

07,13

## Влияние имплантации ионов $Au^-$ на микроструктуру и механические свойства многоэлементного наноструктурного покрытия $(TiZrHfVNbTa)N$

© А.Д. Погребняк<sup>1</sup>, И.В. Якущенко<sup>1</sup>, О.В. Бондар<sup>1</sup>, О.В. Соболев<sup>2</sup>, В.М. Береснев<sup>3</sup>, К. Oyoshi<sup>4</sup>, Н. Amekura<sup>4</sup>, Y. Takeda<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Сумский государственный университет, Сумы, Украина

<sup>2</sup> Национальный технический университет „Харьковский политехнический институт“, Харьков, Украина

<sup>3</sup> Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина, Харьков, Украина

<sup>4</sup> National Institute for Material Science (NIMS), Tsukuba, Japan

E-mail: alexp@i.ua

(Поступила в Редакцию 9 февраля 2015 г.)

В результате вакуумно-дугового осаждения наноструктурного многокомпонентного покрытия  $(TiZrHfVNbTa)N$  обнаружено образование фазы с ГЦК-решеткой структурного типа NaCl. Имплантация отрицательных ионов  $Au^-$  дозой  $1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$  приводит к формированию разупорядоченной поликристаллической структуры без преимущественной ориентации ГЦК-фазы, происходит диспергирование нанокристаллитов от 5–7 нм до 1–3 нм в слое глубиной до 35 нм. Величина нанотвердости увеличивается до 33 ГПа, твердость по Виккерсу достигает значений 51 ГПа. В приповерхностной области формируются нанокластеры из Au, а в самом покрытии фиксируется наличие ГЦК-решетки и образование локальных областей Au. На глубинах свыше 180 нм формируются участки с ГПУ-решеткой из-за малой концентрации азота.

Работа выполнена в рамках бюджетных программ № 0112U001382 и 0113U000137, а также международной программы научного сотрудничества при поддержке Министерства образования и науки Украины № 514 (между СумГУ и NIMS, Tsukuba, Japan).

### 1. Введение

Последнее десятилетие характеризуется разработкой нового класса высокоэнтропийных сплавов (ВЭС), состоящих, как минимум, из пяти основных элементов с атомной концентрацией от 5 до 35%. Основная особенность ВЭС заключается в том, что в них формируется однофазный стабильный твердый раствор замещения, преимущественно с ГЦК- или ОЦК-решеткой, который одновременно является термодинамически устойчивым и высокопрочным (см., например, ссылки в обзорах [1,2] и монографии [3]).

Получение нитридов или карбидов из ВЭС также является весьма актуальной задачей современного материаловедения, поскольку они характеризуются более высокой устойчивостью к окислению, сопротивлением износу, коррозионной стойкостью, высокой твердостью наряду с хорошей пластичностью по сравнению с „чистыми“ ВЭС. Весьма важной также является задача выяснения пределов стойкости к имплантации осажденных из ВЭС нитридов, для чего нами были выбраны отрицательные ионы  $Au^-$  дозой до  $1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$  с кинетической энергией 60 keV. Такой выбор обоснован тем, что их проще идентифицировать (например, с помощью спектроскопии резерфордовского обратного рассеяния (RBS) или протон-индуцированного рентгеновского излучения

(PIXE)), а также тем, что большинство элементов исследуемого высокоэнтропийного покрытия (Ti, Zr, Hf, Nb, Ta) не взаимодействует с золотом с образованием интерметаллидов.

### 2. Условия эксперимента

Измерения фазового состава покрытий проводились при помощи рентгеновских дифрактометров ДРОН-3М в излучении  $CrK_\alpha$  и RINT-2500 V с использованием позиционно-чувствительного пропорционального счетчика (PSPC/MDGT). Рабочие значения напряжений и тока рентгеновского дифрактометра равны 40 kV и 300 mA соответственно. Измерения проводились под углами 3, 10, 30° для образцов в исходном состоянии (после осаждения покрытия) и под углами 2 и 10° для образцов, прошедших процедуру имплантации ионами  $Au^-$ . Исследование фазово-структурного состояния проводилось на дифрактометре ДРОН-4 в излучении  $CuK_\alpha$  (длина волны  $\lambda = 0.154178 \text{ nm}$ ) с использованием во вторичном пучке графитового монохроматора. Съемка дифракционного спектра для фазового анализа проводилась по схеме  $\theta-2\theta$ -сканирования с фокусировкой по Бреггу–Брентано в интервале углов 25–90°. Съемка осуществлялась в поточечном режиме с шагом сканирования

Параметры осаждения и элементный состав исследуемых покрытий (TiZrHfVNbTa)N

Номер образца	U, V	P <sub>N</sub> , Torr	Концентрация, at. %						
			N	Ti	Zr	Hf	V	Nb	Ta
1	-150	3 · 10 <sup>-3</sup>	54	7.03	8.52	11.30	5.02	9.93	4.20
2	-150	3 · 10 <sup>-4</sup>	46	9.04	9.80	12.81	5.60	12.13	4.62
3	-150	7 · 10 <sup>-4</sup>	53	9.72	8.44	9.42	6.54	8.1	4.78
4	-70	7 · 10 <sup>-4</sup>	36	16.60	16.85	8.79	6.95	9.92	4.89
5	-70	4 · 10 <sup>-3</sup>	55	10.76	7.71	8.06	5.85	8.38	4.24
6	-70	5.2 · 10 <sup>-3</sup>	55	6.96	8.42	9.33	6.23	7.82	4.04
7	-70	0.5 · 10 <sup>-4</sup>	22	14.65	15.15	15.35	9.75	13.75	7.25
Катод	—	—	—	21.52	18.77	15.5	10.2	18.2	15.81

$\Delta(2\theta) = 0.02-0.2^\circ$  и длительностью накопления импульсов в каждой точке 10–100 с в зависимости от ширины и интенсивности дифракционных максимумов. Для анализа элементного состава использовались два метода: микроанализ с помощью энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX) на растровом электронном микроскопе JEOL-7000F (Japan), а также SIMS-анализ (SIMS — масс-спектрометрия вторичных ионов) с помощью времяпролетного спектрометра (ULVAC-PHI TRIFT V nanoTOF, Physical Electronics, Inc., Japan). Для исследования топографии распределения элементов по поверхности применялись RBS- и PIXE-методы с использованием микропучка протонов 1.5 MeV в диаметре пучка около 0.5  $\mu\text{m}$ . Для исследования поверхности многокомпонентных покрытий, их элементного состава и распределения элементов по поверхности покрытий также использовался растровый электронный микроскоп с энергодисперсионным спектрометром JSM-6010 LA (JEOL, Japan). Измерения проводились при низком вакууме и рабочем ускоряющем напряжении 20 kV.

Покрытия были получены методами вакуумно-дугового осаждения при испарении мишени из высокоэнтропийного сплава системы TiZrHfVNbTa в среде реактивного газа — азота. Параметры осаждения приведены в таблице, где  $U$  — постоянный отрицательный потенциал смещения на подложке,  $P_N$  — давление азотной атмосферы при осаждении; ток дуги изменялся незначительно от 95 до 110 А, ток фокусировки — от 0.4 до 0.5 А. Значение  $U$  было выбрано -70 и -150 В на основе предварительных исследований аналогичных покрытий [4]. В отличие от [5], где осаждались нитридные покрытия из пятиэлементного ВЭС, в настоящей работе был использован катод из шести элементов и применялся импульсный режим осаждения при подключении высоковольтного импульсного генератора [6], что позволило усилить энергию ионно-плазменного потока в момент осаждения, улучшить адгезию покрытия к подложке и получить более дисперсную структуру покрытия. Покрытия толщиной до 8  $\mu\text{m}$  осаждались на стальные диски диаметром 45 мм и толщиной 4 мм. Измерения микротвердости проводились на приборе REVETEST (Switzerland), а нанотвердость и модуль упругости исследовались в динамическом режиме на

Triboindenter TI-950 (HYSITRON, Inc.). Анализ структуры и фазового состава при помощи просвечивающей (трансмиссионной) электронной микроскопии (ТЕМ) и просвечивающей электронной микроскопии с высоким разрешением проводился на электронном микроскопе JEOL JEM-2100F с энергией электронов до 200 keV, для чего были подготовлены фольги с помощью ионного пучка.

Отрицательные ионы Au<sup>-</sup> генерировались Cs-ассистированным источником тяжелых ионов плазменно-распыляемого типа Nissan High Voltage Co Ltd. Интенсивный пучок отрицательных ионов формировался от двух электродов и ускорялся до 60 keV (ток пучка  $\leq 4$  mA).

### 3. Результаты и обсуждение

Из таблицы видно, что повышение давления от  $3 \cdot 10^{-4}$  до  $3 \cdot 10^{-3}$  Torr приводит к значительному повышению концентрации азота в составе покрытия. При этом содержание металлических элементов, таких как Ti, Nb, V, уменьшается. Изменение давления в камере в процессе осаждения приводит к изменению концентраций элементов в покрытии, которые отличны от характерных для состава литого катода. Результаты, полученные с помощью EDS, RBS и PIXE, показали, что концентрация золота составляет 2.1–2.2 at.% при проективной длине пробега ионов Au<sup>-</sup>  $R_p \approx 34$  nm.

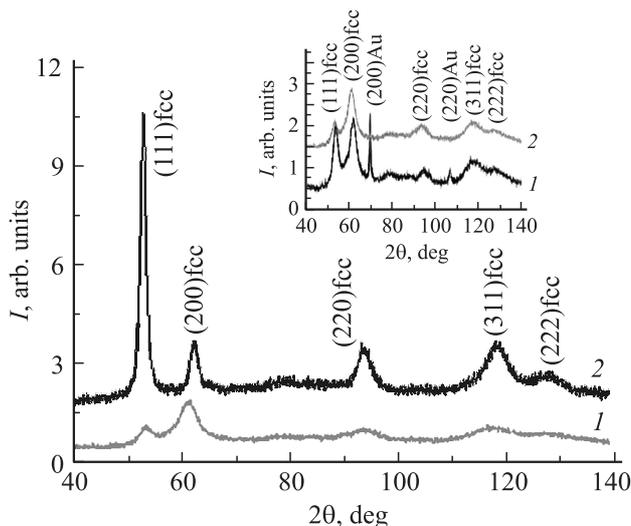
На рис. 1 представлены XRD-спектры (XRD — рентгенодифракционный анализ) высокоэнтропийных покрытий, полученных при различных давлениях азота в процессе осаждения. Из результатов XRD-анализа видно, что в качестве основной кристаллической фазы формируется фаза с ГЦК-решеткой, что характерно для структуры нитрида многоэлементного сплава. Средний размер кристаллитов ГЦК-фазы в покрытиях при низком давлении  $3 \cdot 10^{-4}$  Torr, определенный по уравнению Шеррера, составляет около 8 nm. При этом формируется преимущественная ориентация роста кристаллитов с плоскостью (200), параллельной поверхности (при этом ось текстуры [100] перпендикулярна плоскости поверхности). Согласно исследованиям твердости покрытий по

Виккерсу, в этом случае наблюдается высокая твердость  $51 \pm 0.7$  GPa. Спектр 2 на рис. 1, отвечающий покрытию, полученному при сравнительно высоком давлении  $3 \cdot 10^{-3}$  Торр, имеет принципиальное отличие: появляется преимущественная ориентация плоскости (111), параллельной поверхности роста, что проявляется в виде существенного увеличения относительной интенсивности пиков от соответствующей плоскости. Средний размер кристаллитов ГЦК-фазы покрытия, осажденного при более высоком давлении, значительно увеличивается и составляет уже 17–20 nm.

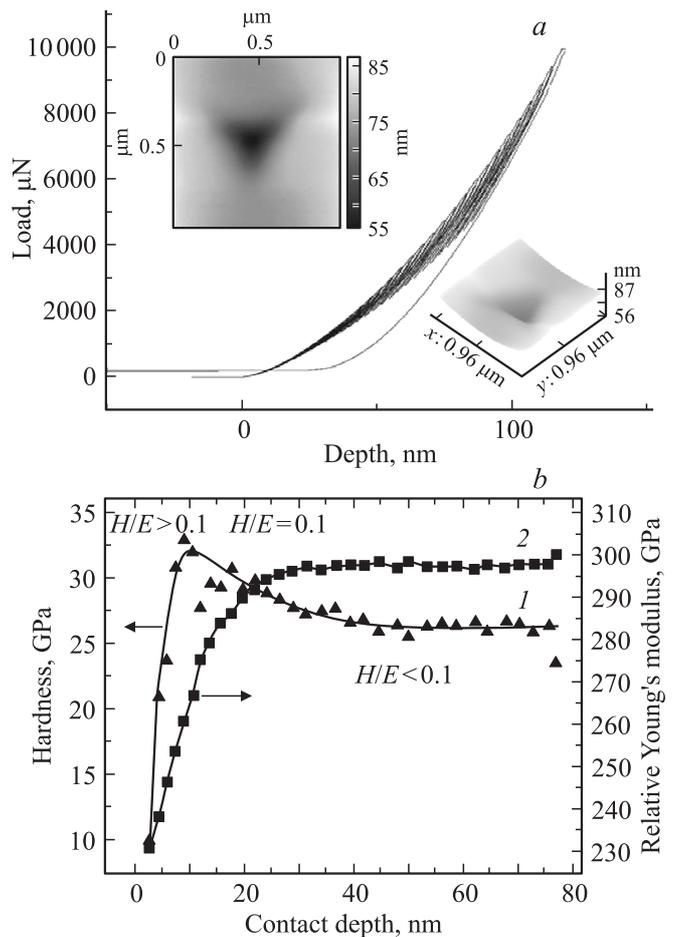
Для изучения эффекта имплантации ионов Au<sup>-</sup> использовалось излучение CrK $\alpha$  с длиной волны 0.2285 nm, при котором глубина информативного слоя в случае угла падения в 2° составляет около 70 nm (что сравнимо с глубиной проективного пробега  $R_p$ ). Параметр  $R_p$ , согласно приведенным в работе расчетам, в этом покрытии составлял около 34 nm.

На вставке к рис. 1 представлены дифракционные спектры, измеренные при угле падения 10° (что дает информацию об объеме материала толщиной 0.5  $\mu$ m) и 2° (что дает информацию о состоянии поверхностного слоя толщиной до 70 nm). Видно, что в приповерхностной области ионная имплантация ионов Au<sup>-</sup> дозой  $1 \cdot 10^{17}$  cm<sup>-2</sup> приводит к наибольшему разупорядочению и формированию поликристаллической структуры без преимущественной ориентации. При этом отмечается появление пиков, которые по своему положению соответствуют плоскостям имплантированного золота.

Сравнение размеров кристаллитов показывает, что с уменьшением глубины информативного слоя уменьшается средний размер кристаллитов многоэлементного нитрида от 7.2 nm (при глубине до 0.5  $\mu$ m) и до 5 nm



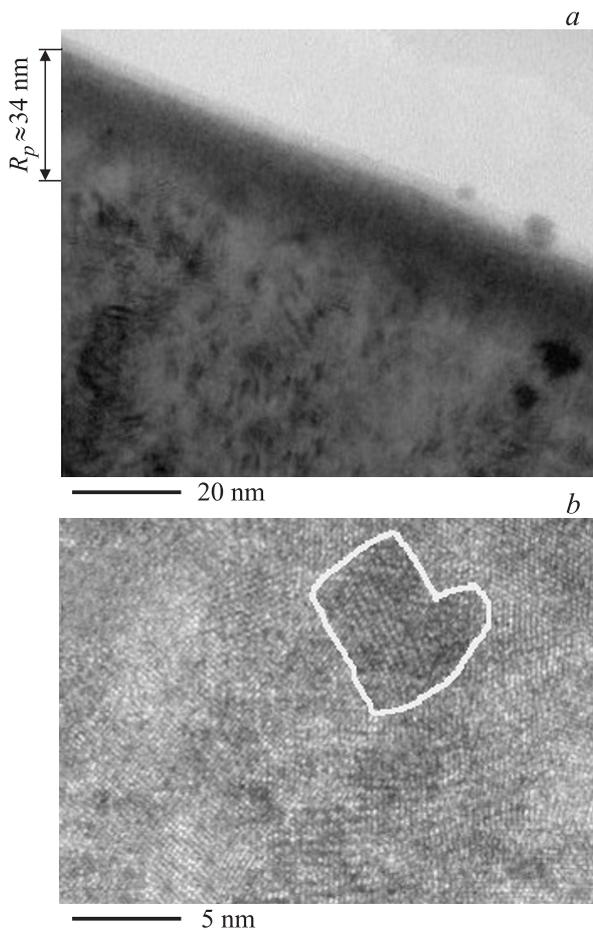
**Рис. 1.** Участки дифракционных спектров покрытий системы (TiZrHfVNbTa)N, полученных при разном  $P_N = 3 \cdot 10^{-4}$  (1) и  $3 \cdot 10^{-3}$  Торр (2). На вставке — спектры, полученные при  $P_N = 3 \cdot 10^{-4}$  Торр после облучения ионами Au<sup>-</sup> при малом угле падения 2° (1) и при большом постоянном угле падения 10° (2).



**Рис. 2.** Результаты механических исследований образца № 6. *a* — вдавливание пирамидки Берковича при динамическом нагружении, *b* — зависимости нанотвердости (1) и приведенного модуля упругости (2) от глубины проникновения.

в слое, в котором произошла имплантация Au<sup>-</sup> (на глубину проективного пробега  $R_p$  и чуть дальше).

На рис. 2, *a* представлены результаты динамического вдавливания пирамидки Берковича (трибоиндентор [2,4]), двумерное (верхняя вставка) и трехмерное (нижняя вставка) изображения отпечатка, исходя из которых можно оценить глубину вдавливания и определить значение приведенного модуля упругости. Измерения проводились при изменении нагрузки на индентор от 500 до 10 000  $\mu$ N для образца № 6. На рис. 2, *b* приведены соответствующие зависимости нанотвердости и приведенного модуля упругости  $E_r$  от глубины проникновения для режима, приведенного на рис. 2, *a*. В слое толщиной 30–35 nm, где произошла имплантация, наблюдается увеличение нанотвердости почти до 33 GPa с постепенным выходом на горизонтальную линию до глубины проникновения 80 nm. Также следует отметить увеличение индекса пластичности в имплантируемой области:  $H/E \geq 0.1$ , что указывает на превосходную стойкость к износу. Можно утверждать,



**Рис. 3.** ТЕМ-изображения сечений покрытия (TiZrHfVNbTa)N. *a* — приповерхностный слой с обозначенной глубиной имплантации, *b* — участок покрытия, расположенный на глубине порядка 50 нм.

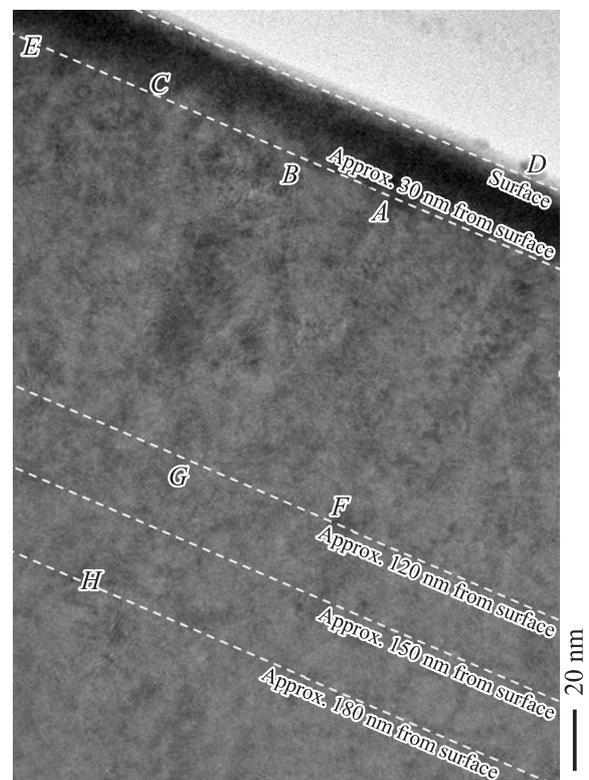
что имплантация тяжелых ионов  $\text{Au}^-$  с концентрацией до 2.1–2.2 at.% приводит к повышению твердости почти на 15–20% и увеличению индекса пластичности выше значения 0.1. Полученные результаты подтверждают результаты измерений нанотвердости нитрида высокоэнтропийного сплава (ZrTaNbTiW)N при плазменной ионной имплантации ионов азота дозой от  $0.8 \cdot 10^{16}$  до  $2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$  [7]. Дальнейшее увеличение дозы имплантации до  $4 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$  приводит к уменьшению твердости и индекса пластичности.

Полученные значения твердости по Виккерсу выше, чем нанотвердость  $H$  и модуль упругости для покрытий, полученных из нитридов высокоэнтропийного сплава. Это связано с тем, что наноиндентирование проводится в динамическом режиме, а твердость по Виккерсу определяется в статическом режиме.

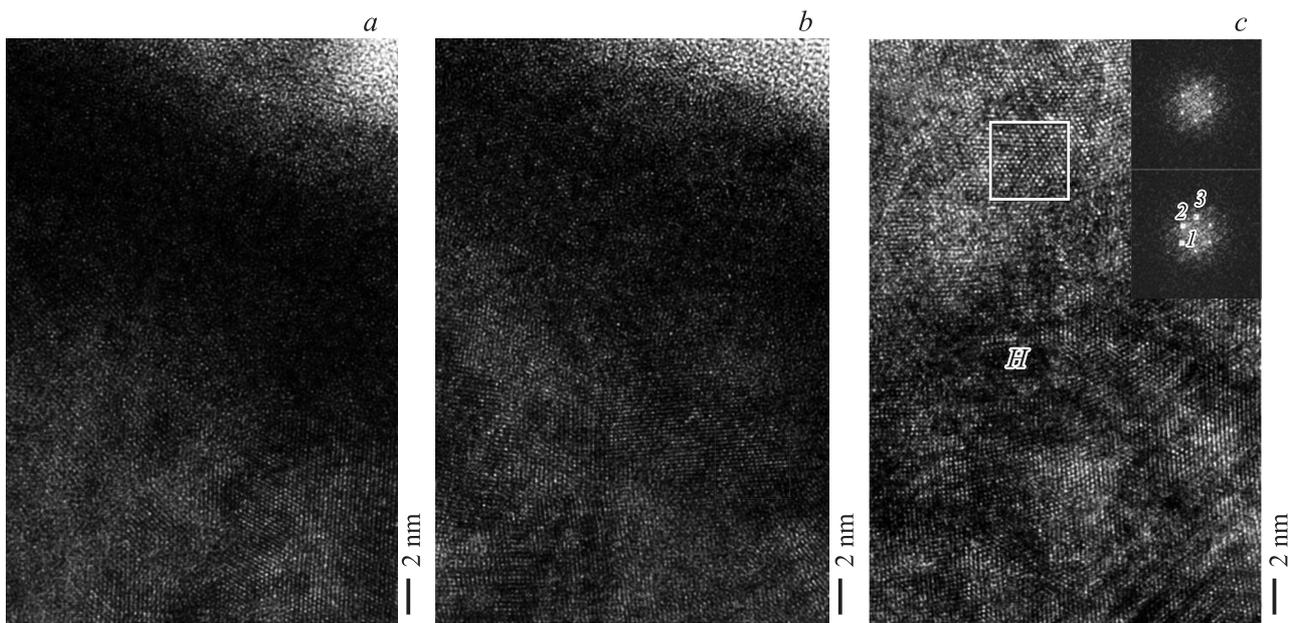
Необходимо отметить, что ионы  $\text{Au}^-$  имеют высокий коэффициент распыления [8,9]. Поэтому в процессе высокодозной имплантации происходит частичное распыление с поверхности атомов N из-за их более слабой связи. В процессе имплантации происходит образование

высокой плотности индивидуальных каскадов смещенных атомов (твердого раствора замещения) и с высокой эффективностью образуются дефекты [9,10] — петли вакансионного и междоузельного типа. Имплантированные ионы  $\text{Au}^-$  в покрытие формируют нанокристаллиты размером в несколько нанометров в форме шара (как это было показано при имплантации ионов  $\text{Cu}^-$ ,  $\text{Au}^-$  в  $\text{SiO}_2$  в [11]). В наноструктурном покрытии эффективность рекомбинации точечных дефектов увеличивается вблизи каскадов (или внутри них) из-за близости интерфейсов (границ раздела нанозерен, двойных или тройных стыков нанозерен) [12]. Кроме того, в процессе имплантации тяжелыми ионами увеличивается процентное соотношение интерфейсов за счет измельчения (раздробления) нанозерен от 8 до 5 нм и менее, благодаря чему происходит формирование разупорядоченной поликристаллической структуры без преимущественной ориентации ГЦК-фазы. Таким образом, полученные наноструктурные покрытия обладают заметно большей стойкостью к облучению ионами  $\text{Au}^-$  по сравнению с монокристаллами и поликристаллами [9,10].

На рис. 3, *a* представлен элемент сечения покрытия из (TiZrHfVNbTa)N, имплантированного ионами  $\text{Au}^-$  до концентрации 2.1 at.% с энергией 60 keV. Видно, что поверхностный слой до глубины  $R_p \approx 34 \text{ nm}$  разупорядочен и имеет поликристаллическую структуру, близкую к аморфно-нанокристаллической. Ниже этого слоя



**Рис. 4.** Боковое сечение образца № 2 с отмеченными местами исследований.



**Рис. 5.** Результаты исследований с применением электронной микроскопии образца № 2. *a* — в области поверхности (зона *D*), *b* — в приповерхностной области на глубине 20–30 нм (зона *E*), *c* — в покрытии на глубине 180 нм (в правом верхнем углу приведены результаты микродифракции от ограниченного квадратом участка).

находится нанокристаллическая структура с размером нанозерен около 7 нм (рис. 3, *b*). Светлой линией выделено нанозерно размером около 7 нм, расположенное на глубине чуть ниже глубины имплантации. В то же время по результатам ТЕМ можно отметить, что в слое, в котором произошла имплантация, за счет каскадов тяжелых ионов  $Au^-$  и прямых баллистических столкновений размеры нанозерен существенно уменьшаются и достигают значений  $\sim 0.8$ –1 нм. А размеры кристаллитов, полученные из данных XRD по формуле Шеррера, представляют собой усредненные значения по слою толщиной до 70 нм.

Для визуализации результатов исследования приведем данные просвечивающей микроскопии. На рис. 4 показано боковое сечение покрытия, на котором отмечены места исследований, причем дифракционный вектор параллелен плоскости поверхности.

На рис. 5 приведены снимки электронной микроскопии при высоком разрешении. На этих снимках хорошо видны плоскости и их обрыв на границах. Видно, что средний размер кристаллитов составляет 5–7 нм, что хорошо соотносится с результатами, полученными по уширению рентгенодифракционных кривых.

Межплоскостные расстояния для разных участков, определенные исходя из данных микродифракции, показывают, что в приповерхностной области (зона *D* на рис. 4 и рис. 5, *a*) проявляются отражения от плоскостей с ГЦК-решеткой с межплоскостными расстояниями 0.250 нм (плоскость (111)) и 0.221 нм (плоскость (200)). Это несколько ниже по сравнению с данными, полученными из положения пиков рентгенодифрак-

ционных спектров, согласно которым были получены значения 0.257 нм (плоскость (111)) и 0.225 нм (плоскость (200)).

Особенностью приповерхностной зоны, расположенной на глубине 20–30 нм от поверхности (зона *E* на рис. 4 и рис. 5, *b*), является дополнительное отражение на микродифракции с межплоскостным расстоянием 0.197 нм. Сопоставляя эти результаты с данными малоугловой рентгеноסקопии (вставка на рис. 1), можно сделать предположение, что его появление связано с наличием в рассматриваемой зоне локальных областей на основе имплантированного золота, для которого межплоскостное расстояние 0.197 нм отвечает плоскости (200).

В области более глубоких слоев наблюдается увеличение межплоскостного расстояния до 0.255–0.259 нм (плоскость (111)) и 0.226 нм (плоскость (200)), т. е. до значений, близких к полученным для объема материала по рентгенодифракционным данным. При этом на глубине 180 нм (зона *H* на рис. 4 и рис. 5, *c*) отмечено появление отражений с межплоскостным расстоянием 0.275–0.278 нм. Известно, что ГЦК- и ГПУ-кристаллические решетки являются близкими по своей внутренней энергии с достаточно небольшим энергетическим барьером для преобразования. Также известно, что для нитридов переходных металлов с ГПУ-решеткой межплоскостное расстояние 0.275–0.278 нм отвечает плоскости (100). В связи с этим можно предположить, что в локальных областях материала покрытия из-за неоднородности состава при сравнительно малом содержании азота, связанном с низким рабочим давлением,

может происходить перестройка решетки из ГЦК в ГПУ по сдвиговому механизму. Движущей силой такого процесса может выступать большая термодинамическая стабильность ГПУ-решетки при недостатке азотных атомов в октаэдрических междуузлиях.

## Список литературы

- [1] Y. Zhang, T.T. Zuo, Z. Tang, M.C. Gao, K.A. Dahmen, P.K. Liaw, Z.P. Lu. *Progr. Mater. Sci.* **61**, 1 (2014).
- [2] А.Д. Погребняк, А.А. Багдасарян, И.В. Якущенко, В.М. Береснев. *Успехи химии* **83**, 11, 1027 (2014).
- [3] B.S. Murty, J.W. Yeh, S. Ranganathan. *High-entropy alloys*. Butterworth–Heinemann (2014). 218 p.
- [4] A.D. Pogrebnyak, I.V. Yakushchenko, G. Abadias G, P. Chartier, O.V. Bondar, V.M. Beresnev, Y. Takeda, O.V. Sobol', K. Oyoshi, A.A. Andreyev, V.A. Mukushev. *J. Superhard Mater.* **35** 6, 356 (2013).
- [5] 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. *Письма в ЖТФ* **39**, 6, 16 (2013).
- [6] A.D. Pogrebnyak, D. Eyidi, G. Abadias, O.V. Bondar, V.M. Beresnev, O.V. Sobol. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* **48**, 222 (2015).
- [7] X. Feng, G. Tang, X. Ma, M. Sun, L. Wang. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* **301**, 29 (2013).
- [8] A.D. Pogrebnyak, I.V. Yakushchenko, A.A. Bagdasaryan, O.V. Bondar, R. Krause-Rehberg, G. Abadias, P. Chartier, K. Oyoshi, Y. Takeda, V.M. Beresnev, O.V. Sobol. *Mater. Chem. Phys.* **147**, 3, 1079 (2014).
- [9] Ф.Ф. Комаров. *Ионная имплантация в металлы*. Металлургия, М. (1990). 216 с.
- [10] А.Д. Погребняк, С.Н. Братушка, В.М. Береснев, N. Levintant-Zayonts. *Успехи химии* **82**, 12, 1135 (2013).
- [11] N. Kishimoto, V.T. Gritsyna, Y. Takeda, C.G. Lee, T. Saito. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B., Beam Interactions with Materials and Atoms* 141, 299 (1988). *J. Surf. Sci.* **4**, 220 (1998).
- [12] V. Ivashchenko, S. Veprek, A. Pogrebnyak, B. Postolnyi. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **15**, 2, 025 007 (2014).