

05;13.1

Влияние процессов сегрегации и термодиффузии на формирование границ раздела в наноструктурных и многоэлементных покрытиях (Ti–Hf–Zr–V–Nb)N

© А.Д. Погребняк, В.М. Береснев, Д.А. Колесников,
М.В. Каверин, А.П. Шипиленко, К. Oyoshi, Y. Takeda,
R. Krause-Rehberg, А.Г. Пономарев

Сумской государственный университет, Украина

E-mail: alexp@i.ua

Харьковский национальный университет, Украина

Белгородский государственный университет, Россия

National Institute for Material Science, Tsukuba, Japan

Martin-Luther-Universitat Halle-Wittenberg, Halle, Germany

Институт прикладной физики НАН Украины, Сумы, Украина

Поступило в Редакцию 17 октября 2012 г.

Впервые были исследованы сверхтвердые наноструктурные покрытия на основе (Ti–Hf–Zr–V–Nb) до и после отжига при 600°C. Было обнаружено, что захват позитронов дефектами происходит по границам нанозерен и на интерфейсах (вакансиях и нанопорах, входящих в тройные и более стыки нанозерен). Получены карты распределения элементов в 3D-измерениях в сверхтвердом покрытии, измеренные методом μ -PIXE (микрочучка протонов). Профили элементов и дефектов (полученные микрочучком позитронов) позволяют понять физическую картину процессов, связанных с формированием границ раздела (интерфейсов) и субграниц в наноструктурном покрытии (Ti–Zr–Hf–V–Nb)N.

Одним из приоритетных направлений современной науки является разработка новых материалов, в частности создание многокомпонентных нанокompозитных покрытий с характерным размером зерна от 2 до 50 nm. Нанокompозитные покрытия представляют собой новую генерацию материалов [1–3]. Они состоят как минимум из двух фаз с нанокристаллической и/или аморфной структурой. Нанокompозитные

материалы вследствие малого (≤ 10 nm) размера зерен, из которых они состоят, и большей значимости граничных зон, окружающих отдельные зерна, ведут себя по-разному по сравнению с обычными материалами с размером зерен ≥ 100 nm и демонстрируют совершенно иные свойства [4–7]. Поэтому создание новых вариантов нанокompозитных (наноструктурных) покрытий на основе (Ti–Zr–Hf–V–Nb)N, полученных с помощью катодного вакуумно-дугового осаждения, и изучение их физико-механических свойств является актуальной задачей современного материаловедения.

Известно, что Hf, Zr и Ti образуют непрерывные твердые растворы друг с другом и имеют ГЦК кристаллическую решетку при комнатной, и ОЦК при высоких температурах. Nb и V образуют также непрерывный ряд твердых растворов. Одновременно Hf, Zr, Nb и V являются β -стабилизаторами для Ti. В таком сочетании как стабилизирующие ОЦК решетку Nb и V, так и в особенности тугоплавкие компоненты Hf, Zr, Ti в силу своего высокого сродства к азоту [8] определяют возможность создания нитридной фазы на основе высокоэнтропийного однокомпонентного сплава.

Наиболее эффективным, чувствительным и надежным методом изучения свободных объемов в нанокристаллических материалах (включая компактированные) является метод аннигиляции позитронов (его возможный интервал анализа дефектов от 10^{-6} до 10^{-3} дефектов на атом). Часть позитронов может захватываться в границе раздела двух соседних нанозерен или в стыках трех соседних нанокристаллитов, что дает возможность решить одну из самых сложных и интересных проблем наноматериалов — понять структуру (в том числе и электронную) границ раздела, так как длина (объем) границ раздела определяет большинство свойств нанокompозитных покрытий.

Получение покрытий осуществлялось вакуумно-дуговым испарением катодов в установке „Булат-6“ при подаче на подложки постоянного отрицательного потенциала $U_b = (-40 \dots -200)$ V, тока дуги 85 A, давления азота 0.04–0.66 Pa, при скорости осаждения 1.5 nm/s. Катоды были приготовлены из высокоэнтропийных плавок Ti–Hf–Zr–V–Nb методом вакуумно-дуговой плавки в атмосфере Ar [8].

Для получения полной информации об элементном составе покрытий были использована также схема резерфордского обратного рассеяния (RBS) на ионах He⁺ с энергией 1.7 MeV (угол рассеяния $Q = 170^\circ$, при нормальном падении зондирующих ионов на образцы,

энергетическое разрешение детектора 16 keV), доза ионов гелия составляла $5 \mu\text{C}$. Для обработки спектров RBS была использована программа SIMNRA (Dresden, Germany). Использовался также растровый электронный микроскоп JEOL-7000F с микроанализом EDS (Japan). Для анализа дефектов вакансионного типа в покрытиях использовался микропучок медленных позитронов (Halle, Germany). Измерялся S -параметр в зависимости от энергии падающего пучка позитронов, т.е. глубины анализа. Использовался также микропучок протонов (μ -PIXE) с начальной энергией 1.4 MeV на базе электростатического ускорителя IAP (Sunny) с размером пучка до 0.4 mm (заряд $3 \cdot 10^{-10}$ C/pixel, растр 50×50 , шаг сканирования $0.5 \mu\text{m}$).

Результаты анализов RBS (рис. 1, *a, b*) и EDX (см. таблицу) указывают на формирование определенной стехиометрии полученных покрытий, которая в значительной степени зависит от потенциала смещения, подаваемого на подложку, т.е. за счет повышения потенциала смещения увеличивается энергия частиц, падающих на мишень, что приводит к более высокой радиационной составляющей. Хорошо известно, что для формирования двухфазной наноструктурной пленки необходимым и достаточным процессом является увеличение скорости диффузии атомов по границам зерен и высокая температура до 600°C в момент осаждения для окончания процесса спиноподобной сегрегации.

В экспериментальных работах было обнаружено, что позитроны хорошо локализируются в областях с пониженной электронной плотностью (т.е. на дефектах вакансионного типа — дивакансиях, конгломератах вакансий разного рода, комплексах вакансии плюс два или три междоузельных атома [9,10]). Как следует из работ [11,12], наноструктурные материалы, полученные компактированием, являются хорошими ловушками для позитронов, которые затем аннигилируют с двумя или тремя компонентами времени жизни позитронов τ_2 , τ_3 , которые связывают с аннигиляцией позитронов по границам зерен, т.е. в квазиаморфной фазе в нашем случае. Из представленных результатов (рис. 2, *a, b*) хорошо видно, что профили дефектов (S -параметр) значительно различаются для разных режимов осаждения, например 504 и 508 серии образцов. В то же время отжиг в вакуумной камере с давлением $5 \cdot 10^{-3}$ Pa приводит к еще большим измерениям S -параметра по глубине покрытия. Для серии образцов 504 величина S -параметра после отжига уменьшается от 0.58–0.56 до 0.52–0.51 и, только когда энергия анализирующих позитронов приближается к 12.5–15 keV, наблюдается

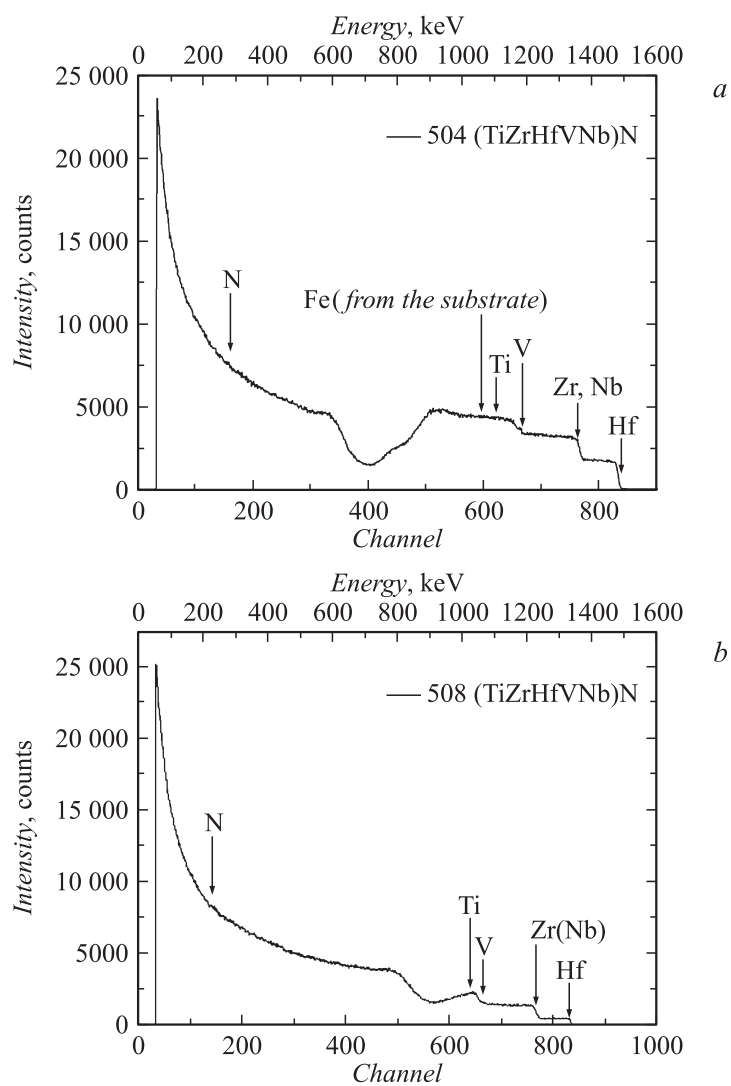


Рис. 1. Результаты спектров анализа RBS от образцов 504 (a) и 508 (b).

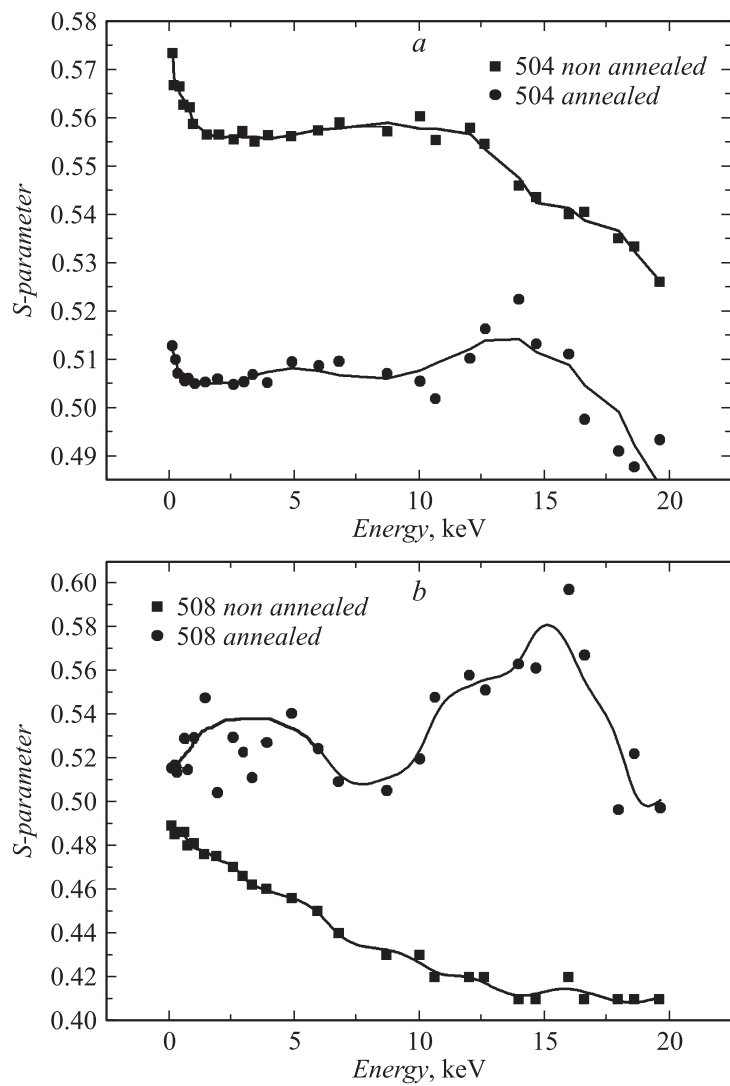


Рис. 2. Зависимости S-параметра доплеровского уширения аннигиляционного пика, измеренного по глубине покрытия (Ti–Zr–Hf–V–Nb)N в образцах 504 (a) и 508 (b) после осаждения и в результате отжига 600°C ($5 \cdot 10^3$ Pa).

Результаты измерения параметров осаждения пленки (Ti–Zr–Hf–V–Nb)N, размер кристаллитов и величина твердости для разных серий образцов

№	Элемент	Концентрация, at. %	P , давление азота в камере, Па	Средний размер кристаллитов, nm	Твердость, GPa	Потенциал на подложке, V
505	Ti	14.85	$7 \cdot 10^{-4}$	50 ÷ 85	50 ÷ 55	–150
	Zr	13.89				
	Hf	37.45				
	V	5.61				
	Nb	15.37				
	N	12.83				
509	Ti	23.04	$6 \cdot 10^{-4}$	48 ÷ 50	45 ÷ 50	–200
	Zr	13.18				
	Hf	33.34				
	V	4.42				
	Nb	14.12				
510	Ti	18.46	$3 \cdot 10^{-4}$	55 ÷ 57	55 ÷ 58	–200
	Zr	13.47				
	Hf	33.71				
	V	5.64				
	Nb	15				
	N	13.47				

Данные по элементному составу получены методом EDS JEOL-7000F (образцы 505, 509, 510).

повышение величины S -параметра до 0.53. А для образцов серии 508 (рис. 2, *b*) из анализа зависимости S -параметра в исходном состоянии (после осаждения) видно, что в покрытии почти нет позитронно-чувствительных дефектов по всей глубине анализа покрытия и поэтому величина S -параметра минимальна и составляет 0.49 А в результате отжига до 600°C величина S -параметра значительно возрастает до 0.53 в области приповерхностного слоя покрытия, а затем при увеличении глубины анализа при энергии позитронов от 14 до 17 keV величина S -параметра еще больше возрастает и приближается к максимально возможному значению 0.59.

Для образцов серии 508 (-100 V), величина упругой деформации меньше, чем напряжения сжатия (1.9% деформация сжатия). Это стимулирует усиление процесса диффузии как атомов азота, так и кислорода вблизи поверхности, поэтому на зависимостях S -параметра при энергиях пучка позитронов 3–5 и 14–17 keV мы видим два пика. Это свидетельствует о том, что появились новые каналы аннигиляции для позитронов, которые с большей эффективностью или с более высокой скоростью захвата притягиваются дефектами, которые появились в результате отжига на межфазной границе, формируя новые квазиаморфные фазы из нитридов. В пользу этого говорят результаты анализа, полученные с помощью μ -PIXE, которые показывают, что на поверхности формируется оксидная пленка, из-за которой возрастает величина S -параметра, а в глубине покрытия происходит перераспределение элементов, что подтверждает нашу гипотезу об окончании процесса спинодальной сегрегации и формировании новых фаз по границам нанозерен [13–14].

На рис. 3, *a* представлена карта распределения на примере элемента ванадия с участка $2.5 \times 2.5\ \mu\text{m}$ образца серии 1 при шаге сканирования $0.5\ \mu\text{m}$. Распределение элементов в $3D$ -измерении показало, что элементы распределены почти равномерно по поверхности и по глубине. В то же время термический отжиг до 600°C (в течение 30 min) приводит к сегрегации примеси по границам зерен, и на картах распределений четко вырисовываются эти области (рис. 3, *b*). Можно обратить внимание на то, что происходит выстраивание почти всех элементов, входящих в состав покрытия, азот μ -PIXE не разрешает в этих образцах. Размеры этих границ в ширину примерно менее $0.2\ \mu\text{m}$, а размер крупных зерен может быть 0.5 – $0.6\ \mu\text{m}$, т.е., если учесть результаты анализа XRD и μ -PIXE с S -параметром до и после отжига, можно сказать, что в структуре $(\text{Ti}-\text{Zr}-\text{Hf}-\text{V}-\text{Nb})\text{N}$ формируются зерна размером 0.5 – $0.6\ \mu\text{m}$ с фрагментированными в них нанозернами (45–60 nm), определенные из данных XRD [15].

При отжиге до 600°C наиболее очевидным механизмом структурной релаксации является рост зерен. Сегрегация азота по границам зерен (интерфейсам) затормаживает рост нанокристаллов. При оценке размера нанозерен из данных XRD по Дебаю–Шерреру было получено, что размер нанозерен для серии 504 составляет (55–58) nm, а после термического отжига средний размер зерен увеличивается до 67–70 nm. Оценка диффузионной длины позитронов $L^+ \approx 100\ \text{nm}$, значительно

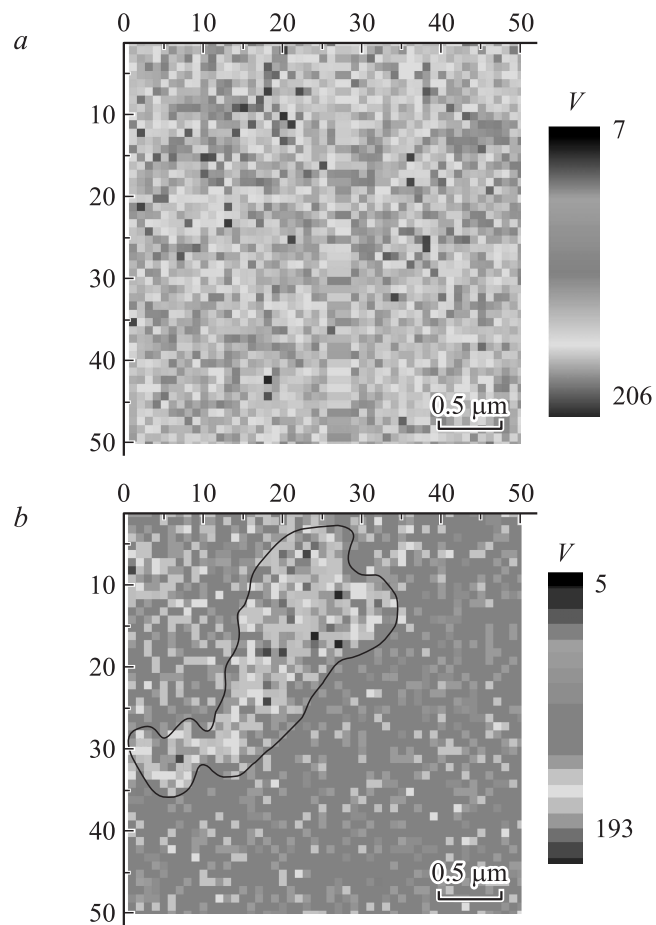


Рис. 3. Карты распределения элемента ванадия на участке образца размером $2.5 \times 2.5 \mu\text{m}$. (Растр 50×50 , шаг сканирования $0.5 \mu\text{m}$) для образца 1 серии до (a) и после (b) отжига.

больше, чем размер нанозерен. Если следовать обычной интерпретации, согласно которой нанопоры преимущественно расположены на линиях пересечения трех и более интерфейсов, то отношение интенсивностей

компонент времени жизни позитронов должно слегка уменьшаться при увеличении размера кристаллитов согласно теоретическим и экспериментальным работам [10–12]. Поэтому уменьшение S -параметра (серия 504) может быть связано с отжигом закаленных термических или интерфейсных вакансий, в результате чего интенсивность S -параметра уменьшается. Измерения нанотвердости (см. таблицу) показали, что в случае потенциала -200 V при осаждении в покрытии формируется самая высокая твердость до $H \approx 58\text{ GPa}$ (сверхтвердость согласно современной классификации [1,3]). Таким образом, вследствие процесса сегрегации и усиления термической диффузии на границах и субграницах стыков нанозерен, формируется достаточно высокая концентрация вакансионных кластеров и локальных областей скопления примеси.

Работа выполнялась при финансовой поддержке МНО, молодежи и спорта Украины (приказ № 411), а также при финансовой поддержке Минобрнауки РФ по государственному контракту № 16.552.11.7087 при сотрудничестве с NIMS, Japan, Martin-Luther Universitat Halle-Wittenberg.

Выражаем благодарность др. G. Abrasonis, Helmholtz Zentrum Dresden Rossendorf, ION Beam Center HZDR, Dresden, Germany за помощь в проведении исследований.

Список литературы

- [1] Погребняк А.Д., Шпак А.П., Азаренков Н.А., Береснев В.М. // УФН. 2009. Т. 179. С. 35–64.
- [2] Погребняк А.Д., Пономарев А.Г., Шпак А.П., Куницкий Ю.А. // УФН. 2012. Т. 182. С. 287–321.
- [3] Погребняк А.Д., Береснев В.М., Демьяненко А.А., Байдак В.С., Комаров Ф.Ф., Каверин М.В., Махмудов Н.А., Колесников Д.А. // ФГТ. 2012. Т. 54. В. 9. С. 1764–1771.
- [4] Погребняк А.Д., Соболев О.В., Береснев В.М., Турбин П.В., Дуб С.Н., Кирик Г.В., Дмитриенко А.Е. // Письма в ЖТФ. 2009. Т. 35. В. 19 С. 103–110.
- [5] Musil J. // Surf. Coat. Tech. 2000. V. 125. P. 322–330.
- [6] Veprek S. // J. Vac. Sci. Technol. 1999. A17. P. 2401–2420.
- [7] Liang S.-C., Tasi D.-C., Chang Z.-C., Lin T.-N., Shiao M.-Y., Shieu F.-S. // Electrochem. Solid-State Lett. 2011. V. 15. Is. 1. P. H5–H8.

- [8] Лаврентьев В.И., Погребняк А.Д., Михалев А.Д., Погребняк Н.А., Шандрюк З., Зекка А., Цвинтарная Ю.В. // Письма в ЖТФ. 1998. Т. 24. В. 9. С. 13–20.
- [9] Лаврентьев В.И., Погребняк А.Д., Шандрюк Р. // Письма в ЖЭТФ. 1997. Т. 65. В. 8. С. 618–622.
- [10] Ремпель С.В., Гусев А.И. // Письма в ЖЭТФ. 2008. Т. 88. В. 7. С. 508–513.
- [11] Pogrebnyak A.D., Ponomarev A.G., Kolesnikov D.A., Beresnev V.M., Kotarov F.F., Mel'nik S.S., Kaverin M.V. // Tech. Phys. Lett. 2012. V. 38. Is. 7. P. 623.
- [12] Würschum R., Farber P., Dittmar R., Scharwaechter P., Frank W., Schaefer H.-E. // Phys. Rev. Lett. 1997. V. 79. Is. 24. P. 4918–4921.
- [13] Лаврентьев В.И., Погребняк А.Д., Шандрюк Р. // Письма в ЖЭТФ. 1997. Т. 65. В. 1. С. 86–89.
- [14] Lin S.-Y., Chang S.-Y., Huang Y.-C., g Shieu F.-S., Yeh J.-W. // Surf. and Coat. Tech. 2012. V. 206. Is. 24. P. 5096–5102.
- [15] Соболев О.В., Андреев А.А., Горбань В.Ф., Крапивка Н.А., Столбовой В.А., Сердюк И.В., Фильчиков В.Е. // Письма в ЖТФ. 2012. Т. 38. В. 13. С. 40–48.