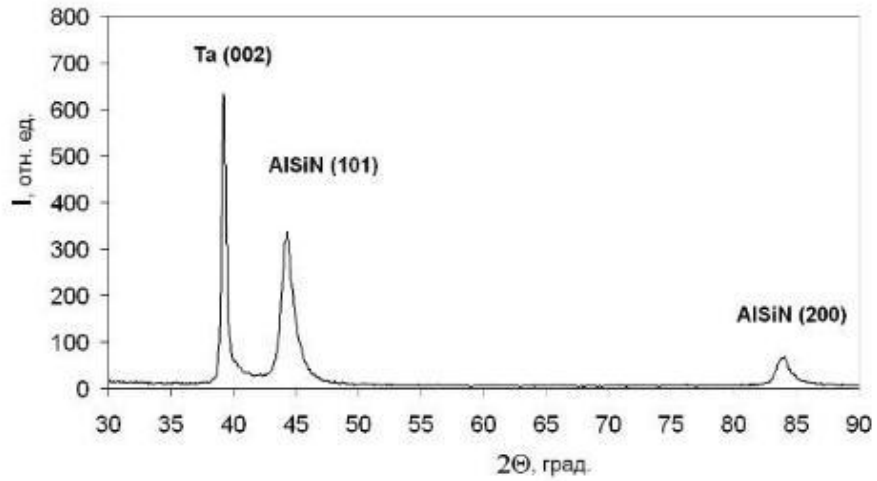


Рисунок 4.2 – Рентгеновская дифрактограмма двухслойного покрытия Ta/AlSiN с общей толщиной ~1 мкм

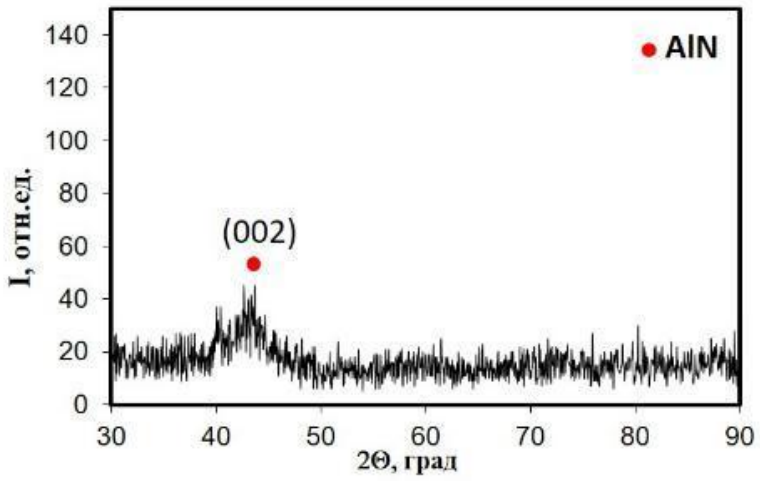


Рисунок 4.3 – Рентгеновская дифрактограмма покрытия AlSiN толщиной ~1 мкм

4.1.2. Исследования структуры с помощью просвечивающей электронной микроскопии

Согласно данным ПЭМ, полученным в режимах светлого и тёмного поля (рисунок 4.4, а, б), в двухслойном покрытии Ta/AlSiN оба слоя Ta и AlSiN характеризуются столбчатой нанокристаллической структурой. Средние размеры столбцов в поперечном сечении составляют 27 ± 3 нм для слоя Ta и 22 ± 2 нм для слоя AlSiN, в продольном направлении, соответственно, – ~100 нм и ~160 нм. Различие размеров структурных элементов в слоях Ta и AlSiN указывает на различный характер формирования структуры.

Микродифракционные картины, полученные от областей 1 и 2 (рисунок 4.4, б), подтверждают различие фазового состава слоёв. Для области, соответствующей промежуточному слою Ta (рисунок 4.4, в), наблюдаются рефлексы в виде прерывистых колец, индексируемые как фаза Ta с ОЦК-решёткой. Для области слоя AlSiN (рисунок 4.4, г) наблюдаются кольца, индексируемые как рефлексы фазы AlN с ГПУ-решёткой. Эти результаты хорошо согласуются с данными рентгеноструктурного анализа. Согласно данным литературы [74], при формировании покрытий системы AlSiN кремний может участвовать в образовании аморфной межкристаллитной составляющей, тогда как кристаллическая фаза представлена преимущественно нитридом алюминия. В рассматриваемом случае, с учётом отсутствия на РСА- и МД-картинах рефлексов, относящихся к самостоятельным кристаллическим Si-содержащим фазам, можно предположить, что кремний преимущественно локализован в межкристаллитных областях в виде аморфного нитрида или замещает частично атомы алюминия в узлах ГПУ-решётки покрытия AlSiN.

На рисунке 4.5 для сравнения представлены результаты ПЭМ-исследований однослойного покрытия AlSiN толщиной ~1 мкм, выращенного непосредственно на кварцевом стекле. Видно, что в поперечном сечении это покрытие имеет также столбчатую структуру со средним поперечным размером столбцов менее 20 нм.

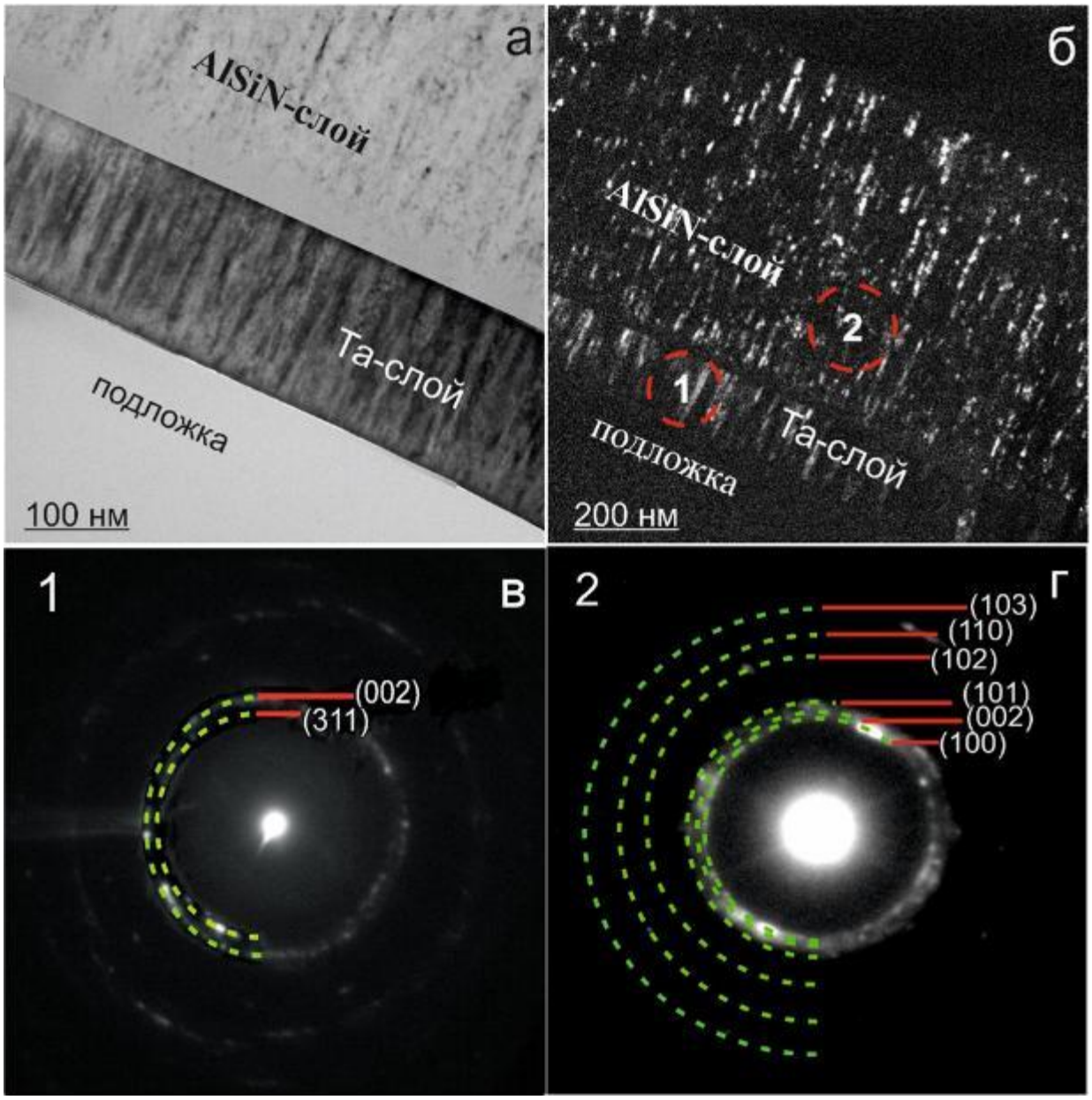


Рисунок 4.4 – ПЭМ-изображения структуры покрытия Ta/AlSiN в поперечном сечении: светлопольное (а) и темнопольное (б) изображения. МД-картины (в, г), полученные с обозначенных на (б) участков, и схемы их расшифровок для слоя Ta – 1 (в) и слоя AlSiN – 2 (г)

Темнопольное изображение (рисунок 4.5, а) демонстрирует выраженную анизотропную структуру: наблюдаются вытянутые яркие области, соответствующие кристаллическим доменам, ориентированным преимущественно вдоль направления роста покрытия. Такая картина характерна

для столбчатой нанокристаллической структуры, формируемой при магнетронном распылении.

Микродифракционная картина (рисунок 4.5, б) также имеет кольцевой характер и содержит рефлексы, индексируемые как отражения фазы AlN с гексагональной плотноупакованной решёткой типа вюрцита ($P6_3mc$), в том числе (100), (101), (102), (110) и (103). Кольцевой характер рефлексов указывает на поликристаллическое строение покрытия, а неравномерность их интенсивности по окружности свидетельствует о наличии предпочтительной ориентации (текстуры) нанокристаллитов. Отсутствие дополнительных кристаллических рефлексов, не относящихся к AlN, в пределах чувствительности микродифракции свидетельствует об отсутствии выраженных вторичных кристаллических фаз в исследованной области. Полученные ПЭМ/МД данные для тонкого покрытия AlSiN (~1 мкм), выращенного на кварцевой подложке, согласуются с результатами РСА для этого покрытия, в котором фаза AlN проявляется слабо вследствие малой толщины слоя и нанокристалличности структуры.

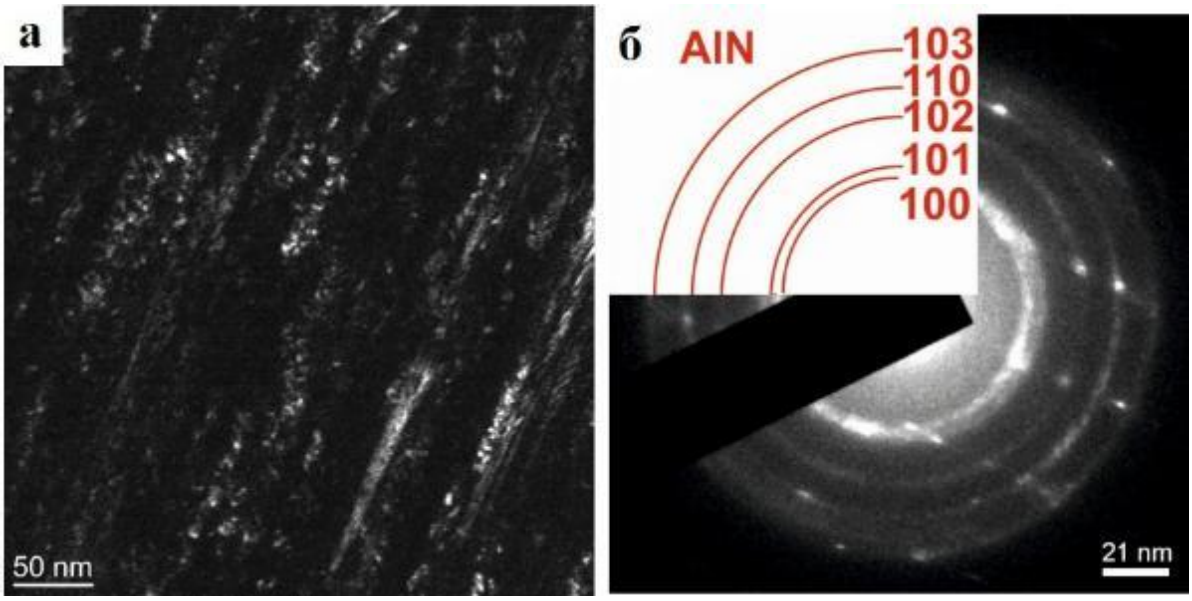


Рисунок 4.5 – ПЭМ-изображение однослойного покрытия AlSiN в поперечном сечении в темнопольном режиме (а) и МД-картина (б)

Таким образом, для однослойного покрытия AlSiN характерна столбчатая

нанокристаллическая структура, а микродифракционная картина соответствует фазе AlN с ГПУ-решёткой. В двухслойном покрытии Ta/AlSiN сохраняется формирование фазы AlN и Ta с преимущественно нанокристаллической столбчатой структурой. Слой Ta может изменять структуру покрытия и потенциально может влиять на формирование структуры верхнего слоя AlSiN, так и стойкость интерфейса «покрытие–подложка» при ударных воздействиях.

Установленные структурно-фазовые особенности покрытий AlSiN и Ta/AlSiN позволяют перейти к анализу их функциональных свойств. Поскольку для рассматриваемых систем важно сочетание защитной способности с сохранением оптической прозрачности кварцевой подложки, далее проанализированы оптические характеристики и механические свойства покрытий, определяющие сопротивление деформации и локальному разрушению.

4.2. Оптические и механические свойства покрытий Ta/AlSiN и AlSiN толщиной ~1 мкм

Для практического применения в оптических элементах защитное покрытие должно одновременно сохранять высокое светопропускание в рабочем спектральном диапазоне и обеспечивать стойкость к локальным контактным и ударным воздействиям. Далее приведены результаты измерений коэффициента светопропускания (T), микротвердости (H_μ) и приведённого модуля упругости (E^*) для тонких нитридных покрытий. Методики измерений приведены в разд. 2.2.5 и 2.2.7.

4.2.1. Оптические свойства покрытий Ta/AlSiN в сопоставлении с AlSiN

Спектральные зависимости коэффициента светопропускания ($T(\lambda)$) для покрытий AlSiN и Ta/AlSiN общей толщиной около 1 мкм, измеренные в видимой области спектра 400–800 нм, представлены на рисунках 4.6 и 4.7.

Среднее значение коэффициента светопропускания (*T*) в диапазоне 0,4–0,8 мкм *для однослойного покрытия AlSiN* составляет ~91 %, что входит в допустимый диапазон требований, предъявляемых к защитным покрытиям промышленных оптических элементов (рисунок 4.6). Наблюдаемая волнистость кривой в диапазоне 0,35–0,75 мкм обусловлена интерференционными эффектами в системе «покрытие–подложка», характерными для тонкоплёночных структур.

Для двухслойного покрытия Ta/AlSiN в видимой области коэффициент светопропускания составляет $T \approx 65$ %, что позволяет рассматривать данную систему как оптически прозрачную для видимого излучения (рисунок 4.7). Снижение *T* вызвано увеличением оптических потерь на поглощение света слоем Ta, а также дополнительным отражением от границы между слоями. В коротковолновой области спектра коэффициент светопропускания резко уменьшается и при $\lambda \leq 300$ нм стремится к нулю.

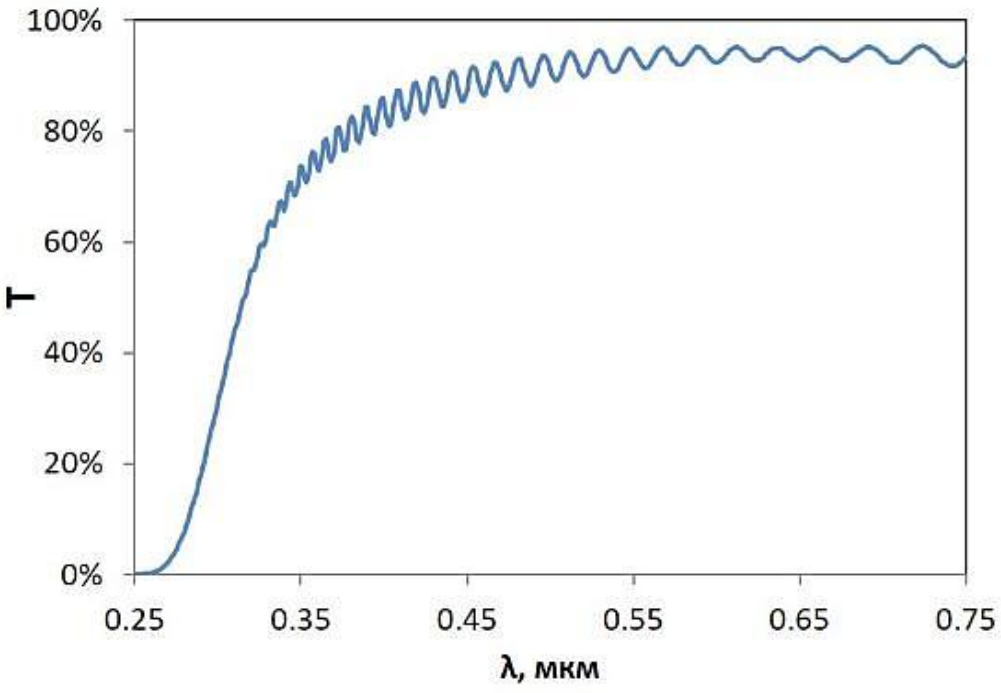


Рисунок 4.6 – Изменение коэффициента светопропускания подложек с покрытием AlSiN (~1 мкм) в диапазоне длин волн 0,25–0,75 мкм

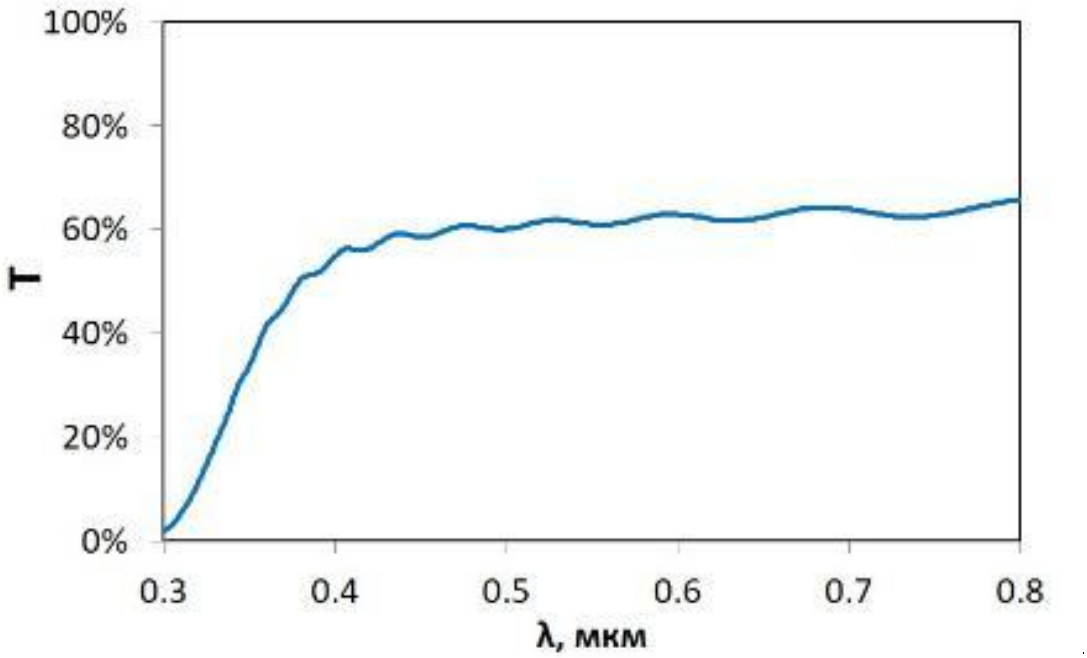


Рисунок 4.7 – Изменение коэффициента светопропускания подложек с покрытием Ta/AlSiN (~1 мкм) в диапазоне длин волн 0,3–0,8 мкм

Таким образом, уменьшение общей толщины двухслойного покрытия Ta/AlSiN до ~1 мкм позволяет сохранить достаточно высокий уровень светопропускания стеклянных пластин, несмотря на введение тонкого подслоя из тяжелого элемента (Ta) для уплотнения поверхностного слоя кварцевой подложки с целью потенциального повышения эрозионной стойкости стекла. Полученные оптические данные необходимо сопоставить с механическими характеристиками покрытий, поскольку практическая пригодность защитной системы определяется не только её прозрачностью, но и способностью сопротивляться локальному деформированию и разрушению при ударном воздействии высокоскоростных твердых частиц.

4.2.2. Механические свойства покрытий Ta/AlSiN и AlSiN

Механические свойства покрытий в значительной степени определяют их поведение при локальных контактных и ударных воздействиях микрочастиц,

поскольку сопротивление вдавливанию, уровень контактных напряжений и стойкость поверхностного слоя к локальному разрушению влияют на вероятность образования кратеров, микротрещин и повреждения интерфейса «покрытие–подложка». В таблице 4.2 приведены средние значения микротвёрдости (H_μ), приведённого модуля упругости (E^*), усреднённой по толщине плотности (ρ) и относительной эрозионной стойкости (ε) для покрытий AlSiN и Ta/AlSiN.

Таблица 4.2 – Средние значения микротвёрдости (H_μ), модуля упругости (E^*), сопротивления пластической деформации (H_μ^3/E^{*2}), усреднённой по толщине покрытия плотности (ρ) и относительной эрозионной стойкости (ε) для однослойного покрытия AlSiN и двухслойного покрытия Ta/AlSiN в сравнении с кварцевой подложкой без покрытия

Образцы	H_μ, ГПа	E^*, ГПа	H_μ^3/E^{*2}, ГПа	ρ, г/см^3	ε
подложка без покрытия	9,2 ± 0,4	75 ± 11,3	0,14	2,2 ± 0,1	1
с покрытием AlSiN (~1 мкм)	21 ± 1,9	165 ± 9,0	0,34	3,1 ± 0,1	1,3 ± 0,1
с покрытием Ta/AlSiN (~1 мкм)	19 ± 2,1	157 ± 13	0,28	4,7 ± 0,1	1,9 ± 0,2

Для двухслойного покрытия Ta/AlSiN с суммарной толщиной ~1 мкм значения микротвердости и приведенного модуля упругости составляют $H_\mu = 19 \pm 2{,}1$ ГПа и $E^* = 157 \pm 13$ ГПа, соответственно. Для однослойного покрытия AlSiN такой же толщины получены соответствующие значения ($H_\mu = 21 \pm 1{,}9$ ГПа) и ($E^* = 165 \pm 9$ ГПа), не отличающиеся в пределах экспериментальной погрешности от 2-х–слойного покрытия. Следовательно, нанесение промежуточного слоя Ta не изменяет измеренные механические характеристики, но повышает эрозионную стойкость. Вместе с тем усреднённая по толщине плотность покрытия возрастает с 3,1 ± 0,1 г/см^3 до 4,7 ± 0,1 г/см^3, при введении высокоплотного Ta-слоя между подложкой и основным слоем AlSiN. Это может быть единственным фактором дополнительного повышения величины

(ε) от величины 1,3 до 1,9.

4.3. Особенности ударного воздействия высокоскоростных микрочастиц на кварцевое стекло с двухслойным покрытием Ta/AlSiN в сравнении с однослойным AlSiN

На рисунке 4.8 приведены СЭМ-изображения участков поверхности кварцевых подложек без покрытия, а также с покрытиями AlSiN и Ta/AlSiN после обстрела высокоскоростными сферическими микрочастицами железа. Съёмку проводили после нанесения тонкого медного (серебряного) проводящего слоя толщиной 1-2 нм для подавления помех в изображении кратеров на стеклянной поверхности, которые появляются при электризации электронным пучком в микроскопе. На микрофотографии отчётливо наблюдаются ударные кратеры с окружающими их локальными зонами микротрещинообразования. Характер и плотность таких повреждений позволяют оценить влияние покрытия на механизм локального разрушения кварцевой подложки при высокоскоростном ударном воздействии микрочастиц и оценить величину ее эрозионной стойкости.

Как описано в главе 2 для корректного сравнения характера повреждений в одинаковых условиях испытаний при каждом испытании одновременно с четырьмя подложками без покрытия устанавливаются в камере и обстреливаются четыре подложки с покрытиями. После первого выстрела по результатам подсчёта в анализируемой области четырех образцов без покрытия ($4 \times 20 = 80$ мм^2) общее количество кратеров составляет 1757 шт. (рисунок 4.8, а). В других случаях при аналогичном режиме обстрела на исходных образцах образовывалось от 1 до 2 тысяч кратеров. Это указывает на высокую чувствительность исходного кварцевого стекла к локальному ударному разрушению при воздействии высокоскоростных микрочастиц железа.

Установлено, что на поверхности подложек с покрытиями при аналогичных выстрелах образуется существенно меньшее число кратеров. Так на поверхности

четырех кварцевых образцов с покрытием Ta/AlSiN, после первого выстрела было насчитано 833 кратера (рисунок 4.8, в). При следующем выстреле на поверхности четырех кварцевых образцов с покрытием AlSiN толщиной ~1 мкм образовалось 952 кратера (рисунок 4.8, б), тогда как в тех же условиях обстрела на 4-х образцах без покрытия, установленных на предметный стол одновременно с ними, – 1209 кратеров. Соответственно, после вычислений относительной эрозионной стойкости образцов после каждого выстрела и усреднения ее величины по числу выполненных выстрелов получаем значения (ε), приведенные в таблице 4.2. Видно, что при нанесении тонких (~1 мкм) как однослойных покрытий AlSiN, так и двухслойных Ta/AlSiN относительная эрозионная стойкость стеклянных образцов повышается до величины ~1,3 ± 0,1 и ~1,9 ± 0,2, соответственно. Из сравнения этих данных и данных таблицы 3.3 и раздела 3.3 можно сделать следующее заключение:

1) уменьшение толщины однослойного покрытия AlSiN от 5 мкм до 1 мкм приводит к падению относительной эрозионной стойкости кварцевого стекла от величины 2,7 до 1,3;

2) введение промежуточного тонкого нанокристаллического слоя из тантала между подложкой и верхним нанокомпозитным слоем AlSiN двухслойного покрытия дополнительно повышает эрозионную стойкость кварцевых стекол от величины 1,3 до 1,9.

В целом экспериментальные данные показывают, что при одинаковой суммарной толщине двухслойное покрытие Ta/AlSiN обеспечивает более выраженный защитный эффект по сравнению с однослойным покрытием AlSiN. Безусловно, это связано с совокупным влиянием двухслойной структуры покрытия, наличием высокоплотного Ta-слоя и изменением условий перераспределения напряжений в системе «покрытие–подложка», что в целом может способствовать снижению вероятности образования локальных повреждений, ведущих к развитию поверхностных разрушений материала в виде кратеров.

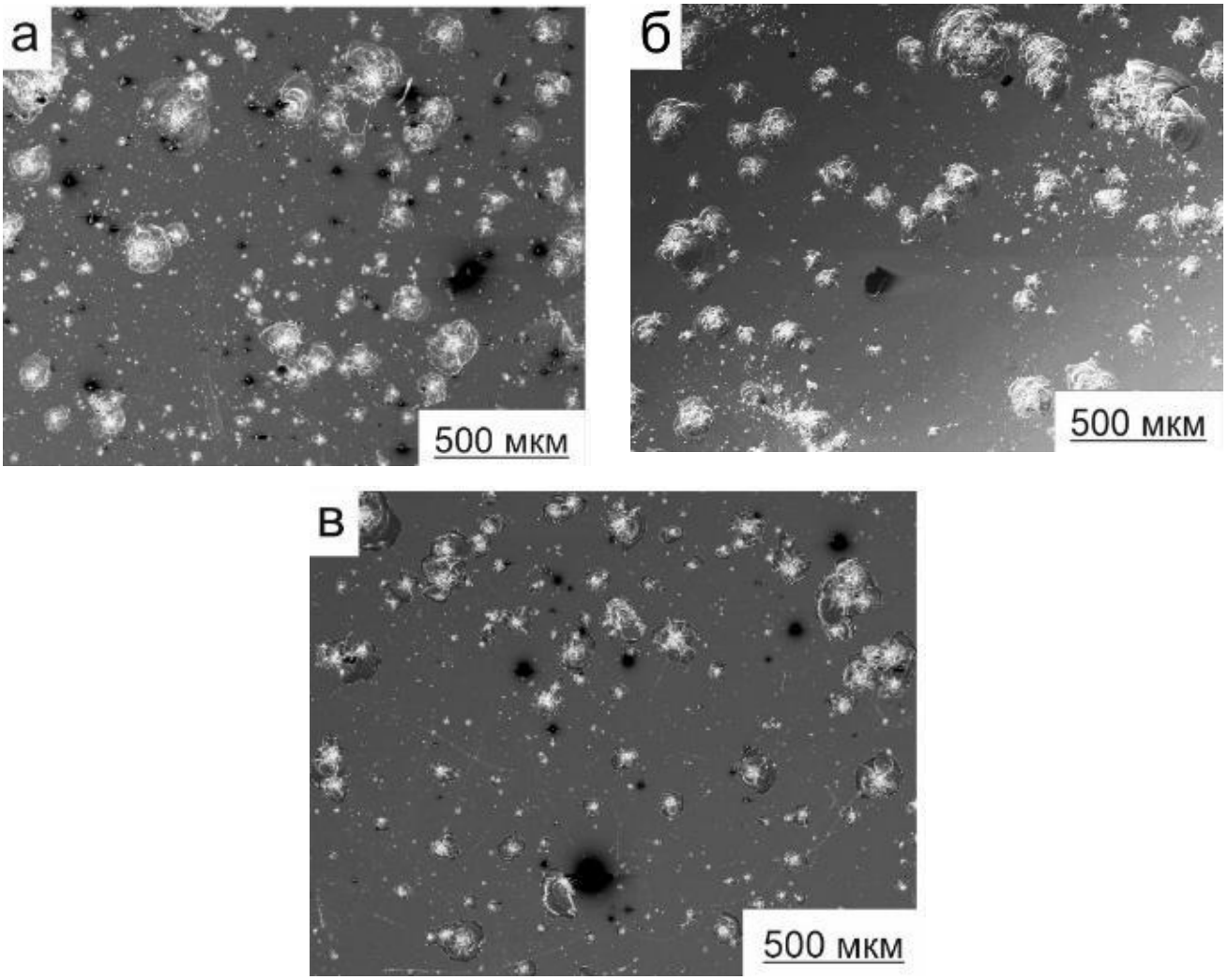


Рисунок 4.8 – СЭМ-изображения поверхности кварцевых подложек: (а) – без покрытия, (б) – с однослойным покрытием AlSiN, (в) – с двухслойным покрытием Ta/AlSiN после обстрела одинаковым потоком микрочастиц железа из легкогазовой пушки

Полученный результат согласуется с литературными данными о преимуществе многослойных защитных систем при высокоскоростном ударном воздействии. Так, в работе [211] при исследовании влияния конструкции экрана типа «высокопористая медь – дюралюминий» на разрушение стального сферического ударника, движущегося со скоростью 3–5 км/с, показано, что двухслойная система по сравнению с однослойным экраном эффективнее разрушает ударник, снижает максимальную глубину внедрения осколков в

пластину-свидетель и уменьшает число наиболее крупных кратеров. Аналогичный вывод следует и из результатов численного моделирования взаимодействия высокоскоростных ударников с двухслойными преградами [212]. Хотя рассматриваемые в указанных работах материалы и геометрия систем отличаются от исследованных в настоящей работе, приведённые данные подтверждают принципиальную возможность повышения противоударной эффективности за счёт многослойной структуры. Таким образом, механизмы сопротивления ударным локальным повреждениям поверхностного слоя стекла в рассматриваемых системах определяются не только твердостью и упругостью, но и структурой покрытия, его плотностью, особенностями распределения напряжений и свойствами межслойных и межфазных границ.

4.4. Сопоставление результатов с данными главы 3

Сопоставление полученных результатов с данными главы 3 показывает, что повышение эрозионной стойкости кварцевого стекла может быть достигнуто несколькими путями, различающимися по механизму действия и влиянию на оптические свойства. В случае однослойного покрытия AlSiN толщиной ~5 мкм, рассмотренного в главе 3, защитный эффект обеспечивается прежде всего большей толщиной нитридного слоя, способного эффективнее воспринимать ударное воздействие и снижать степень повреждения подложки. Напротив, для покрытия AlSiN толщиной ~1 мкм, исследованного в настоящей главе, при сохранении высокого светопропускания защитный эффект выражен слабее, что указывает на существенную роль толщины в формировании эрозионной стойкости.

Другой путь повышения эрозионной стойкости, рассмотренный в главе 3, связан с легированием покрытия тяжелым элементом рением. Введение Re в состав нитридного слоя AlSiN сопровождается повышением плотности покрытия и ростом эрозионной стойкости, однако приводит к существенному снижению

светопропускания. В отличие от этого, введение Ta в настоящей работе реализовано не как легирование верхнего нитридного слоя AlSiN, а как формирование самостоятельного тонкого функционального слоя в составе двухслойной системы Ta/AlSiN. Такой подход не обеспечивает заметного роста микротвёрдости и приведённого модуля упругости, но позволяет повысить эрозионную стойкость по сравнению с однослойным AlSiN той же суммарной толщины. Следовательно, легирование Re и введение тонкого слоя Ta представляют собой два разных способа повышения защитного эффекта: в первом случае эффект достигается за счёт изменения состава и плотности нитридного покрытия AlSiN, во втором – за счёт многослойности структуры и, вероятно, характера перераспределения напряжений при ударе. С практической точки зрения покрытия AlSiN являются наиболее предпочтительными по показателю прозрачности. При увеличении толщины покрытия AlSiN до ~5 мкм возрастает его эрозионная стойкость. В то же время системы с Re и Ta обеспечивают более высокий уровень защитных свойств, однако это достигается ценой ухудшения оптических характеристик в различной степени.

4.5. Выводы по главе 4

1. При последовательном импульсном магнетронном распылении сначала танталовой мишени, а затем композиционной мишени AlSi на подложках из кварцевого стекла осаждаются двухслойные покрытия Ta/AlSiN, включающие нижний промежуточный слой тантала толщиной ~0,1 мкм, состоящий из фазы Ta с ОЦК-решёткой, и верхний основной слой AlSiN толщиной ~0,9 мкм, состоящий из нитридной фазы AlN с ГПУ-решёткой типа вюрцита ($P6_3mc$). Оба слоя характеризуются нанокристаллической столбчатой структурой с размером столбцов Ta и AlSiN в поперечном сечении ~ 27 нм и ~22 нм, в продольном направлении ~100 нм и ~160 нм, соответственно, растущих нормально от поверхности подложки. Детальное формирование структуры выявлено с

помощью рентгеноструктурного анализа и ПЭМ/микродифракционных наблюдений.

2. Уменьшение суммарной толщины двухслойного покрытия Ta/AlSiN до ~1 мкм позволяет сохранить достаточно высокий коэффициент светопропускания кварцевой подложки до $T \approx 65$ % в видимой области спектра, который обычно в значительной мере снижается при введении металлических пленок в структуру многослойных металлокерамических покрытий. Однако это приводит к понижению эффективности противоэрозионной защиты покрытия.

3. Показано, что значения микротвёрдости и приведённого модуля упругости двухслойных покрытий Ta/AlSiN $H_{\mu} \approx 19$ ГПа и $E^* \approx 157$ ГПа остаются близкими в пределах экспериментальной погрешности к значениям $H_{\mu} \approx 21$ ГПа и $E^* \approx 165$ ГПа, измеренным на однослойных покрытиях AlSiN, соответственно, что свидетельствует об отсутствии выраженного упрочнения или разупрочнения нитридного слоя при его нанесении на промежуточный слой Ta.

4. Установлено, что при одинаковой суммарной толщине покрытий (~1 мкм) двухслойная защитная система Ta/AlSiN, сформированная на поверхности кварцевого стекла, обеспечивает более высокую эрозионную стойкость $\varepsilon \approx 1{,}9$ по сравнению со значением $\varepsilon \approx 1{,}3$ для однослойного покрытия AlSiN. Повышение стойкости к ударному воздействию высокоскоростных микрочастиц связано с влиянием уплотняющего поверхность стекла тонкого промежуточного слоя Ta, а также двухслойной структуры покрытия с межслоевым интерфейсом, перераспределяющим напряжения в системе «подложка– промежуточный слой–покрытие».

Глава 5. Оксидные противоэрозионные покрытия на основе систем AlSiReO и InSnO – состав, структура, физико-механические свойства и влияние на эрозионную стойкость кварцевых стекол

В главах 3 и 4 были исследованы защитные нитридные покрытия AlSiN, AlSiReN и Ta/AlSiN, которые повышают эрозионную стойкость кварцевых стекол при воздействии высокоскоростных микрочастиц железа. Однако повышение их противоэрозионной стойкости приводит к снижению оптической прозрачности, что осложняет их практическое применение на элементах из кварцевого стекла, используемых в оптических системах.

В связи с этим в настоящей главе будет рассмотрено формирование в качестве противоэрозионных покрытий – оксидных пленок на основе композиций из легких элементов Al и Si, легированных Re, и композиций из тяжелых элементов In и Sn. Их выбор обусловлен присущими им функциональными свойствами, которые включают высокую прозрачность и удовлетворительные физико-механические характеристики, что позволяет рассматривать их в качестве перспективных защитных слоев для кварцевых подложек, которые могут составить конкуренцию нитридным покрытиям.

Особое внимание уделяется установлению взаимосвязи между составом покрытий, их структурным состоянием, а также механическими и эрозионными свойствами. Это позволяет перейти от простого описания результатов к их физической интерпретации в рамках подхода «состав – структура – свойства».

Таким образом, целью данной главы является комплексная оценка эффективности оксидных покрытий InSnO и AlSiReO в качестве защитных слоёв для кварцевых подложек с точки зрения обеспечения эрозионной стойкости при сохранении высоких оптических и механических характеристик, что имеет важное значение для расширения области применения кварцевых материалов в условиях интенсивного ударного воздействия.

5.1. Формирование покрытий AlSiReO: состав, структура, свойства и влияние на эрозионную стойкость кварцевых стекол

5.1.1. Состав и структура покрытий AlSiReO

В предыдущих главах были рассмотрены состав и структура, противоэрозионные, механические и оптические свойства нанокомпозитных покрытий на основе нитридов и металлов системы элементов Al, Si, Re, Ta, осажденных на кварцевые подложки магнетронным способом распыления композиционных мишеней. Показано, что покрытия подобного типа способны эффективно повышать стойкость кварцевых стекол к ударному воздействию высокоскоростных микрочастиц, однако их механические свойства, а также прозрачность в видимой области спектра существенно зависят от состава, режимов и условий осаждения. Имеется ограниченное число нитридных систем, обладающих одновременно и высокой прозрачностью, и высокой противоэрозионной стойкостью. Это указывает на необходимость поиска иных, в частности оксидных систем, в которых повышение эксплуатационных характеристик может быть достигнуто не только за счёт изменения структуры и плотности материала покрытия, но и за счёт более широкого управления химическим составом и структурно-фазовым состоянием покрытий. Известно, что среди оксидных систем количество оптически прозрачных материалов многократно выше, чем среди нитридных.

В этой связи особый интерес представляет исследование многокомпонентных покрытий на основе оксидов алюминия и кремния, дополнительно легированных рением. Выбор данной системы обусловлен тем, что введение рения, как показано выше в главе 3, может оказывать влияние на плотность покрытия, характер химических связей и создаёт предпосылки для формирования покрытий с улучшенным сочетанием механических и защитных характеристик. Логическим продолжением данного направления является переход

к исследованию оксидной системы AlSiReO, позволяющей оценить влияние замены нитридной матрицы на оксидную при сохранении легирующих элементов Re и Si. Такой подход даёт возможность проследить роль Re и Si в формировании структуры и свойств покрытия в среде с принципиально иным типом химической связи.

В режиме среднечастотного импульсного распыления композиционной мишени состава $Al_{1-y-z}Si_yRe_z$ в атмосфере газовой смеси аргона и кислорода низкого давления 0,12 Па на кварцевой подложке было получено многокомпонентное покрытие AlSiReO толщиной ~3 мкм. Элементный состав покрытия AlSiReO составляет: Al ≈ 9 ат. %, Si ≈ 23 ат. %, Re ≈ 2 ат. %, O ≈ 66 ат. %. С учётом соотношения основных компонентов состав покрытия можно рассматривать как оксидную матрицу, близкую по составу к SiO_2, легированную алюминием и рением.

Наличие рения даже в сравнительно небольшом количестве (~2 ат. %) может оказывать существенное влияние на формирование структуры и свойств покрытия. Рений относится к тугоплавким элементам, характеризующимся высокой атомной массой и, соответственно, высокой плотностью и небольшим атомным радиусом 1,37 Å, промежуточным между Si (1,34 Å) и Al (1,43 Å). Его введение приводит к искажению локального атомного окружения как решетки на основе AlN (Al_2O_3), так и решетки на основе SiO_2. В результате введение его может способствовать аморфизации покрытия. Кроме того, присутствие рения повышает плотность упаковки матрицы и, как следствие, оказывает влияние на упругие и прочностные характеристики материала.

Анализ концентрационного профиля также показывает, что распределение Al, Si и O по толщине покрытия остаётся достаточно равномерным, что свидетельствует о стабильности процесса осаждения. Рений, несмотря на низкую концентрацию, также распределён по толщине слоя без признаков выраженной сегрегации, что указывает на его однородное участие в формировании матрицы, а не в виде отдельных фазовых выделений или кластеров.

По данным рентгеновской дифрактометрии, полученным в симметричной

геометрии съёмки, структура покрытия AlSiReO является рентгеноаморфной (рисунок 5.1). Об этом свидетельствует наличие характерных диффузных максимумов рассеяния в областях углов 2θ ~15–35° и 2θ ~55–80°, тогда как рефлексы, соответствующие кристаллическим фазам, во всём исследованном диапазоне отсутствуют. Полученные данные указывают на то, что в покрытии формируется не механическая смесь аморфных оксидов Al_2O_3, SiO_2 и ReO_2, а единая аморфная оксидная фаза сложного состава на основе системы Al–Si–Re–O.

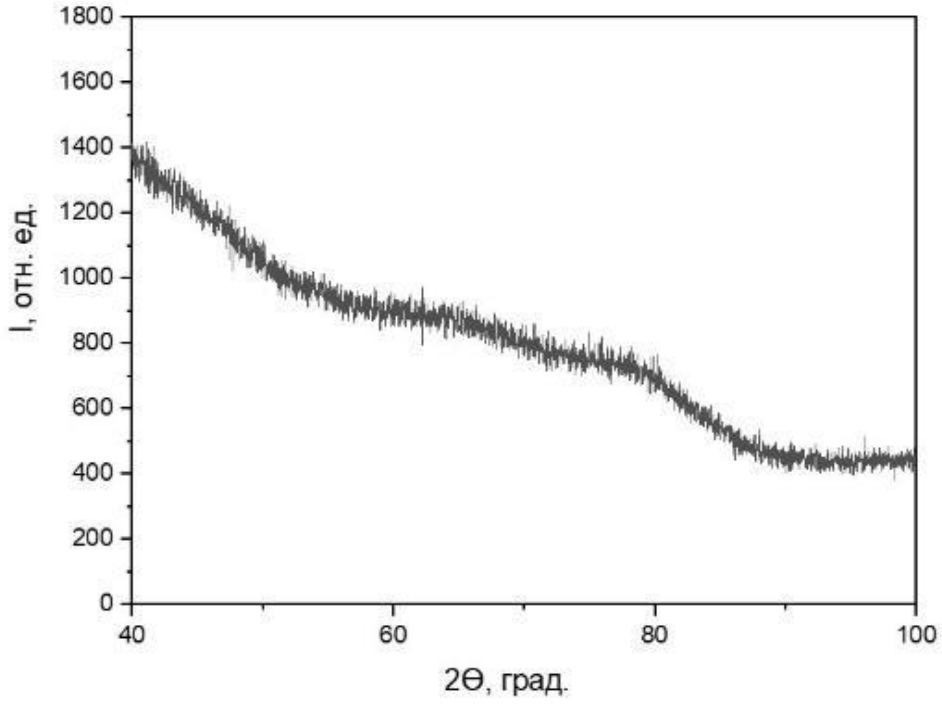


Рисунок 5.1 – Рентгеновские дифрактограммы исследуемой подложки с покрытием AlSiReO

Аморфную структуру покрытия на основе тройной системы Al–Si–O, сформированного методом магнетронного осаждения на стальные подложки AISI D2, ранее наблюдали авторы H. Cicek and Y. Kübra [213]. Согласно [213], кристаллическая структура в покрытии Al–Si–O может быть получена после термообработки при температуре 550°C. В то же время в работе [214] рентгенограммы всех покрытий Al–Si–O, полученных на стекле методом реактивного радиочастотного магнетронного распыления в системе

сверхвысокочастотного осаждения, свидетельствуют об их аморфной природе при любых температурах осаждения (100, 300 и 500 °С). Однако в данной работе температура подложек, контролируемая термопарой, прикреплённой к тыльной стороне рабочего столика вакуумной установки, при синтезе покрытия не превышала 300°С. Поэтому полученное в данной работе покрытие AlSiReO не претерпевает in-situ кристаллизацию и сохраняет аморфную структуру.

Результаты анализа фазового состава покрытия, полученные методом рентгеноструктурного анализа, подтверждаются данными электронно-микроскопических исследований (рисунок 5.2). На ПЭМ-изображении высокого разрешения в структуре покрытия отсутствуют как амплитудно-фазовый контраст от кристаллических плоскостей, так и типичный дифракционный вид контраста. Вместо этого наблюдается нерегулярная структура. Соответствующая данному изображению МД-картина (вставка к рисунку 5.2) содержит области диффузного рассеяния, свойственные аморфному структурному состоянию [215].

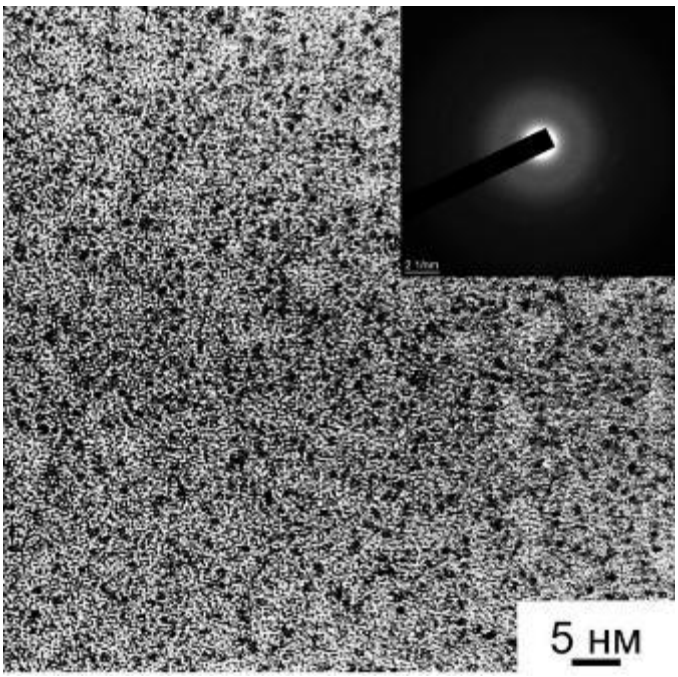


Рисунок 5.2 – ПЭМ-изображение структуры покрытия AlSiReO с высоким разрешением и соответствующая ему микродифракция (на вставке)

Отсутствие периодически повторяющихся структур на изображении

высокого разрешения и наличие диффузного кольца на микродифракционной картине свидетельствуют о полном отсутствии дальнего порядка и подтверждают стеклообразное состояние покрытия. Наблюдаемая мелкомасштабная неоднородность контраста, вероятно, связана с локальными флуктуациями плотности и незначительными вариациями химического состава, не приводящими, однако, к формированию обособленных кристаллических фаз.

Таким образом, результаты рентгеноструктурного и ПЭМ анализа согласованно свидетельствуют о формировании аморфной структуры покрытия AlSiReO. Вероятной причиной такого структурного состояния является сложный многокомпонентный состав системы Al–Si–Re–O, в которой различие атомных радиусов, координационных состояний и типов химической связи между компонентами затрудняет формирование дальнего кристаллического порядка. Показано, что введение рения способствует стабилизации аморфного состояния за счёт нарушения дальнего порядка и усложнения химического состава системы. Полученное покрытие характеризуется равномерным распределением элементов по толщине, что является важной предпосылкой для формирования его физико-механических свойств и последующего анализа его защитной эффективности.

5.1.2. Физические свойства покрытия AlSiReO

Покрытие AlSiReO имеет аморфную структуру, и теперь важным является анализ его физических свойств, поскольку именно они определяют возможность практического использования данного покрытия в качестве защитного слоя на кварцевых подложках. Для многокомпонентных аморфных оксидных систем особый интерес представляет оценка сочетания оптической прозрачности и противоэрозионной стойкости, а также механических характеристик. Такой комплексный подход позволяет установить, насколько формирование однородной аморфной матрицы, стабилизированной легированием рением, способствует улучшению эксплуатационных свойств покрытия.

На рисунке 5.3 представлены оптические спектры коэффициента светопропускания кварцевых подложек без покрытия и с покрытием AlSiReO. Полученные результаты показывают, что в видимой области спектра 0,4–0,8 мкм покрытие сохраняет достаточно высокий уровень прозрачности: среднее значение коэффициента светопропускания в указанном интервале длин волн составляет ~77 %. Иными словами, нанесение покрытия толщиной около ~3 мкм не приводит к значимой потере прозрачности кварцевого стекла, хотя и снижает среднюю величину светопропускания примерно на 16 % по сравнению с подложкой без покрытия.

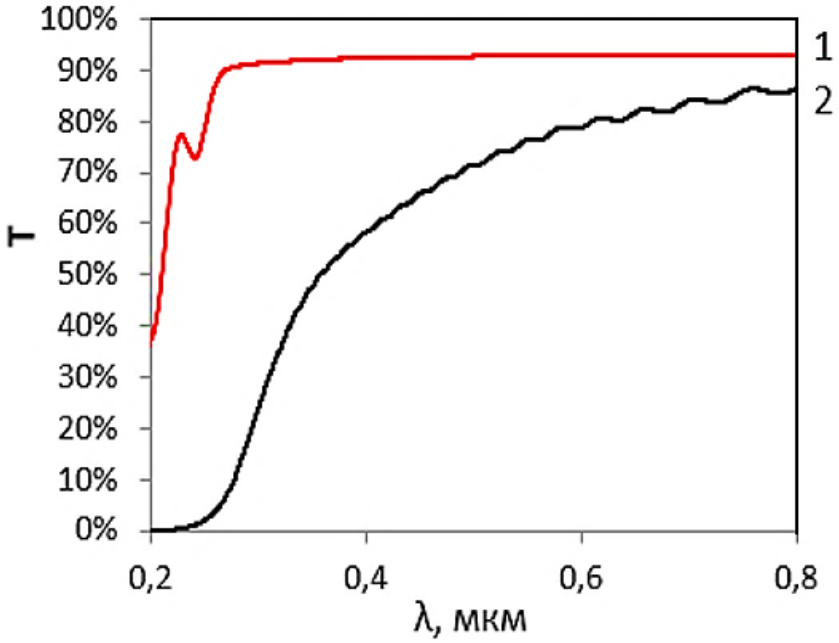


Рисунок 5.3 – Коэффициент светопропускания подложек: 1 – без покрытия, 2 – с покрытием AlSiReO в ультрафиолетовой и видимой области спектра

В то же время в ультрафиолетовой области спектра наблюдается существенно более сильное поглощение излучения. Это проявляется в снижении коэффициента светопропускания более чем на 66 %, что указывает на высокую экранирующую способность покрытия AlSiReO в коротковолновой области спектра. Подобное поведение может быть связано как с особенностями электронной структуры многокомпонентной аморфной оксидной матрицы, так и с

наличием локальных состояний, способствующих поглощению ультрафиолетового излучения.

Средние значения коэффициентов светопропускания кварцевой подложки без покрытия и подложки с покрытием AlSiReO в ультрафиолетовой и видимой областях спектра приведены в таблице 5.1.

Таблица 5.1 – Средние значения коэффициента оптического светопропускания подложки без покрытия и с покрытием AlSiReO в диапазонах длин волн λ ультрафиолетового (0,25 ÷ 0,35 мкм) и видимого (0,4 ÷ 0,8 мкм) излучения

Подложка	λ, мкм	
	0,25 ÷ 0,35	0,4 ÷ 0,8
без покрытия	86 %	93 %
с покрытием AlSiReO	24 %	77 %

Таким образом, покрытие AlSiReO немного снижает прозрачность в видимой области спектра и обладает выраженной способностью поглощать ультрафиолетовое излучение по сравнению с подложкой без покрытия. Это позволяет рассматривать его не только как защитный механический слой, но и как функциональное покрытие, способное одновременно ограничивать прохождение УФ-излучения.

5.1.3. Механические свойства покрытия AlSiReO

В таблице 5.2 также представлено среднее значение плотности (ρ) материала поверхностного слоя подложек без покрытия и с покрытием AlSiReO, которое определялось по методике, описанной в разделе 2.2.1. Видно, что нанесение покрытия AlSiReO на кварцевую подложку приводит к эффективному увеличению в ~1,4 раза физической плотности материала поверхностного слоя исследуемых образцов. Это должно способствовать повышению эрозионной

стойкости образцов стекла.

На кварцевых подложках без покрытия и с покрытием AlSiReO методом инструментального индентирования были определены значения микротвёрдости (H_μ) и приведённого модуля упругости (E^*) (таблица 5.2). Типичная диаграмма «нагружение–разгружение» P–h представлена на рисунке 5.4. Для получения усреднённых значений было выполнено не менее пяти индентирований каждого покрытия. При максимальной нагрузке P_{max} = 10 мН глубина проникновения индентора не превышала 250 нм, что составляет менее 10 % от общей толщины покрытия (~3 мкм).

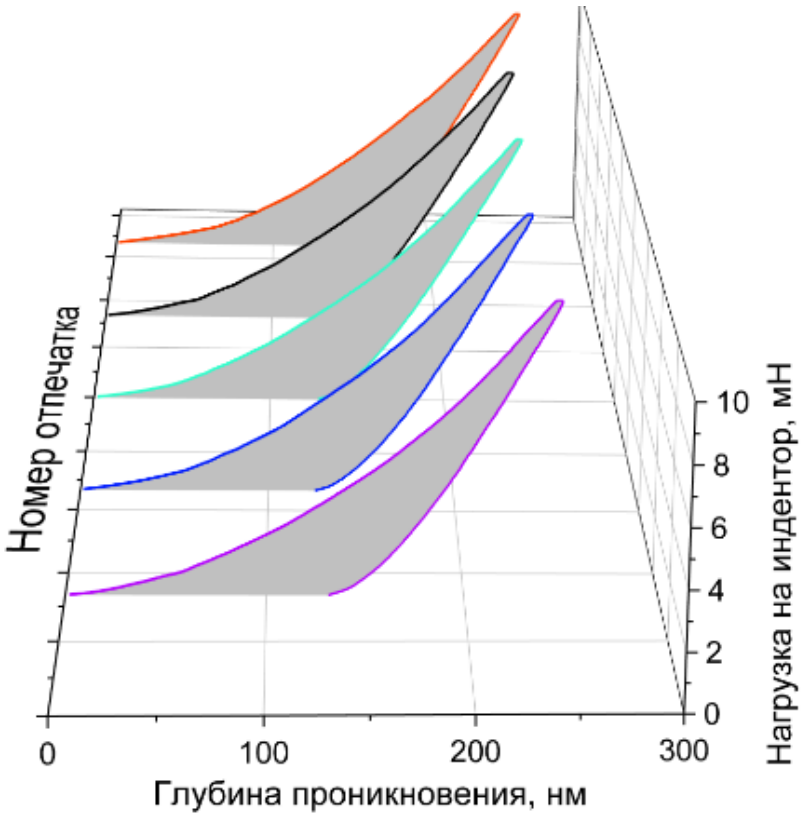


Рисунок 5.4 – Диаграмма P–h «нагружения–разгружения», полученные при индентировании подложки с покрытием AlSiReO

Анализ результатов наноиндентирования показывает, что среднее значение микротвёрдости покрытия H_μ = 8,9 ± 0,18 ГПа в пределах экспериментальной погрешности измерений не отличается от величины H_μ, полученной на подложке

без покрытия. При этом приведённый модуль упругости покрытия AlSiReO составляет 116,7 ± 1,8 ГПа, то есть увеличивается в ~1,5 раза по сравнению с его величиной, измеренной на подложке без покрытия. Таким образом, расчетное значение сопротивления материала покрытия AlSiReO пластической деформации (H^3/E^2) [108] будет равно 0,052 ГПа (таблица 5.2). Это показывает на весьма низкий уровень сопротивления деформации при ударных нагрузках этого покрытия по сравнению с покрытиями AlSiN и AlSiReN, что может стать причиной снижения противоэрозионных свойств у него.

Таблица 5.2 – Средние значения микротвердости (H_μ), приведенного модуля упругости (E^*), сопротивления пластической деформации (H_μ^3/E^{*2}), критического коэффициента интенсивности напряжений (K_{Ic}), плотности (ρ), критической нагрузки начала отслоения покрытий (L_c) и относительной эрозионной стойкости (ε) рабочей поверхности подложки без и с покрытием AlSiReO

Подложка	H_μ, ГПа	E^*, ГПа	H_μ^3/E^{*2}, ГПа	K_{1c}, МПа·м$^{1/2}$	ρ, г/см^3	L_c, Н	ε
без покрытия	9,2 ± 0,4	75 ± 11,3	0,14	0,7 ± 0,2	2,2 ± 0,1	-	1
с покрытием AlSiReO	8,9 ± 0,2	116,7 ± 1,8	0,052	0,35 ± 0,08	3,2 ± 0,1	10,2 ± 3	1,2 ± 0,1

Для оценки величины сопротивления распространению трещин был определён критический коэффициент интенсивности напряжений (K_{Ic}). Для кварцевых образцов с покрытием AlSiReO данная характеристика оказалась равной 0,35 МПа·м$^{1/2}$ (таблица 5.2). По сравнению с исходной кварцевой подложкой это значение ниже, что указывает на ограниченную трещиностойкость самого покрытия. Низкая величина трещиностойкости покрытия обусловлена его аморфной природой. При анализе его защитной эффективности от эрозии необходимо это учитывать.

5.1.4. Адгезионные характеристики покрытия AlSiReO

Дополнительная информация о механической надёжности покрытия была получена в результате выполнения скрэтч-тестов образцов с нанесенным покрытием. На рисунке 5.5 показано изображение трека царапины, формирующейся при движении вправо индентора с алмазным наконечником по поверхности покрытия AlSiReO при линейно возрастающей нагрузке от 0,6 до 20 Н. В таблице 5.2 приведено полученное значение критической нагрузки начала отслоения покрытия.

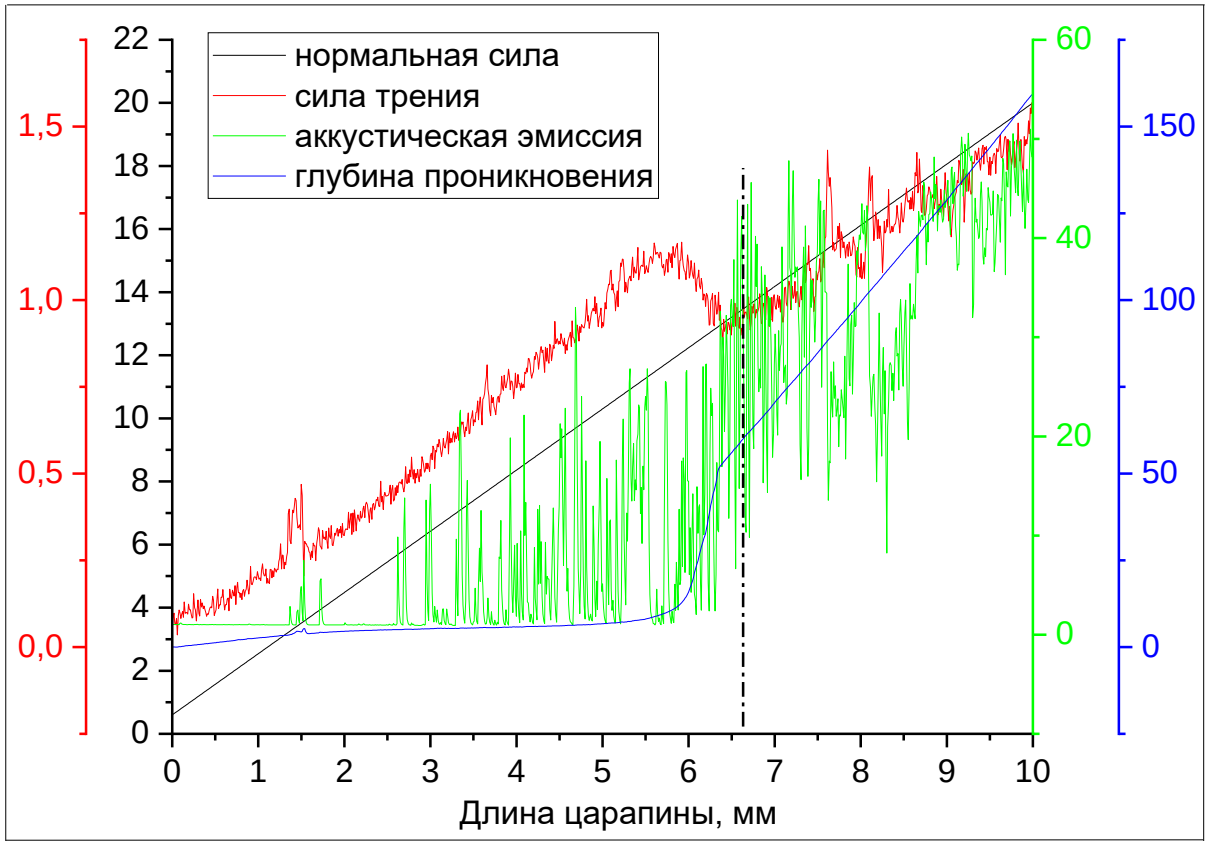
Установлено, что критическая нагрузка начала разрушения и отслоения покрытия составляет L_c = 10,2 ± 2,99 Н. По мере увеличения нагрузки наблюдается рост ширины царапины и доли (площади) отслоившихся участков покрытия, что связано с увеличением глубины проникновения индентора и развитием напряжений в приповерхностной области.

Характер разрушения свидетельствует о том, что повреждение покрытия сопровождается адгезионно-когезионными процессами: с одной стороны, происходит нарушение сплошности самого покрытия, а с другой - локальное ослабление связи на границе раздела «покрытие–подложка». Тем не менее, достигнутый уровень критической нагрузки указывает на достаточно прочную связь покрытия с кварцевой подложкой, что важно для его дальнейшего использования в условиях механических и ударных воздействий.

Проведённые исследования физико-механических свойств показали, что для оксидных покрытий AlSiReO характерны низкие значения сопротивления деформации при ударных нагрузках и трещиностойкости при несколько повышенной плотности материала покрытия. Легирование рением и формирование аморфной многокомпонентной оксидной матрицы позволяют получить покрытие, сочетающее удовлетворительные оптические характеристики с повышенной плотностью и приемлемой адгезионной прочностью. Это создаёт

предпосылки для последующего анализа стекол с таким покрытием для изучения их поведения при ударном воздействии высокоскоростных микрочастиц и оценки эрозионной стойкости.

а



б



Рисунок 5.5 – Изображение царапины на поверхности покрытия AlSiReO (внизу) и графики изменения указанных на диаграммах параметров в режиме линейно возрастающей нагрузки на индентор от 0,6 до 20 Н

5.1.5. Сопротивление ударному воздействию высокоскоростных микрочастиц стекол с покрытием AlSiReO

В данном подразделе проведена оценка эрозионной стойкости кварцевых подложек без покрытия и с покрытием AlSiReO при воздействии высокоскоростного потока сферических микрочастиц железа со средним

диаметром ~56 мкм. Основное внимание уделено анализу характера повреждений поверхности, количеству образующихся кратеров и влиянию структурного состояния покрытия на механический отклик системы «покрытие–подложка».

На рисунке 5.6 представлены СЭМ-изображения поверхности кварцевой подложки без покрытия и с покрытием AlSiReO после ударного воздействия микрочастиц железа. В обоих случаях наблюдается формирование большого количества кратеров, являющихся результатом локального разрушения материала при высокоскоростном соударении микрочастиц с поверхностью. На подложках с покрытием AlSiReO количество кратеров несколько меньше по сравнению с кварцевой подложкой без покрытия. Это свидетельствует о наличии заметного защитного эффекта, обусловленного присутствием оксидного покрытия на поверхности кварцевого стекла.

Количественная оценка относительной эрозионной стойкости показала, что для подложек с покрытием AlSiReO данный параметр составляет ≈ 1,2 (таблица 5.2), где δ_0 – поверхностная плотность кратеров на кварцевой подложке без защитного покрытия, δ – поверхностная плотность кратеров на кварцевой подложке с нанесенным покрытием. Видно, что экспериментальные данные показывают низкие значения эрозионной стойкости для оксидных покрытий AlSiReO вследствие их низких значений сопротивления пластической деформации при ударных нагрузках и трещиностойкости, а также малого содержания легирующего элемента рения, неспособного обеспечить достаточно значимого повышения плотности покрытия.

Следует отметить, что защитный эффект оксидного покрытия AlSiReO выражен гораздо слабее по сравнению с нитридными покрытиями AlSiN, AlSiReN и Ta/AlSiN, особенно при увеличенной толщине последних. Это указывает на различие механизмов формирования защитных свойств в рассматриваемых системах. Если для нитридных покрытий ключевую роль играет столбчатая нанокомпозитная структура, способствующая эффективному рассеянию энергии удара высокоскоростной микрочастицы, то для покрытия AlSiReO определяющим

фактором является его аморфное структурное состояние, обладающее низкой прочностью и высокой хрупкостью.

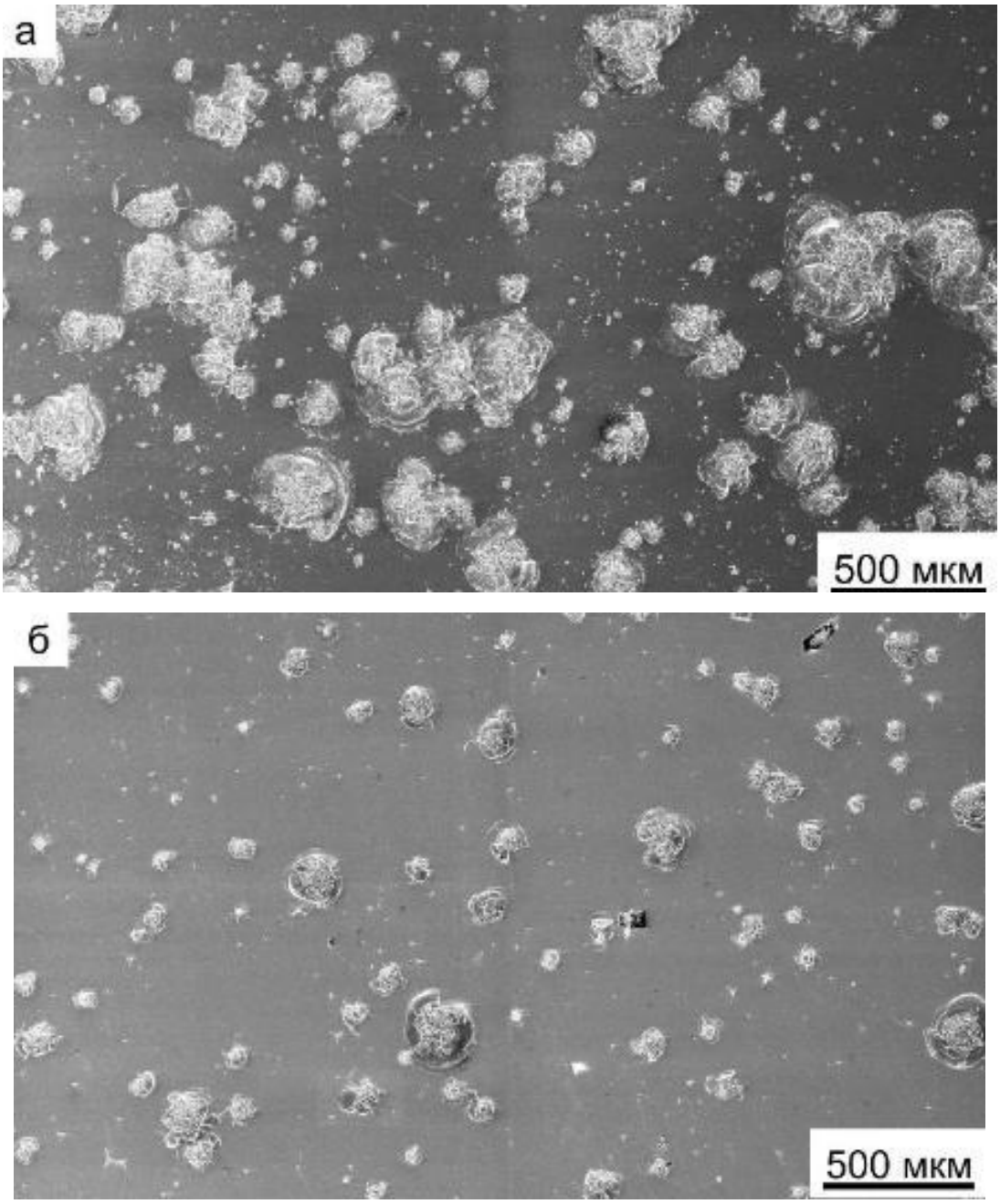


Рисунок 5.6 – СЭМ-изображения участков с кратерами на поверхности подложек без покрытия (а) и с покрытием AlSiReO (б), образовавшимися при ударном воздействии потока микрочастиц железа

5.2. Оксидные противоэрозионные покрытия на основе системы In–Sn–O

5.2.1. Состав, структура и плотность покрытий InSnO, осаждаемых при магнетронном распылении мишеней разного типа

В данном разделе рассматриваются особенности формирования структурно-фазового состояния покрытий системы InSnO, полученных методом импульсного магнетронного распыления при использовании мишеней на основе керамики InSnO и сплава InSn. Основное внимание уделяется установлению взаимосвязи между технологическими параметрами осаждения (тип мишени, состав рабочей атмосферы, мощность разряда, последующая термообработка) и формированием структуры, фазового состава в покрытиях. Это позволяет выявить ключевые факторы, определяющие основные функциональные свойства покрытий, такие как оптические и механические свойства, что особенно важно при разработке защитных пленок для кварцевых подложек.

Покрытия InSnO толщиной от ~2 до ~6 мкм были сформированы на поверхности образцов из кварцевого стекла диаметром 15 мм и толщиной 4 мм методом импульсного магнетронного распыления с использованием двух типов мишеней: керамической (90 масс. % In_2O_3 + 10 масс. % SnO_2) и металлической (сплав $In_{0,925}Sn_{0,075}$). Осаждение осуществлялось в атмосфере газовой смеси аргона и кислорода (параметры процесса приведены в разделе 2.1.3, в таблице 2.3). Мощность разряда составляла 0,2 кВт для керамической мишени и 0,4 кВт для металлической, что обеспечивало устойчивость плазменного разряда и стабильность процесса осаждения.

Известно, что покрытия InSnO, формируемые методами физического осаждения из паровой фазы (PVD), характеризуются высокими оптическими и электрическими свойствами [216], однако их уровень в значительной степени определяется условиями синтеза, прежде всего парциальным давлением кислорода. Изменение состава рабочей атмосферы (чистый аргон, смесь Ar-O_2 или Ar-O_2-H_2) приводит к существенным изменениям скорости роста тонкого

покрытия [217].

Средняя толщина осажденных покрытий InSnO при распылении керамической мишени составила ~4 мкм, и при распылении металлической мишени – ~2, ~4 и ~6 мкм. Экспериментально определенная средняя величина плотности материала многоэлементных покрытий в соответствии с п. 2.2.1 в обоих случаях была близкой и составила 7,1 ± 0,09 г/см^3, что свидетельствует о сопоставимой степени уплотнения слоёв. Следует отметить, что толщина покрытия является критическим параметром, влияющим не только на его эрозионные свойства, но и на оптические характеристики [218]. Кроме того, толщина покрытия определяется не только режимами осаждения, но и геометрическими факторами, включая форму подложки и её взаимное расположение относительно мишени [219].

Принципиально важным фактором, определяющим механизм формирования покрытия, является тип используемой мишени. В случае керамической мишени перенос вещества осуществляется преимущественно в виде уже сформированных молекул и микрочастиц оксидных соединений (In_2O_3 и SnO_2), что способствует формированию покрытий с высокой степенью окисленности, близкой к равновесной стехиометрии, и относительно однородным структурным состоянием. Это, в свою очередь, снижает вероятность образования кислородных вакансий и других дефектов, влияющих на оптические свойства.

При использовании металлической мишени (InSn) формирование оксидной фазы происходит в результате реактивного взаимодействия распылённых металлических атомов с кислородом плазмы [220, 221]. В данном случае структурно-фазовое состояние покрытия в значительно большей степени зависит от парциального давления кислорода и кинетики окислительных процессов. Недостаток кислорода может приводить к формированию недоокисленных фаз и повышенной концентрации дефектов, тогда как его избыток – к изменению скорости роста и структуры покрытия. Полученные покрытия путем распыления металлической мишени, могут требовать последующего «доокисления» путем прогрева или отжига на воздухе. Поэтому для покрытий, полученных при

распылении металлической мишени проводился дополнительный термический отжиг на воздухе при 673 ± 10 K в течение 2 часов. Данный отжиг способствует завершению процессов окисления, частичной рекристаллизации структуры, снижению уровня внутренних напряжений и улучшению адгезионной прочности покрытия с подложкой. Выбор температуры отжига обусловлен тем, что в данном температурном интервале происходит улучшение электрофизических характеристик без существенных фазовых превращений, способных нарушить стабильность кристаллической структуры оксида индия [222], а также остается стабильным аморфное состояние кварцевого стекла.

Элементный состав покрытий, определённый методом МРСА, приведён в таблице 5.3. Установлено, что покрытия InSnO, полученные распылением керамической мишени, характеризуются следующим содержанием: ~34 ат. % In, ~2 ат. % Sn и ~64 ат. % O, что близко к стехиометрическому составу твёрдого раствора $(In,Sn)_2O_3$. В случае покрытия InSnO, полученного при распылении металлической мишени, наблюдается несколько повышенное содержание кислорода (~66 ат. %) и пониженное содержание индия (~31 ат. %) при близком уровне содержания олова (~3 ат. %). Такие различия обусловлены особенностями реактивного осаждения и последующей термообработки, влияющих на степень окисления и перераспределение компонентов в покрытии.

Таблица 5.3 – Элементный состав покрытий InSnO на кварцевой подложке, полученных при распылении керамической и металлической мишеней

Кварцевая подложка	Элементный состав, ат. %		
	In	Sn	O
с покрытием InSnO, полученным при распылении керамической мишени	~34	~2	~64
с покрытием InSnO, полученным при распылении металлической мишени	~31	~3	~66

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что выбор типа мишени и условий осаждения оказывает определяющее влияние на структурно-фазовое состояние покрытий InSnO. При этом керамическая мишень обеспечивает формирование более близких к стехиометрии и структурно однородных покрытий, тогда как использование металлической мишени требует дополнительной термообработки для стабилизации оксидной фазы и снижения дефектности структуры. Это, в свою очередь, создаёт предпосылки для направленного управления свойствами покрытий в зависимости от требований к их оптическим, механическим и эксплуатационным характеристикам.

5.2.2. Структурно-фазовое состояние покрытий InSnO

5.2.2.1. Покрытия при распылении керамической мишени

На рисунке 5.7 представлены рентгеновские дифрактограммы (РД), полученные для подложки с покрытием InSnO толщиной ~4 мкм.

Анализ рентгеновской дифрактограммы (РД) показывает, что покрытие содержит рентгеновские линии, соответствующие единственной фазе In_2O_3 (ICDD #00-044-1087) [223] с объёмно-центрированной кубической (ОЦК) решеткой с пространственной группой $I2_13$ и символом Пирсона cI80. Рефлексы, соответствующие фазам Sn, SnO, SnO_2, а также альтернативным модификациям In_2O_3, не обнаружены. Это свидетельствует о том, что олово находится либо в виде твёрдого раствора замещения $(In,Sn)_2O_3$, где ионы Sn^{4+} изоморфно замещают ионы In^{3+} в кристаллической решётке, либо локализуется в рентгеноаморфной составляющей покрытия.

Интегральные интенсивности рефлексов на РД (рисунок 5.7) несколько отличаются от табличных значений, указанных в базе данных [224]. В частности, на РД отсутствует рефлекс $(222)_{In2O3}$, который обычно имеет наибольшую интенсивность согласно порошковой рентгенограмме. Такое перераспределение

интенсивностей дифракционных максимумов указывает на формирование выраженной текстуры роста.

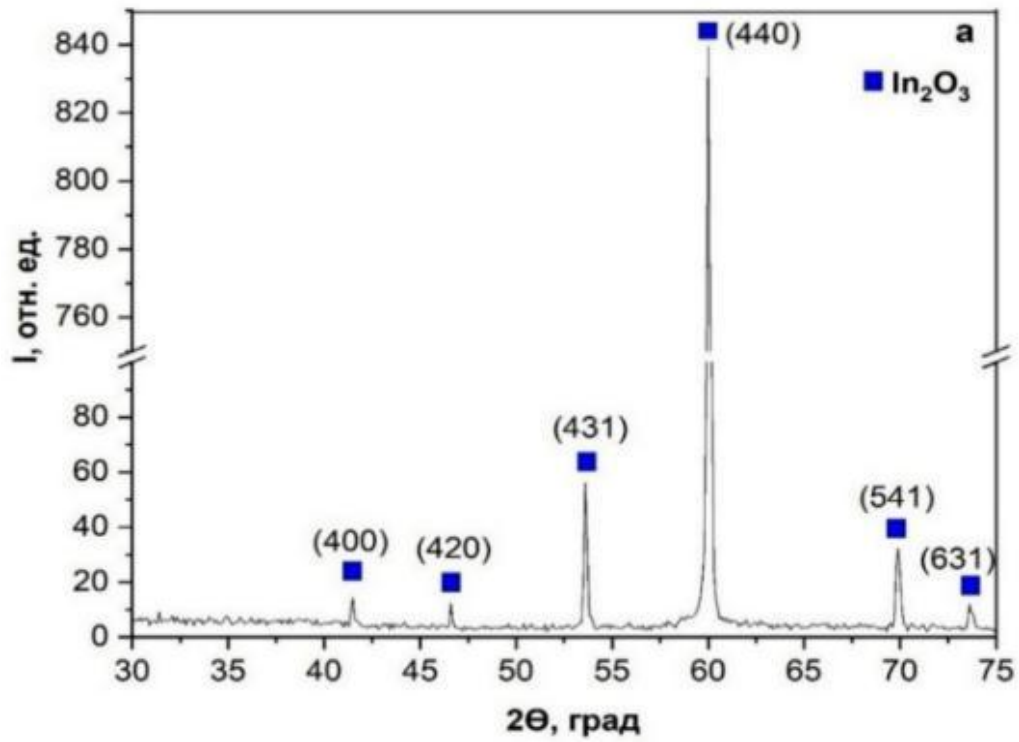


Рисунок 5.7 – Рентгеновская дифрактограмма кварцевой подложки с покрытием InSnO ($h \approx 4$ мкм), полученным распылением керамической мишени

Предпочтительная ориентация кристаллитов обусловлена неравновесными условиями магнетронного осаждения, а также различием поверхностной энергии кристаллографических плоскостей. В работе [225] авторы наблюдали на рентгенограммах покрытия InSnO, нанесенного на подложки из первичного кремния и на стекло, рентгеновские линии (222), (400) и (440), которые были идентифицированы как принадлежащие также кубическому оксиду индия.

Параметр кристаллической решётки, определённый методом экстраполяции, составляет a = 10,1431 Å, что близко к табличным значениям для In_2O_3 и указывает на формирование твёрдого раствора без существенных искажений решётки. Средний размер областей когерентного рассеяния, рассчитанный по уширению дифракционных линий, составляет ~213 нм, что соответствует нанокристаллическому состоянию покрытия с относительно высокой степенью

структурной упорядоченности.

5.2.2.2. Осаждение покрытий при распылении металлической мишени

На рисунке 5.8 представлены рентгеновские дифрактограммы покрытий InSnO толщиной ~2 и ~6 мкм, сформированных при использовании металлической мишени с последующей термической обработкой.

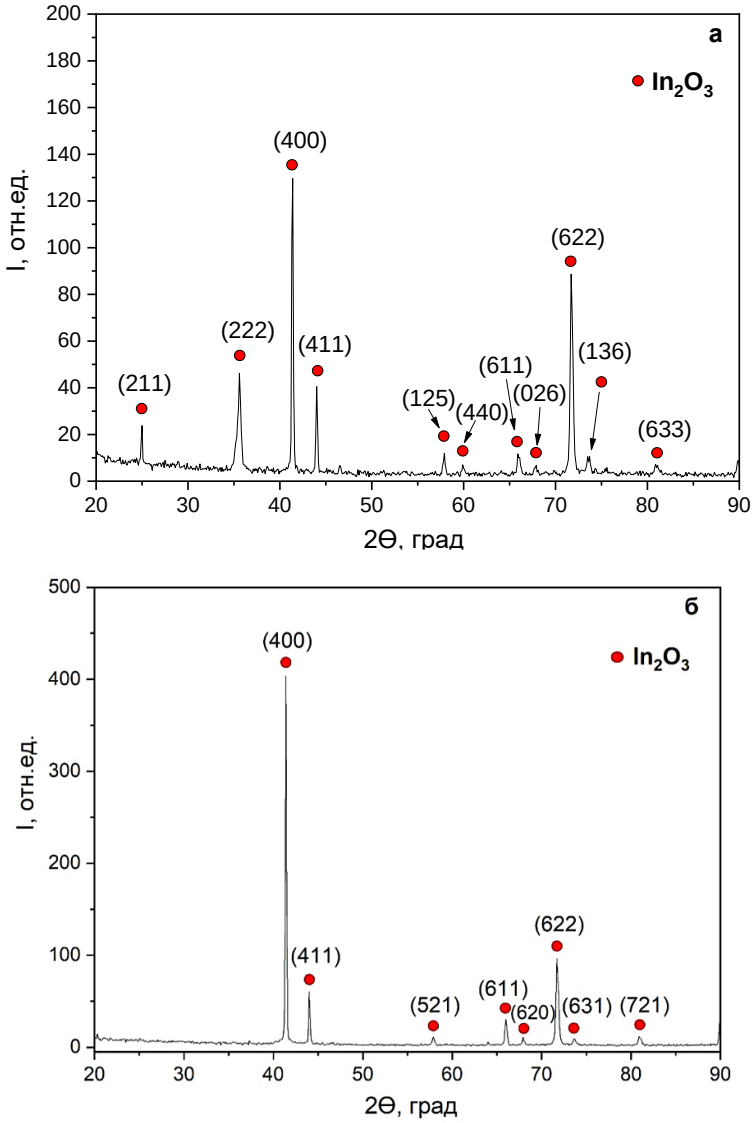


Рисунок 5.8 – Рентгеновские дифрактограммы покрытий InSnO (~2 мкм) (а) и InSnO (~6 мкм) (б)

В обоих случаях фиксируется формирование единственной фазы In_2O_3 (ICDD #01-089-4597) [226] с ОЦК-решёткой (пространственная группа Ia-3). Отсутствие рефлексов, соответствующих металлическим фазам или вторичным оксидам, включающим легирующий элемент олово Sn, позволяет предположить, что соответствующие компоненты локализуются в межстолбчатых областях покрытия в составе аморфной фазы или входят в решетку фазы In_2O_3, замещая основные ионы In^{3+} в некоторой части узлов на Sn^{4+}.

Для обоих покрытий характерно наличие интенсивных основных рефлексов $(400)_{In2O3}$, $(611)_{In2O3}$ и $(622)_{In2O3}$, что связано с текстурой роста кристаллитов вдоль кубических направлений и высокой энергией адсорбции адатомов на плоскостях $\{H00\}_{In2O3}$. При увеличении толщины покрытия до ~6 мкм наблюдается небольшое изменение текстурной картины: исчезают некоторые второстепенные рефлексы типа $(222)_{In2O3}$, вместо них появляются новые на фоне усиливающихся основных рефлексов $(400)_{In2O3}$, $(611)_{In2O3}$ и $(622)_{In2O3}$ что указывает на некоторое перераспределение текстурных компонент в процессе роста покрытия (рисунок 5.8, б).

Для покрытий InSnO (~2 мкм) и InSnO (~6 мкм) были определены параметры решётки ОЦК-фазы In_2O_3 методом экстраполяции, а также средний размер областей когерентного рассеяния и микродеформаций, используя формулу Дебая-Шеррера (2.3) и метод аппроксимации (таблица 5.4). Анализ параметров структуры показал, что с увеличением толщины покрытия наблюдается рост среднего размера ОКР с ~116 до ~183 нм, что свидетельствует об укрупнении кристаллитов в процессе роста слоя. Одновременно фиксируется увеличение уровня микродеформаций (с 0,07 % до 0,10 %), что может быть обусловлено накоплением внутренних напряжений, возникающих вследствие несовпадения коэффициентов термического расширения покрытия и подложки, а также особенностями кинетики осаждения.

Таблица 5.4 – Параметры решётки ОЦК-фазы In_2O_3, средний размер областей когерентного рассеяния (D) и микродеформации (ε)

Кварцевая подложка	Параметр решетки, Å	(D), нм	ε, %
с покрытием InSnO (~2 мкм)	10,1368	116	0,07
с покрытием InSnO (~6 мкм)	10,1363	183	0,10

Таким образом, результаты рентгеноструктурного анализа показывают, что независимо от типа используемой мишени формируется однофазное покрытие на основе In_2O_3 с ОЦК-решеткой, в котором олово присутствует в виде твёрдого раствора или рентгеноаморфной составляющей.

Несмотря на полученные результаты рентгеноструктурного анализа, данный метод не позволяет в полной мере охарактеризовать морфологию зёрен и распределение фаз в нанокомпозитных покрытиях на наноуровне. В связи с этим в следующем подразделе приведены результаты просвечивающей электронной микроскопии и микродифракционного анализа, направленные на уточнение структурных особенностей покрытий InSnO.

5.2.3. Структурные особенности композитных покрытий InSnO, наблюдаемые методом просвечивающей электронной микроскопии

5.2.3.1. Покрытия InSnO, осаждаемые путем распыления керамической мишени InSnO

ПЭМ-исследования поперечного сечения покрытия InSnO (~4 мкм), осажденного путем импульсного магнетронного распыления мишени из оксидной керамики InSnO в плазме инертного газа аргона, показали мелкозернистую микроструктуру с преобладанием глобулярных (равноосных) зерен (рисунок 5.9, а, б, в). В соответствии с моделью структурных зон Торнтона, ограниченная поверхностная диффузия адатомов на начальной стадии приводит к

формированию мелкозернистого равноосного слоя, обеспечивающего высокую плотность зародышей. Количественный анализ показал, что в нижней части покрытия, формирующейся в начале роста, образуются равноосные нанокристаллиты со средним размером ~85 ± 6 нм.

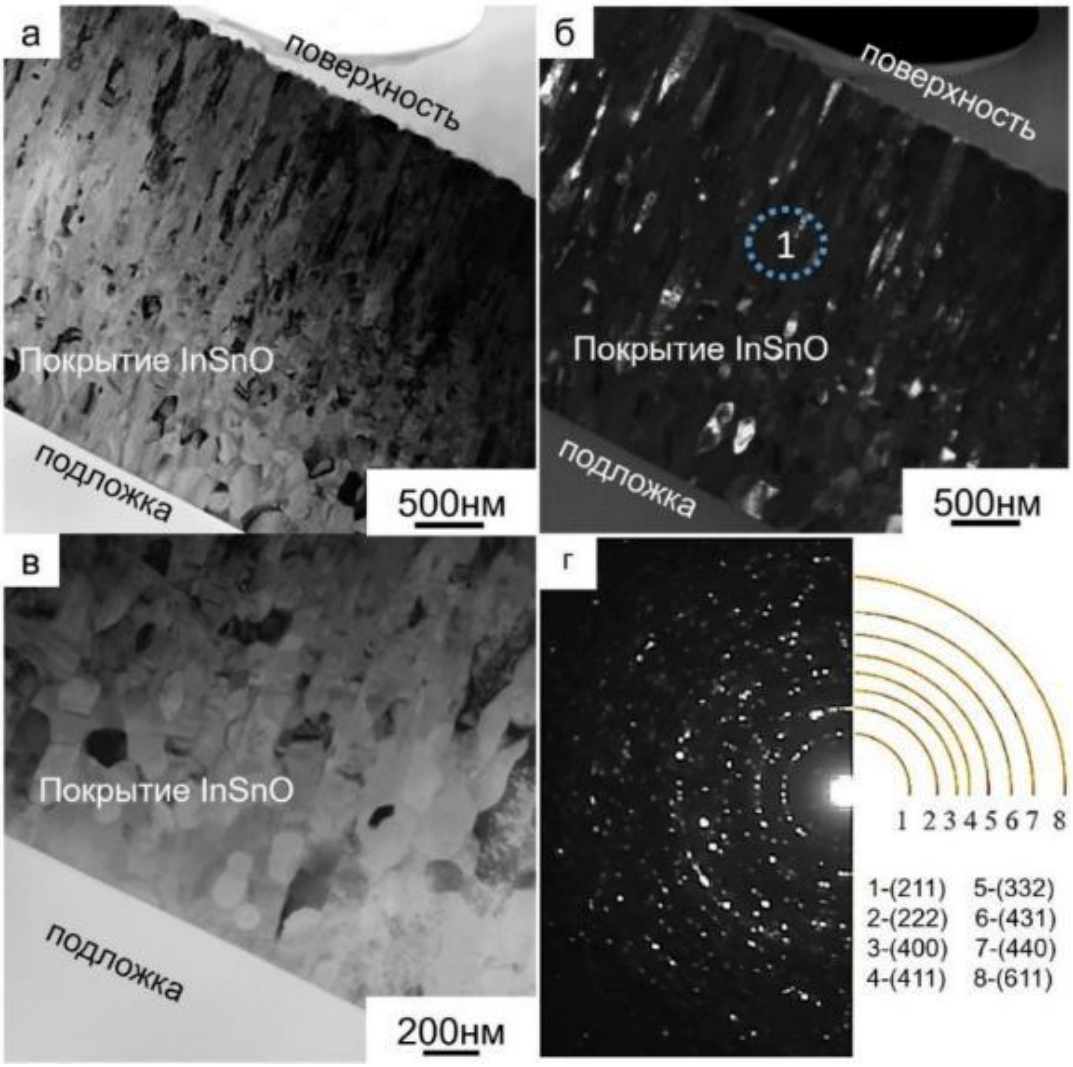


Рисунок 5.9 – ПЭМ-изображения структуры подложки с покрытием InSnO толщиной ~4 мкм в поперечном сечении: светлопольные (а, в) и темнопольные (б) изображения, а также МД-картина со схемой её расшифровки (г), полученная в темнопольном режиме из выделенной области 1

Анализ микродифракционных картин подтвердил наличие той же фазы In_2O_3 с ОЦК-решёткой (рисунок 5.9, г), обнаруженной при расшифровке рентгеновской дифракции. МД-картины (рисунок 5.9, г), полученные при размере селекторной

диафрагмы ~700 нм, являются квазикольцевыми и состоят из множества отдельных точечных рефлексов разной интенсивности. Азимутальное уширение рефлексов (рисунок 5.9, г) указывает на частичную ориентированность кристаллитов. Границы между столбчатыми кристаллами – малоугловые, что свидетельствует о формировании субзёренной структуры. Это может быть связано с постепенным поворотом кристаллографической ориентации в процессе роста и релаксацией внутренних напряжений.

5.2.3.2. Нанесение покрытий InSnO посредством распыления металлической мишени InSn

ПЭМ-исследования покрытий InSnO толщиной 2, 4 и 6 мкм, полученных при распылении металлической мишени из сплава InSn в реактивной газовой среде $Ar+O_2$, показали формирование чёткой и резкой границы раздела с кварцевой подложкой, что свидетельствует об отсутствии выраженного диффузионного переходного слоя (рисунок 5.10, а, б, в, и 5.11, а, б, в). Это указывает на преимущественно физический характер взаимодействия покрытия с подложкой на стадии формирования.

Во всём исследованном диапазоне толщин покрытия характеризуются столбчатой микроструктурой, формирующейся уже на начальной стадии роста. В отличие от покрытий, полученных при распылении керамической мишени, выраженный равноосный подслой практически отсутствует, что указывает на иные условия зарождения и роста кристаллитов при реактивном магнетронном распылении металлической мишени.

Анализ микродифракционных картин, представленных во вставках к изображениям (рисунок 5.10, а и 5.11, а), показал, что отдельные столбчатые зёрна могут рассматриваться как кристаллиты фазы In_2O_3 с кубической кристаллической решёткой. При этом квазикольцевой характер МД-картин (рисунок 5.10, г и 5.11, г) указывает на поликристаллическое строение покрытия в

целом и наличие распределения кристаллографических ориентаций. С увеличением толщины покрытия сохраняются кольцевые микроэлектронограммы (рисунок 5.10, г и 5.11, г).

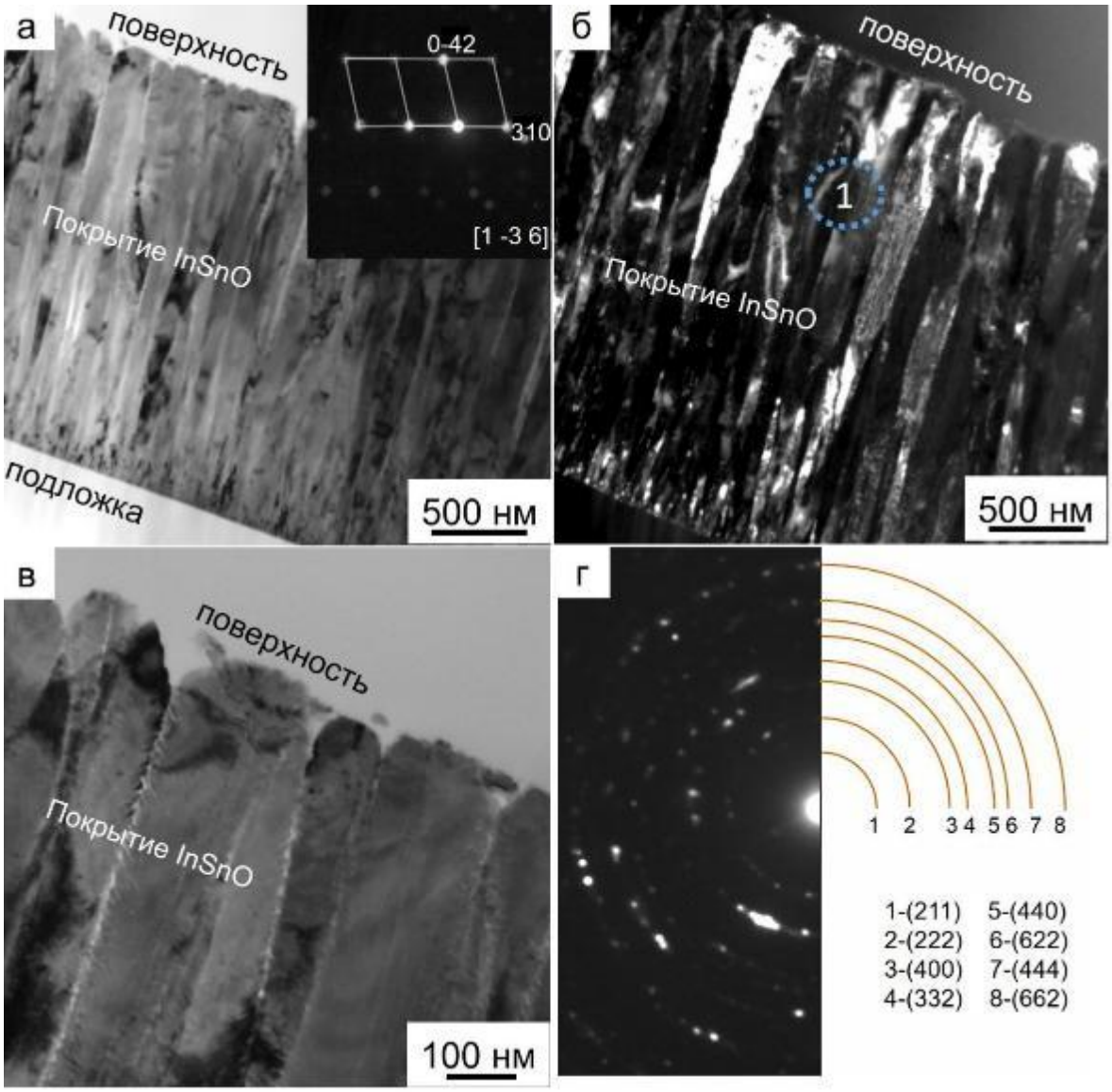


Рисунок 5.10 – светлопольные (а, в) и темнопольное (б) изображения покрытия InSnO толщиной ~2 мкм в поперечном сечении, а также МД-картина (г), полученная с фольги в режиме микродифракции. На вставке к изображению (а) представлена картина микродифракции от выделенного участка 1 отдельного столбца фазы In_2O_3

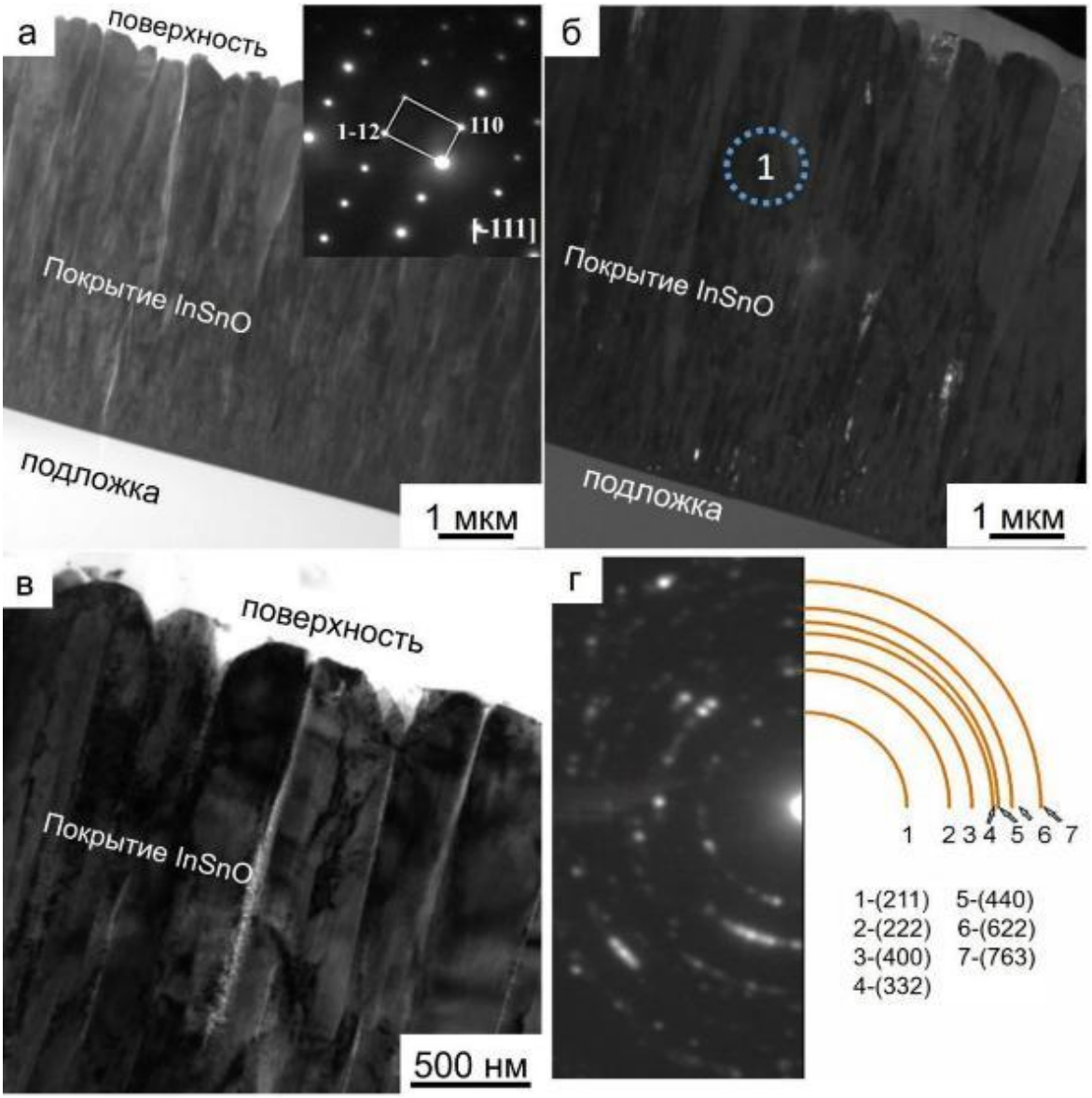


Рисунок 5.11 – светлопольные (а, в) и темнопольное (б) изображения покрытия InSnO толщиной ~6 мкм в поперечном сечении, а также его картина в режиме микродифракции (г). На вставке к изображению (а) представлена картина, полученная в режиме микродифракции от выделенного участка 1 отдельного столбца фазы In_2O_3

Для более детального исследования внутренней структуры покрытий InSnO (~6 мкм) была использована просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ), включая режим высокоразрешающей микроскопии (ВР-ПЭМ). На рисунке 5.12 представлены ПЭМ-изображения поперечного сечения покрытия, полученного при распылении металлической мишени.

Анализ изображений показывает, что сформированное покрытие имеет выраженную столбчатую структуру, представленную нанокристаллическими столбцами In_2O_3, ориентированными преимущественно перпендикулярно поверхности подложки. В то же время установлено, что между данными нанокристаллическими столбцами располагается аморфная фаза, представленная оксидом индия, легированным оловом ($In_xSn_yO_{1-x-y}$).

Наличие аморфной прослойки между нанокристаллическими столбцами подтверждается отсутствием четкой периодичности кристаллической решётки в соответствующих областях ВР-ПЭМ-изображений. Следовательно, структура покрытия может быть охарактеризована как нанокомпозитная, включающая нанокристаллические столбцы In_2O_3 и тонкую аморфную межстолбчатую фазу. Подобное строение оказывает существенное влияние на физико-механические и функциональные свойства покрытия, в частности на его плотность, прочность и устойчивость к внешним воздействиям.

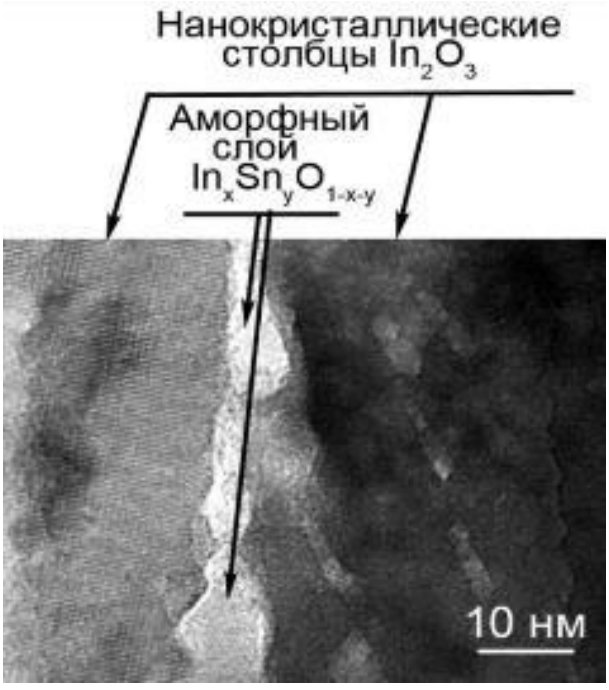


Рисунок 5.12 – ВР-ПЭМ-изображение покрытия InSnO (~6 мкм) в поперечном сечении, осажденного при распылении металлической мишени

В отличие от покрытий, полученных распылением керамической мишени,

границы между нанокристаллическими столбцами преимущественно являются большеугловыми, что указывает на более выраженную разориентацию кристаллитов. Ориентация кристаллов в покрытии, обусловленная островковым механизмом роста, имеет сложные индексы, не совпадающие с направлением куба [H00].

Характерные размеры столбчатых зёрен, согласно анализу темнопольных изображений, отличаются на подложках с покрытием разной толщины. Так, в покрытии InSnO (~2 мкм) средние размеры зёрен составляют ~750 ± 97 нм в продольном направлении и ~90 ± 8 нм – в поперечном. В покрытии InSnO (~6 мкм) наблюдается увеличение средних продольных размеров столбчатых зёрен до ~2650 ± 85 нм и поперечных диаметров до ~170 ± 9 нм. Такая эволюция структуры может быть связана с механизмом конкурентного роста столбцов, при котором энергетически более выгодно ориентированные зёрна подавляют рост соседних, что приводит к увеличению их размеров по мере наращивания толщины покрытия. Полученные результаты хорошо согласуются с данными авторов работы [227], где покрытия InSnO были сформированы на поверхности стеклянных пластин с использованием стандартного метода радиочастотного осаждения. Ранее было установлено [228], что в результате отжига покрытий InSnO под высоким давлением при температурах выше 523 К также изменяется их микроструктура, морфология и фазовый состав.

Наблюдаемая текстурированность структуры, проявляющаяся в азимутальном распределении рефлексов, указывает на наличие предпочтительных направлений роста, не совпадающих с простыми кристаллографическими направлениями типа [100], что может быть обусловлено особенностями начальной стадии зарождения (островковый механизм роста) и последующей коалесценцией кристаллитов.

Полученные данные согласуются с результатами рентгеноструктурного анализа, подтверждающими формирование преимущественно фазы In_2O_3. Формирование развитой столбчатой структуры и её укрупнение с ростом толщины могут оказывать существенное влияние на эксплуатационные свойства

покрытий, в частности на их плотность, дефектность и поведение при внешних нагрузках.

Таким образом, проведённые рентгеноструктурные и ПЭМ-исследования показали, что покрытия InSnO, полученные при различных условиях осаждения с применением керамической мишени характеризуются мелкозернистой микроструктурой с преобладанием глобулярных (равноосных) зерен, а с применением металлической мишени столбчатой микроструктурой, а также формированием фазы In_2O_3 с определённой степенью текстурированности. Установленные особенности строения, включая размеры зёрен, характер границ и морфологию столбцов, являются определяющими факторами, влияющими на функциональные свойства покрытий. В связи с этим в следующем разделе рассмотрено влияние выявленных микроструктурных характеристик на оптические и механические свойства покрытий.

5.2.4. Физико-механические свойства покрытий InSnO

В данном разделе рассматриваются физико-механические свойства покрытий InSnO, полученных методом импульсного магнетронного распыления с использованием керамической и металлической мишеней. Исследование этих свойств является необходимым этапом комплексной оценки функциональных характеристик покрытий, поскольку именно они определяют возможность их практического применения в качестве защиты от эрозионного воздействия высокоскоростных микрочастиц.

Как показано в разделе 5.1, формируемые покрытия характеризуются различной микроструктурой. Покрытия, полученные при распылении керамической мишени, имеют градиентную структуру, которая развивается по мере роста толщины покрытия от глобулярной до столбчатой. Тогда как покрытия, осажденные путем магнетронного распыления металлической мишени, обладают выраженной столбчатой структурой с увеличением размера зёрен по

мере роста толщины. Указанные структурные особенности оказывают определяющее влияние на оптические и механические свойства, поскольку они контролируют процессы рассеяния света, поглощения излучения, а также механическую прочность и эрозионную стойкость покрытий.

5.2.4.1. Физические свойства покрытий InSnO

5.2.4.1.1. Покрытия, осаждаемые магнетронным распылением керамической мишени

Оптические свойства покрытий InSnO, сформированных при распылении керамической мишени, оценивались по спектрам светопропускания в ультрафиолетовом и видимом диапазоне длин волн (200–800 нм).

На рисунке 5.13 представлены полученные зависимости коэффициента светопропускания от длины волны излучения для подложки без покрытия и подложки с нанесённым покрытием InSnO. Кварцевая подложка является прозрачной ($T \approx 93$ %) в области видимого света (0,38–0,78 мкм) и частично пропускает ультрафиолетовое излучение ($T \approx 87$ %) в интервале длин волн 0,20–0,38 мкм. Анализ полученных результатов на образцах с покрытием показывает, что формирование покрытия практически не приводит к существенному снижению прозрачности в видимой области спектра. Средний коэффициент светопропускания видимой области спектра составляет 74–82 % и зависит от толщины покрытия (2–5 мкм) и содержания олова в нем [229].

Расчет средних значений коэффициента светопропускания T по приведенным спектрам на рисунке 5.13 показывает, что в ультрафиолетовом диапазоне для кварцевых подложек без покрытия $T \approx 82 – 89$ %, тогда как для подложек с покрытием он снижается до $T \approx 0{,}2$ %. Такое резкое уменьшение светопропускания свидетельствует о высоком уровне поглощения ультрафиолетового излучения покрытием InSnO.

С физической точки зрения данное поведение обусловлено относительно низким уровнем дефектности структуры и высокой степенью однородности покрытий, формируемых при использовании керамической мишени. Перенос вещества в виде оксидных соединений способствует сохранению близкой к стехиометрической композиции и снижению концентрации кислородных вакансий, которые являются центрами поглощения и рассеяния света.

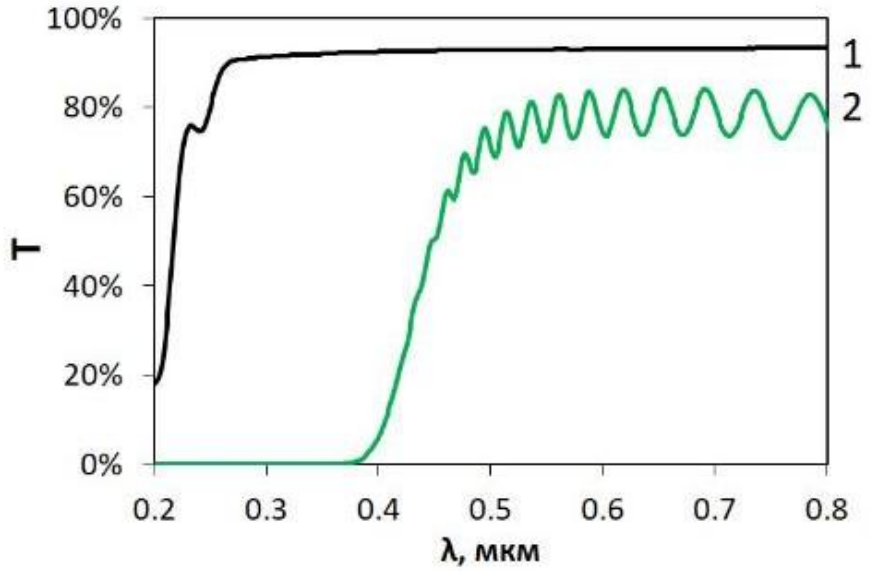


Рисунок 5.13 – Изменение величины коэффициента светопропускания T с ростом длины волны λ излучения в области спектра 0,2–0,8 мкм для образцов из кварцевого стекла: 1 – без покрытия и 2 – с покрытием InSnO

Увеличение толщины покрытия и концентрации легирующего элемента Sn сопровождается ростом числа дефектов замещения и структурных неоднородностей, что приводит к увеличению рассеяния излучения и незначительному снижению прозрачности. Тем не менее, даже при максимальных значениях указанных параметров коэффициент светопропускания образцов с покрытием толщиной ~4 мкм не опускается ниже ~75 %, что свидетельствует о формировании оптически однородных покрытий с низкими потерями на поглощение. Установлено, что покрытия InSnO, полученные распылением керамической мишени, характеризуются стабильными оптическими свойствами и

высокой прозрачностью.

5.2.4.1.2. Покрытия, полученные при распылении металлической мишени

Оптические характеристики покрытий InSnO, полученных при распылении металлической мишени, исследовались в расширенном спектральном диапазоне (200–1000 нм). Анализ спектров светопропускания (рисунок 5.14) показывает, что для данных покрытий характерна более сложная, немонотонная зависимость коэффициента светопропускания от длины волны. В видимом диапазоне 380–800 нм средняя величина коэффициента светопропускания составляет ~74 % для покрытия толщиной ~2 мкм и снижается до ~44 % при увеличении толщины до ~6 мкм.

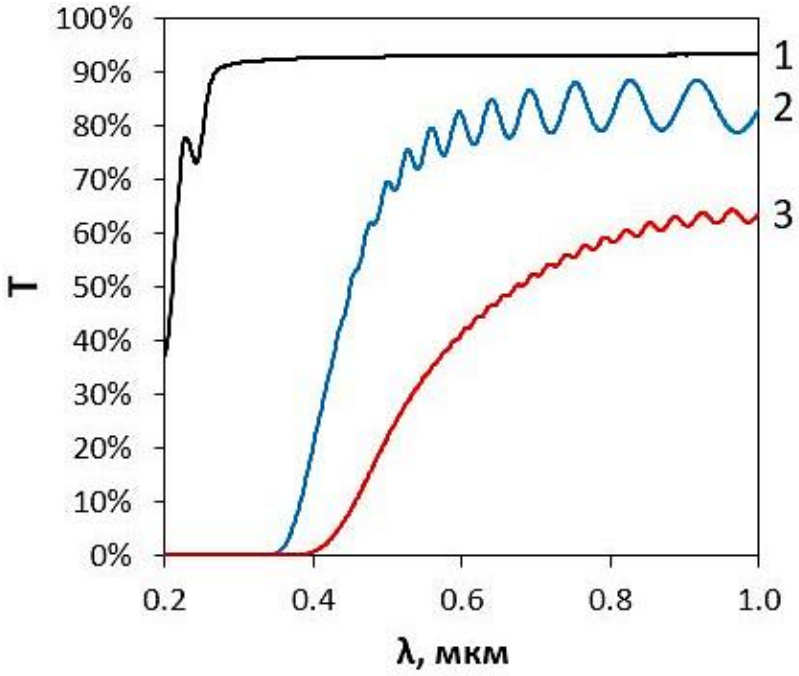


Рисунок 5.14 – Изменение коэффициента светопропускания T с ростом длины волны λ в диапазоне 0,2–1,0 мкм для образцов кварцевого стекла: 1 – без покрытия, 2 – с покрытием InSnO (~2 мкм), 3 – с покрытием InSnO (~6 мкм)

Наблюдаемое снижение прозрачности при увеличении толщины покрытия обусловлено совокупным влиянием нескольких факторов. Во-первых, увеличение толщины приводит к возрастанию вероятности многократного рассеяния света на границах столбчатых зёрен, характерных для данной микроструктуры. Во-вторых, повышенная дефектность структуры, связанная с реактивным механизмом формирования покрытия, способствует увеличению концентрации кислородных вакансий и дефектов замещения, что приводит к усилению поглощения излучения. Дополнительным фактором является изменение электронной структуры материала покрытия вследствие легирования оловом. Введение четырёхвалентных ионов Sn^{4+} в решётку In_2O_3 приводит к изменению концентрации свободных носителей заряда, смещению края фундаментального поглощения и изменению ширины запрещённой зоны. Это проявляется в появлении характерного желтоватого оттенка покрытий, связанного с увеличением поглощения в коротковолновой области спектра.

В ультрафиолетовом диапазоне (250–350 нм) коэффициент светопропускания кварцевых подложек без покрытия составляет $T \approx 86$ %, тогда как нанесение покрытия InSnO толщиной ~2 мкм приводит к его снижению до $T \approx 0{,}2$ %. При увеличении толщины покрытия до ~6 мкм наблюдается дальнейшее уменьшение коэффициента светопропускания до $T \approx 0{,}1$ %. Это свидетельствует о высоком уровне поглощения ультрафиолетового излучения покрытиями InSnO, интенсивность которого возрастает с увеличением их толщины.

Таким образом, в случае покрытий, полученных при распылении металлической мишени, оптические свойства в большей степени определяются не только составом, но и микроструктурой, в частности, уровнем дефектности.

5.2.4.2. Механические характеристики покрытий InSnO

5.2.4.2.1. Покрытия, полученные при распылении керамической мишени

В таблице 5.5 также представлено среднее значение плотности (ρ) материала поверхностного слоя подложек без покрытия и с покрытием InSnO, которое определялось по методике, описанной в разделе 2.2.1. Видно, что нанесение покрытия путем распыления керамической мишени на кварцевую подложку приводит к существенному увеличению в ~3,1 раза физической плотности материала поверхностного слоя исследуемых образцов. Это должно способствовать эффективному повышению эрозионной стойкости образцов стекла.

Механические свойства покрытий InSnO, полученных при распылении керамической мишени, такие как микротвердость, модуль упругости, трещиностойкость, адгезия, предел прочности оценивались с использованием методов инструментального наноиндентирования, склерометрии и испытаний на центросимметричный изгиб.

Анализ диаграмм «нагружение–разгружение» (P–h), полученных с помощью нанотвердомера на образцах с покрытием InSnO толщиной ~4 мкм и представленных на рисунке 5.15, показал, что при максимальной нагрузке на индентор 8 мН глубина проникновения не превышает ~230 нм, что составляет менее 10 % от толщины покрытия.

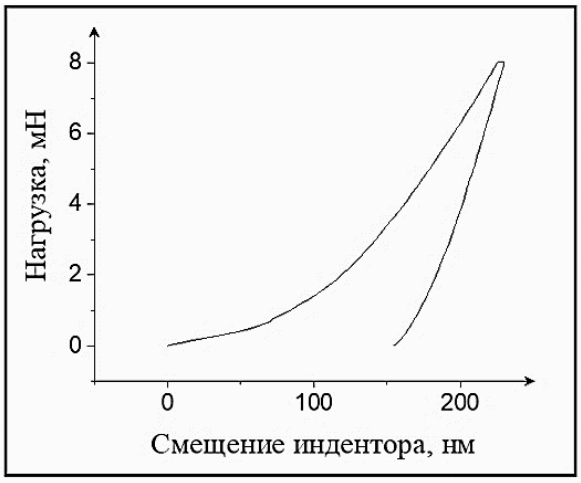


Рисунок 5.15 – Типичная P–h диаграмма «нагружения–разгружения» подложки с покрытием InSnO при измерении микротвердости при P_{max} = 8 мН

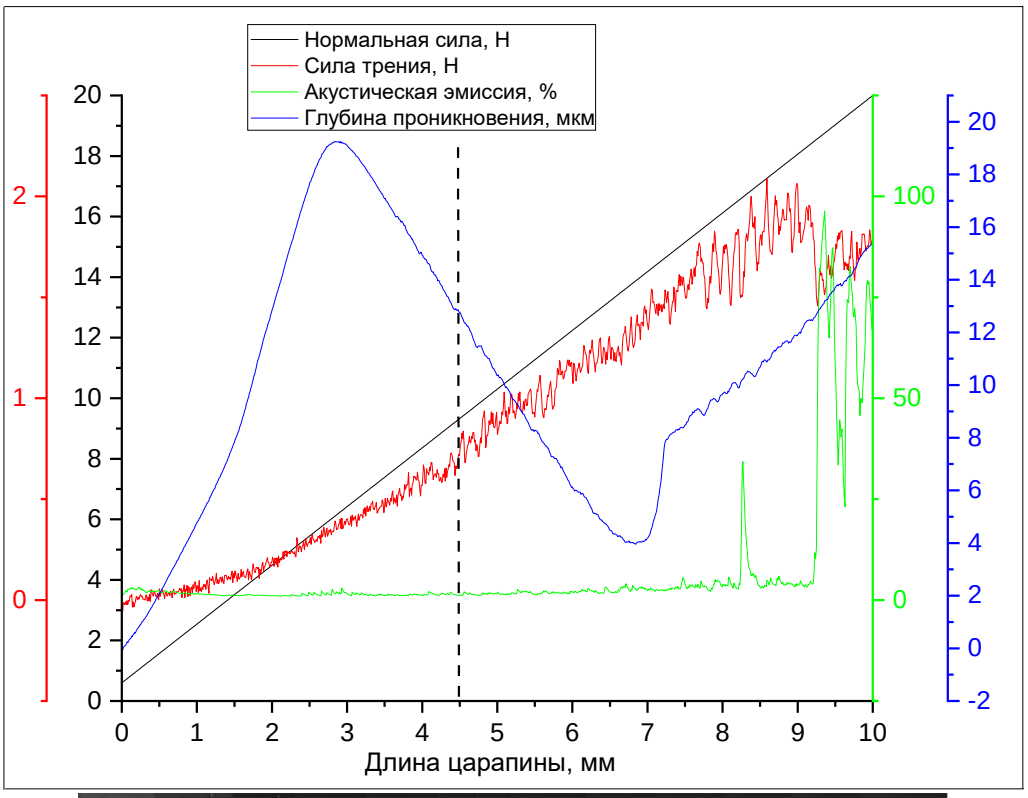
В этом случае среднее значение микротвёрдости покрытия составляет ≈ 5,3 ± 0,3 ГПа (таблица 5.5), что оказывается ниже микротвердости подложки в ~1,7 раза. Однако приведенный модуль упругости покрытия показывает величину E^* ≈ 114 ± 6,4 ГПа, что в ~1,5 раза выше, чем у кварцевой подложки без покрытия (таблица 5.5). Расчет величины сопротивления материала покрытия пластической деформации H^3/E^2 [109] дает значение 0,011 ГПа в ~5 раз ниже (таблица 5.5), чем для оксидного покрытия AlSiReO (п. 5.1.3) и ~27 раз ниже, чем у нитридных покрытий AlSi(Re)N, описанных в разделе 3.

Исследование адгезионной прочности образцов стекла с покрытием методом склерометрии (рисунок 5.16) показало, что его разрушение начинается при достижении критической нагрузки L_c = 11,9 ± 0,7 Н. При увеличении нагрузки наблюдается постепенное развитие повреждений, сопровождающееся хрупким разрушением с локальным отслаиванием частиц покрытия. При этом отсутствие катастрофического отслоения покрытия свидетельствует о достаточно высокой адгезионной прочности.

Таблица 5.5. Средние значения предела прочности (σ_{bB}) при центросимметричном изгибе, микротвёрдости (H_μ), приведенного модуля упругости (E^*), сопротивления пластической деформации (H_μ^3/E^{*2}), критического коэффициента интенсивности напряжений (K_{Ic}), плотности (ρ), и относительной величины эрозионной стойкости подложки без покрытия и с покрытием InSnO, полученным распылением керамической мишени

Подложка	σ_{bB}, МПа	H_μ, ГПа	E^*, ГПа	H^3/E^2, ГПа	K_{Ic}, МПа·м$^{1/2}$	ρ, г/см^3	ε
Без покрытия	45,1 ± 4,1	9,2 ± 0,4	75 ± 11,3	0,14	0,7 ± 0,19	2,2 ± 0,1	1
С покрытием InSnO (~4 мкм)	76,1 ± 6,0	5,3 ± 0,3	114 ± 6,4	0,011	1,29 ± 0,12	6,9 ± 0,2	2,5 ± 0,2

а



б

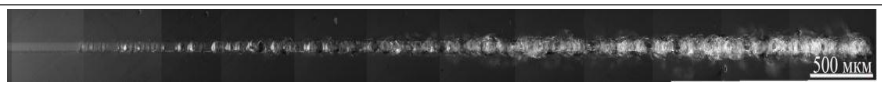


Рисунок 5.16 – Изменение параметров (а) на макроскретч-тестере в режиме равномерного движения индентора вправо и одновременного нагружения при линейно возрастающей нагрузке (*P*) от 0,6 до 20 Н и изображение трека царапины (б) на поверхности подложки с покрытием InSnO при измерении адгезии

Результаты испытаний на центросимметричный изгиб (рисунок 5.17) показали, что нанесение покрытия InSnO приводит к повышению средней величины предела прочности кварцевой подложки. Разрушение образцов начинается в центральной области, где реализуются максимальные касательные напряжения, с образованием радиальных трещин (рисунок 5.18).

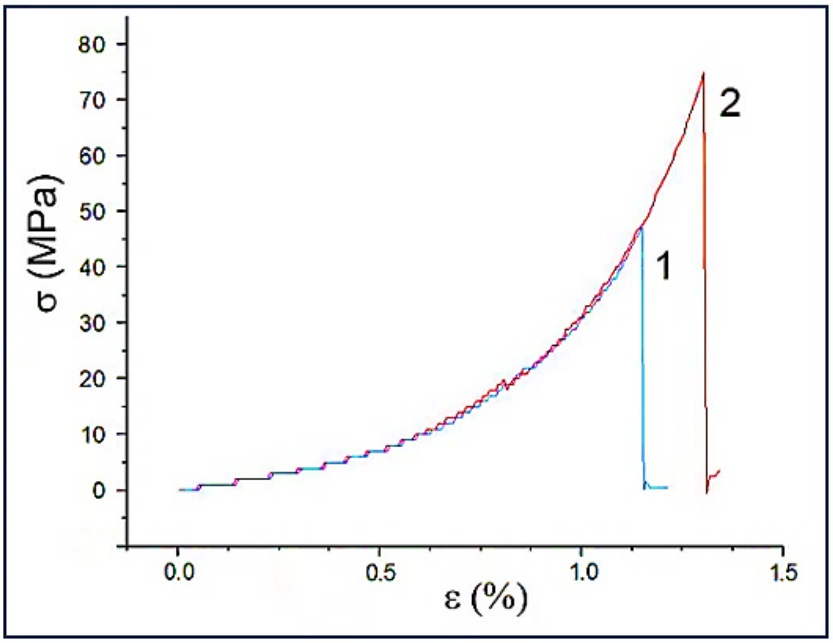
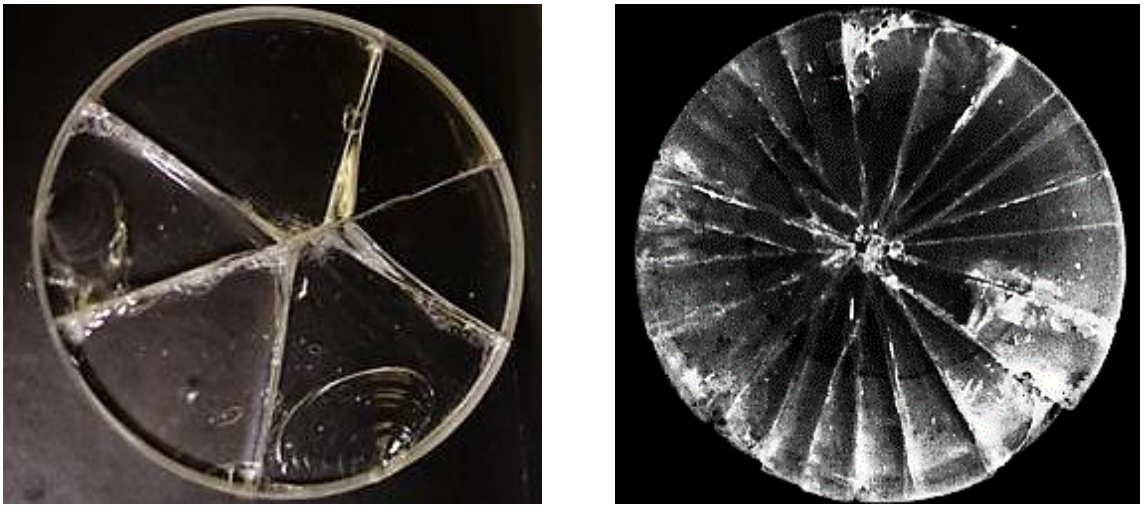


Рисунок 5.17 – Кривые деформации σ (ε) для подложек без покрытия (1) и с покрытием InSnO (2) при центросимметричном изгибе

В качестве меры трещиностойкости подложки с покрытием обычно используется величина критического коэффициента интенсивности напряжений (K_{Ic}), которая рассчитывается по методу [187]. В таблице 5.5 представлены экспериментально полученные средние значения σ_{bB} и K_{Ic} для кварцевых подложек без покрытий и с покрытием InSnO. Индентирование для получения пирамидальных лунок с микротрещинами по углам для измерений выполняли на твердомере DM–8 (AFFRY). Отпечатки получали при фиксированной нагрузке 2,94 Н. Для получения статистически достоверного результата производилось не менее 10 отпечатков. Из таблицы 5.5 можем видеть, что значение K_{Ic} имеет весьма высокую величину, наибольшую из всех исследованных в данной работе покрытий. Одной из причин высокой трещиностойкости этих покрытий может быть низкая величина их сопротивления пластической деформации H^3/E^2 (таблица 5.3), позволяющая релаксировать высоким локальным напряжениям в устье трещины путем формоизменения материала без потери сплошности, а не растрескивания.

Предел прочности на изгиб (σ_{bB}) образцов кварцевого стекла без покрытия и

с покрытием определяется в ходе непрерывного нагружения (рисунок 5.17), которое выполняется вплоть до разрушения образца при некотором максимальном приложенном напряжении, которое принимается за величину (σ_{bB}) [230]. Согласно таблице 5.5 нанесение покрытия InSnO приводит к повышению предела прочности σ_{bB} образцов в ~1,6 раза. Это может быть обусловлено повышением их трещиностойкости, определяемой коэффициентом интенсивности напряжений, средняя величина которого также возрастает в ~2 раза для образцов стекла с таким покрытием. На рисунке 5.18 показаны образцы кварцевого стекла без покрытия (рисунок 5.11, а) и с покрытием InSnO (рисунок 5.11, б) после механических испытаний на центросимметричный изгиб.



(а) (б)

Рисунок 5.18 – Фотоснимки кварцевых образцов без покрытия (а) и с покрытием InSnO (б) после испытаний на центросимметричный изгиб

Разрушение образцов с покрытием по сравнению с образцами без покрытия происходит при более высоком уровне приложенного напряжения, поэтому в момент разрушения на поверхности подложки с покрытием успевает образоваться большее количество радиально расходящихся трещин (рисунок 5.18). Это говорит о том, что область разрушения в подложке с покрытием не локализуется в одной или нескольких магистральных трещинах, как в подложке без покрытия, а

распределяется по всей поверхности подложки. Радиальная симметрия при образовании и распространении трещин обусловлена тем, что область максимальных напряжений находится в центре стеклянного диска при деформации по схеме центросимметричного изгиба.

Таким образом, покрытия InSnO, нанесенные на поверхность образцов из кварцевого стекла, увеличивают его предел прочности на изгиб и обеспечивают сочетание низкого сопротивления пластической деформации, достаточной адгезии и заметного повышения трещиностойкости, что обусловлено их градиентной наноструктурой.

5.2.4.2.2. Покрытия, полученные при распылении металлической мишени

В таблице 5.6 также представлено среднее значение плотности (ρ) материала поверхностного слоя подложек без покрытия и с покрытием InSnO, которое определялось по методике, описанной в разделе 2.2.1. Видно, что нанесение покрытия распылением металлической мишени на кварцевую подложку также как в случае распыления керамической мишени приводит к существенному увеличению в ~3,2 раза физической плотности материала поверхностного слоя исследуемых образцов.

Для покрытий InSnO толщиной ~2 мкм, ~4 мкм и ~6 мкм, осажденных путем распыления металлической мишени, был проведён также полный комплекс механических испытаний и расчетов аналогично выполненному в предыдущем разделе 5.2.4.2.1. В сравнении с покрытиями, полученными распылением керамической мишени, следует отметить ряд особенностей механических свойств данных покрытий.

Поскольку в этой группе покрытий толщина самого тонкого равна ~2 мкм, то нагрузка индентирования при определении микротвердости и модуля упругости была уменьшена до P_{max} = 10 мН (рисунок 5.19). При этом глубина проникновения

индентора не превышала 10 % от толщины покрытия (~2 мкм), что удовлетворяет условию корректного определения механических характеристик без существенного влияния подложки. В ходе измерений установлено, что среднее значение микротвёрдости покрытий при разных толщинах незначительно отличается, и эти отличия не превышают погрешности измерения. Поэтому за величину микротвердости покрытий взято среднее значение общей совокупности измерений, которое равно ~5,4 ГПа. Это значение в пределах экспериментальной погрешности сравнимо с микротвердостью покрытий InSnO, получаемых распылением керамической мишени (таблица 5.5).

Аналогично микротвердости приведённый модуль упругости E^* при увеличении толщины покрытия остаётся практически неизменным и составляет ~116 ГПа для покрытий обеих толщин. Таким образом, расчет сопротивления пластической деформации H^3/E^2 дает величину 0,011 ГПа для покрытий InSnO независимо от их толщины.

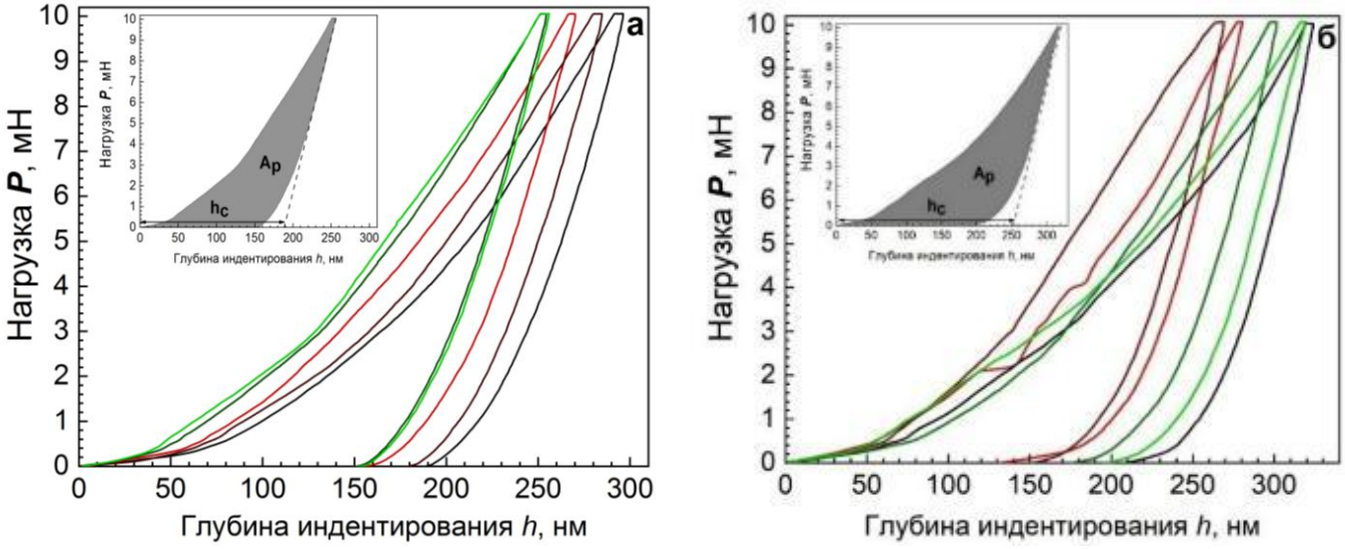


Рисунок 5.19 – Диаграммы *P*–*h* «нагружения–разгружения» при индентировании подложки с покрытиями: InSnO (~2 мкм) (а) и InSnO (~6 мкм) (б) (на вставках приведены схемы определения глубины проникновения индентора)

В ранних работах по созданию противоэрозионных покрытий на стеклах [102] авторами реализовалась идея нанесения прозрачных покрытий как можно

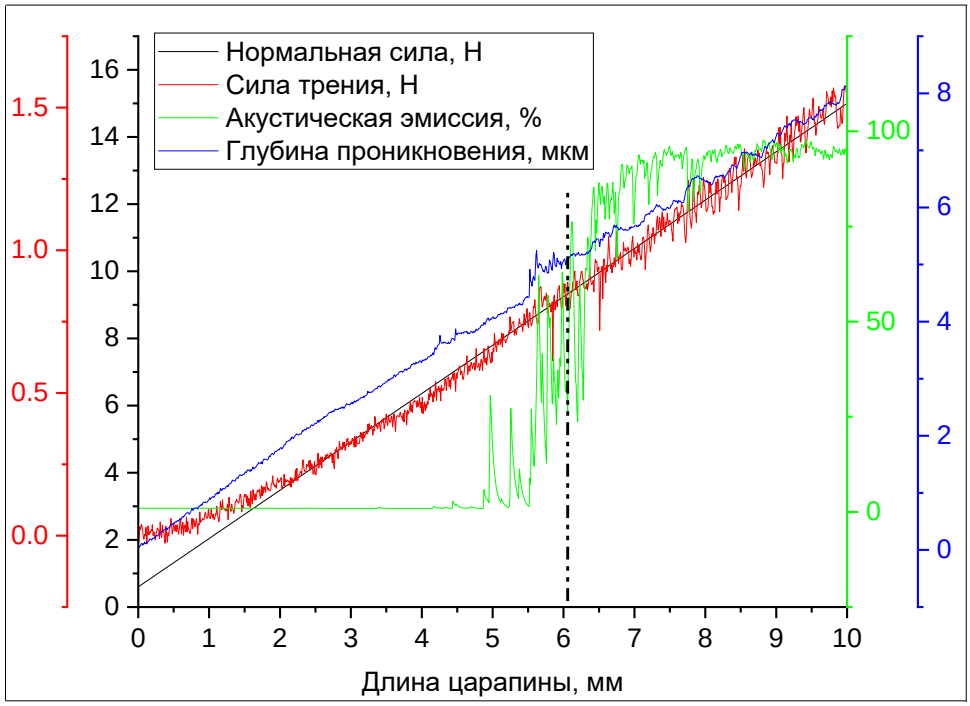
более высокой твёрдости, поскольку этот параметр, как предполагалось, должен был обеспечивать наиболее эффективное повышение стойкости к высокоскоростным ударам твёрдых микрочастиц. Однако твёрдость материала – это инструментальный параметр, который определяет сопротивление материала локальной деформации при медленном вдавливании высокотвердого индентора, но не характеризует стойкость материала в быстропротекающих процессах удара высокоскоростного пробойника к зарождению и распространению трещин при ударных воздействиях. Защитные (противоударные) покрытия должны обладать также определенной величиной сопротивления пластической деформации. Параметром, описывающим сопротивление материалов пластической деформации, принято считать отношение H^3/E^2 [109]. Обычно величина H^3/E^2 для нанокомпозитных покрытий колеблется в очень широком диапазоне: примерно от 0,15 для износостойкого покрытия $Ti_{0,60}Al_{0,40}N$ до 1,52 для сверхтвёрдого покрытия Ti-B-C [109]. Расчет величины сопротивления пластической деформации исследуемых покрытий H^3/E^2 дает очень низкие значения сравнимые с величиной для аналогичного покрытия InSnO, полученного распылением керамической мишени (таблица 5.5). Из таблицы 5.6 видно, величина параметра H^3/E^2 для покрытий InSnO (~2 мкм) и InSnO (~6 мкм) имеет значение 0,011 ГПа, что указывает на ограниченную способность этого фактора у покрытий влиять на эрозионную стойкость подложки.

При нанесении покрытия InSnO толщиной ~2 мкм на кварцевую подложку среднее значение коэффициента интенсивности напряжений (K_{Ic}) повышается до ~0,85 ± 0,06 МПа·м$^{1/2}$ (таблица 5.6), причем его величина возрастает до ~1,2 ± 0,3 МПа·м$^{1/2}$ с ростом толщины покрытия до ~4 и далее до ~6 мкм. Полученные значения (K_{Ic}) сравнимы с величиной этой характеристики для покрытий InSnO, полученных распылением керамической мишени (таблица 5.5).

Результаты исследования адгезионных свойств методом склерометрии показывают, что оба покрытия обладают достаточно высокой адгезионной прочностью по отношению к подложке без покрытия (таблица 5.6). Оптические изображения треков царапин и изменение регистрируемых параметров в режиме

линейно возрастающей нагрузки для покрытий InSnO толщиной ~2 и ~6 мкм представлены на рисунках 5.20 и 5.21. Установлено, что критическая нагрузка L_c составляет ~11–12 Н. Полученные значения указывают на формирование прочной межфазной связи между покрытием и подложкой. Существенную роль в повышении адгезионной прочности, по-видимому, играет предварительная ионно-пучковая обработка поверхности кварцевого стекла высокоэнергетическим пучком ионов аргона, обеспечившая удаление оксидных и углеродсодержащих загрязнений перед осаждением покрытия.

а



б

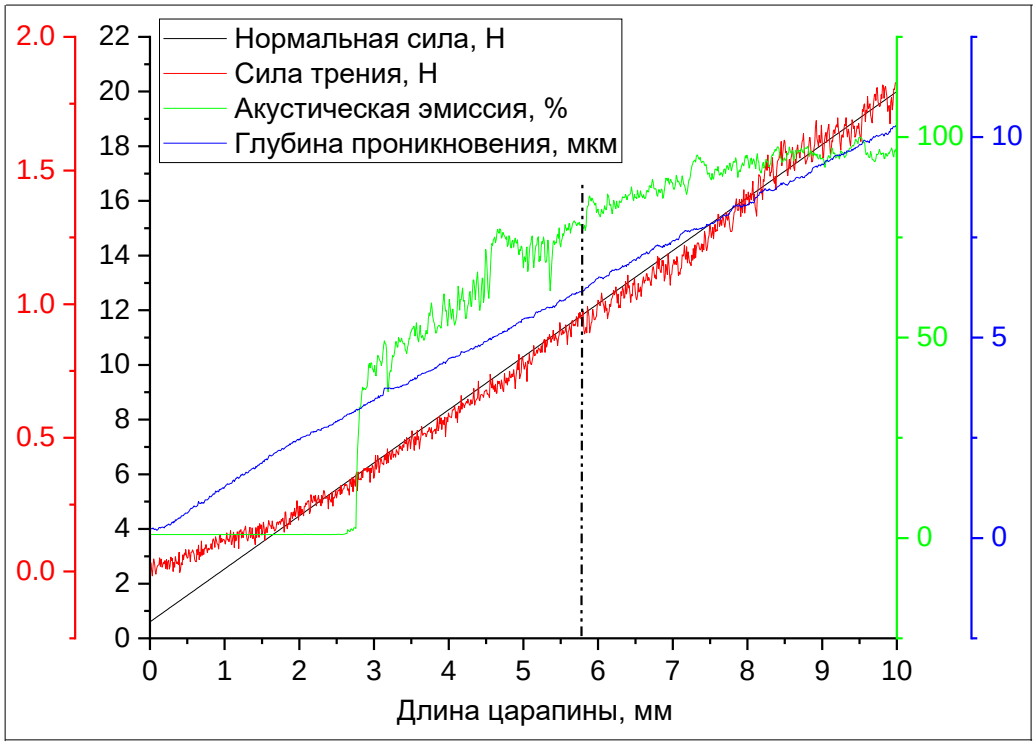


Рисунок 5.20 – Изменение параметров (а) на макроскретч-тестере в режиме равномерного движения индентора вправо на поверхности подложки с покрытием InSnO (~2 мкм) с одновременным нагружением при линейно возрастающей нагрузке (P) от 0,6 до 15 Н и изображение трека царапины (б) на поверхности подложки с покрытием InSnO при измерении адгезии

Таким образом, проведённые исследования показали, что механические свойства покрытий InSnO, полученных при распылении металлической мишени,

определяются не только их химическим составом, но прежде всего толщиной и микроструктурой. Увеличение толщины покрытия сопровождается снижением твёрдости, однако одновременно приводит к росту трещиностойкости и прочности системы «покрытие–подложка», а также к повышению способности покрытия рассеивать энергию ударного воздействия. Это указывает на то, что для данных покрытий решающую роль играют не столько локальные прочностные параметры, сколько механизмы перераспределения напряжений, связанные со столбчатой структурой.

а



б



Рисунок 5.21 – Изменение параметров (а) на макроскретч-тестере в режиме равномерного движения индентора вправо на поверхности подложки с покрытием InSnO (~6 мкм) с одновременным нагружением при линейно возрастающей нагрузке (*P*) от 0,6 до 15 Н и изображение трека царапины (б) на поверхности подложки с покрытием InSnO при измерении адгезии

В совокупности полученные результаты подтверждают наличие прямой

взаимосвязи механических свойств от микроструктуры, что может повлиять на устойчивость к разрушению, что имеет принципиальное значение для последующего анализа эрозионной стойкости кварцевых подложек с покрытиями InSnO. В связи с этим в следующем разделе рассматривается влияние ударного воздействия высокоскоростных микрочастиц железа на эрозионную стойкость исследуемых материалов.

5.2.5. Улучшение эрозионной стойкости кварцевых стекол при нанесении покрытий InSnO

5.2.5.1. Влияние покрытий, полученных при распылении керамической мишени InSnO

При ударном воздействии высокоскоростного потока микрочастиц на поверхности кварцевых стекол как с покрытием InSnO, так и без покрытия возникают локальные дефекты в виде кратеров, окружённых сеткой микротрещин (рисунок 5.22). Различие состоит в количестве образующихся кратеров. При нанесении покрытий InSnO на пластину кварцевого стекла число кратеров может существенно уменьшаться, в результате повышения эрозионной стойкости поверхностного слоя, на который нанесено покрытие. Для обеспечения надежности и достоверности результатов подсчет числа кратеров выполняли, как минимум, на четырёх образцах в каждой серии экспериментов на общей площади, подвергнутой бомбардировке.

На рисунках 5.22, а, б показаны отснятые на сканирующем электронном микроскопе микрофотографии одинаковых участков поверхности кварцевых подложек без покрытия и с покрытием InSnO после выполнения выстрела из легкогазовой пушки потоком высокоскоростных микрочастиц железного порошка. На приведенных фотографиях хорошо заметна разница в количестве образовавшихся кратеров. После подсчета суммарного количества кратеров на

всех образцах были рассчитаны средние значения поверхностной плотности кратеров на кварцевых образцах без покрытия δ_0 = 20,8 мм$^{-2}$ и с покрытием δ = 9,2 мм$^{-2}$ и определена относительная эрозионная стойкость стеклянных образцов с покрытием InSnO – $\varepsilon = \delta_0/\delta \approx 2{,}5$, что свидетельствует о существенном повышении эрозионной стойкости стекол при нанесении на них указанных покрытий.

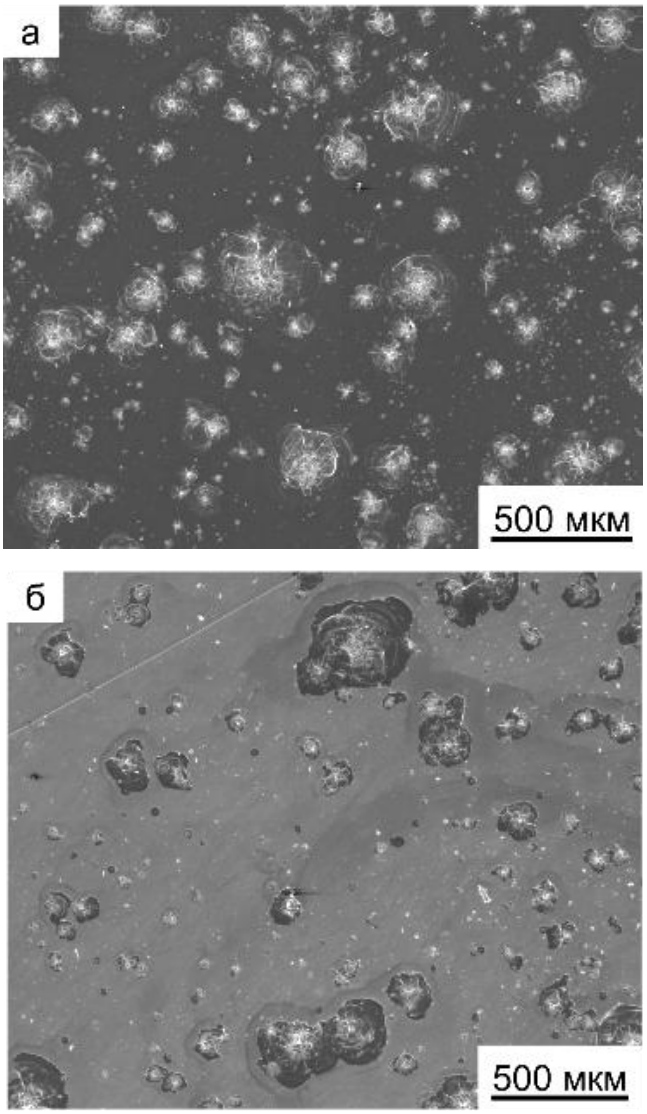


Рисунок 5.22 – СЭМ-изображения кратеров, образовавшихся при ударном воздействии одного и того же потока микрочастиц железа, на одинаковых по площади участках поверхности подложки без покрытия (а) и с покрытием InSnO (б)

Гистограммы распределения поперечных размеров кратеров, наблюдаемых на поверхности подложек без покрытия и с покрытием InSnO, представлены на рисунке 5.23. Заметим, что нанесение покрытия приводит к более существенному уменьшению относительной доли (W) мелких кратеров с диаметром меньшим или равным среднему диаметру бомбардирующих микрочастиц по сравнению с исходной кварцевой подложкой. Это происходит, по-видимому, из-за существующего распределения частиц по скоростям в движущемся потоке. Низкоскоростные частицы, обладая меньшим импульсом, при ударе не могут создать в зоне контакта напряжение с достаточно высоким уровнем, который бы превышал предел прочности материала покрытия. В результате в этом месте не происходит трещинообразования и разрушения поверхностного слоя материала, и кратер не образуется. В пользу этого также говорит факт повышения предела прочности на изгиб (σ_{bB}) стеклянных образцов при нанесении покрытий InSnO (таблица 5.5 и 5.6).

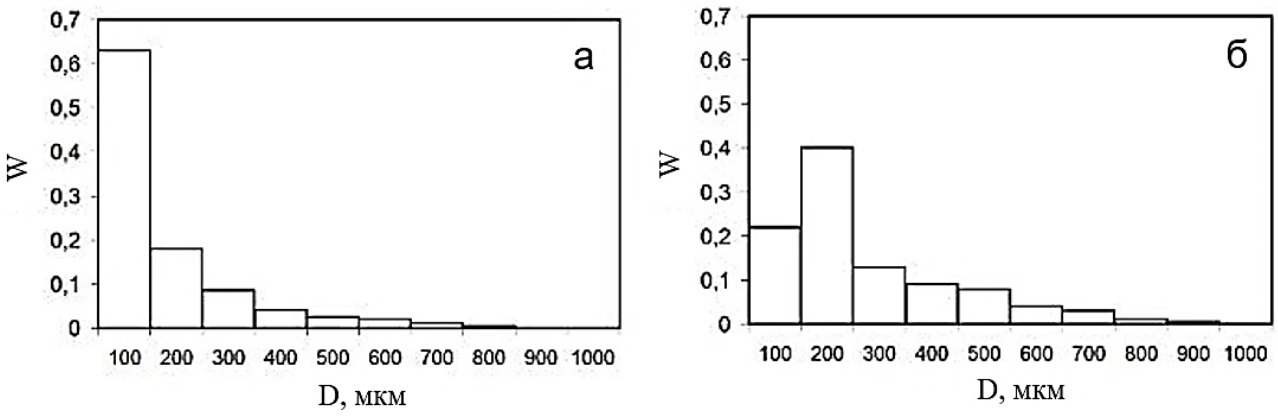


Рисунок 5.23 – Гистограммы распределения поперечных размеров кратеров, образовавшихся на поверхности подложки без покрытия (а) и с покрытием InSnO (б) вследствие воздействия потока высокоскоростных микрочастиц железа

Снижение поверхностной плотности кратеров и, соответственно, повышение относительной эрозионной стойкости кварцевого стекла в данном случае обусловлено нанесением на его поверхность нанокомпозитного покрытия InSnO, что приводит к повышению плотности, предела прочности и трещиностойкости

поверхностного слоя стеклянных образцов.

5.2.5.2. Покрытия InSnO, полученные при распылении металлической мишени

Для покрытий InSnO, полученных распылением металлической мишени, оценку количества образующихся при ударном воздействии кратеров проводили в одинаковых условиях обстрела: подложки с покрытиями одной толщины размещали в одной партии совместно с подложками без покрытия, после чего выполняли выстрел при одном и том же режиме работы лёгкогазовой пушки и одинаковом заряде высокоскоростных микрочастиц железа. Такой подход обеспечивал корректность сравнительного анализа эрозионной стойкости.

Как наблюдалось выше, обстрел железными микрочастицами приводит к образованию локальных повреждений в виде кратеров на поверхности как у исходных образцов (без покрытия), так и у образцов с покрытиями InSnO (рисунок 5.24). При наблюдении в сканирующем электронном микроскопе размеры кратеров на поверхности образцов из кварцевого стекла составляют от ~50 до ~910 мкм. При этом оба покрытия демонстрируют защитное действие, выражающееся в уменьшении количества кратеров и их поверхностной плотности по сравнению с подложкой без покрытия. Наблюдается не только снижение числа кратеров при нанесении покрытий на стекла, но и сильное влияние на их количество толщины осаждаемого покрытия. Так, например, при одинаковых условиях ударного воздействия потоком высокоскоростных микрочастиц среднее значение поверхностной плотности кратеров, которое образуется на одной и той же площади поверхности стекла с покрытием толщиной ~2 мкм, равно 672 кратера, а с покрытием толщиной ~6 мкм – 220 кратеров, что указывает на существенную роль толщины покрытия в формировании эрозионной стойкости стеклянных образцов. В таблице 5.6 приведены экспериментальные значения относительной эрозионной стойкости (ε) поверхности стеклянных образцов без

покрытия и с покрытиями InSnO (~2, ~4 и ~6 мкм) после ударного воздействия потоком высокоскоростных микрочастиц железа при одних и тех же условиях.

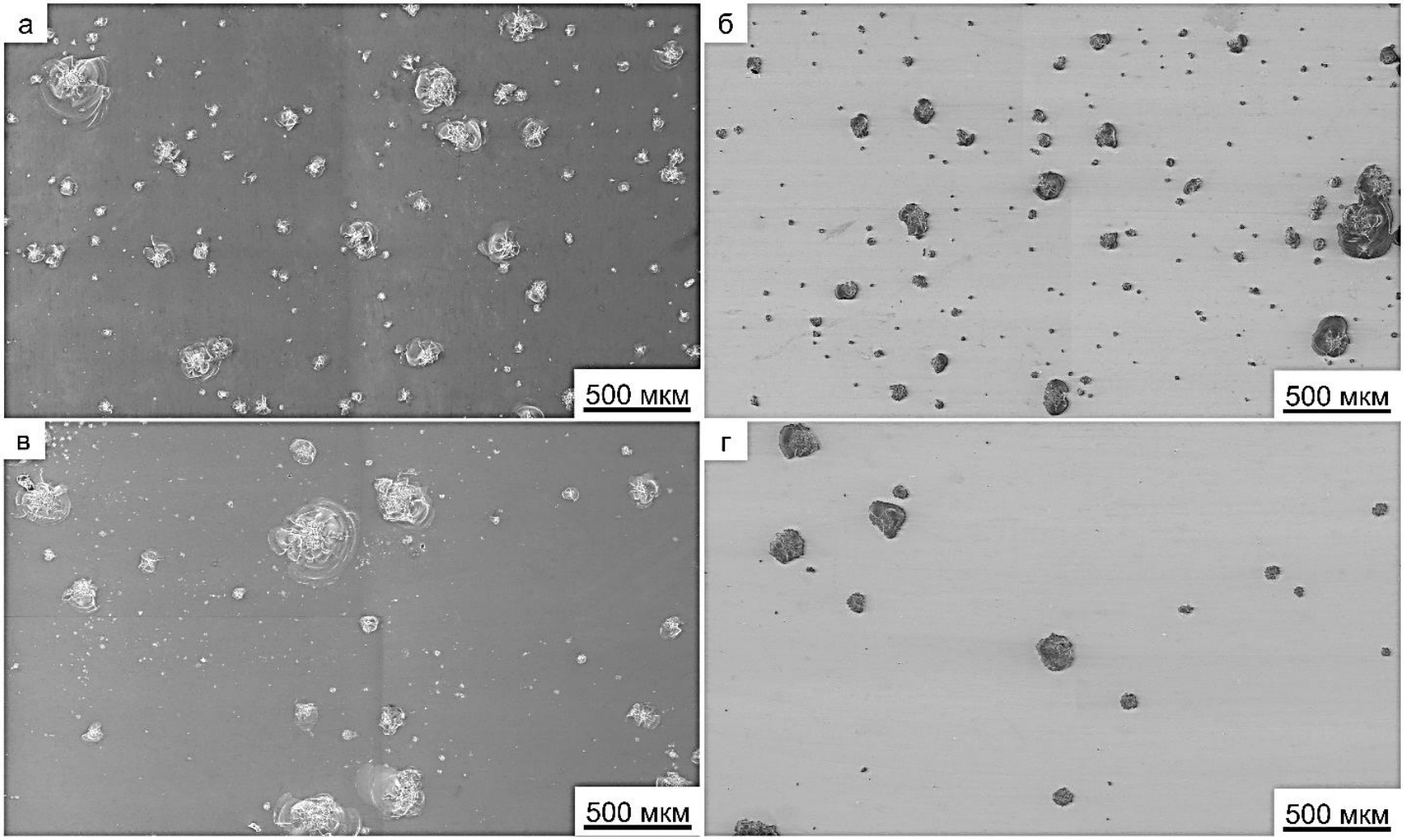


Рисунок 5.24 – СЭМ-изображения участков поверхности подложки с кратерами, образовавшимися при ударном воздействии высокоскоростного потока микрочастиц железа: а, в – без покрытия, б – с покрытием InSnO толщиной ~2 мкм, г – с покрытием InSnO толщиной ~6 мкм

Таблица 5.6 – Механические свойства подложки без покрытия и с покрытиями InSnO (~2 мкм) и InSnO (~6 мкм), осажденными распылением металлической мишени

Подложка	h, мкм	σ_{bB}, МПа	H_{μ}, ГПа	E^*, ГПа	H^3/E^2, ГПа	K_{Ic}, МПа·м$^{1/2}$	L_c, H	ρ, г/см^3	ε
Без покрытия	–	45,1 ± 4,1	9,2 ± 0,4	75 ±11,3	0,14	0,7 ± 0,2	–	2,2 ± 0,1	1
С покрытием InSnO	2	44,6 ± 3,9	5,4 ± 0,3	116 ± 4,9	0,011	0,85 ± 0,06	11,2 ± 1,0	7,1 ± 0,1	1,1 ± 0,1
	4	53,2 ± 5,2	5,4 ± 0,3	116 ± 6,4	0,011	1,0 ± 0,1	–	7,0 ± 0,1	2,3 ± 0,2
	6	72,5 ± 3,7	5,4 ± 0,3	116 ± 5,0	0,011	1,2 ± 0,3	11,9 ± 0,5	7,1 ± 0,1	3,3 ± 0,3

Из таблицы 5.6 видно, что тонкое покрытие InSnO (~2 мкм) обеспечивает лишь небольшое повышение эрозионной стойкости в ~1,1 раза по сравнению с исходным стеклом без покрытия, тогда как увеличение толщины до ~4 мкм и ~6 мкм приводит к более значимому росту защитного эффекта – в ~2,3 и ~3,3 раза, соответственно. На рисунке 5.25 построен график изменения относительной эрозионной стойкости $\varepsilon = <\delta_0/\delta>$ кварцевых стекол в зависимости от толщины h покрытия InSnO в интервале 2–6 мкм. Видно, что он может быть экстраполирован линейной зависимостью с достаточно высоким коэффициентом аппроксимации $R^2 = 0,99$:

$$\varepsilon = 2200 \cdot h/h_0, \tag{5.1}$$

где h – толщина покрытия, h_0 – толщина стеклянной пластины.

Для объяснения данного эффекта целесообразно учитывать ярко выраженную столбчатую микроструктуру покрытий, сформированных при распылении металлической мишени. С механической точки зрения такая структура может рассматриваться как система, близкая к модели основания Винклера (Winkler base) [231]. Столбчатые зёрна при ударе, работая как пружины

на сжатие, рассеивают энергию удара высокоскоростной частицы [171]. Это приводит к значительному уменьшению количества образовавшихся мелких кратеров (до 100 мкм), которые возникают при косых ударах высокоскоростных микрочастиц. Кроме того, эффект понижения поверхностной плотности кратеров сильнее выражен при увеличении толщины покрытий, в которых как поперечные, так и продольные размеры элементов столбчатой структуры, согласно ПЭМ, увеличиваются.

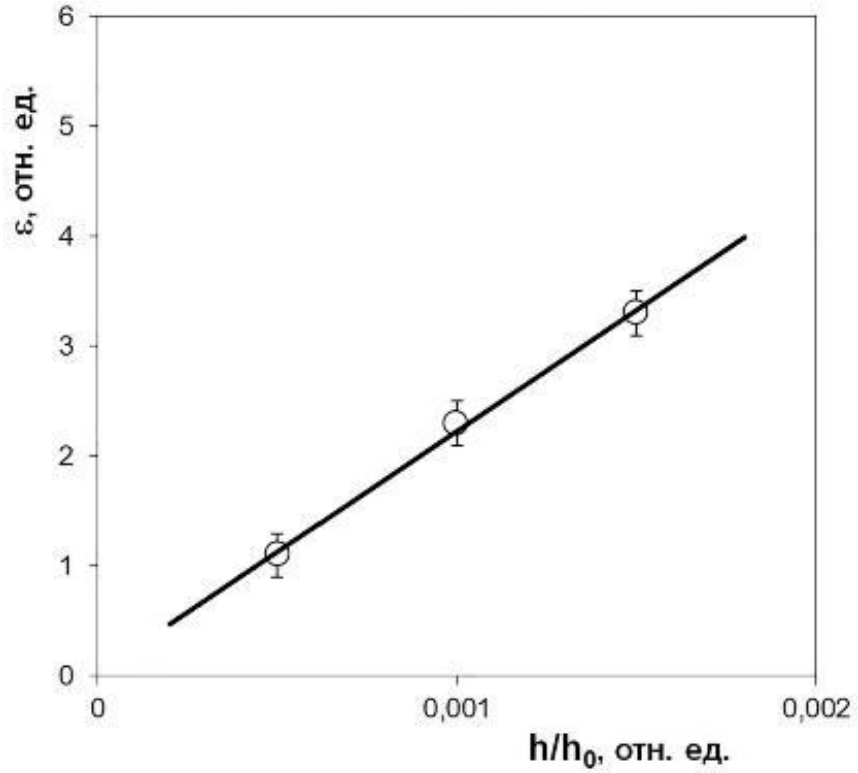


Рисунок 5.25 – График зависимости относительной эрозионной стойкости кварцевых стекол ε от относительной толщины покрытия InSnO

Типичные профили кратеров, образующихся в результате обстрела микрочастицами железа, представлены на рисунке 5.26. Статистический анализ показал, что для подложки без покрытия средний диаметр кратеров составляет 83 ± 12 мкм при глубине $9{,}83 \pm 3{,}58$ мкм. Для подложек с покрытиями InSnO толщиной ~2 и ~6 мкм средние диаметры кратеров составляют соответственно

90 ± 38 мкм и 66 ± 16 мкм, а глубины - 10,07 ± 4,74 мкм и 7,85 ± 1,98 мкм. В пределах экспериментальной погрешности измерений наблюдаемое различие в величине диаметров для этих случаев статистически незначимо, поэтому среднее значение диаметра кратеров для них одинаково и равно 78 ± 14 мкм, то же самое можно отметить и для глубины кратеров – среднее значение глубины кратеров для них одинаково и равно 8,96 ± 1,6 мкм.

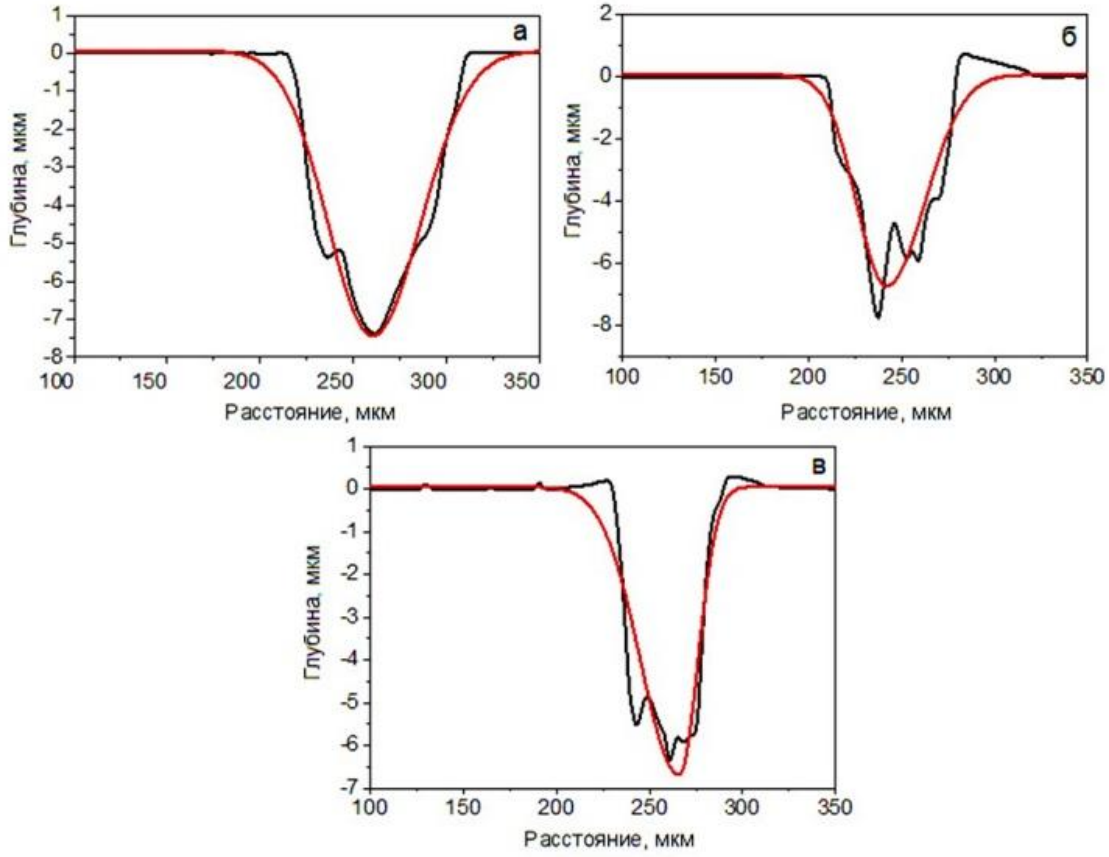


Рисунок 5.26 – Типичные профили кратеров, образующихся в результате их обстрела микрочастицами железа: подложка без покрытия (а) и с покрытиями InSnO (~2 мкм) (б) и InSnO (~6 мкм) (в). Красные кривые – аппроксимация профилей кратеров функцией Гаусса

Таким образом, для оксидных покрытий InSnO, полученных распылением металлической мишени, у которых твердость ниже, чем твердость у кварцевой подложки, столбчатая микроструктура, толщина и плотность материала

покрытий, а также их предел прочности и трещиностойкость являются определяющими факторами, контролирующими эрозионную стойкость против ударов высокоскоростных микрочастиц.

5.3. Сопоставление полученных результатов с данными глав 3 и 4 с точки зрения влияния защитных покрытий на эрозионную стойкость пластин из кварцевого стекла

Для формулирования закономерностей управления эрозионной стойкостью кварцевых стекол с помощью нанесения защитных композиционных покрытий выполним сводку в таблице 5.7 результатов, полученных в данной главе по оксидным покрытиям (5.2, 5.5, 5.6) с данными по нитридным покрытиям в главах 3 и 4 (таблица 3.3, 4.2). Из приведенной сводной таблицы видно, что для обеспечения достаточно высокого уровня эрозионной стойкости пластин из кварцевого стекла, возможно использование как нитридных композиционных покрытий, например, на основе систем элементов AlSiN, AlSiReN, Ta/AlSiN, так и оксидных на основе системы InSnO, соответственно, в которых должна быть сформирована нанокомпозитная структура, состоящая из растущих нормально к поверхности стекла нанокристаллических столбцов фазы AlN или In_2O_3 с тонкими аморфными прослойками, на основе твердого раствора, содержащего остальные элементы композиции. При ударе высокоскоростных примерно одинаковых по массе и размеру микрочастиц железного порошка, те из них, которые имеют низкий импульс (ниже критического) или малый угол атаки упруго отскакивают от покрытия, в котором столбцы работают как пружины сжатия по схеме фундамента Винклера, а те частицы, что имеют более высокий импульс (выше критического) разрушают покрытие вместе с поверхностным слоем подложки, образуя кратеры в месте удара. Образование многочисленных кратеров при бомбардировке приводит к эрозии поверхности пластины. В этой схеме, если импульс частиц имеет нормальное распределение, то чем выше жесткость пружин

(столбцов), тем выше критический порог импульсов, который нужно превысить, чтобы создать кратер. Следовательно, нанесение защитного покрытия это есть повышение критического порога. Величина этого порога определяется физико–механическими свойствами покрытия, такими как плотность (ρ) и толщина (h), а также твердость (предел прочности (σ_{bB})) и модуль упругости или сопротивление пластической деформации (H_μ^3/E^{*2}) и трещиностойкость (K_{Ic}).

В главе 3 рассмотрены закономерности повышения эрозионной стойкости стеклянных пластин при ударном воздействии высокоскоростного потока микрочастиц с помощью нанесения защитных нанокомпозитных покрытий AlSi(Re)N на основе модели Эванса, Гулдена и Розенблатта [200–202]. Полученное на ее основе выражение (3.3) для относительной эрозионной стойкости (ε) описывает на качественном уровне удовлетворительно экспериментальную зависимость эрозионной стойкости от величины трещиностойкости (K_{Ic}) и плотности поверхностного слоя материала подложки (ρ) с оксидными покрытиями InSnO. Это увеличение (ε) наблюдается при одновременном падении микротвердости покрытия ниже уровня твердости исходной подложки. Возможно, это отрицательное влияние перекрывается более существенными положительными вкладами роста за счет повышения трещиностойкости и плотности покрытия. Или модель не учитывает влияние новых факторов, выявленных в 5-й главе, которые дополнительно могут контролировать эрозионную стойкость стеклянных пластин, таких как предел прочности подложек с покрытием, и толщина покрытий. Кроме того, покрытия относятся к классу мягких, для которых модель Эванса, Гулдена и Розенблатта может быть не совсем подходящей. Количественные оценки эрозионной стойкости этих покрытий с помощью соотношения (3.3) дают более низкие значения, чем это наблюдается на опыте.

Тем не менее, эта модель влияния покрытий на эрозионную стойкость на качественном уровне правильно описывает тенденции влияния исследованных защитных покрытий на величину ε. Выражение (3.3) полезно использовать для

теоретических или практических оценок относительной эрозионной стойкости кварцевых стекол на основании полученных экспериментальных знаний о физико-механических свойствах, осаждаемых на них покрытий. Полученные результаты показывают, что оптимальный выбор покрытия определяется требованиями к сочетанию оптических, механических и защитных свойств материала.

Таблица 5.7 – Среднее значение коэффициента светопропускания (T) в видимой области спектра, плотности (ρ), микротвердости (H_μ), модуля упругости (E^*), сопротивления пластической деформации (H_μ^3/E^{*2}), предела прочности (σ_{bB}), критического коэффициента интенсивности напряжений (K_{Ic}) и относительной эрозионной стойкости (ε)

Кварцевая подложка	Толщина, мкм	T, %	ρ, г/см^3	H_μ, ГПа	E^*, ГПа	H_μ^3/E^{*2}, *ГПа*	σ_{bB}, *МПа*	K_{Ic}, МПа·м$^{1/2}$	ε
Без покрытия	-	93	2,2 ± 0,1	9,2 ± 0,4	75 ± 11,3	0,14	45,1 ± 4,1	0,7 ± 0,2	1
С покрытием AlSiN	5	87	3,1 ± 0,1	25,1 ± 1,9	220 ± 4,8	0,33	–	1,3 ± 0,2	2,7 ± 0,2
С покрытием AlSiReN	5	20	5,9 ± 0,1	22,9 ± 0,9	217,3 ± 3,9	0,26	–	1,48 ± 0,21	3,6 ± 0,3
С покрытием AlSiN	1	91	3,1 ± 0,1	21 ± 1,9	165 ± 9,0	0,34	–	–	1,3 ± 0,1
С покрытием Ta/AlSiN	1	65	4,7 ± 0,1	19 ± 2,1	157 ± 13	0,28	–	–	1,9 ± 0,2
С покрытием AlSiReO	3	77	3,2 ± 0,1	8,9 ± 0,2	116,7 ± 1,8	0,052	-	0,35 ± 0,08	1,2 ± 0,1
С покрытием InSnO (керамическая мишень)	4	75	6,9 ± 0,2	5,3 ± 0,3	114 ± 6,4	0,011	76,1 ± 6,0	1,29 ± 0,12	2,5 ± 0,2
С покрытием InSnO (металлическая мишень)	2	74	7,1 ± 0,1	5,4 ± 0,3	116 ± 4,9	0,011	44,6 ± 3,9	0,85 ± 0,06	1,1 ± 0,1
	4	76	7,0 ± 0,1	5,4 ± 0,3	116 ± 6,4	0,011	53,2 ± 5,2	1,0 ± 0,1	2,3 ± 0,2
	6	44	7,1 ± 0,1	5,4 ± 0,3	116 ± 5,0	0,011	72,5 ± 3,7	1,2 ± 0,3	3,3 ± 0,3

5.4. Выводы по главе 5

В главе 5 выполнено комплексное исследование структуры, оптических, механических и противоэрозионных свойств композиционных оксидных покрытий InSnO и AlSiReO, сформированных на поверхности кварцевых подложек методами импульсного магнетронного распыления. Установлены ключевые закономерности, определяющие их защитную противоэрозионную эффективность при ударном воздействии высокоскоростных микрочастиц.

1. Показано, что тип мишени и условия осаждения определяют принципиально различную структуру покрытий: покрытия InSnO, полученные импульсным магнетронным распылением керамической мишени InSnO, имеют микроструктуру с преобладанием глобулярных (равноосных) зерен**,** тогда как покрытия, сформированные распылением металлической мишени из сплава InSn, имеют выраженную столбчатую структуру, при этом размеры столбцов существенно возрастают с увеличением толщины покрытия. По данным РСА и ПЭМ установлено, что оба типа покрытий InSnO состоят из единственной фазы In_2O_3 с ОЦК-решёткой. Покрытие AlSiReO представляет собой однородную аморфную матрицу, не содержащую дальнего кристаллического порядка.

2. Установлено, что все исследованные оксидные покрытия сохраняют прозрачность кварцевой подложки в видимом диапазоне, однако имеют особенности: покрытия InSnO, полученные распылением керамической мишени, менее всего снижают коэффициент светопропускания до 74–82 %. Осаждение покрытий InSnO с помощью распыления металлической мишени приводит к более существенному снижению светопропускания от 74 % до 44 % при увеличении их толщины с 2 до 6 мкм. Покрытие AlSiReO понижает прозрачность до 77 % в видимой области.

3. Покрытия InSnO обладают в пределах погрешностей измерения одинаковыми значениями соответствующих физико-механических характеристик независимо от вида мишени, с помощью которой они были осаждены, при этом

по сравнению с кварцевой подложкой они имеют пониженную микротвердость ~5,4 ГПа, но более высокие значения модуля упругости ~116 ГПа, трещиностойкости, возрастающей с толщиной от 0,85 до 1,29 МПа·м$^{1/2}$, предела прочности вплоть до 76,1 МПа и плотности материала ~7,1 г/см^3. Покрытие AlSiReO отличается от характеристик кварцевой подложки более высокими значениями плотности ~3,2 г/см^3 и модуля упругости ~116,7 ГПа, но низкой трещиностойкостью ~0,35 МПа·м$^{1/2}$.

4. Установлено, что при нанесении оксидных композиционных покрытий на поверхность кварцевых пластин происходит снижение количества кратеров, образующихся при ударном воздействии потока высокоскоростных микрочастиц, по сравнению со стеклом без покрытия. Относительная эрозионная стойкость образцов ($\varepsilon = \delta_0/\delta$), определяемая как отношение величин поверхностной плотности кратеров на образцах без покрытия (δ_0) к образцам с покрытием (δ) зависит от вида покрытия и возрастает линейно с толщиной h покрытия ($\varepsilon = 2200 \cdot h/h_0$, где h_0 – толщина подложки). Так ε = 2,3 наблюдается при осаждении покрытий InSnO с помощью металлической мишени, но ε = 1,2 при напылении покрытий AlSiReO на подложки близкой толщины, в то же время ε = 2,5 при нанесении покрытий InSnO с помощью керамической мишени.

5. Проведены анализ и обсуждение полученных результатов в рамках известных моделей Винклера и Эванса, Гулдена и Розенблатта по эрозии хрупких материалов при ударном воздействии потоков высокоскоростных твердых микрочастиц.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Установлено, что полученные в процессе импульсного магнетронного распыления композиционных мишеней (при мощности 1,2 и 1,3 кВт, а также общем давлении 0,3 Па) нитридные покрытия систем AlSiReN и AlSiN толщиной ~5 мкм, осажденные на поверхность кварцевой подложки, относятся к классу нанокомпозитов со столбчатой структурой, у которой тонкие (до 40 нм) вертикально ориентированные столбцы нанокристаллитов AlN с ГПУ-решеткой расположены в аморфной матрице, содержащей элементы Si, Re, N или Si, N, соответственно. Нанокомпозитные покрытия в сравнении с подложкой обладают более высокими физико-механическими свойствами, такими как плотность (до 5,9 г/см^3), микротвердость (до 25 ГПа), модуль упругости (до 220 ГПа) и трещиностойкость (до 1,5 МПа·м$^{1/2}$).

2. Проведено исследование структурных особенностей и определена физическая плотность материала нитридных многокомпонентных покрытий системы AlSiReN, сформированных распылением рений–содержащей композиционной мишени в аргоно–азотной газовой среде в отличие от AlSiN, которые определяют значительное повышение величины эрозионной стойкости поверхности кварцевых подложек более чем в 3,6 раза в сравнении с исходной кварцевой подложкой, при воздействии высокоскоростным потоком микрочастиц железа. Светопропускание в видимой области спектра нитридных покрытий AlSiN (87 %) близко по величине для кварцевой подложки (93 %), тогда как при легировании рением оно снижается до 20 %. Уменьшение толщины покрытия AlSiN от ~5 до ~1 мкм позволяет сохранить высокий коэффициент светопропускания кварцевой подложки в видимой области до 91 %, но при этом величина относительной эрозионной стойкости снижается до 1,3.

3. Выявлено, что при формировании двухслойного покрытия Ta/AlSiN толщиной ~1 мкм за счет напыления промежуточного слоя Ta толщиной ~0,1 мкм эрозионная стойкость стеклянной подложки повышается в 1,5 раза по сравнению

с однослойным нитридным покрытием AlSiN, вследствие увеличения усредненной по толщине плотности материала покрытия в ~1,5 раза. При этом светопропускание стекла с таким покрытием в видимой области ослабляется до 65 %.

4. Установлено, что оксидное покрытие AlSiReO, легированное Re до 2 ат. % и содержащее преимущественно оксиды лёгких элементов, в отличие от нитридного покрытия AlSiReN, характеризуется аморфной структурой, пониженной плотностью (3,2 г/см^3), умеренным значением модуля упругости и низкой трещиностойкостью, поэтому оно повышает эрозионную стойкость кварцевой подложки не более чем до значения 1,2, хотя обладает лучшей оптической прозрачностью 77 %.

5. Подтверждено, что микроструктура покрытий на основе оксидов тяжелых элементов InSnO зависит от типа распыляемой мишени: для керамической – характерна глобулярная структура, образованная равноосными зернами со средним размером ~85 нм, для металлической мишени – четко выраженная на всю толщину столбчатая структура со средним поперечным размером столбцов ~170 нм. Формируемые покрытия состава 33 ат. % In, 3 ат. % Sn и 64 ат. % O содержат одну фазу In_2O_3 с кубической решеткой, являются прозрачными в видимой области и характеризуются существенно более высокой плотностью (7,1 г/см^3), модулем упругости (116 ГПа) и трещиностойкостью (до 1,29 МПа·м$^{1/2}$) при меньшей величине микротвёрдости (5,4 ГПа), чем у кварцевой подложки.

6. Установлено, что наравне с нитридными покрытиями систем AlSi(Re)N, оксидные покрытия InSnO также существенно повышают эрозионную стойкость кварцевых подложек при ударном воздействии высокоскоростных микрочастиц железа. При этом зависимость относительной эрозионной стойкости от толщины выражена заметно сильнее. Так, при толщине 4–6 мкм она достигает сопоставимого с нитридными покрытиями величины 2,3–3,3. При этом коэффициент светопропускания в видимой области спектра стекол с этим покрытием снижается в меньшей степени до 44–76 % по сравнению с нитридным покрытием системы AlSiReN.

ПЕРЕЧЕНЬ ПРИНЯТЫХ СОКРАЩЕНИЙ

CVD (chemical vapor deposition) – химическое осаждение из паровой фазы**;**

ITO (indium tin oxide) – прозрачный проводящий оксид (InSnO);

PVD (physical vapor deposition**)** – физическое осаждение из паровой фазы;

TCO (transparent conductive oxides) – прозрачные проводящие оксидные покрытия;

КА – космический аппарат;

МД – микродифракция;

МРСА – микрорентгеноспектральный анализ;

НД – нанодифракция;

ОКР – область когерентного рассеяния;

ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия;

РД – рентгеновская дифрактограмма;

РСА – рентгеноструктурный анализ;

СЭМ/РЭМ (SEM, Scanning Electron Microscopy) – сканирующая/растровая электронная микроскопия;

ЭДС – энергодисперсионная рентгеновская спектрометрия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang, C. Tribological properties and solid particle erosion wear behavior of Al_2O_3-13 wt % TiO_2/Al_2O_3-PF composite coatings prepared on resin matrix by supersonic plasma spraying / M. Liu, H. Wang, G. Jin, G. Ma, J. Zhang, Sh. Chen // Ceramics International. – 2024. – Vol. 50. – P. 29987–29996.

2. Krella, A. Resistance of PVD coatings to erosive and wear processes: A review // Coatings. – 2020. – Vol. 10. – № 10. – Article 921.

3. Melentiev, R. Physical theories of solid particle erosion and abrasive jet wear // Journal of Manufacturing Processes. – 2023. – Vol. 106. – P. 422–452.

4. Konusov, F. Effect of high intensity short-pulsed ion irradiation on optical properties of multilayer coatings of aluminum and silicon nitrides / S. Pavlov, A. Lauk, V. Tarbokov, R. Gadirov, G. Remnev // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. – 2021. – Vol. 494–495. – P. 1–9.

5. Yan, R. Corrosion mechanisms of high-entropy rare earth zirconate $(Gd_{0.2}Y_{0.2}Er_{0.2}Tm_{0.2}Yb_{0.2})_2Zr_2O_7$ exposed to CMAS and multi-medium (NaVO3+CMAS) / W. Liang, Q. Miao, H. Zhao, R. Liu, M. Dong, K. Zang, F. Jia, X. Chang, X. He, X. Gao, Y. Song, X. Tao // Journal of the European Ceramic Society. – 2024. – Vol. 44. – P. 3277–3295.

6. Wang, S. Study on the impact erosion wear resistance and damage evolution of TiN films under different impact cycles / W. He, H. Zhang, L. Zhang, X. Cao, Y. Jiao, D. Huang, Y. Zhang // Thin Solid Films. – 2023. – Vol. 770. – Article 139757.

7. Elkharraz, A. A novel acceleration law for sand erosion degradation of photovoltaic modules / M. Boussaid, A. El Mohri, N. Djarfour, M. Othmani // Renewable Energy. – 2025. – Vol. 243. – Article. 122522.

8. Wang, D. Thermal shock resistance of Cr/CrN/Cr/CrAlN multilayer anti-erosion coating / S. Lin, D. Duan, M. Liu, Z. Yin, Y. Qiu, F. Ye, M. Dai, H. Yang, K. Zhou // Surface and Coatings Technology. – 2023. – Vol. 470. – Article 129776.

9. Nomeir, B. Recent progress on transparent and self-cleaning surfaces by superhydrophobic coatings deposition to optimize the cleaning process of solar panels / S. Lakhouil, S. Boukheir, M. Ait, S. Naamane // Solar Energy Materials and Solar Cells. – 2023. – Vol. 257. – Article 112347.

10. Wang, L. Designing sandwich-zigzag multilayered TiN coatings for corrosion-erosion coupling damage protection / Y. Zhang, P. Guo, R. Chen, P. Ke, Zh. Wang, A. Wang // Ceramics International. – 2024. – Vol. 50. – P. 44572–44584.

11. Chen, J. Erosion resistance and damage mechanism of TiN/ZrN nanoscale multilayer coating / M. Geng, Y. Li, Zh. Yang, Y. Chai, G. He // Coatings. – 2019. – Vol. 9. – Article 64.

12. Maghami, M.R. Power loss due to soiling on solar panel: A review / H. Hizam, C. Gomes, M.A. Radzi, M.I. Rezard, S. Hajighorbani // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2016. – Vol. 59. – P. 1307–1316.

13. Bouzid, S. Effect of impact angle on glass surfaces eroded by sand blasting // Journal of the European Ceramic Society. – 2000. – Vol. 20. – P. 481–488.

14. Wen, K. Research and development on hypervelocity impact protection using Whipple shield: An overview / X.W. Chen, Y.G. Lu // Defence Technology. – 2021. – Vol. 17. – P. 1864–1886.

15. Kucharski, D. Quanta photogrammetry of experimental geodetic satellite for remote detection of micrometeoroid and orbital debris impacts / G. Kirchner, T. Otsubo, S.K. Flegel, H. Kunimori, M.K. Jah, F. Koidl, J.C. Bennett, M. Steindorfer, P. Wang // Acta Astronautica. – 2020. – Vol. 174. – P. 24–31.

16. Keles, O.F. Telecommunications and space debris: adaptive regulation beyond Earth // Telecommunications Policy. – 2023. – Vol. 47. – № 3. – Article 102517.

17. Панченко, Л. Борисов: «Союз МС-22» мог быть поврежден космическим мусором или метеоритом [Электронный ресурс]/Л. Панченко//Московский комсомолец. – 2022. – Режим доступа: https://www.mk.ru/science/2022/12/21/borisov-soyuz-ms22-mog-byt-povrezhden-kosmicheskim-musorom-ili-meteoritom.html.

18. Cowardin, H.M. Orbital Debris Quarterly News, March 2023 [Electronic resource] / H.M. Cowardin // Orbital Debris Quarterly News. – 2023. – Vol. 27. – № 1. – 14 p. – Режим доступа: https://ntrs.nasa.gov/api/citations/20230003009/downloads/ODQN%2027-1_final.pdf

19. Новикова, Л.С. Космическое материаловедение: учебное пособие / Л.С. Новикова. – М.: Макс Пресс, 2014. – 448 с.

20. Shakirzyanova, V.V. Behavior of multilayer transparent spacecraft elements during high-speed collision with compact impactors / V.V. Selivanov, M.V. Silnikov, T.S. Malishchuk // Acta Astronautica. – 2021. – Vol. 180. – P. 119–124.

21. Carton, E.P. Innovative transparent armour concepts / E.P. Carton, J.P.F. Broos // Proceedings of the 26th International Symposium on Ballistics, Miami, FL, September 12–16, 2011. – 2011. – 8 p.

22. Sergeev, V.P. Magnetron deposition of protective coatings on the basis of Si-Al-N on glasses of windows of space vehicles / M.P. Kalashnikov, A.V. Voronov, I.A. Bozhko, E.V. Ribalko, Yu.F. Khristenko // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2014. – Vol. 57. – № 10/3. – P. 79–82.

23. Езерский, В.В. Анализ влияния факторов околоземного космического пространства на состояние технической готовности орбитальной группировки космических аппаратов / А.Л. Кунтуров, С.А. Кунтуров // Аэрокосмическое приборостроение и эксплуатационные технологии. – 2020. – С. 165–169.

24. Liu, X. Filtering and regret network for spacecraft component segmentation based on gray images and depth maps / H. Wang, Z. Wang, X. Chen, W. Chen, Z. Xie // Chinese Journal of Aeronautics. – 2024. – Vol. 37. – P. 439–449.

25. Sergeev, V.P. Shock resistance against high-velocity microparticles of optical glass with multilayer coatings / M.P. Kalashnikov, I.A. Bozhko, T.I. Dorofeeva, B.P. Gritsenko, Yu.F. Khristenko // AIP Conference Proceedings. – 2018. – Vol. 2051. – P. 1–4.

26. Sergeev, V.P. The optical and mechanical properties of quartz glass with nanocomposite coatings based on Al-Si-N and In-Sn-O / S.V. Ovchinnikov, M.P.

Kalashnikov, O.V. Sergeev, V.V. Stuzhuk, V.V. Neyfeld, Yu.N. Paraev // AIP Conference Proceedings. – 2022. – Vol. 2509. – Article. 020169.

27. Вихров, Н.М. Об иллюминаторах высокого давления со светопрозрачным элементом в форме диска / В.П. Лянзберг // Морской вестник. – 2015. – № 4. – С. 45–46.

28. Андреев, С.В. Развитие спецостекления космических аппаратов / С.В. Андреев, В.Н. Морозов // Управление движением и навигация летательных аппаратов: сборник научных трудов XV Всероссийского семинара по управлению движением и навигации летательных аппаратов, Самара, 13–15 июня 2011 г. – Самара: Изд-во СГАУ, 2012. – Ч. 2. – С. 166–167.

29. Шевченко, С.А. Несовершенства кварцевого стекла и их влияние на динамику резонатора ВТГ / Б.Е. Мельников // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Математика. Механика. Информатика. – 2024. – Т. 24, вып. 4. – С. 611–618.

30. Baykal, D.S. Designing a lead-free and high-density glass for radiation facilities: synthesis, physical, optical, structural, and experimental gamma-ray transmission properties of newly designed barium-borosilicate glass sample / G. Kilic, E. Ilik, E. Kavaz, G. AlMisned, R.B. Cakirli, H.O. Tekin // Journal of Alloys and Compounds. – 2023. – Vol. 965. – № 3. – Article 102517.

31. Urayama, F. Molecular contamination assessment on Hinode optical telescope / K. Yano, R. Yamanaka, E. Miyazaki, Y. Kimoto // Journal of the Japan Society for Aeronautical and Space Sciences. – 2008. – Vol. 56. – P. 543–550.

32. Sergeev, V.P. The peculiar alterations of the optical and mechanical characteristics of the quartz glass plates with a reinforcing coating under the collision with a hyper-velocity flux of microparticles / R.B. Tursunkhanova, M.P. Kalashnikov, O.V. Sergeev, A.V. Voronov, V.V. Neyfeld // Acta Astronautica. – 2024. – Vol. 216. – P. 428–436.

33. Pellicori, S.F. Development and testing of coatings for orbital space radiation environments / C.L. Martinez, P. Hausgen, D. Wilt // Applied Optics. – 2014. – Vol. 53. – P. 339–350.

34. Barrie, J.D. Simulated space environmental exposure of optical coatings for spacecraft solar rejection / M.J. Meshishnek, P.D. Fuqua, W.C. Rostel // Applied Optics. – 2002. – Vol. 41. – № 16. – P. 3150–3155.

35. Shimosako, N. Long-term change of transmission spectra of quartz glass contaminated with oleamide in vacuum / H. Sakama, T. Dotani // Acta Astronautica. – 2023. – Vol. 202. – P. 617–624.

36. Naghavi, N. Influence of tin doping on the structural and physical properties of indium-zinc oxides thin films deposited by pulsed laser deposition / C. Marcel, L. Dupont, C. Guéry, C. Maugy, J.M. Tarascon // Thin Solid Films. – 2002. – Vol. 419. – P. 160–165.

37. Lin, Y.C. Vanadium-doped indium tin oxide window layer in Sb2Se3 solar cell / J.H. Lin, R.Y. Hsu // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2022. – Vol. 165. – Article 110661.

38. Панин, В.Е. Наноструктурирование покрытий – новый путь создания специальных материалов для улучшения характеристик изделий космической техники / В.П. Сергеев, Р.Н. Ризаханов, О.В. Сергеев, С.В. Панин, А.А. Бармин, А.Н. Голиков, Ю.И. Почивалов, М.Н. Полянский // Деформация и разрушение материалов и наноматериалов: сборник статей по материалам II Международной конференции. 2007. – С. 357–359.

39. Андриевский, Р.А. Нитрид кремния и материалы на его основе / Р.А. Андриевский, И.И. Спивак. – М.: Металлургия, 1984. – 136 с.

40. Tursunkhanova, R.B. Studying the structural phase composition and optical and mechanical properties of Al–Si–Re–O coatings deposited on quartz glass / V.P. Sergeev, M.P. Kalashnikov, O.V. Sergeev, A.V. Voronov, V.V. Stuzhuk // Russian Physics Journal. – 2024. – Vol. 67. – P. 427–433.

41. Lee, J. Yttrium oxyfluoride coatings deposited by suspension plasma spraying using coaxial feeding / S. Lee, H.N. Han, W. Kim, N.-M. Hwang // Coatings. – 2020. – Vol. 10. – № 5. – Article 481.

42. Shi, M. Effect of spraying powder characteristics on mechanical and thermal shock properties of plasma-sprayed YSZ thermal barrier coating / Z. Xue, Z. Zhang, X.

Ji, E. Byon, S. Zhang // Surface and Coatings Technology. – 2020. – Vol. 395. – Article 125913.

43. García-Rodríguez, S. Fabrication, wear, and corrosion resistance of HVOF sprayed WC-12Co on ZE41 magnesium alloy / A.J. López, V. Bonache, B. Torres, J. Rams // Coatings. – 2020. – Vol. 10. – № 5. – Article 502.

44. Bouzakis, E. Fatigue endurance assessment of DLC coatings on high-speed steels at ambient and elevated temperatures by repetitive impact tests // Coatings. – 2020. – Vol. 10. – № 6. – Article 547.

45. Clabel H., J.L. Growth process and grain boundary defects in Er-doped $BaTiO_3$ processed by EB-PVD: a study by XRD, FTIR, SEM and AFM / I.T. Awan, V.A.G. Rivera, I.C. Nogueira, M.A. Pereira-da-Silva, M.S. Li, S.O. Ferreira, E. Marega Jr // Applied Surface Science. – 2019. – Vol. 493. – P. 982–993.

46. Bousser, E. Solid particle erosion mechanisms of protective coatings for aerospace applications / L. Martinu, J.E. Klemberg-Sapieha // Surface and Coatings Technology. – 2014. – Vol. 257. – P. 165–181.

47. Zlamal, T. The influence of surface treatment of PVD coating on its quality and wear resistant / I. Mrkvica, T. Szotkowski, S. Malotova // Coatings. – 2019. – Vol. 9. – № 7. – Article 439.

48. Vega, J. Experimental studies of the effect of Ti interlayers on the corrosion resistance of TiN PVD coatings by using electrochemical methods / H. Scheerer, G. Andersohn, M. Oechsner // Corrosion Science. – 2018. – Vol. 133. – P. 240–250.

49. Xi, Y. Film thickness effect on texture and residual stress sign transition in sputtered TiN thin films / K. Gao, X. Pang, H. Yang, X. Xiong, H. Li, A.A. Volinsky // Ceramics International. – 2017. – Vol. 43. – P. 11992–11997.

50. Kumar, D. Hydrophobic sol-gel coatings based on polydimethylsiloxane for self-cleaning applications / X. Wu, Q. Fu, J.W.C. Ho, P.D. Kanhere, L. Li, Z. Chen // Materials and Design. – 2015. – Vol. 86. – P. 855–862.

51. Ebert, D. Transparent, superhydrophobic, and wear-resistant coatings on glass and polymer substrates using SiO2, ZnO, and ITO nanoparticles / B. Bhushan // Langmuir. – 2012. – Vol. 28. – P. 11391–11399.

52. Wu, P. Transparent self-cleaning coatings: a review / Z. Xue, T. Yu, O.V. Penkov // Coatings. – 2023. – Vol. 13. – № 7. – Article 1270.

53. Lee, Y. Transparent and flexible hybrid cover window film: hard coating/substrate all-in-one composite film for reliable foldable display / Y. Lee, H. Lee, H. Im, W. Jo, G. Choi, T. Kim, J. Jang, B. Bae // Composites Part B. – 2022. – Vol. 247. – Article 110336.

54. Xu, R. Preparation of transparent superamphiphobic coating by rationally designed rough structure / H. Ye, M. Wu, Q. Wu, J. Yang, J. Liu, J. Zhang // Journal of Coatings Technology and Research. – 2024. – Vol. 21. – № 6. – P. 1993–2007.

55. Rozarti, S.M. A review of various single layer, bilayer, and multilayer TCO materials and their applications / S.A.M. Ziabari // Materials Chemistry and Physics. – 2022. – Vol. 292. – Article 126789.

56. «Окна» на орбите, или всё об иллюминаторах [Электронный ресурс] // СтеклоСоюз. – 2021. – 12 апр. – Режим доступа: https://steklosouz.ru/news/okna_na_orbite_ili_vsyo_ob_illyuminatorah?lang=ru

57. Anwar, S. Structural and mechanical studies of W2N embedded Si_3N_4 nanocomposite hard coating prepared by reactive magnetron sputtering / A. Islam, S. Bajpai, S. Anwar // Surface and Coatings Technology. – 2017. – Vol. 311. – P. 268–273.

58. Sen, U. Kinetics of titanium nitride coatings deposited by thermo-reactive deposition technique // Vacuum. – 2004. – Vol. 75. – P. 339–345.

59. Zhang, J. A new method to improve the tribological performance of metal nitride coating: a case study for CrN coating / Z. Li, Y. Wang, S. Zhou, Y. Wang, Z. Zeng, J. Li // Vacuum. – 2020. – Vol. 173. – Article 109158.

60. Strite, S. GaN, AlN, and InN: a review / H. Morkoç // Journal of Vacuum Science & Technology B. – 1992. – Vol. 10. – P. 1237–1266.

61. Yang, Y. Optical and structural properties of aluminum nitride epi-films at room and high temperature / Y. Liu, L. Wang, S. Zhang, H. Lu, Y. Peng, W. Wei, J. Yang, Z.C. Feng, L. Wan, B. Klein, I.T. Ferguson, W. Sun // Materials. – 2023. – Vol. 16. – № 23. – Article 7442.

62. Nishiyama, N. Transparent polycrystalline cubic silicon nitride / R. Ishikawa, H. Ohfuji, H. Marquardt, A. Kurnosov, T. Taniguchi, B. Kim, H. Yoshida, A. Masuno, J. Bednarcik, E. Kulik, Y. Ikuhara, F. Wakai, T. Irifune // Scientific Reports. – 2017. – Vol. 7. – Article. 44755.

63. Iwahashi, T. Silicon nitride anti-reflection coating on the glass and transparent conductive oxide interface for thin film solar cells and modules / M. Morishima, T. Fujibayashi, R. Yang, J. Lin, D. Matsunaga // Journal of Applied Physics. – 2015. – Vol. 118. – № 14. – Article. 145302.

64. Watanabe, K. Direct-bandgap properties and evidence for ultraviolet lasing of hexagonal boron nitride single crystal / T. Taniguchi, H. Kanda // Nature Materials. – 2004. – Vol. 3. – P. 404–409.

65. Kotova, L.V. Boron nitride thin films with anisotropic optical properties from microscale particle density distributions / L.A. Altynbaev, M.O. Zhukova, B.R. Borodin, V.P. Kochereshko, A. Baldycheva, B.T. Hogan // Coatings. – 2022. – Vol. 12. – № 10. – Article 1571.

66. Yim, W.M. Epitaxially grown AlN and its optical band gap / E.J. Stofko, P.J. Zanzucchi, J.I. Pankove, M. Ettenberg, S.L. Gilbert // Journal of Applied Physics. – 1973. – Vol. 44. – № 1. – P. 292–296.

67. Bauer, J. Optical properties, band gap, and surface roughness of Si_3N_4 // Physica Status Solidi A. – 1977. – Vol. 39. – P. 411–418.

68. Veprek, S. Towards the understanding of mechanical properties of super- and ultrahard nanocomposites / A.S. Argon // Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures. – 2002. – Vol. 20. – P. 650–664.

69. Bozhko, I.A. Investigation of the structural-phase state and the impact-protective properties of optically transparent Si-Al-N coatings / E.V. Rybalko, M.V. Fedorischeva, V.P. Sergeev // AIP Conference Proceedings. – 2015. – Vol. 1683. – Article 020028.

70. Soni, M. Strain rate sensitivity behaviour of the thin films of Al, Al-Si and nanocomposite Al-Si-N: a comparative study / M.J. Shekh, S.K. Sharma, S.K. Mishra // Materials Characterization. – 2020. – Vol. 169. – Article 110589.

71. Ovchinnikov, S.V. Studying the ultimate strength and service life of quartz glass with protective coating for space vehicle windows / V.P. Sergeev, M.P. Kalashnikov // Russian Physics Journal. – 2024. – Vol. 67. – № 3. – P. 307–314.

72. Bozhko, I.A. Effect of aluminum content on the performance of coatings based on Al-Si-N / E.V. Rybalko, M.P. Kalashnikov, M.V. Fedorishcheva, V.P. Sergeev // Key Engineering Materials. – 2016. – Vol. 685. – P. 591–595.

73. Sergeev, V.P. Magnetron deposition of metal-ceramic protective coatings on glasses of windows of space vehicles / V.E. Panin, S.G. Psakhie, M.P. Kalashnikov, A.V. Voronov, A.G. Chernyavskii, V.P. Svechkin, Yu.F. Khristenko // AIP Conference Proceedings. – 2014. – Vol. 1623. – P. 563–566.

74. Musil, J. Properties of magnetron sputtered Al-Si-N thin films with a low and high Si content / M. Šašek, P. Zeman, R. Čerstvý, D. Heřman, J.G. Han, V. Šatava // Surface and Coatings Technology. – 2008. – Vol. 202. – P. 3485–3493.

75. Liu, H. Characterization of (Al, Si)N films deposited by balanced magnetron sputtering / W. Tang, D. Hui, L. Hei, F. Lu // Thin Solid Films. – 2009. – Vol. 517. – P. 5988–5993.

76. Musil, J. Hard nanocomposite coatings: thermal stability, oxidation resistance and toughness // Surface and Coatings Technology. – 2012. – Vol. 207. – P. 50–65.

77. Aïssa, B. Impact of the oxygen content on the optoelectronic properties of the indium-tin-oxide based transparent electrodes for silicon heterojunction solar cells / A.A. Abdallah, Y. Zakaria, M.M. Kivambe, A. Samara, A.R. Shetty, J. Cattin, J. Haschke, M. Boccard, C. Ballif // AIP Conference Proceedings. – 2019. – Vol. 2147. – Article 030001.

78. Wen, H. Advancements in transparent conductive oxides for photoelectrochemical applications / B. Weng, B. Wang, W. Xiao, X. Liu, Y. Wang, M. Zhang, H. Huang // Nanomaterials. – 2024. – Vol. 14. – № 7. – Article 591.

79. Patel, J. A review of transparent conducting films (TCFs): prospective ITO and AZO deposition methods and applications / J. Patel, R.K. Sharme, M.A. Quijada, M.M. Rana // Nanomaterials. – 2024. – Vol. 14. – № 24. – Article 2013.

80. Chavan, G.T. A brief review of transparent conducting oxides (TCO): The influence of different deposition techniques on the efficiency of solar cells / G.T. Chavan, Y. Kim, M.Q. Khokhar, S.Q. Hussain, E.-C. Cho, J. Yi, Z. Ahmad, P. Rosaiah, C.-W. Jeon // Nanomaterials. – 2023. – Vol. 13. – № 7. – Article 1226.

81. Tului, M. Indium tin oxide coatings properties as a function of the deposition atmosphere / A. Bellucci, S. Bellini, A. Albolino, G. Migliozzi // Thin Solid Films. – 2012. – Vol. 520. – P. 4041–4045.

82. Кузьмин, М.П. Эффект замещения индия алюминием в тонких плёнках оксида индия-олова // Вестник Иркутского государственного технического университета. – 2013. – № 9 (80). – С. 196–201.

83. Kim, D.S. Facile fabrication of multifunctional transparent electrodes via spray deposition of indium-tin-oxide nanoparticles / J.Y. Jung, S. Seo, J.H. Kim // Applied Surface Science. – 2023. – Vol. 611. – Article 155756.

84. Kim, D. Low temperature deposition of ITO thin films by ion beam sputtering / Y. Han, J.S. Cho, S.K. Koh // Thin Solid Films. – 2000. – Vol. 377–378. – P. 81–86.

85. Kitova, S. High quality ITO thin films for application as conductive transparent electrodes / V. Mankov, D. Dimov, V. Strijkova, N. Malinowski // Bulgarian Chemical Communications. – 2016. – Vol. 48. – P. 196–201.

86. Zheng, J.P. Low resistivity indium tin oxide films by pulsed laser deposition / H.S. Kwok // Applied Physics Letters. – 1993. – Vol. 63. – № 1. – P. 1–3.

87. Kurdesau, F. Comparative study of ITO layers deposited by DC and RF magnetron sputtering at room temperature / G. Khripunov, A.F. da Cunha, M. Kaelin, A.N. Tiwari // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2006. – Vol. 352. – P. 1466–1470.

88. Buchholz, D.B. Electrical and band-gap properties of amorphous zinc-indium-tin oxide thin films / D.E. Proffit, M.D. Wisser, T.O. Mason, R. Chang // Progress in Natural Science: Materials International. – 2012. – Vol. 22. – № 1. – P. 1–6.

89. Bel Hadj Tahar, R. Tin doped indium oxide thin films: electrical properties / T. Ban, Y. Ohya, Y. Takahashi // Journal of Applied Physics. – 1998. – Vol. 83. – P. 2631–2645.

90. Deng, T. Erosive wear mechanisms of materials: a review of understanding and progresses // Materials. – 2025. – Vol. 18. – № 7. – Article 1615.

91. Oka, Y.I. Practical estimation of erosion damage caused by solid particle impact. Part 2: mechanical properties of materials directly associated with erosion damage / T. Yoshida // Wear. – 2005. – Vol. 259. – P. 102–109.

92. Sheldon, G.L. Effects of surface hardness and other material properties on erosive wear of metals by solid particles // Journal of Engineering Materials and Technology. – 2016. – Vol. 99. – P. 133–137.

93. Nisa, Z.U. Anti-wear and anti-erosive properties of polymers and their hybrid composites: a critical review of findings and needs / L.K. Chuan, B.H. Guan, S. Ayub, F. Ahmad // Nanomaterials. – 2022. – Vol. 12. – № 13. – Article 2194.

94. Zhang, S. Investigation on solid particles erosion resistance of laser cladded CoCrFeNiTi high entropy alloy coating / B. Han, M. Li, Q. Zhang, C. Hu, S. Niu, Z. Li, Y. Wang // Intermetallics. – 2021. – Vol. 131. – Article 107111.

95. Tarodiya, R. Surface erosion due to particle-surface interactions: a review / A. Levy // Powder Technology. – 2021. – Vol. 387. – P. 527–559.

96. Deng, T. Erosive wear of structured carbon-fibre-reinforced textile polymer composites under sands blasting / V. Garg, M.S.A. Bradley // Lubricants. – 2024. – Vol. 12. – № 3. – Article 94.

97. Lin, Y.C. Elucidating the microstructure and erosive wear of ceramic powder alloying on AISI 1050 steel / K.Y. Chang // Surface and Coatings Technology. – 2012. – Vol. 207. – P. 493–502.

98. Rebouta, L. Solar selective absorbing coatings based on AlSiN/AlSiON/AlSiOy layers / A. Sousa, M. Andritschky, F. Cerqueira, C.J. Tavares, P. Santilli // Applied Surface Science. – 2015. – Vol. 356. – P. 203–212.

99. Giulia, M.G. AlSiTiN and AlSiCrN multilayer coatings: effects of structure and surface composition on tribological behavior under dry and lubricated conditions / G. Gautier, F. Cartasegna, P.C. Priarone, L. Settineri // Applied Surface Science. – 2016. – Vol. 365. – P. 218–226.

100. Pogrebnjak, A.D. Nanostructured multielement (TiHfZrNbVTa)N coatings before and after implantation of N+ ions (10^{18} cm^{-2}): their structure and mechanical properties / O.V. Bondar, S.O. Borba, G. Abadias, P. Konarski, S.V. Plotnikov, V.M. Beresnev, L.G. Kassenova, P. Drodziel // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. – 2016. – Vol. 385. – P. 74–83.

101. Bagdasaryan, A.A. Structural and mechanical characterization of (TiZrNbHfTa)N/WN multilayered nitride coatings / A.V. Pshyk, L.E. Coy, M. Kempinski, A.D. Pogrebnjak, V.M. Beresnev, S. Jurga // Materials Letters. – 2018. – Vol. 229. – P. 364–367.

102. Sergeev, V. Magnetron sputtering of Si-Al-N nanocomposite coatings on quartz for protection against impacts of high speed microparticles / S. Psakhie, P. Chubik, A. Cherniavsky, V. Soloviev, V. Solntsev, Yu. Khristenko // Vacuum. – 2017. – Vol. 143. – P. 454–457.

103. Yan, S. Deposition of CrSiN/AlTiSiN nano-multilayer coatings by multi-arc ion plating using gas source silicon / T. Fu, R. Wang, C. Tian, Z. Wang, Z. Huang, B. Yang, D. Fu // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. – 2013. – Vol. 307. – P. 143–146.

104. Sergeev, V.P. Reducing the number of craters on quartz glass surface suffering high-velocity impacts of microparticles by application of SiAlN and TaN protective films / M.P. Kalashnikov, O.V. Sergeev, A.V. Voronov, V.V. Neyfeld, Yu.N. Paraev // Journal of Physics: Conference Series. – 2021. – Vol. 1799. – Article 012028.

105. Zhang, L. Structure control of high-quality TiAlN monolithic and TiAlN/TiAl multilayer coatings based on filtered cathodic vacuum arc technique / Y. Shen, Y. Zhao, S. Chen, X. Ouyang, X. Zhang, H. Liang, B. Liao, L. Chen // Surfaces and Interfaces. – 2023. – Vol. 38. – Article 102836.

106. Kolchev, S. The role of period modulation on the structure, composition and mechanical properties of nanocomposite multilayer TiAlSiN/AlSiN coatings / L. Kolaklieva, V. Chitanov, T. Cholakova, E. Zlatareva, D. Kovacheva, G. Atanasova, R. Kakanakov // Coatings. – 2023. – Vol. 13. – № 9. – Article 1546.

107. Ritter, J.E. Effect of microstructure on the erosion and impact damage of sintered silicon nitride / S.R. Choi, K. Jakus, P.J. Whalen, R.G. Rateick Jr. // Journal of Materials Science. – 1991. – Vol. 26. – P. 5543–5546.

108. Lewin, E. Comparison of Al-Si-N nanocomposite coatings deposited by HIPIMS and DC magnetron sputtering / D. Loch, A. Montagne, A.P. Ehiasarian, J. Patscheider // Surface and Coatings Technology. – 2013. – Vol. 232. – P. 680–689.

109. Musil, J. Hard and superhard nanocomposite coatings // Surface and Coatings Technology. – 2000. – Vol. 125. – P. 322–330.

110. Veprek, S. Mechanical properties of superhard nanocomposites / A.S. Argon // Surface and Coatings Technology. – 2001. – Vol. 147. – P. 175–182.

111. Jiang, X. Effect of nitrogen-argon flow ratio on the microstructural and mechanical properties of AlSiN thin films prepared by high power impulse magnetron sputtering / F.C. Yang, W.C. Chen, J.W. Lee, C.L. Chang // Surface and Coatings Technology. – 2017. – Vol. 320. – P. 138–145.

112. Panin, A. Improvement of thermal cycling resistance of $Al_xSi_{1-x}N$ coatings on Cu substrates by optimizing Al/Si ratio / A. Shugurov, M. Kazachenok, V. Sergeev // Materials. – 2019. – Vol. 12. – № 14. – Article 2249.

113. Choi, H. Effect of Si addition on the microstructure, mechanical properties and tribological properties of Zr-Si-N nanocomposite coatings deposited by a hybrid coating system / J. Jang, T. Zhang, J. Kim, I. Park, K.H. Kim // Surface and Coatings Technology. – 2014. – Vol. 259. – P. 707–713.

114. Chang, L.-C. Mechanical properties of Zr–Si–N films fabricated through HiPIMS/RFMS co-sputtering / L.-C. Chang, Y.-Z. Zheng, Y.-I. Chen // Coatings. – 2018. – Vol. 8. – № 8. – Article 263.

115. Chang, C. Effect of bias voltage on microstructure, mechanical and wear properties of Al-Si-N coatings deposited by cathodic arc evaporation / C. Huang // Thin Solid Films. – 2011. – Vol. 519. – P. 4923–4927.

116. Ding, J.C. Influence of bias voltage on the microstructure, mechanical and corrosion properties of AlSiN films deposited by HiPIMS technique / Q.M. Wang, Z.R.

Leu, S. Jeong, T.F. Zhang, K.H. Kim // Journal of Alloys and Compounds. – 2019. – Vol. 772. – P. 112–121.

117. Pélisson, A. Microstructure and mechanical properties of Al-Si-N transparent hard coatings deposited by magnetron sputtering / M. Parlinska-Wojtan, H.J. Hug, J. Patscheider // Surface and Coatings Technology. – 2007. – Vol. 202. – P. 884–889.

118. Anwar, S. Microscopic studies on transparent AlSiN ternary hard coating / S. Sonali, S. Anwar // Ceramics International. – 2023. – Vol. 49. – P. 16868–16878.

119. Soni. The effect of Si content on structural, mechanical and optical behaviour of magnetron sputtered Al-Si-N nanocomposite thin films / S.K. Sharma, S.K. Mishra // Journal of Alloys and Compounds. – 2020. – Vol. 831. – Article. 154686.

120. Monclús, M.A. High temperature mechanical properties and microstructure of hard TaSiN coatings / L. Yang, I. López-Cabañas, M. Castillo-Rodríguez, A. Zaman, J. Wang, E.I. Meletis, R. González-Arrabal, J. Llorca, J.M. Molina-Aldareguía // Materials Science and Engineering A. – 2020. – Vol. 797. – Article 139976.

121. Chertova, A.D. Structure and properties of Ta-Si-N coatings produced by pulsed magnetron sputtering / E.A. Levashov, Ph.V. Kiryukhantsev-Korneev // Russian Journal of Non-Ferrous Metals. – 2021. – Vol. 62. – № 5. – P. 611–617.

122. Meng, W.J. Structure and mechanical properties of Ti-Si-N ceramic nanocomposite coatings / X.D. Zhang, B. Shi, J.C. Jiang, L.E. Rehn, P.M. Baldo, R.C. Tittsworth // Surface and Coatings Technology. – 2003. – Vol. 163–164. – P. 251–259.

123. Barshilia, H.C. Superhard nanocomposite coatings of TiN/Si_3N_4 prepared by reactive direct current unbalanced magnetron sputtering / B. Deepthi, A.S.A. Prabhu, K.S. Rajam // Surface and Coatings Technology. – 2006. – Vol. 201. – P. 329–337.

124. Diserens, M. Improving the properties of titanium nitride by incorporation of silicon / J. Patscheider, F. Levy // Surface and Coatings Technology. – 1998. – Vol. 108–109. – P. 241–246.

125. Veprek, S. Different approaches to superhard coatings and nanocomposites / M.G.J. Veprek-Heijman, P. Karvankova, J. Prochazka // Thin Solid Films. – 2005. – Vol. 476. – № 1. – P. 1–29.

126. Immarigeon, J.-P. Erosion testing of coatings for aero engine compressor components / D. Chow, V.R. Parameswaran, P. Au, H. Saari, A.K. Koul // Advanced Performance Materials. – 1997. – Vol. 4. – P. 371–388.

127. Bielawski, M. FE modelling of surface stresses in erosion-resistant coatings under single particle impact / W. Beres // Wear. – 2007. – Vol. 262. – P. 167–175.

128. Coil, B.F. (Ti-Al)N advanced films prepared by arc process / R. Fontana, A. Gates, P. Sathrum // Materials Science and Engineering A. – 1991. – Vol. 140. – P. 816–824.

129. Jindal, P.C. Performance of PVD TiN, TiCN, and TiAlN coated cemented carbide tools in turning / A.T. Santhanam, U. Schleinkofer, A.F. Shuster // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 1999. – Vol. 17. – P. 163–170.

130. Yamamoto, K. The relationship between coating property and solid particle erosion resistance of AIP-deposited TiAlN coatings with different Al contents / Y. Tatsuhira, Y. Iwai // Coatings. – 2021. – Vol. 11. – № 8. – Article 992.

131. Mileti, A. Microstructure and mechanical properties of nanostructured Ti-Al-Si-N coatings deposited by magnetron sputtering / P. Panjan, B. Škorić, M. Čekada, G. Dražič, J. Kovač // Surface and Coatings Technology. – 2014. – Vol. 241. – P. 105–111.

132. Wu, L. Structure and mechanical properties of PVD and CVD TiAlSiN coatings deposited on cemented carbide / L. Qiu, Y. Du, F. Zeng, Q. Lu, Z. Tan, L. Yin, L. Chen, J. Zhu // Crystals. – 2021. – Vol. 11. – № 6. – Article 598.

133. Das, C.R. Influence of substrate bias voltage on microstructure and mechanical characteristics of TiAlSiN coating deposited by high power impulse magnetron sputtering (HIPIMS) / M. Rangwala, A. Ghosh // Surface and Coatings Technology. – 2023. – Vol. 458. – Article 129351.

134. Moritz, Y. Microstructure and mechanical properties of arc evaporated Ti(Al,Si)N coatings / C. Kainz, M. Tkadletz, C. Czettl, M. Pohler, N. Schalk // Surface and Coatings Technology. – 2021. – Vol. 421. – Article 127461.

135. Park, I. Deposition and mechanical evaluation of superhard Ti-Al-Si-N nanocomposite films by a hybrid coating system / S.R. Choi, J.H. Suh, C.-G. Park, K.H. Kim // Thin Solid Films. – 2004. – Vol. 447–448. – P. 443–448.

136. Jiang, N. Superhard nanocomposite Ti-Al-Si-N films deposited by reactive unbalanced magnetron sputtering / Y.G. Shen, H.J. Zhang, S.N. Bao, X.Y. Hou // Materials Science and Engineering B. – 2006. – Vol. 135. – № 1. – P. 1–9.

137. Barshilia, H.C. Deposition and characterization of TiAlN/Si_3N_4 superhard nanocomposite coatings prepared by reactive direct current unbalanced magnetron sputtering / B. Deepthi, K.S. Rajam // Vacuum. – 2006. – Vol. 81. – P. 479–488.

138. Hua, L. Effect of bias voltage on the erosion performance of TiAlSiN coatings on TC6 substrate by high power impulse magnetron sputtering / L. Liuhe, W. Xiaoting, L. Guodong, L. Duoduo, L. Yang, T. Ling, H. Minqyue // Surface and Coatings Technology. – 2024. – Vol. 477. – Article 130263.

139. Kyu, S.K. Cathodic arc plasma deposited TiAlSiN thin films using an Al-15 at.% Si cathode / S.K. Kyu, V.V. Le // Thin Solid Films. – 2010. – Vol. 518. – P. 7483–7486.

140. Setoyama, M. Formation of cubic-AlN in TiN/AlN superlattice / A. Nakayama, M. Tanaka, N. Kitagawa, T. Nomura // Surface and Coatings Technology. – 1996. – Vol. 86–87. – P. 225–230.

141. Bozhko, I.A. Investigation of the resistance of K-208 glasses with optically transparent Al-Si-N nanocomposite coatings to the impact of high-speed microparticle impact / E.V. Sungatulina, M.P. Kalashnikov, M.V. Fedorishcheva, V.P. Sergeev, Yu.F. Khristenko // Russian Physics Journal. – 2019. – Vol. 62. – № 3. – P. 393–399.

142. Sergeev, V.P. Influence of surface treatment of copper substrates by titanium ions on the structure and the thermomechanical properties of nanocomposite coatings on the basis of Si-Al-N / M.V. Fedorischeva, V.V. Neufeld, M.P. Kalashnikov // Advanced Materials Research. – 2014. – Vol. 880. – P. 184–189.

143. Rajendran, V. Indium tin oxide thin film preparation and property relationship for humidity sensing: a review / A. Prathuru, C. Fernandez, D. Sujatha, S.K. Panda, N.H. Faisal // Engineering Reports. – 2024. – Vol. 6. – № 3. – Article e12836.

144. Dao, V.A. RF-magnetron sputtered ITO thin films for improved heterojunction solar cell applications / H. Choi, J. Heo, H. Park, K. Yoon, Y. Lee,

Y. Kim, N. Lakshminarayan, J. Yi // Current Applied Physics. – 2010. – Vol. 10. – P. S506–S509.

145. Rozati, S.M. Transparent conductive Sn-doped indium oxide thin films deposited by spray pyrolysis technique / T. Ganj // Renewable Energy. – 2004. – Vol. 29. – P. 1671–1676.

146. Sun, S.Y. Investigation of the crystallization mechanisms in indium molybdenum oxide films by vacuum annealing / J.L. Huang, D.F. Lii // Journal of Materials Research. – 2005. – Vol. 20. – № 8. – P. 2030–2037.

147. Сахаров, Ю.В. Исследование механизмов электропроводности пленок оксида индия, легированного оловом / П.Е. Троян, Ю.С. Жидик // Электроника, измерительная техника, радиотехника и связь. – 2015. – № 3. – С. 85–88.

148. Venkat, S. Effect of substrate temperature on structural and electrical properties of liquid-delivery metal organic chemical vapor deposited indium oxide thin films on silicon / N. Pammi, B.S. Sahu, N.-J. Seong, S.-G. Yoon // Journal of Vacuum Science and Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures, Processing, Measurement, and Phenomena. – 2008. – Vol. 26. – P. 909–913.

149. Yousif, S.A. Structural, optical and I-V characteristics of ITO/p-Si hetero-junction deposited by chemical spray pyrolysis / D.I. Khalil // International Journal of Nanoelectronics and Materials. – 2020. – Vol. 13. – № 1. – P. 145–158.

150. Mohamed, S.H. Properties of indium tin oxide thin films deposited on polymer substrates / S.H. Mohamed, F.M. El-Hossary, G.A. Gamal, M.M. Kahlid // Acta Physica Polonica A. – 2009. – Vol. 115. – № 3. – P. 704–708.

151. Boycheva, S. Structural, optical and electrical peculiarities of r.f. plasma sputtered indium tin oxide films / A.K. Sytchkova, M.L. Grilli, A. Piegari // Thin Solid Films. – 2007. – Vol. 515. – P. 8469–8473.

152. Baban, C. Oxygen sensing at high temperatures using Ga_2O_3 films / Y. Toyoda, M. Ogita // Thin Solid Films. – 2005. – Vol. 484. – P. 369–373.

153. Jung, Y.S. Development of indium tin oxide film texture during DC magnetron sputtering deposition / S.S. Lee // Journal of Crystal Growth. – 2003. – Vol. 259. – P. 343–351.

154. Mergel, D. Correlation of lattice distortion with optical and electrical properties of In_2O_3:Sn films / Z. Qiao // Journal of Applied Physics. – 2004. – Vol. 95. – № 10. – P. 5608–5615.

155. Kamei, M. Origin of the crystalline orientation dependence of the electrical properties in tin-doped indium oxide films / H. Enomoto, I. Yasui // Thin Solid Films. – 2001. – Vol. 392. – P. 265–268.

156. Yeom, H.Y. A study of the effect of process oxygen on stress evolution in d.c. magnetron-deposited tin-doped indium oxide / N. Popovich, E. Chason, D.C. Paine // Thin Solid Films. – 2002. – Vol. 411. – P. 17–22.

157. Mergel, D. Structural and electrical properties of In_2O_3:Sn films prepared by radio-frequency sputtering / M. Schenkel, M. Ghebre, M. Sulkowski // Thin Solid Films. – 2001. – Vol. 392. – P. 91–97.

158. Liu, D.-S. Microstructure investigations of indium tin oxide films cosputtered with zinc oxide at room temperature / C.-H. Lin, F.-C. Tsai, C.-C. Wu // Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films. – 2006. – Vol. 24. – P. 694–699.

159. Guo, E.J. Structure and characteristics of ultrathin indium tin oxide films / H. Guo, H. Lu, K. Jin, M. He, G. Yang // Applied Physics Letters. – 2011. – Vol. 98. – № 1. – Article 011905.

160. Ali, A.H. Enhancement of optical transmittance and electrical resistivity of post-annealed ITO thin films RF sputtered on Si / Z. Hassan, A. Shuhaimi // Applied Surface Science. – 2018. – Vol. 443. – P. 544–547.

161. Buchholz, D.B. The structure and properties of amorphous indium oxide / Q. Ma, D. Alducin, A. Ponce, M. Jose-Yacaman, R. Khanal, J.E. Medvedeva, R.P.H. Chang // Chemistry of Materials. – 2014. – Vol. 26. – P. 5401–5411.

162. Mei, F. A comparative study on the microstructure and properties of ITO targets and thin films prepared from two different powders / T. Yuan, R. Li, J. Huang // Acta Metallurgica Sinica (English Letters). – 2021. – Vol. 34. – P. 675–693.

163. Li, X. Refined grain size of ITO ceramic targets prepared by pressure slip casting and two-step sintering / C. Liu, B. Sun, X. Liu, Z. Zuo, Y. Shu, X. Zeng, J. Yi,

H. Chen, Y. Liu, J. He // Journal of the European Ceramic Society. – 2021. – Vol. 41. – P. 3501–3511.

164. Ren, Y. Combined redox and plasmonic electrochromic effects in WO_3/ITO double-layer films / X. Zhou, Q. Wang, G. Zhao // Journal of Sol-Gel Science and Technology. – 2018. – Vol. 85. – P. 732–742.

165. Li, Q. 3D ITO-nanowire networks as transparent electrode for all-terrain substrate / Z. Tian, Y. Zhang, Z. Wang, Y. Li, W. Ding, T. Wang, F. Yun // Scientific Reports. – 2019. – Vol. 9. – Article 4983.

166. Yang, C. The cohesive crack and buckle delamination resistances of indium tin oxide (ITO) films on polymeric substrates with ductile metal interlayers / J. Park // Surface and Coatings Technology. – 2010. – Vol. 204. – P. 2761–2766.

167. Fortunato, E. Transparent conducting oxides for photovoltaics / D. Ginley, H. Hosono, D.C. Paine // MRS Bulletin. – 2007. – Vol. 32. – № 3. – P. 242–247.

168. Zeng, K. Investigation of mechanical properties of transparent conducting oxide thin films / F. Zhu, J. Hu, L. Shen, K. Zhang, H. Gong // Thin Solid Films. – 2003. – Vol. 443. – P. 60–65.

169. Chandler, T.G.J. Validity of Winkler’s mattress model for thin elastomeric layers: beyond Poisson’s ratio / D. Vella // Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences. – 2020. – Vol. 476. – № 2242. – Article 20200551.

170. Boesl, B. Analysis of thin films exhibiting large plastic deformation during nanoindentation: a modified Winkler approach / G.R. Bourne // Journal of Materials Research. – 2015. – Vol. 30. – P. 2055–2063.

171. Zisis, T. The elastic-plastic indentation response of a columnar thermal barrier coating / N.A. Fleck // Wear. – 2010. – Vol. 268. – P. 443–454.

172. Сергеев, В.П. Структура и термомеханические свойства покрытий на основе Si-Al-N при осаждении методом импульсного магнетронного распыления / М.В. Федорищева, А.Р. Сунгатулин, А.Ю. Никалин, В.В. Нейфельд // Известия Томского политехнического университета. – 2011. – Т. 319. – № 2. – С. 103–108.

173. Shapovalov, V.I. Simulation of the effect of argon pressure on thermal processes in the sputtering unit of a magnetron with a hot target / H. Ahmedov, A.A. Kozin, A. Demir, B. Korutlu // Vacuum. – 2021. – Vol. 192. – Article 110421.

174. Omar, A.A. Effect of cooling system design on the heat dissipation of the magnetron sensitive components with rectangular target during sputtering by Ar^+ / N.F. Kashapov, A.G. Luchkin, A.A. Amor, A.A. Amar // Results in Engineering. – 2022. – Vol. 16. – Article 100696.

175. Musil, J. Flexible hard nanocomposite coatings // RSC Advances. – 2015. – Vol. 5. – P. 60482–60495.

176. Амосова, Л.П. Магнетронное напыление прозрачных электродов ITO из металлической мишени на холодную подложку / М.В. Исаев // Журнал технической физики. – 2014. – Т. 84. – С. 127–132.

177. Rottmann, M. Electrical and structural properties of indium tin oxide films deposited by reactive DC sputtering / K.H. Heckner // Journal of Physics D: Applied Physics. – 1995. – Vol. 28. – P. 1448–1453.

178. Eisgruber, I.L. Intelligent process control of indium tin oxide sputter deposition using optical emission spectroscopy / J.R. Engel, R.E. Hollingsworth, P.K. Bhat, R. Wendt // Journal of Vacuum Science and Technology A. – 1999. – Vol. 17. – P. 190–197.

179. Mientus, R. Reactive magnetron sputtering of tin-doped indium oxide (ITO): influence of argon pressure and plasma excitation mode / K. Ellmer // Surface and Coatings Technology. – 2001. – Vol. 142–144. – P. 748–754.

180. Rogozin, A.I. Effect of deposition parameters on properties of ITO films prepared by reactive middle frequency pulsed dual magnetron sputtering / M.V. Vinnichenko, A. Kolitsch, W. Möller // Journal of Vacuum Science and Technology A. – 2004. – Vol. 22. – P. 349–355.

181. Vorokh, A.S. Scherrer formula: estimation of error in determining small nanoparticle size // Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics. – 2018. – Vol. 9. – № 3. – P. 364–369.

182. Zhang, L. High rate electrochemical capacitors from three-dimensional arrays of vanadium nitride-functionalized carbon nanotubes / C.M.B. Holt, E.J. Luber, B.C. Olsen, H. Wang, M. Danaie, X. Cui, X. Tan, V.W. Lui, W.P. Kalisvaart, D. Mitlin // The Journal of Physical Chemistry C. – 2011. – Vol. 115. – P. 24381–24393.

183. Нейман, А.А. Фазовые и структурные состояния, индуцированные в приповерхностных слоях никелида титана импульсными сильноточными электронно-пучковыми воздействиями / Л.Л. Мейснер, А.И. Лотков, В.О. Семин // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2015. – Т. 58. – № 2. – С. 103–112.

184. Pharr, G.M. On the generality of the relationship among contact stiffness, contact area, and elastic modulus during indentation / W.C. Oliver, F.R. Brotzen // Journal of Materials Research. – 1992. – Vol. 7. – № 3. – P. 613–617.

185. Головин, Ю.И. Наноиндентирование и механические свойства твердых тел в субмикрообъемах, тонких приповерхностных слоях и пленках: обзор // Физика твердого тела. – 2008. – Т. 50. – № 12. – С. 2113–2142.

186. Акула, И.П. Морфология поверхности, адгезия и элементный состав покрытий AlCrN, полученных из сепарированной плазмы катодно-дугового разряда / Н.М. Чекан, М.Ю. Хома // Вестник Брестского государственного технического университета. – 2024. – № 1 (133). – С. 130–135.

187. Anstis, G.R. A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness: I. Direct crack measurements / P. Chantikul, B.R. Lawn, D.B. Marshall // Journal of the American Ceramic Society. – 1981. – Vol. 64. – № 9. – P. 533–538.

188. Кравчук, К.С. Методы определения трещиностойкости тонких алмазоподобных покрытий алмазным индентором / А.С. Усеинов // Химия и химическая технология. – 2014. – Т. 57. – С. 28–31.

189. Лапицкая, В.А. Определение трещиностойкости с использованием АСМ / В.А. Лапицкая, Т.А. Кузнецова, С.А. Чижик, П.С. Гринчук // Методологические аспекты сканирующей зондовой микроскопии: сборник докладов XIII Международной конференции, Минск, 16–19 октября 2018 г. / Институт тепло- и

массообмена им. А.В. Лыкова НАН Беларуси; редкол.: С.А. Чижик. – Минск, 2018. – С. 260–266.

190. Христенко, Ю.Ф. Легкогазовые установки – инструмент экспериментальных исследований при сверхартиллерийских скоростях // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2013. – Т. 56. – № 6/3. – С. 80–82.

191. Герасимов, А.В. Защита космических аппаратов от техногенных и естественных осколков. Эксперимент и численное моделирование / С.В. Пашков, Ю.Ф. Христенко // Вестник Томского государственного университета. Математика и механика. – 2011. – № 4 (16). – С. 70–78.

192. Musil, J. Effect of energy on the formation of flexible hard Al-Si-N films prepared by magnetron sputtering / D. Javdošňák, R. Čerstvý, S. Haviar, G. Remnev, V. Uglov // Vacuum. – 2016. – Vol. 133. – P. 43–45.

193. Musil, J. Flexible hard Al-Si-N films for high temperature operation / G. Remnev, V. Legostaev, V. Uglov, A. Lebedynskiy, A. Lauk, J. Procházka, S. Haviar, E. Smolyanskiy // Surface and Coatings Technology. – 2016. – Vol. 307. – P. 1112–1118.

194. Божко, И.А. Экспериментальное исследование воздействия потока высокоскоростных микрочастиц на защитные покрытия системы Al-Si-N / Е.В. Рыбалко, А.В. Иванова, М.П. Калашников, В.П. Сергеев, Ю.Ф. Христенко // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. – 2017. – Т. 14. – № 1. – С. 95–99.

195. Rojas, J.V. Synthesis of rhenium oxide nanoparticles (Re_xO_y) by gamma irradiation / C.H. Castano // Radiation Physics and Chemistry. – 2014. – Vol. 99. – P. 1–5.

196. Wright, A.F. Consistent structural properties for AlN, GaN, and InN / J.S. Nelson // Physical Review B. – 1995. – Vol. 51. – № 12. – P. 7866–7869.

197. Левашов, Е.А. Многофункциональные наноструктурированные пленки / Д.В. Штанский // Успехи химии. – 2007. – Т. 76. – № 5. – С. 501–509.

198. Гренадёров, А.С. Зависимость механических и трибологических свойств a-C:H:SiO_x-пленок от амплитуды напряжения смещения подложки / А.А.

Соловьёв, К.В. Оскомов, М.О. Жульков // Журнал технической физики. – 2021. – Т. 91. – № 8. – С. 1286–1292.

199. Божко, И.А. Разработка и исследование свойств ударопрочных керамических нанокомпозитных покрытий для кремния / М.П. Калашников, М.В. Федорищева, Ю.Ф. Христенко, В.П. Сергеев // Стекло и керамика. – 2020. – Т. 93. – № 4. – С. 37–43.

200. Evans, A.G. Impact damage in brittle materials in the plastic-elastic regime / M.E. Gulden, M. Rosenblatt // Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences. – 1978. – Vol. 361. – P. 343–365.

201. Эрозия / А. Эванс, А. Рафф, С. Видерхорн [и др.]; под ред. К. Прис. — М.: Мир, 1982. — 464 с.

202. Wiederhorn, S.M. Effect of material properties on the erosion of brittle materials / B.J. Hockey // Journal of Materials Science. – 1983. – Vol. 18. – № 3. – P. 766–780.

203. Millett, J.C.F. On the behaviour of body-centred cubic metals to one-dimensional shock loading / N.K. Bourne, N.T. Park, G. Whiteman, G.T. Gray III // Journal of Materials Science. – 2011. – Vol. 46. – P. 3899–3906.

204. Yang, J. Microstructure and properties of tantalum deposited by laser melting deposition using non-spherical tantalum powder / Y. Shi, L. He, W. Wang, G. Le, X. Zhang // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2026. – Vol. 138. – Article 107673.

205. Tursunkhanova, R.B. The alteration of the density of craters formed after impacts of hyper-velocity particles on glass surface with two-layer Ta-Si-Al-N-based coatings / V.P. Sergeev, M.P. Kalashnikov, O.V. Sergeev, A.V. Voronov, V.V. Stuzhuk //AIP Conference Proceedings. – 2022. – Vol. 2509. – Article 020195.

206. Турсунханова, Р.Б. Влияние прозрачных пленок на основе Ta, Si, Al, N при воздействии высокоскоростного потока микрочастиц / Р.Б. Турсунханова, В.П. Сергеев, М.П. Калашников, О.В. Сергеев, А.В. Воронов, Ю.Ф. Христенко, Е.В. Жалнин // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2024. – Т. 67, – № 9. – С. 66-74.

207. Pélisson-Schecker, A. Morphology, microstructure evolution and optical properties of Al-Si-N nanocomposite coatings / H.J. Hug, J. Patscheider // Surface and Coatings Technology. – 2014. – Vol. 257. – P. 114–120.

208. Mazel, A. Nanostructure and local chemical composition of AlN-Si_3N_4 layers grown by LPCVD / P. Marti, F. Henry, B. Armas, R. Bonnet, M. Loubradou // Thin Solid Films. – 1997. – Vol. 304. – № 1–2. – P. 256–266.

209. Read, M.H. A new structure in tantalum thin films / C. Altman // Applied Physics Letters. – 1965. – Vol. 7. – № 3. – P. 51–52.

210. Swanson, H.E. Standard X-ray Diffraction Powder Patterns. Section 1: Data for 46 Substances [Electronic resource] / H.E. Swanson, M.C. Morris, R.P. Stinchfield, E.H. Evans. – Washington, D.C.: U.S. Government Printing Office, 1962. – IV, 56 p. – (National Bureau of Standards Monograph; 25, Section 1).

211. Лаврухов, П.В. Взаимодействие высокоскоростной стальной частицы с двухслойным экраном высокопористая медь/дюралюминий / А.В. Пластинин, В.В. Сильвестров // Физика горения и взрыва. – 2004. – Т. 40. – № 3. – С. 87–97.

212. Stilp, A.J. Debris clouds behind double-layer targets / K. Weber // International Journal of Impact Engineering. – 1997. – Vol. 20. – P. 765–778.

213. Çiçek, H. Comparison of structural and wear properties of AlSi(N-O) films / K. Yıldız // International Journal of Surface Science and Engineering. – 2023. – Vol. 17. – № 2. – P. 110–120.

214. Magnusson, R. Preparation and tunable optical properties of amorphous AlSiO thin films / B. Paul, P. Eklund, G. Greczynski, J. Birch, B. Jonson, S. Ali // Vacuum. – 2021. – Vol. 187. – Article 110074.

215. Штанский, Д.В. Особенности структуры и физико-механических свойств наноструктурных тонких пленок / С.А. Кулинич, Е.А. Левашов, J.J. Moore // Физика твердого тела. – 2003. – Т. 45. – С. 1122–1129.

216. Ellmer, K. In situ investigation by energy dispersive X-ray diffraction (EDXRD) of the growth of magnetron sputtered ITO films / R. Mientus, H. Rossner // Surface and Coatings Technology. – 2001. – Vol. 142–144. – P. 1094–1099.

217. Marikkannan, M. Effect of ambient combinations of argon, oxygen, and hydrogen on the properties of DC magnetron sputtered indium tin oxide films / M. Subramanian, J. Mayandi, M. Tanemura, V. Vishnukanthan, J.M. Pearce // AIP Advances. – 2015. – Vol. 5. – № 1. – Article 017128.

218. Wang, G. Thickness dependence of electrical and optical properties of indium tin oxide film deposited by radio frequency magnetron sputtering / L. Zhao, H. Diao, J. Chen, B. Yan, G. Wang, W. Wang // International Photonics and Optoelectronics Meetings (POEM). – 2013. – Paper ASa3A.24.

219. Данилин, Б.С. Магнетронные распылительные системы / Б.С. Данилин, В.К. Сырчин. – М.: Радио и связь, 1982. – 72 с.

220. Kleinhempel, R. The influence of cross-magnetron effect on the properties of indium tin oxide thin films deposited by pulsed dual magnetron discharges / B. Graffel, J. Lukas, H. Kupfer, T. Dunger, T. Welzel, F. Richter // Plasma Processes and Polymers. – 2007. – Vol. 4. – P. S325–S329.

221. Tursunkhanova, R.B. Impact of hyperspeed iron microparticles on light transmission of quartz glasses with protective In-Sn-O coating in the ultraviolet range / V.P. Sergeev, O.V. Sergeev, V.V. Neufeld, Yu.F. Khristenko // Russian Physics Journal. – 2024. – Vol. 67. – P. 814–820.

222. Sathiaraj, T.S. Effect of annealing on the structural, optical and electrical properties of ITO films by RF sputtering under low vacuum level // Microelectronics Journal. – 2008. – Vol. 39. – P. 1444–1451.

223. Аксенова, В.В. Влияние кислорода на процесс формирования наноструктурированных пленок оксида индия-олова / И.П. Смирнова, Л.К. Марков, А.С. Павлюченко, М.А. Яговкина // Физика твердого тела. – 2023. – Т. 65. – № 12. – С. 2079–2082.

224. Gates-Rector, S. The Powder Diffraction File: a quality materials characterization database / T. Blanton // Powder Diffraction. – 2019. – Vol. 34. – № 4. – P. 352–360.

225. Gwamuri, J. Influence of oxygen concentration on the performance of ultra-thin RF magnetron sputter deposited indium tin oxide films as a top electrode for

photovoltaic devices / M. Marikkannan, J. Mayandi, P.K. Bowen, J.M. Pearce // Materials. – 2016. – Vol. 9. – P. 1–12.

226. Nadaud, N. Structural studies of tin-doped indium oxide (ITO) and $In_4Sn_3O_{12}$ / N. Lequeux, M. Nanot, J. Jové, T. Roisnel // Journal of Solid State Chemistry. – 1998. – Vol. 135. – № 1. – P. 140–148.

227. Liang, J. Quantitative study of the thickness-dependent stress in indium tin oxide thin films / J. Zhang, K. Johanns, K. Rubin, W. Johnson, R. Schelwald, V. Gupta, J. Reichert, O. Amster, B. Cuénod, R. Juttin // Thin Solid Films. – 2024. – Vol. 788. – Article 140163.

228. Cruz, L.R. Influence of pressure and annealing on the microstructural and electro-optical properties of RF magnetron sputtered ITO thin films / C. Legnani, I.G. Matoso, C.L. Ferreira, H.R. Moutinho // Materials Research Bulletin. – 2004. – Vol. 39. – P. 993–1003.

229. Tursunkhanova, R.B. The formation of nanocomposite In-Sn-O coatings on glass to decrease local surface damage under the impact of hyper-velocity particles / V.P. Sergeev, M.P. Kalashnikov, O.V. Sergeev, V.V. Stuzhuk, V. Neufeld // AIP Conference Proceedings. – 2023. – Vol. 2899. – Article 020147.

230. Tursunkhanova, R.B. The effect of indium-tin oxide coatings on the formation of craters on glass surfaces under the impact of high-velocity microparticles / V.P. Sergeev, M.P. Kalashnikov, O.V. Sergeev, V.V. Neufeld // Acta Astronautica. – 2023. – Vol. 204. – P. 863–868.

231. Raymond, S. A meshfree study of the Kalthoff-Winkler experiment in 3D at room and low temperatures under dynamic loading using viscoplastic modelling / V. Lemiale, R. Ibrahim, R. Lau // Engineering Analysis with Boundary Elements. – 2014. – Vol. 42. – P. 20–25.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

TOMSK POLYTECHNIC UNIVERSITY ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (ТПУ)

СПРАВКА

об использовании результатов диссертационной работы Р. Турсунхановой «Разработка многокомпонентных композиционных противоэрозионных покрытий, формируемых методом импульсного магнетронного распыления, для защиты кварцевых стекол»

Результаты диссертационной работы Рыскуль Турсунхановой «Разработка многокомпонентных композиционных противоэрозионных покрытий, формируемых методом импульсного магнетронного распыления, для защиты кварцевых стекол» используются в научной деятельности и учебном процессе в Инженерной школе новых производственных технологий Национального исследовательского Томского политехнического университета. В частности, материал работы используется в учебной программе по профилям подготовки бакалавров по направлению ООП 15.03.01 и магистров по направлению ООП 15.04.01 «Машиностроение» в рамках чтения лекционных курсов «Теоретические основы и технология нанесения покрытий» и «Многокомпонентные наноструктурные покрытия со специальными свойствами» и проведения лабораторных и практических работ.

Директор
Инженерной школы
новых производственных технологий Р.В. Оствальд

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

ПУБЛИЧНОЕ АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
«РАКЕТНО-КОСМИЧЕСКАЯ КОРПОРАЦИЯ
«ЭНЕРГИЯ» ИМЕНИ С.П. КОРОЛЁВА»
(ПАО «РКК «ЭНЕРГИЯ»)

Ленина ул., д. 4А, г. Королёв, МО, 141070
Тел. +7 (495) 513-86-55, факс +7 (495) 513-86-20
e-mail: post@rsce.ru; http://www.energia.ru
ОКПО 07530238; ОГРН 1025002032538
ИНН/КПП 5018033937/997450001

23.09.2016 № 154-9/959

На №_____ от _____

Справка

об использовании результатов диссертационной работы Турсунхановой Р. «Разработка многокомпонентных композиционных противоэрозионных покрытий, формируемых методом импульсного магнетронного распыления, для защиты кварцевых стекол»

Диссертационная работа Турсунхановой Р. «Разработка многокомпонентных композиционных противоэрозионных покрытий, формируемых методом импульсного магнетронного распыления, для защиты кварцевых стекол» рассмотрена в ПАО «Ракетно–космическая корпорация «Энергия». При рассмотрении установлено, что результаты работы являются важными и перспективными для применения на предприятии. В частности, разработанная система многокомпонентного нанокомпозитного покрытия на основе элементов In–Sn–O после доработки технологии до промышленного варианта и проведения дополнительных опытно–промышленных испытаний в ПАО «РКК «Энергия» может быть использована в качестве защитного противоэрозионного покрытия от повреждения стекол иллюминаторов пилотируемых транспортных кораблей и космических станций на низких околоземных орбитах от ударного воздействия высокоскоростных потоков микрометеороидов и микроосколков космического мусора.

И.О. руководителя НТЦ И.М. Филиппов

Начальник отдела А.А. Гукало