

## ПРОЦЕССЫ ОБРАЗОВАНИЯ СФЕРОИДНЫХ ЧАСТИЦ ЗОЛОТА И ФОРМИРОВАНИЕ НАНОФАЗ В ПОКРЫТИИ ALN-TiB<sub>2</sub>-TiSi<sub>2</sub> ПОСЛЕ ОТЖИГА С ПОСЛЕДУЮЩЕЙ ИМПЛАНТАЦИЕЙ

А.Д. Погребняк<sup>1)</sup>, А.А. Демьяненко<sup>1)</sup>, Е.В. Смирнова<sup>1)</sup>, Yu. Takeda<sup>2)</sup>,  
Н. Amekura<sup>2)</sup>, К. Oyoshi<sup>2)</sup>, О.В. Соболев<sup>3)</sup>, Б.Р. Жолпыбеков<sup>4)</sup>

<sup>1)</sup>Сумский государственный университет,

ул. Римского-Корсакова, 2, Сумы, 40007, Украина,

alexpr@i.ua, artem.demyanenko@gmail.com, smyrnova\_katerina@ukr.net

<sup>2)</sup>National Institute for Material Science,

305-003 Tsukuba, Japan, takeda.yoshihiko@nims.go.jp,

amekura.hiroshi@nims.go.jp, oyoshi.keiji@nims.go.jp

<sup>3)</sup>Национальный технический университет ХПИ,

ул. Фрунзе, 21, Харьков, 61000, Украина, sool@kpi.kharkov.ua

<sup>4)</sup>Восточно-Казахстанский государственный технический университет им. Д. Серикбаева,  
ул. А.К. Протожанова, 69, Усть-Каменогорск, 070004, Казахстан

В работе использовали пучок отрицательных ионов Au<sup>-</sup> и высокотемпературный отжиг для рекристаллизации структуры рентгеноаморфного AlN-TiB<sub>2</sub>-TiSi<sub>2</sub>, имеющего характерные размеры областей ближнего упорядочения 0.8-1 нм. В результате высокотемпературного отжига и последующей ионной имплантации близко к поверхностному слою образуется три характерных зоны. Первая с ионно-легированным слоем золота Au, на глубине 0-40 нм, с межплоскостным расстоянием 0.244 нм, 0.210 нм соответствует некоторому увеличенному межплоскостному расстоянию плоскостей решеток золота (111) и (200) соответственно. Вторая с аморфноподобным структурным состоянием, с характерным галообразным типом микродифракции, на глубине 40-100 нм от поверхности. Третья с кристаллическим структурным состоянием, в этой зоне обнаружена неоднородная фаза на глубине 100-130 нм. Прямые измерения TEM, HRTEM, XRD и SEM с микроанализом показали, что термический отжиг при 1300°C на воздухе приводит к образованию наноразмерных фаз 10-15 нм из AlN, AlB<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и TiO<sub>2</sub>, а ионная имплантация отрицательных ионов Au<sup>-</sup> приводит к фрагментации (уменьшению) размеров нанозерен до 2-5 нм с образованием нанокристаллитов из Au шаровой формы размером в несколько нм и формированию аморфной оксидной пленки в глубине (приповерхностном слое) покрытия за счет баллистического ионного перемешивания и каскадов столкновений.

### Введение

Нанокompозиты представляют новую генерацию материалов благодаря небольшому размеру зерен ( $\leq 10$  нм) и значительной роли граничных областей, окружающих отдельные зерна [1-3]. Нанокompозитные покрытия обладают улучшенными свойствами, а также ведут себя совершенно иным образом по сравнению с обычным материалом ( $\geq 100$  нм размером зерна) [3-7]. Ионная имплантация интенсивными пучками отрицательных ионов с применением соответствующих типов ускорителей позволяет целенаправленно изменять свойства материалов в локальной области [8-12]. Например, легирование диэлектриков (SiO<sub>2</sub>) для получения излучения ионами Au и Cu в ультрафиолетовом диапазоне (с помощью люминесценции) [13].

При этом несомненным преимуществом отрицательных ионов является то, что при имплантации их в диэлектрик он не заряжается. С другой стороны, нанокompозиты (или наноматериалы) наряду с высокой твердостью (и одновременно пластичностью) должны обладать высокой стойкостью к термическому окислению. Формирование аморфноподобной структуры в многокомпонентных покрытиях обуславливает высокие функциональные свойства, определяя высокую диффузионную стойкость к внешним воздействиям, из-за отсутствия в аморфноподобной матрице путей легкой диффузии. И естественно, при этом аморфноподобные структуры являются термодинамически метастабильными, и в этой связи важным фактором их структурной перестройки явля-

ется отжиг при высоких температурах. В тоже время имплантация тяжелых ионов в аморфно-нанокристаллическую структуру покрытий с помощью высоких доз до  $10^{17}$  см<sup>-2</sup> ионов мало изучена.

Таким образом, целью данной работы является изучение процессов, происходящих в микроструктуре аморфноподобных и нанокompозитных покрытий на основе AlN-TiB<sub>2</sub>-TiSi<sub>2</sub>, в результате высокотемпературного отжига до 1300°C. А также исследования влияния микроструктуры на механические свойства этих покрытий и формирование наноразмерных кластеров шаровой формы из золота в результате ионной имплантации ионов Au<sup>-</sup>.

### Методы получения и исследования

Покрытия осаждали на полированные образцы Mo и Si методом импульсного магнетронного распыления мишени сложного состава AlN-TiB<sub>2</sub>-TiSi<sub>2</sub> (30%). Толщина покрытий, состояние границ между основой и покрытием определялись с помощью растрового ионно-электронного микроскопа Quanta 600 FEG по фрактограммам излома. Кроме того, с помощью растровой электронной микроскопии изучалась морфология поверхности образцов - использовали JEOL-7000F с микроанализом. Структуру и субструктуру покрытий исследовали методом малоуглового рассеяния в CтK<sub>α</sub>-излучении на дифрактометре RINT – 2500V и проводили съемку под углами 2°, 3°, 10° и 30°. А так же HRTEM на электронном микроскопе JEOL JEM-2100F в светлом и темном поле (с энергией

электронов до 200 keV).

Отрицательные ионы  $Au^-$  генерировались специализированным источником с помощью распыления плазмы, стимулируемой цезием NissanHighVoltageCo Ltd. Интенсивный ионный пучок отрицательных ионов ускорялся до 60 кэВ (ток  $Au^-$  пучка 4 мА).

### Результаты и их обсуждение

Топография и фрактограмма излома покрытия  $AlN-TiB_2-TiSi_2$  толщиной около 7 мкм приведены на рис. 1а, б. Видно, что покрытия достаточно однородны с небольшими каплевыми вкраплениями.

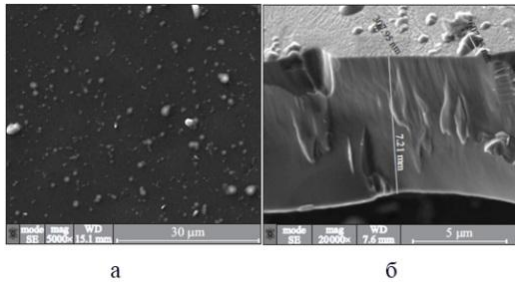


Рис. 1. Топография (а) и фрактограмма излома (б) покрытия  $AlN-TiB_2-TiSi_2$ .

В табл. 1 представлены результаты элементного состава покрытий из  $AlN-TiB_2-TiSi_2$  в зависимости от типа обработки

Таблица 1. Элементный состав покрытия  $AlN-TiB_2-TiSi_2$

Наименов.	Элементы, входящие в состав покрытий $AlN-TiB_2-TiSi_2$ , at. %						
	B	C	O	N	Al	Si	Ti
Исходный	34.49	17.27	11.92	9.26	17.25	2.89	6.92
Отжиг, 900°C	38.07	12.70	13.14	8.32	18.30	2.70	6.72
Отжиг, 1300°C	23.57	30.36	26.84	6.97	11.45	0.32	0.49

По результатам, полученным с помощью XRD (рис. 2) следует, что в процессе осаждения формируются покрытия с рентгеноаморфной структурой, что так же подтверждается результатами ТЕМ и HRTEM анализа.

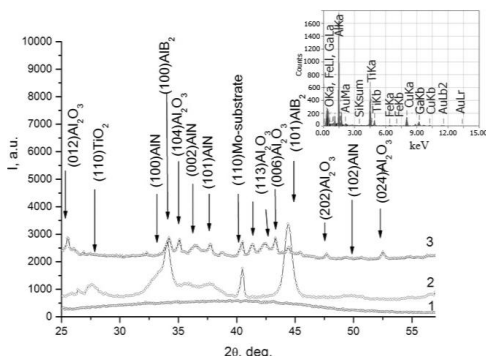


Рис. 2. Участки рентгенограмм покрытий на основе  $AlN-TiB_2-TiSi_2$ , в исходном состоянии - кривая 1, после высокотемпературных отжигов при температуре 900°C - кривая 2 и 1300°C — кривая 3.

На рентгенограммах в области углов  $2\theta \approx 30-50$  град. и  $65-75$  град. наблюдается гало с макси-

мумом (при отсутствии четко выраженных дифракционных максимумов). Оценка области ближнего порядка упорядочения в покрытиях производится, используя соотношение:

$$R_m \approx 10/\Delta s \quad (1)$$

где  $s$  – ширина первой широкоугольной «галообразной» кривой в координатах «интенсивность – вектор рассеяния  $s$ » (модуль вектора рассеяния  $s = |\vec{s}| = 4\pi \sin \theta / \lambda$ ). Показывает, что области упорядочения  $R_m \sim 10 \text{ \AA} \sim 1 \text{ нм}$ .

Следует отметить, что выражение (1) следует из того, что радиус корреляции (величина области упорядочения) обратно пропорционален  $s$ :

$$R_m = 2 \pi \exp 3 \cdot z \exp 2/6,25\Delta s \quad (2)$$

где  $z$  – индекс максимума. Для первого максимума ( $z = 1$ )  $R_m \approx 10/\Delta s$ .

Отжиг при более высокой температуре (1300°C) приводит к формированию наноразмерных фаз из оксида алюминия  $Al_2O_3$ , заметно меньше  $AlB_2$ , а также обнаружены в небольших количествах  $-TiO_2$ ,  $AlN$ , и, возможно,  $SiO_2$ . Формирование кристаллитов  $Al_2O_3$  и  $AlB_2$  в этом случае обусловлено наибольшей тепловой обработкой, характерной для этих фаз. Следует отметить, что как при 900°C, так и в случае отжига при 1300°C, поверхность покрытия обеднена боридной фазой. А при ионном облучении  $Au^-$  (за счет травления-распыления поверхности и меньшей энергии связи), также уменьшается процентное содержание боридов, что проявляется в относительном уменьшении пиков от диборида алюминия. Наблюдается также уменьшение шероховатости, что проявляется в сравнительно низком разбросе фона дифракционного спектра, снятого в скользкой геометрии. Однако вблизи поверхности покрытия образовалась тонкая аморфная пленка из оксидов (рис. 3а, 4б).

На рис. 3 представлены результаты элементного анализа состава в виде карт распределения элементов по сечению образца в элементном контрасте и в светлом поле.

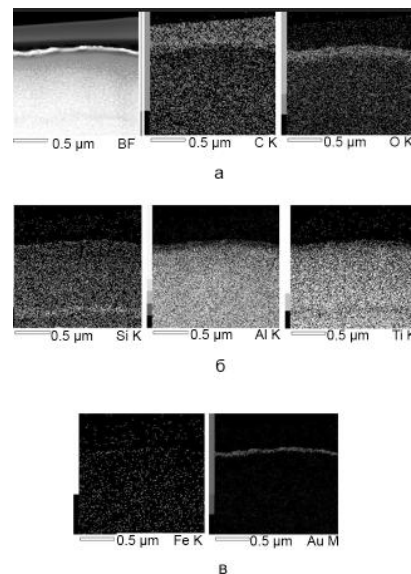


Рис. 3. Результаты элементного анализа: а) В, С, О; б) Si, Al, Ti, в) Fe, Au в виде карт распределения элементов по сечению образца в элементном контрасте.

Из представленных карт видно, что С, Al, Ti, Si, В распределены равномерно, кроме поверхности, кислорода больше вблизи поверхности (на глубине 40-100 нм). Хорошо просматривается след Au, лежащий на глубине покрытия с концентрацией около 0,4 ат.%. По данным, визуализирующим результаты высокоразрешающей просвечивающей микроскопии (рис. 4а, б) после высокотемпературного отжига и последующей ионной имплантации в покрытие сформировались 3 характерные зоны: близко к поверхности – зона имплантации толщиной около 40 нм, с легированием имплантированным золотом. Установлено, что имплантируемые атомы золота образуют в поверхностном слое кластеры с упорядоченной структурой и размером упорядочения 2–3 нм. Определенные из данных микродифракции межплоскостные расстояния 0,244 и 0,210 нм отвечают несколько увеличенным межплоскостным расстояниям решетки золота для плоскостей (111) и (200), соответственно.

По данным, визуализирующим результаты высокоразрешающей просвечивающей микроскопии (рис. 4а, б) после высокотемпературного отжига и последующей ионной имплантации в покрытие сформировались 3 характерные зоны: близко к поверхности – зона имплантации толщиной около 40 нм, с легированием имплантированным золотом. Установлено, что имплантируемые атомы золота образуют в поверхностном слое кластеры с упорядоченной структурой и размером упорядочения 2–3 нм. Определенные из данных микродифракции межплоскостные расстояния 0,244 и 0,210 нм отвечают несколько увеличенным межплоскостным расстояниям решетки золота для плоскостей (111) и (200), соответственно.

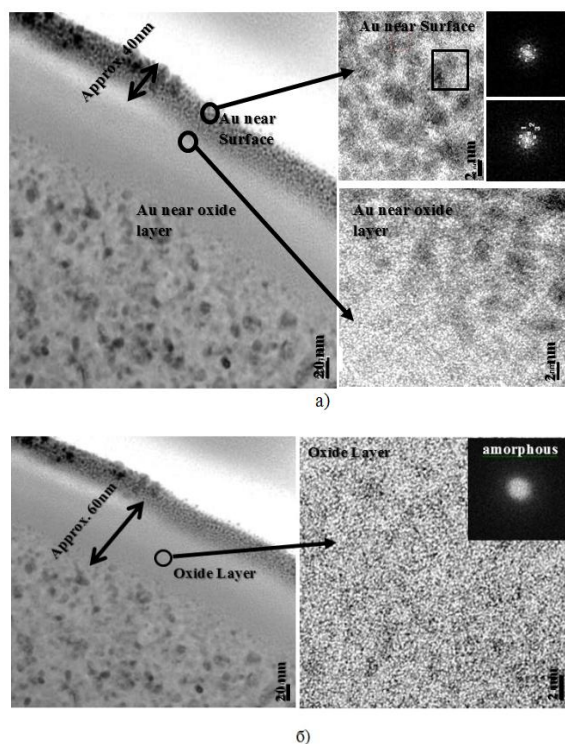


Рис. 4. Результаты TEM и HRTEM анализа с поэтапным разрешением выделенных участков с микродифракцией: а) изображение Au около поверхностного слоя; б) изображение оксидного слоя.

Для второй зоны, с толщиной слоя около 60 нм, как показывают результаты высокоразрешающей электронной микроскопии, наблюдается аморфноподобное структурное состояние (рис. 4б), характерное для оксидов, что подтверждает

ся галообразным видом микродифракции.

Для третьей зоны характерна кристаллическая структура, которая расположена на глубине, превышающей 100 нм. В этой зоне выявляется фазовая неоднородность – на глубине 130-100 нм, т.е. в кристаллических слоях, наиболее близких к поверхности – преобладает состав кристаллитов оксидных фаз  $TiO_2$  и  $\alpha-Al_2O_3$ , а также фазы AlN.

### Заключение

Таким образом, при импульсном магнетронном распылении мишени AlN-TiB<sub>2</sub>-TiSi<sub>2</sub> происходит формирование однородного с небольшими каплевыми вкраплениями покрытия с аморфноподобной структурой, что является важным фактором обеспечения их функциональных свойств, определяя высокую диффузионную стойкость к внешним воздействиям из-за отсутствия путей легкой диффузии.

В результате высокотемпературного отжига наблюдается формирование наноразмерных фаз из Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, AlB<sub>2</sub>, AlN и TiO<sub>2</sub>. Имплантация ионов Au дозой 10<sup>17</sup> ион/см<sup>2</sup> приводит к формированию оксидного (аморфного) подслоя толщиной 60 нм, а в приповерхностном слое формируются нанокластеры из Au шаровой формы.

### Список литературы

1. Debi D., Takeda Y., Amekura H. // Appl. Surf. Sc. 2014. V. 310. P. 164-168.
2. Pogrebnjak A.D., Beresnev V.M. Nanocoatings Nanosystems Nanotechnologies. Benth. Sci. Publ., 2012. 147 с.
3. Pogrebnjak A.D., Shpak A.P., Azarenkov N.A., Beresnev V.M. // Phys. Usp. 2009. V. 52. № 1. P. 29-54.
4. Pogrebnjak A.D., Abadias G., Bondar O.V. // Acta Phys. Pol. A. 2014. V. 125. № 6. P. 1284-1287.
5. Погребняк А.Д., Багдасарян А.А., Якущенко И.В., Береснев В.М. // Успехи химии. 2014. Т. 83. № 11. P. 1027-1061.
6. Pogrebnjak A.D., Eyidi D., Abadias G., Bondar O.V., Beresnev V.M. // Intern. J. of Refr. Met. & Hard Mat. 2015. V. 48. P. 222-228.
7. Pogrebnjak A.D., Yakushenko I.V., Bagdasaryan A.A. // Mat. Chem. & Phys. 2014. V. 147. P. 1079-1091.
8. Погребняк А.Д., Братушка С.Н., Береснев В.М., Levintant-Zayonts N. // Успехи химии. 2013. V. 82. P. 1135-1159.
9. Lavrentiev V.I., Pogrebnjak A.D. // Surf. & Coat. Techn. 1998. V. 99. № 1-2. P. 24-32.
10. Misaelides P., Hatzidimitriou A., Noli F., Pogrebnjak A.D., Tyurin Y.N., Kosionidis, S. // Surf. & Coat. Techn. 2004. V. 180-181. P. 290-296.
11. Pogrebnjak A.D., Proskurovskii D.I. // Phys. Stat. Sol.(A) Appl. Res. 1994. V. 145. № 1. P. 9-49.
12. Pogrebnjak A.D., Ladysev V.S., Pogrebnjak N.A., Michaliov A.D., Shablya V.T., Valyaev A.N., Valyaev A.A., Loboda V.B. // Vacuum. V. 58. № 1. P. 45-52.
13. Ivashchenko V., Veprek S., Pogrebnjak A.D., Postolny B.A. // Science & Techn. of Adv. Mat. 2014. V. 15. ID. 025007.

## FORMATION PROCESS OF SPHEROIDAL PARTICLES OF GOLD AND NANOPHASES FORMATION IN ALN-TiB<sub>2</sub>-TiSi<sub>2</sub> COATINGS AFTER ANNEALING WITH SUBSEQUENT IMPLANTATION

Alexander Pogrebnyak<sup>1)</sup>, Artem Demianenko<sup>1)</sup>, Ekaterina Smirnova<sup>1)</sup>, Yoshihiko Takeda<sup>2)</sup>, Hiroshi Amekura<sup>2)</sup>, Keiji Oyoshi<sup>2)</sup>, Oleg Sobol<sup>3)</sup>, B. R. Jollybekov<sup>4)</sup>

<sup>1)</sup>Sumy State University, str. Rymkogo-korsakova 2, 40007 Sumy, Ukraine, alexp@i.ua, artem.demyanenko@gmail.com, smyrnova\_katerina@ukr.net

<sup>2)</sup>National Institute for Material Science, 305-003 Tsukuba, Japan takeda.yoshihiko@nims.go.jp, amekura.hiroshi@nims.go.jp, oyoshi.keiji@nims.go.jp

<sup>3)</sup>National Technical University KPI, str. Frunze 21, 61000 Kharkiv, Ukraine sool@kpi.kharkov.ua

<sup>4)</sup>East Kazakhstan State Technical University D. Serikbayeva, str. A. K. Protozanova, 69, 070004, Ust-Kamenogorsk, Kazakhstan

Negative ion beam Au- and high-temperature annealing for structure recrystallization of amorphous AlN-TiB<sub>2</sub>-TiSi<sub>2</sub> coating with characteristic dimension of the short-range ordering regions 0.8-1 nm was used. As a result of high-temperature annealing and subsequent ion implantation is closest to the surface layer forms 3 characteristic zones. First one with doped implanted gold Au-, in 0-40 nm depth, with interplanar spacing 0.244 nm, 0.210 nm corresponding to some increased interplanar spacing lattice of gold planes (111) and (200) respectively. Second one with amorphous-like structural state that evidence by halo figurative type of microdiffraction, in 40-100nm depth. Thirst one with crystalline structural state, in this zone detected inhomogeneous phase, in 100-130 nm depth. Direct measurements by TEM, HRTEM, XRD and SEM with microanalysis showed that annealing at 1300°C in air results to formation of nanoscale 10-15 nm AlN, AlB<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and TiO<sub>2</sub> phases, and the ion implantation causes negative ions to a fragmentation (decrease) Au- ions with nanograin sizes 2-5 nm, and to subsequent nanocrystals formation from Au- "ball" shape with a size of a few nm and to formation of an amorphous oxide film in the depth (surface layer) of the coating due to the ballistic mixing of ions and collision cascades.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОДИФФУЗИИ В ПРОЦЕССАХ МОДИФИКАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ

А.Г. Князева, М.В. Чепак-Гизбрехт

Томский политехнический университет,

пр. Ленина 30, ТПУ, ИФВТ, ФВТМ Томск, 634050, Россия, anna-knyazeva@mail, mv2016@mail.ru

В данной работе теоретически исследуется роль термодиффузии в современных процессах термообработки. Получены и исследованы точные и приближенные решения частных задач, характерных для условий поверхностной термообработки. Показано, что термодиффузия приводит к появлению экстремумов на концентрационных кривых в окрестности границы контакта материалов, что аналогично влиянию перекрестных диффузионных потоков.

### Введение

В последнее время интерес к термодиффузии возрос с увеличением числа технологических процессов, в которых она может проявляться. Например, к таким технологиям относятся пучково-плазменные технологии, в которых происходит быстрое локальное тепловыделение с последующим остыванием. Имеется ряд экспериментальных работ, в которых говорится о проявлении термодиффузии в вышеназванных условиях [1, 2]. Тем не менее, направленное изучение условий, при которых проявляется данный эффект, оценка его величины и степени влияния на процесс массопереноса изучены недостаточно. Это связано с тем, что для проведения эксперимента по измерению коэффициента термодиффузии необходимо создание условий, в которых проявляется термодиффузия и отсутствуют (не влияют на измерения) сопутствующие эффекты (например, термоэлектрические, термомеханические), что невозможно в условиях технологического процесса. Ситуация осложняется тем, что для подавляющего большинства твердых растворов, сплавов, справочные данные по коэффициентам Соре и термодиффузии отсутствуют. В данной ситуации на помощь приходит математическое моделирование, которое позволяет изучить роль термодиффузии в процессах термообработки [3].

### Основная часть

Из множества способов модификации поверхности для исследования выбрано два принципиально различных: первый – за счет внешних источников легирующих веществ (например, ионная имплантация), второй - диффузия из покрытия, предварительно нанесенного на поверхность и содержащего определенную долю легирующего вещества в твердой или жидкой фазе.

В первом случае нагрев заготовки осуществляется вследствие потерь энергии внедряемыми частицами. Во втором случае диффузионное насыщение легирующим элементом происходит при быстром нагреве поверхности заготовки, например, потоком электронов.

### Задача 1

Модель перераспределения легирующих элементов в поверхностном слое сформулирована следующим образом. Подложка состоит из однокомпонентного материала и обрабатывается ионами другого материала. Попадая в подложку, легирующие элементы теряют скорость и энергию, что приводит к появлению объемных источников тепла и массы.

Считаем, что поток ионов распределен вдоль поверхности равномерно, а тепловые потери с боковых сторон отсутствуют, тогда задачу можно считать одномерной.