

06

## Влияние остаточного давления и ионной имплантации на структуру, элементный состав и свойства нитридов (TiZrAlYNb)N

© А.Д. Погребняк,<sup>1</sup> И.В. Якущенко,<sup>1</sup> О.В. Соболев,<sup>2</sup> В.М. Береснев,<sup>3</sup> А.И. Купчишин,<sup>4</sup> О.В. Бондар,<sup>1</sup> М.А. Лисовенко,<sup>1</sup> Н. Атекура,<sup>5</sup> К. Кона,<sup>5</sup> К. Ойоси,<sup>5</sup> Y. Takeda<sup>5</sup>

<sup>1</sup> Сумский государственный университет,  
40007 Сумы, Украина

<sup>2</sup> Национальный технический университет „Харьковский политехнический институт“,  
61002 Харьков, Украина

<sup>3</sup> Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина,  
61022 Харьков, Украина

<sup>4</sup> Казахский национальный педагогический университет,  
050010 Алматы, Казахстан

<sup>5</sup> National Institute for Material Science (NIMS), 305-0003 Tsukuba, Japan  
e-mail: alexp@i.ua

(Поступило в Редакцию 22 мая 2014 г. В окончательной редакции 13 января 2015 г.)

Методами растровой электронной и атомно-силовой микроскопии, энерго-дисперсионного анализа, лазерной сканирующей микроскопии, рентгено-дифракционного анализа, времяпролетной вторично-ионной масс-спектрометрии, измерений твердости исследованы нитриды высокоэнтропийных сплавов (TiZrAlYNb)N, полученные при помощи вакуумно-дугового испарения катода. Обнаружено влияние параметров осаждения на структуру, морфологию поверхности, распределение элементов и механические свойства. Также проведено сравнение структурно-фазового состояния исследуемых покрытий до и после ионной имплантации тяжелыми отрицательными ионами золота Au<sup>-</sup>.

### Введение

Многокомпонентные высокоэнтропийные сплавы (ВЭС) являются новым и перспективным классом функциональных материалов. Высокая энтропия смешивания таких систем (содержащих не менее пяти металлических элементов, чья концентрация составляет от 5 до 35 at.%) стабилизирует образование неупорядоченной фазы, а также в процессе кристаллизации предотвращает образование интерметаллидных фаз [1–3]. Таким образом, покрытия на основе ВЭС обладают стабильной структурой и высокими эксплуатационными характеристиками.

Однако больший интерес для исследования представляют нитридные покрытия на основе ВЭС. Они обладают отличными физико-механическими свойствами (высокими значениями твердости и модуля Юнга), трибологическими свойствами (стойкостью к износу, низким коэффициентом трения и т.д.), демонстрируют высокую термическую стабильность [4–11]. Это объясняется наличием деформационного эффекта упрочнения твердых растворов, искажениями кристаллической решетки, а также формированием нанокompозитной структуры — как и в случае нитридных систем с меньшим количеством элементов [12–19].

Одним из способов целенаправленного и контролируемого изменения структурных, физико-механических и трибологических свойств покрытий является ионная имплантация, которая позволяет внедрять в поверхностный слой примесные атомы путем бомбардировки поверхности покрытия пучком ионов с высокой энергией [20–23]. Поэтому особый интерес представляют исследования

влияния ионной имплантации на структуру и свойства нитридных ВЭС, так как в настоящее время еще мало опубликовано работ по влиянию ионной имплантации на наноструктурные нитридные покрытия, полученные из высокоэнтропийных сплавов.

### Методика эксперимента

Были исследованы 5-элементные нитриды высокоэнтропийных сплавов (TiZrAlYNb)N, полученные методом вакуумно-дугового испарения катода. Катоды из высокоэнтропийных сплавов системы Ti–Zr–Al–Y–Nb изготавливались методом вакуумно-дуговой плавки в атмосфере высокочистого аргона. Для достижения необходимой гомогенизации сплавов катоды неоднократно (5–7 раз) переплавляли.

Покрытия были получены при использовании вакуумно-дуговой установки „Булат-6“. Для повышения адгезионной связи материала и его прочностных характеристик на подложку из нержавеющей стали 12X18H9T подавали постоянный отрицательный потенциал смещения величиной  $U_b = -150$  V. Ток дугового разряда в испарителе составлял 100–110 А. Давление азота в процессе осаждения  $4 \cdot 10^{-4}$ – $4 \cdot 10^{-3}$  Торр. Толщина полученных покрытий 8.0–9.0  $\mu\text{m}$ .

Морфология поверхности покрытий изучалась при помощи растрового электронного микроскопа (SEM) с энергодисперсионным спектрометром JSM-6010 LA производства фирмы JEOL, Япония. Измерения производились при низком вакууме (порядка  $7.5 \cdot 10^{-2}$  Торр),

при рабочем ускоряющем напряжении 20 кВ. Были получены изображения поверхности исследуемых образцов, элементный состав, а также распределение элементов на поверхности покрытия с различных участков.

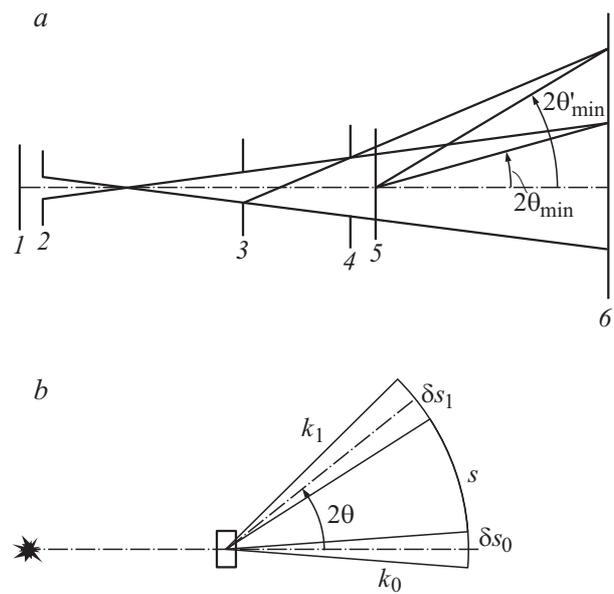
Также шероховатость исследуемых нитридных ВЭС была исследована методом атомно-силовой микроскопии (AFM). Использовался сканирующий зондовый микроскоп SPI 3800N производства Seiko Instruments Inc, США, работающий в режиме АСМ для изучения топографии поверхности. Были получены 2D- и 3D-изображения участков поверхности исследуемых покрытий площадью  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ ,  $2 \times 2 \mu\text{m}^2$  и  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ . Обработка полученных данных производилась при помощи программного обеспечения Gwyddion 2.33.

Также методом лазерной сканирующей микроскопии были получены 2D- и 3D-изображения поверхности покрытий и рассчитаны значения шероховатости для различной площади сканирования. Для этой цели использовался 3D-лазерный сканирующий микроскоп VK-200 производства Keyence Corporation, Япония. Полученные результаты были проанализированы при помощи программного обеспечения VK Analyzer.

Времяпролетная вторично-ионная масс-спектрометрия (ToF-SIMS) использовалась для исследования распределения элементов в покрытии. Измерения проводились на установке PHI TRIFT V nanoTOF производства Physical Electronics, Inc., Япония. Аппарат имеет высокое пространственное разрешение и массовое разрешение за счет использования полусферического электростатического анализатора с тройной фокусировкой. В результате были получены графики интегрального распределения элементов в покрытии по глубине (времени анализа) и карты распределения элементов. Времяпролетная масс-спектрометрия основана на том факте, что ионы, имеющие одинаковую энергию, но разную массу, движутся с разными скоростями. По сути, ионы, возникшие в результате короткого акта ионизации, ускоряются электромагнитным полем до одинаковой энергии и пролетают путь до детектора. Измерение времени пролета для каждого иона позволяет определять его массу.

Исследование фазово-структурного состояния проводилось на дифрактометре ДРОН-3М в излучении  $\text{Cu-K}\alpha$ . Для монохроматизации регистрируемого излучения применялся графитовый монохроматор, который устанавливался во вторичном пучке (перед детектором). Изучение фазового состава, структуры (текстуры, субструктуры) производили с помощью традиционных методик рентгеновской дифрактометрии путем анализа положения, интенсивности и формы профилей дифракционных рефлексов. Для расшифровки дифрактограмм использовались таблицы международного центра дифракционных данных Powder Diffraction File.

Для проведения исследования в скользящей геометрии излучения  $\text{Cu-K}\alpha$  формирование узкого пучка первичного рентгеновского излучения, падающего на образец, достигалось коллимационной системой (коллиматором) первичного монохроматического пучка (рис. 1). Си-



**Рис. 1.** Общая схема формирования первичного и рассеянного излучений при малых углах рассеяния в прямом (а) и обратном (б) пространствах: 1 — источник излучения, 2–4 — круглые отверстия коллиматора, 5 — образец, 6 — плоскость приемника излучения.

стема из круговых диафрагм малого размера, разнесенных на большое расстояние (по сравнению с размером отверстий), позволяет приблизиться к условиям плоской волны с точностью до отношения  $r/R$ , где  $r$  и  $R$  — диаметры отверстий диафрагм, обозначенных на рис. 1 цифрами 2 и 3 соответственно. Величина  $r/R$  определяет размер проекции первичного пучка в плоскости приемника, а в сочетании с выбранным расстоянием от образца (номер 5 на рис. 1) до детектора (номер 6 на рис. 1)  $L$  и тот наименьший угол  $2\theta_{\min}$  (соответственно  $h_{\min}$ ), начиная с которого можно вести измерение интенсивности рассеянного излучения. Значение  $h_{\min}$  и определяет малоугловое разрешение данной коллимационной системы и верхний предел ( $D_{\max}$ ) размеров тех неоднородностей, которые могут быть исследованы на дифрактометре:  $D_{\max} = \pi/h_{\min}$ .

Измерения проводились при помощи рентгеновского дифрактометра RINT-2500 V с использованием позиционно-чувствительного пропорционального счетчика (PSPC/MDGT) (рис. 2). Рабочие значения напряжения и тока рентгеновского дифрактометра равны 40 кВ и 300 мА соответственно. Измерения проводились под углами  $3^\circ$ ,  $10^\circ$  и  $30^\circ$  для образцов в исходном состоянии и под углом  $2^\circ$  для имплантированных образцов.

Микротвердость по Викерсу измерялась при помощи микротвердомера DM8-B с использованием трехгранной пирамидки Берковича при нагрузке 0.1 кН.

Ионная имплантация осуществлялась при помощи ускорителя ионов, который хорошо описан в работе [24]. Отрицательные ионы  $\text{Au}^-$  с энергией 60 кэВ были по-

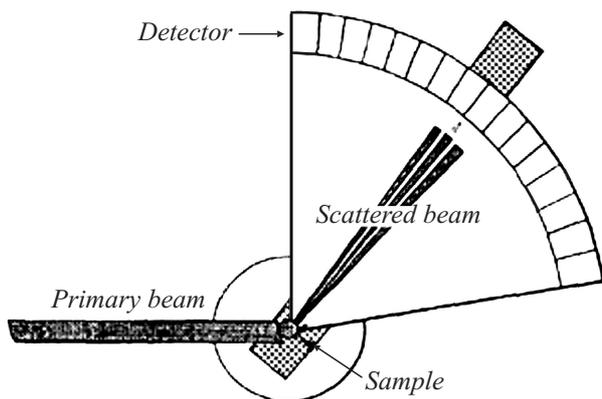


Рис. 2. Схема измерений.

лучены при помощи Cs-ассистирующего ионного источника плазмораспылительного типа и масс-анализатора с секторными магнитами. Мишень золота Au расплывалась напрямую Хе-дугой при подаче Cs. Интенсивность ионного пучка регулировалась следующими параметрами: током дуги, приложенным напряжением к распыляемой мишени и скорости подачи Cs. Коллимированный пучок ионов попадал в камеру облучения образцов сквозь медную апертурную маску диаметром 12 mm, расположенную над образцами. Температура образцов измерялась при помощи термопар, прикрепленных к апертурной маске. Дозы имплантации: для образцов 3-й серии доза равна  $8 \cdot 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup>, для образцов первой и второй серий —  $1 \cdot 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup>.

Следует отметить, что тяжелые ионы золота были выбраны потому, что при имплантации в нитридное покрытие (полученное из многокомпонентного сплава) будет легко получить профиль ионов Au<sup>+</sup> с помощью RBS-анализа. Во-вторых, ионы золота, имея большую массу, создают в покрытии большие области разупорядочения (в районе теплового пика), а также на один падающий ион с энергией 60 keV образуются десятки каскадов (вторичных выбитых ионов). При этом также усиливается эффект распыления. Исходя из литературных данных и экспериментальных результатов, концентрация внедренных ионов при высоких дозах имплантации  $1 \cdot 10^{17}$ ,  $5 \cdot 10^{17}$ ,  $7.5 \cdot 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup> не превышает 7–10 at.% [20,25]. Также достоинством ионов Au<sup>+</sup> является то, что в этом составе нитридного покрытия они ни с каким из элементов не будут образовывать фазы.

## Обсуждение результатов

В табл. 1 приведены параметры осаждения покрытий (TiZrAlYNb)N, а также результаты их элементного анализа, проведенного методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (energy-dispersive X-ray spectroscopy — EDX). Покрытия были получены при постоянном значении отрицательного напряжения на подложке, при разном давлении азота в рабочей

камере. Таким образом, можно исследовать зависимость элементного содержания нитридов высокоэнтропийных сплавов от параметров осаждения.

Видно, что повышение давления от  $4 \cdot 10^{-4}$  до  $4 \cdot 10^{-3}$  Torr приводит к значительному увеличению содержания азота в покрытиях. При этом концентрация остальных металлических элементов уменьшается. Особенно это заметно для более легких элементов (Ti и Al). Возможно, уменьшение их концентрации вызвано эффектом перераспыления при осаждении покрытий.

В табл. 2 приведены значения параметров кристаллической решетки для бинарных нитридов составных металлических элементов. Как видно, наблюдается существенная разница между значениями для различных нитридов. Такая разница вызывает сильные искажения кристаллической решетки, влияя, таким образом, на напряженно-деформируемое состояние нитридных ВЭС, как это было показано в работах [4,8,26]. Также в таблице приведены значения энтальпии и энтропии образования бинарных нитридов [27].

SEM-исследования поверхности покрытий показали следующие результаты. На рис. 3 приведены SEM-изображения поверхностей образцов второй серии (рис. 3, a) и третьей серии (рис. 3, b). Из рисунков видно, что структура поверхности покрытий плотная,

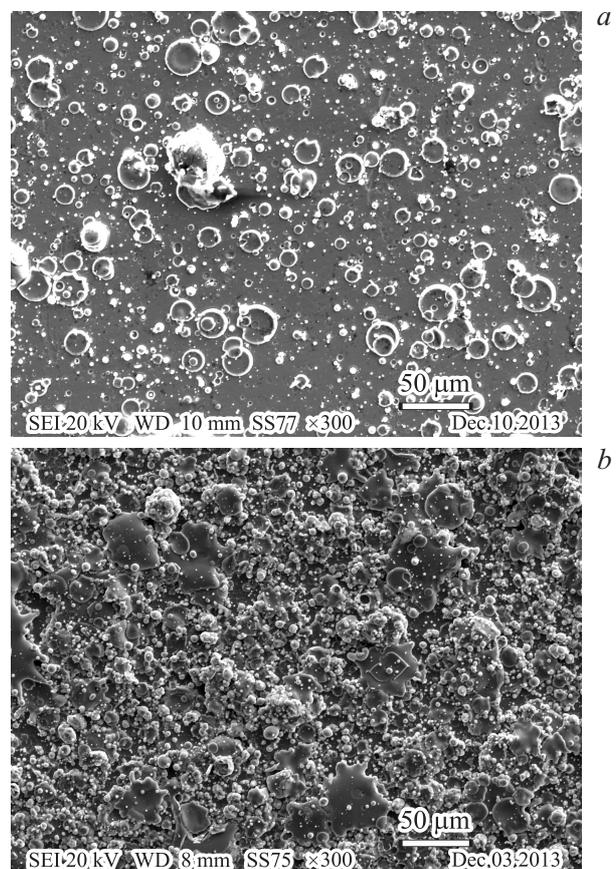


Рис. 3. SEM-изображения поверхности покрытий (TiZrAlYNb)N образцов второй (a) и третьей (b) серии.

**Таблица 1.** Параметры осаждения и элементный состав покрытий (TiZrAlYNb)N

№ серии	Материал	$U_{bias}, V$	$P, Torr$	Концентрация/погрешность измерений, at.%					
				N	Ti	Zr	Al	Y	Nb
1	(TiZrAlYNb)N	-150	$1.2 \cdot 10^{-3}$	46.00	15.55	11.47	10.28	10.74	5.96
				$\pm 0.12$	$\pm 0.05$	$\pm 0.16$	$\pm 0.03$	$\pm 0.17$	$\pm 0.15$
$4 \cdot 10^{-4}$			35.25	18.92	12.86	15.20	10.94	6.83	
			$\pm 0.07$	$\pm 0.04$	$\pm 0.12$	$\pm 0.03$	$\pm 0.12$	$\pm 0.11$	
3			$4 \cdot 10^{-3}$	57.76	12.45	8.75	6.81	8.81	5.42
				$\pm 0.13$	$\pm 0.05$	$\pm 0.16$	$\pm 0.03$	$\pm 0.16$	$\pm 0.15$

**Таблица 2.** Параметры решетки, энтропия и энтальпия образования бинарных нитридов

Параметры решетки, nm	TiN	ZrN	AlN	YN	NbN
Параметры решетки, nm	0.4242	0.4578	0.436	0.4877	0.4394
Энтропия образования, J/mole grad	30.31	38.93	20.93	46.05	43.96
Энтальпия образования, kJ/mole	336.62	365.51	320.29	299.36	237.81

однако присутствует значительное количество капельной фракции. Как известно, это характерно для покрытий, получаемых методом вакуумно-дугового испарения катода [19]. Во избежание появления капельной фракции применяются различного рода сепараторы и фильтры, как это было реализовано и на установке „Булат-6“, при помощи которой были получены покрытия. Однако полностью избежать ее появления не является возможным.

На рис. 4 представлены карты распределения элементов по поверхности покрытия, полученные методом EDS. Как видно, элементы распределены равномерно.

Несколько выделяются области особо крупных фракций. Более детальный их анализ (при увеличении SEM в 12000 крат и исследовании элементного состава по поверхности капельной фракции) не свидетельствует о преобладании в капельной фракции конкретных элементов. Например, наблюдаемая интенсивность атомов Zr и Nb больше, чем от остальных элементов; хотя результаты аналогичных исследований образцов первой и третьей серий говорят о преобладании атомов элементов Zr и Y.

Результаты исследования образцов при помощи атомно-силовой микроскопии, а также лазерной 3D-микроскопии позволили количественно оценить шероховатость покрытий. В табл. 3 приведены значения среднеквадратической шероховатости покрытий с различной площади анализа.

Наблюдается некоторая зависимость шероховатости покрытий от параметров осаждения (а именно — давления рабочего газа). Шероховатость поверхности в вакуумно-дуговых покрытиях обусловлена микрокапельной фракцией, образующейся на поверхности покрытия. Повышение давления рабочего газа приводит к повышению уровня ионизации образующихся плазменных пото-

**Таблица 3.** Значения среднеквадратической шероховатости поверхности исследуемых покрытий (TiZrAlYNb)N

Площадь анализа, $\mu m$	Среднеквадратичная шероховатость покрытий, Rms		
	серия № 1	серия № 2	серия № 3
$10 \times 10$	0.671 $\mu m$	0.340 $\mu m$	2.321 $\mu m$
$25 \times 25$	0.688 $\mu m$	0.254 $\mu m$	3.234 $\mu m$
$50 \times 50$	0.842 $\mu m$	0.416 $\mu m$	2.993 $\mu m$

ков, увеличению скорости перемещения по поверхности катода катодных пятен, росту их числа и размера, а также повышению температуры катода. Это, в свою очередь, приводит к увеличению количества капельной фракции в потоке плазмы катодного материала, что и влияет на увеличение шероховатости осаждаемых покрытий приблизительно в 7 раз (для давлений  $4 \cdot 10^{-4}$  и  $4 \cdot 10^{-3}$  Torr).

Важным условием стабильности покрытия, а также улучшения его физико-механических свойств является однородность его состава и распределения элементов по глубине покрытия. Одним из методов, позволяющих определить распределение элементов по глубине, является времяпролетная масс-спектрометрия.

Анализ профилей распределения элементов в покрытии (TiZrAlYNb)N, полученных методом времяпролетной спектроскопии, показывает, что в целом распределение элементов по глубине покрытия достаточно однородное. Измерения проводились в течение 6 h, и глубина травления приблизительно составляет 1.8–2  $\mu m$ . Подобное однородное распределение наблюдается и для остальных образцов.

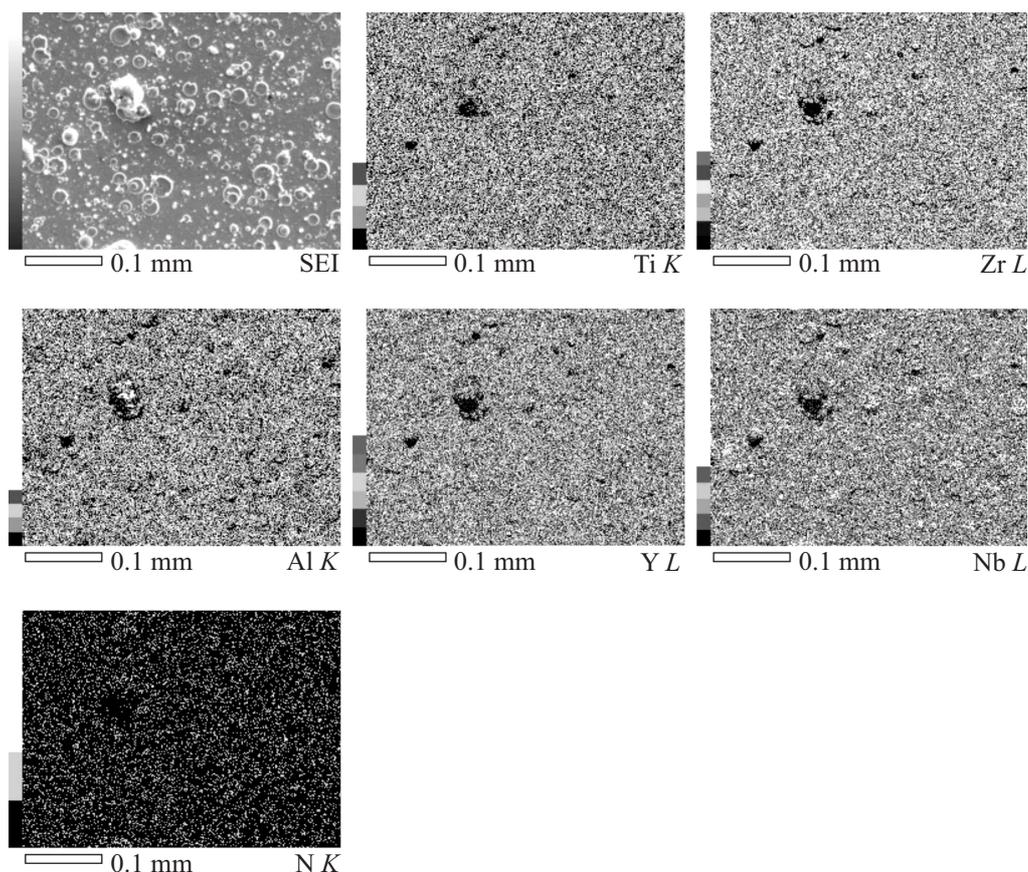


Рис. 4. Распределение элементов по поверхности покрытия образца серии № 1.

Таблица 4. Твердость покрытий на основе системы (TiZrAlYNb)N

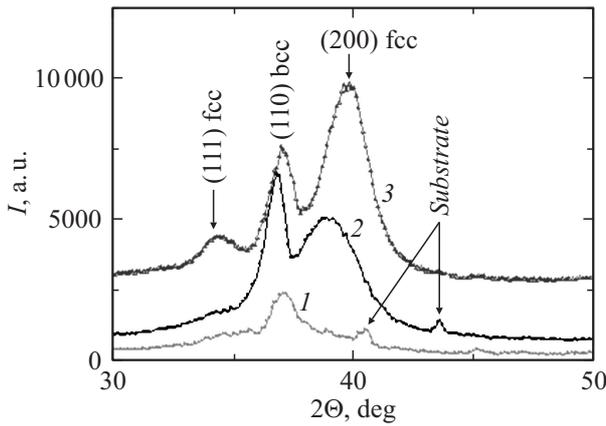
	Серия № 1	Серия № 2	Серия № 3
Твердость, $HV_{0.1}$ GPa	$34.12 \pm 2.8$	$40.12 \pm 3.4$	$48.97 \pm 3.3$

В табл. 4 приведены результаты измерения микротвердости покрытий методом Виккерса (приведены средние значения твердости после проведения серии измерений). Данные нитридные соединения демонстрируют довольно высокие значения твердости — от 34 до 49 GPa. Увеличение твердости в покрытиях при увеличении давления рабочих газов вполне ожидаемое. Увеличение давления азота от 0.05 до 0.5 Торг приводит к увеличению степени кристалличности покрытий и формированию нанокристаллитов (об этом свидетельствует анализ структурно-фазового состояния исследуемых покрытий, приведенный ниже). Таким образом, доля межзеренных границ также существенно увеличивается. Границы зерен в нанокристаллических материалах являются препятствием для пластической деформации, что способствует упрочнению материала. Также результаты структурно-фазового анализа свидетельствуют об увеличении доли ГЦК-фазы и уменьшении размеров

именно ГЦК-кристаллов. Т.е. размер зерен приближается к значениям, при которых роль дислокационных источников и самих дислокаций на прочность покрытий ничтожно мала. Однако появляется огромное количество точечных дефектов, которые наряду с разницей размеров кристаллических решеток составных бинарных нитридов исследуемого покрытия приводят к увеличению сжимающих остаточных напряжений. Таким образом, уменьшение размера зерен, формирование нанокристаллической структуры и огромная доля межзеренных границ в покрытиях при повышении давления азота способствуют повышению прочности покрытий, а соответственно, и их механической твердости [8,11,12,15].

Для проведения фазово-структурных исследований использовались излучения  $Cu-K_{\alpha}$  и  $Sr-K_{\alpha}$  (при этом последнее как в стандартной, так и в скользящей геометрии, см. рис. 1 и 2), что позволило сопоставить состояние в объеме с поверхностным, модифицированным состоянием покрытия после ионного облучения.

Исследование объемного состояния проводилось с использованием излучения  $Cu-K_{\alpha}$  при глубине информативного слоя для данного типа покрытий в исследуемом диапазоне углов  $3.5-4 \mu m$ . Полученные дифракционные спектры приведены на рис. 5. Видно, что в покрытиях, осажденных при наиболее низком давлении, в качестве кристаллической фазы выявляется фаза с ОЦК-решет-



**Рис. 5.** Участки дифракционных спектров покрытий системы  $(\text{TiZrNbYAl})\text{N}$ , полученных при разном  $P_N$ : 1 —  $4 \cdot 10^{-4}$ , 2 —  $1.2 \cdot 10^{-3}$ , 3 —  $4 \cdot 10^{-3}$  Торр ( $\text{Cu-K}\alpha$ -излучение).

кой, что характерно для структуры многоэлементного сплава без образования решетки нитрида. Азот, присутствующий в покрытии в этом случае, создает, по видимому, образования с рентгеноаморфной структурой, что проявляется в виде „галло“ в интервале углов  $2\theta \approx (31-42)^\circ$  с максимумом на угле  $2\theta \approx 36^\circ$ .

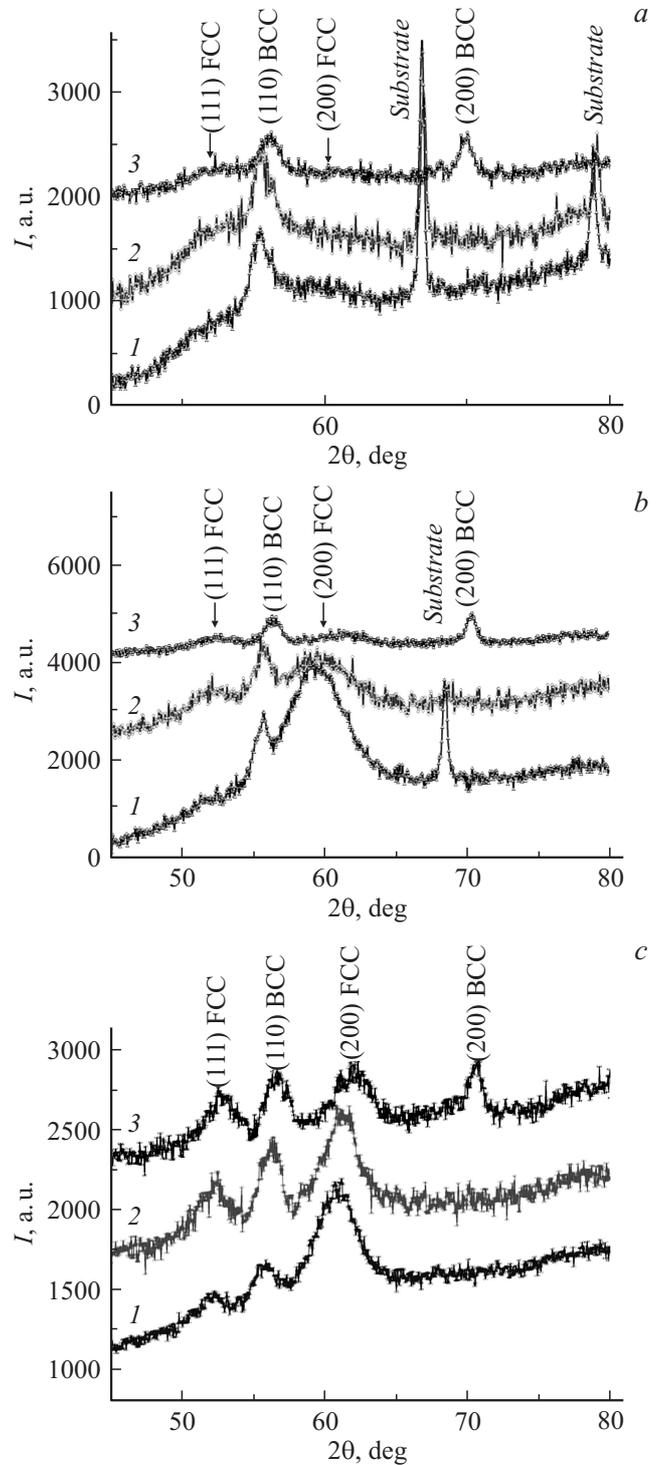
Размер кристаллитов ОЦК-фазы также достаточно мал и составляет 7.7 nm. Если оценить содержание фаз в покрытии по соотношению интегральных интенсивностей, то отношение ОЦК-фазы и фазы в аморфоподобном состоянии оценивается как близкое к 1/2.

Для покрытий, полученных при более высоком давлении рабочей атмосферы  $1.2 \cdot 10^{-3}$  Торр (спектр 2 на рис. 5), кристаллическое состояние проявляется как для составляющей фазы с ОЦК-кристаллической решеткой, так и для фазы нитрида с решеткой ГЦК (структурный тип NaCl). Размер ОЦК-кристаллитов в среднем составляет 11.5 nm, а нитридной ГЦК-фазы — около 5 nm. Соотношение ГЦК- и ОЦК-фаз, определенное из отношения площадей дифракционных профилей, близко к 1/1.

Спектры 3-го типа покрытий, полученных при наибольшем давлении, показывают более высокую степень кристалличности составляющих фаз (рис. 5, спектр 3) с определяющим содержанием ГЦК-фазы (содержание ГЦК- и ОЦК-составляющих относится как 3 к 1). Размер кристаллитов ОЦК-фазы около 10 nm, а нитридной ГЦК-фазы — близко к 7 nm.

Анализ получаемых для многоэлементных сплавов результатов [4-11,14,21] свидетельствует, что нитридной фазе соответствует ГЦК-кристаллическая решетка. С увеличением давления степень дисперсности фазы уменьшается, изменяясь от аморфоподобного состояния при наиболее низком давлении до нанокластерного состояния с размером упорядоченных структурных образований 5 nm при среднем давлении и нанокристаллического состояния при наибольшем давлении.

Сравнение дифракционных спектров покрытий при больших и малых (скользящая геометрия) углах падения излучения  $\text{Cr-K}\alpha$  с длиной волны 0.2285 nm, при котором глубина информативного слоя уменьшалась от 2–3  $\mu\text{m}$



**Рис. 6.** Участки дифракционных спектров покрытий системы  $(\text{TiZrNbYAl})\text{N}$ , полученных при а —  $P_N = 4 \cdot 10^{-4}$ , б —  $P_N = 1.2 \cdot 10^{-3}$ , в —  $P_N = 4 \cdot 10^{-3}$  Торр. Приведены спектры для постоянных углов падения первичного рентгеновского пучка: 1 —  $30^\circ$ , 2 —  $10^\circ$ , 3 —  $3^\circ$ .

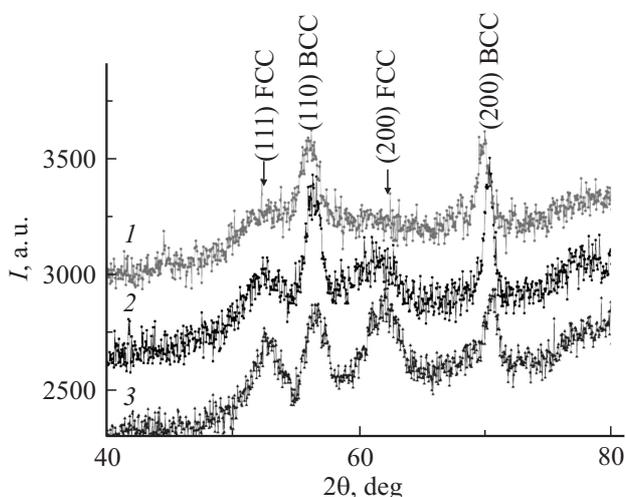
до примерно 100 nm при угле падения  $3^\circ$ , показывает, что в случае наиболее низкого давления при осаждении  $4 \cdot 10^{-4}$  Torr (рис. 6, а) как объем, так и поверхностные слои состоят преимущественно из ОЦК-фазы. Галообразная кривая при съемке в скользящей геометрии поверхностных слоев практически отсутствует.

В покрытиях, полученных при большем давлении,  $1,2 \cdot 10^{-3}$  Torr, преобладающая в объеме ГЦК-фаза (спектры 1 и 2 на рис. 6, б) в поверхностных слоях также практически отсутствует, видимо, из-за слабого удержания азота составляющими элементами.

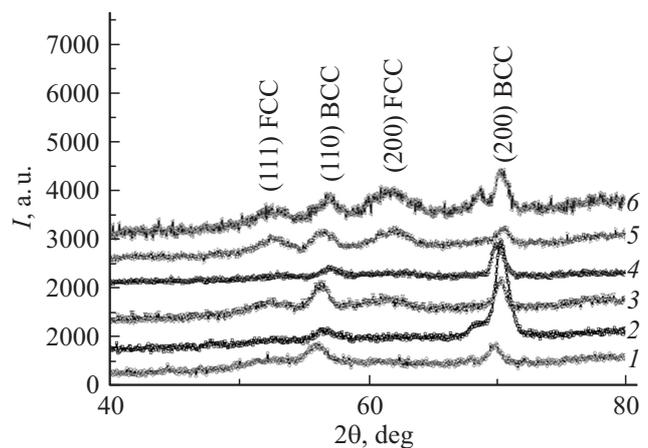
В отличие от низкого и среднего давлений при высоком давлении выявляется преимущественное содержание кристаллитов ГЦК-фазы. Однако тенденция относительного увеличения содержания ОЦК-фазы в поверхностных слоях проявляется и в этом случае (сравним спектры 1 и 3 на рис. 6, в).

Таким образом, если провести сравнение фазового состава и структуры поверхностных слоев (спектры обобщены на рис. 7), то видно, что при увеличении давления и насыщении покрытия азотом в поверхностных слоях увеличивается содержание ГЦК-фазы, что подтверждает ее отношение к базовому нитриду структурного типа NaCl (азот стабилизирует решетку, находясь в октаэдрических междоузлиях), образуемого обычно для моноэлементных нитридов металлических составляющих покрытия. Следует также отметить изменение преимущественной ориентации роста ГЦК-кристаллитов с увеличением давления от (111) при низком давлении до (200) при высоком (спектры 1 и 3 на рис. 7).

Для изучения эффекта ионной бомбардировки облученные покрытия снимались при наименьшем угле скользящего падения  $2^\circ$ , когда информативная глубина исследования менее 100 nm. На рис. 8 представлены сравнительные участки дифракционных спектров для



**Рис. 7.** Участки дифракционных спектров покрытий системы (TiZrNbYAl)N, полученные в скользящей геометрии ( $3^\circ$ , излучение Cr- $K_\alpha$ ), при разном  $P_N$ : 1 —  $4 \cdot 10^{-4}$ , 2 —  $1,2 \cdot 10^{-3}$ , 3 —  $4 \cdot 10^{-3}$  Torr.



**Рис. 8.** Участки дифракционных спектров покрытий системы (TiZrNbYAl)N, полученные в скользящей геометрии ( $2^\circ$  и  $3^\circ$ , излучение Cr- $K_\alpha$ ), при разном  $P_N$ : 1, 2 —  $4 \cdot 10^{-4}$ , 3, 4 —  $1,2 \cdot 10^{-3}$ , 5, 6 —  $4 \cdot 10^{-3}$  Torr. Спектры в поверхностном слое (до 100 nm) сняты под углом  $2^\circ$  для покрытий после имплантации ионов Au с энергией 60 keV до дозы  $10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup> — (спектры 2 и 4) и  $8 \cdot 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup> — спектр 6.

необлученных образцов (геометрия  $3^\circ$ , спектры 1, 3 и 5 для соответствующих давлений) и образцов после имплантации (спектры 2, 4 и 6).

Сравнение полученных спектров показывает, что в результате облучения до дозы  $10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup> в поверхностных слоях покрытий наблюдается усиление пиков от ОЦК-составляющей, а также меньший разброс в фоновых данных, что определяется уменьшением шероховатости облученных покрытий. Таким образом, можно предположить, что баллистический эффект от облучения тяжелыми ионами приводит к селективному распылению легких азотных атомов с поверхности покрытия и ее выглаживанию. Первое приводит к увеличению относительного содержания ОЦК-фазы в поверхности покрытия, что проявляется на спектрах рис. 8, и усилении пиков ОЦК-фазы, в особенности (200), а второе — находит проявление в уменьшении разброса фоновых данных.

## Заключение

Были представлены оригинальные данные исследований морфологии, структуры, элементного и фазового составов нитридной высокоэнтропийной системы (TiZrNbYAl)N. Было показано, что изменение давления рабочего газа в камере при осаждении покрытий влияет на элементный состав, шероховатость поверхности, а также текстуру полученных покрытий и механическую твердость. Так, повышение давления азота N<sub>2</sub> при постоянном отрицательном напряжении во время осаждения приводит к повышению степени кристалличности составляющих фаз, переходам ОЦК- в ГЦК-фазу, а также к изменению текстуры роста с [110] на [200]. При этом

происходит эволюция состояния покрытий от аморфно-подобного до нанокластерного, а затем нанокристаллического состояния. Твердость покрытий увеличивается от 34 до 49 ГПа.

Также результаты исследования влияния ионной имплантации свидетельствуют о том, что высокоэнергетическое облучение ионами золота приводит к увеличению содержания ОЦК-фазы в поверхностных слоях покрытия, а также к уменьшению разброса фоновых данных за счет частичного распыления поверхностного слоя.

Работа выполнена в рамках бюджетных тематик № 0112U001382 „Разработка основ формирования сверхтвердых наноструктурных многокомпонентных покрытий с высокими физико-механическими свойствами“ и № 0113U000137 „Физические принципы плазменной технологии для комплексной обработки многокомпонентных материалов и покрытий“.

## Список литературы

- [1] *Yeh J.-W., Chen Y.-L., Lin S.-J., Chen S.-K.* // Mater. Sci. Forum. 2007. Vol. 560. P. 1–9.
- [2] *Zhang Y., Zuo T.T., Tang Z., Gao M.C., Dahmen K.A., Liaw P.K., Lu Z.P.* // Prog. Mater. Sci. 2014. Vol. 61. P. 1–93.
- [3] *Фирстов С.А., Горбань В.Ф., Крививка Н.А., Печковский Э.П.* // Композиты и наноструктуры. 2011. № 2. С. 5–20.
- [4] *Krause-Rehberg R., Pogrebnyak A.D., Borisyuk V.N., Kaverin M.V., Ponomarev A.G., Bilokur M.A., Oyoshi K., Takeda Y., Beresnev V.M., Sobol' O.V.* // Phys. Met. Metallogr. 2013. Vol. 114. N 8. С. 672–680.
- [5] *Tsai D.-C., Chang Z.-C., Kuo L.-Y., Lin T.-J., Lin T.-N., Shiao M.-H., Shieu F.-S.* // Thin Solid Films. 2013. Vol. 544. P. 580–587.
- [6] *Braic V., Vladescu A., Balaceanu M., Luculescu C.R., Braic M.* // Surf. Coat. Tech. 2012. Vol. 211. P. 117–121.
- [7] *Chang S.-Y., Huang Y.-C., Li C.-E., Hsu H.-F., Yeh J.-W., Lin S.-J.* // JOM. 2013. Vol. 65. N 12. P. 1790–1796.
- [8] *Pogrebnyak A.D., Yakushchenko I.V., Abadias G., Chartier P., Bondar O.V., Beresnev V.M., Takeda Y., Sobol' O.V., Oyoshi K., Andreyev A.A., Mukushev B.A.* // J. Superhard Mater. 2013. Vol. 35. N 6. P. 356–368.
- [9] *Pogrebnyak A.D., Beresnev V.M., Bondar' A.V., Kaverin M.V., Ponomarev A.G.* // Russ. Phys. J. 2013. Vol. 56. N 5. P. 532–541.
- [10] *Pogrebnyak A.D., Beresnev V.M., Kolesnikov D.A., Kaverin M.V., Shypylenko A.P., Oyoshi K., Takeda Y., Krause-Rehberg R., Ponomarev A.G.* // Tech. Phys Lett. 2013. Vol. 39. N 3. P. 280–283.
- [11] *Pogrebnyak A.D.* // J. Nanomater. 2013. Vol. 2013. 780125.
- [12] *Musil J.* // Surf. Coat. Tech. 2012. Vol. 207. P. 50–65.
- [13] *Veprek S.* // J. Vac. Sci. Technol. A. 2013. Vol. 31. P. 050822-1–050822-33.
- [14] *Mayrhofer P.H., Mitterer C., Hultman L., Clemens H.* // Prog. Mater. Sci. 2006. Vol. 51. N 8. P. 1032–1114.
- [15] *Pogrebnyak A.D., Shpak A.P., Azarenkov N.A., Beresnev V.M.* // Phys.-Usp. 2009. Vol. 52. N 1. P. 29–54.
- [16] *Pogrebnyak A.D., Shpak A.P., Beresnev V.M., Kolesnikov D.A., Kunitskii Y.A., Sobol' O.V., Uglov V.V., Komarov F.F., Shypylenko A.P., Makhmudov N.A., Demyanenko A.A., Baidak V.S., Grudnitskii V.V.* // J. Nanosci. Nanotechn. 2012. Vol. 12. N 12. P. 9213–9219.
- [17] *Борисов Д.П., Мошков Д.Ю., Овчинников С.В., Оскомов К.В., Пинжун Ю.П., Савостиков В.М., Тюменцев А.Н.* // Изв. вузов. Сер. физика. 2007. Т. 50. № 10. С. 13–23.
- [18] *Pogrebnyak A.D., Sobol' O.V., Beresnev V.M., Turbin P.V., Kirik G.V., Makhmudov N.A., Pyashenko M.V., Shypylenko A.P., Kaverin M.V., Tashmetov M.Yu., Pshyk A.V.* // Nanostruct. Mater. Nanotechnol. IV: Ceram. Eng. Sci. Proc. 2010. Vol. 31. N 7. P. 127–138.
- [19] *Pogrebnyak A.D., Beresnev V.M.* Nanocoatings Nanosystems Nanotechnologies, Bentham Sci. Publ., 2012. 155 p.
- [20] *Boiko V.I., Valyaev A.N., Pogrebnyak A.D.* // Phys.-Usp. 1999. Vol. 42. N 11. P. 1139–1166.
- [21] *Tyurin Yu.N., Pogrebnyak A.D.* // Surf. Coat. Tech. 2001. Vol. 142–144. P. 293–299.
- [22] *Pogrebnyak A.D., Bratushka S.N., Beresnev V.M., Levintant-Zayontsc N.* // Russ. Chem. Rev. 2013. Vol. 82. N 12. P. 1135–1159.
- [23] *Pogrebnyak A., Bratushka S., Levintant-Zayontsc N.* // J. Nano-electron. Phys. 2013. Vol. 5. N 1. P. 01016-1–01016-8.
- [24] *Kishimoto N., Umeda N., Takeda Y., Lee C.G., Gritsyna V.T.* // Nucl. Instrum. and Meth. B. 1999. Vol. 148. N 1–4. P. 1017–1022.
- [25] *Okubo N., Takeda Y., Amekura H., Zhao J.P., Gritsyna V.T., Kishimoto N.* // Nucl. Instrum. Meth. B. 2001. Vol. 175–177. P. 663–667.
- [26] *Sobol' O.V., Andreev A.A., Gorban' V.F., Krapivka N.A., Stolbovoi V.A., Serdyuk I.V., Fil'chikov V.E.* // Tech. Phys Lett. 2013. Vol. 38. N 7. P. 616–619.
- [27] *Самсонов Г.В.* Нитриды. Киев: Наукова думка, 1969. 380 с.