

## ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССА РОСТА ПЛЕНОК НИТРИДОВ СПЛАВА TiNbZrTaHfCu МЕТОДАМИ СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Е.А. Петрикова, Н.А. Прокопенко, О.В. Крысина,  
Ю.Х. Ахмадеев, Н.Н. Коваль, Ю.Ф. Иванов  
Институт сильноточной электроники СО РАН,  
пр. Академический 2/3, Томск 634055, Россия, elizmarkova@yahoo.com,  
nick08\_phantom@mail.ru, krycina\_82@mail.ru, ahmadeev@opee.hcei.tsc.ru,  
koval@opee.hcei.tsc.ru, yufi55@mail.ru

Сформированы на модернизированном экспериментальном стенде ВЭИПС-1 вакуумно-дуговым плазменно-ассистированным методом тонкие (до 2.5 мкм) пленки высокоэнтропийного сплава состава TiNbZrTaHf, близкого к эквиаtomному, легированные атомами меди и азота, и исследованы их свойства, элементный и фазовый состав, а также дефектная субструктура. Формирование пленки осуществляли осаждением из многоэлементной газо-металлической плазмы, созданной при одновременном вакуумно-дуговом испарении катодов элементного состава TiNbZrTaHf и Cu в режиме с плазменным ассистированием (Ar+N). Процесс формирования структуры тонких пленок *in situ* с высоким временным разрешением изучали, используя источник синхротронного излучения – накопитель электронов ВЭПП-3 (ИЯФ СО РАН). Съемка и запись рентгенограмм осуществлялись в непрерывном режиме каждую минуту в течение 120 мин. Применение *in situ* исследований методами рентгенофазового анализа с использованием синхротронного излучения позволило выявить временные интервалы формирования и перестройки обнаруженных фаз. Показано методами рентгеноструктурного анализа, что пленка является рентгеноаморфным (аморфно-кристаллическим) материалом, основными фазами которого являются (TiNbZrTaHfCu)N и Cu. Методами дифракционной электронной микроскопии установлено, что пленка является нанокристаллическим материалом с размером кристаллитов (2-5) нм и не имеет столбчатой структуры. Установлено, что износостойкость пленки (TiNbZrTaHfCu)N составляет  $1.9 \cdot 10^{-5}$  мм<sup>3</sup>/(Н·м), что выше износостойкости пленки TiNbZrTaHfCu в 4.3 раза. Коэффициент трения пленки (TiNbZrTaHfCu)N составляет 0.41, что выше коэффициента трения пленки TiNbZrTaHfCu в 1.3 раза.

**Ключевые слова:** высокоэнтропийный сплав; вакуумно-дуговое плазменно-ассистированное напыление; нитриды; легирование медью; структура; свойства.

## RESEARCH OF THE TiNbZrTaHfCu NITRIDE FILMS ALLOY GROWTH PROCESS BY SYNCHROTRON RADIATION METHODS

E. Petrikova, N. Prokopenko, O. Krycina, Yu. Ahmadeev, N. Koval, Yu. Ivanov  
Institute of High Current Electronics SB RAS,  
2/3 Akademicheskoy Ave., 634055 Tomsk, Russia, elizmarkova@yahoo.com,  
nick08\_phantom@mail.ru, krycina\_82@mail.ru, ahmadeev@opee.hcei.tsc.ru,  
koval@opee.hcei.tsc.ru, yufi55@mail.ru

Thin films (up to 2.5 μm) of high-entropy alloy of TiNbZrTaHf composition close to equiatomic, doped with copper and nitrogen atoms were formed on the modernized experimental setup VEIPS-1 using the vacuum-arc plasma-assisted method. Elemental and phase composition, defect substructure and their properties were investigated. The film was formed by multielement gas-metal plasma deposition. Plasma created during simultaneous vacuum-arc evaporation of TiNbZrTaHf and Cu cathodes in the plasma-assisted mode (Ar+N). The process of thin film structure formation *in situ* with high time resolution was studied using the synchrotron radiation source – electron storage ring VEPP-3, BINP SB RAS. Shooting and recording of X-ray diffraction patterns were carried out in continuous mode every minute for 120 min. Application of *in situ* studies by X-ray phase analysis methods using synchrotron radiation allowed us to identify the time intervals of formation and reconstruction of the detected phases. It was shown by X-ray structural analysis methods that the film is an X-ray amorphous (amorphous-crystalline) material, the main phases of what are (TiNbZrTaHfCu)N and Cu. Using diffraction electron microscopy methods, it was established that the film is a nanocrystalline material with a crystallite size of (2-5) nm and does not have a columnar structure. It was found that the wear resistance of the (TiNbZrTaHfCu)N film is

$1.9 \cdot 10^{-5} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ , which is 4.3 times higher than the wear resistance of the TiNbZrTaHfCu film. The friction coefficient of the (TiNbZrTaHfCu)N film is 0.41, what is 1.3 times higher than the friction coefficient of the TiNbZrTaHfCu film.

**Keywords:** high entropy alloy; vacuum arc plasma-assisted depositing; nitrides; copper alloying; structure; properties.

## Введение

Известно, что покрытия и пленки, в том числе и керамические, сегодня являются одной из наиболее востребованных форм промышленного и медицинского применения различных материалов. Вместе с тем получению керамических (нитридных, оксидных, боридных, карбидных и т.д.) пленок ВЭС и исследованию их структуры и свойств посвящено относительно немного работ по сравнению с объемными сплавами [1].

Наиболее часто структуру пленок ВЭС изучают высокоразрешающими методами просвечивающей электронной дифракционной микроскопии [1, 2]. Однако данный метод исследования и многие ему подобные позволяет проводить изучение структуры уже сформировавшейся пленки. Работы, выполненные с использованием синхротронного излучения, дают возможность провести исследование структуры материала, применяя методы рентгеноструктурного анализа с высоким инструментальным разрешением [3, 4], а также рассмотреть эволюцию структуры и фазового состава материала пленки в процессе ее формирования. Так, в работах [5, 6] с помощью катодно-дуговой испарительной камеры оригинального изготовления, приспособленной для исследований с использованием синхротронного излучения, были выполнены *in situ* исследования эволюции напряжения/деформации и микроструктуры поликристаллических тонких пленок нитрида  $\text{Al}_x\text{Ti}_{1-x}\text{N}$  ( $x = 0, 0.25, 0.5$  и  $0.67$ ) при различном напряжении смещения подложки.

Целью настоящей работы является исследование процесса формирования нитридного покрытия на основе высокоэнтропийного сплава (ВЭС) состава TiNbZrTaHfCu, выполненное *in situ* методом рентгенофазового анализа с высоким

инструментальным разрешением с использованием синхротронного излучения.

## Методика эксперимента

Материалом исследования являлся высокоэнтропийный сплав TiNbZrTaHf состава, близкого к эквиаtomному, легированный атомами меди и синтезированный в виде тонких (до 2.5 мкм) пленок. Подложкой являлись образцы твердого сплава BK8 и BT1-0 размерами 10x10x5 мм.

Формирование пленки осуществляли осаждением из многоэлементной газометаллической плазмы, созданной при одновременном вакуумно-дуговом испарении катодов состава TiNbZrTaHf и Cu в режиме с плазменным ассистированием (Ar+N). Эксперименты по нанесению многоэлементных нитридных пленок проводили на установке ВЭИПС-1 [7]. Процесс формирования структуры тонких пленок *in situ* с высоким временным разрешением изучали, используя источник синхротронного излучения – накопитель электронов ВЭПП-3 (ИЯФ СО РАН). Съемка и запись рентгенограмм осуществлялись в непрерывном режиме каждую минуту в течение 120 мин.

Элементный состав и структуру покрытий изучали с помощью растрового Philips SEM-515, оснащенного микроанализатором EDAX ECON IV, и просвечивающего (JEOL JEM-2100F) электронных микроскопов. Трибологические измерения проводили на трибометре Pin on Disc and Oscillating TRIBOtester в геометрии «шарик ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )-диск». Профили треков износа оценивали с помощью контактного профилометра («TRIBOtechnic», Франция).

## Результаты и их обсуждение

Методами микрорентгеноспектрального анализа установлено, что сформированная нитридная пленка имеет следую-

щий химический состав (ат. %): 9.6 Zr; 10.6 Nb; 24.2 Ti; 15.8 Hf; 11.3 Cu; 17.2 Ta; 11.3 N.

Процесс формирования пленки в режиме реального времени изучали методами рентгенофазового анализа, используя источник синхротронного излучения. На рис. 1 приведены фрагменты рентгенограмм, полученных на стадии очистки подложки (14 мин.); на различных стадиях формирования системы «пленка/подложка» в вакууме (14-74 мин.) и после охлаждения (119 мин.).

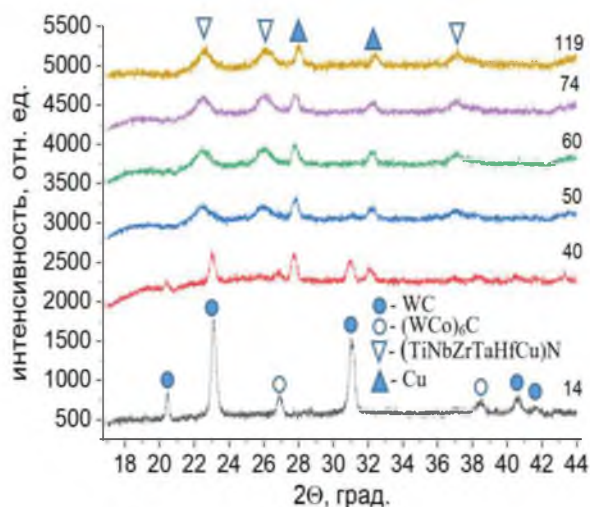


Рис. 1. Фрагменты рентгенограмм системы «пленка/подложка», полученные на различных стадиях напыления нитридного слоя. Длительность процесса указана числами (мин.)

Форма дифракционных линий дает основание полагать, что пленка является рентгеноаморфным (аморфно-кристаллическим) материалом, основными фазами которого являются  $(\text{TiNbZrTaHfCu})\text{N}$  и Cu. Методами дифракционной электронной микроскопии установлено, что пленка является нанокристаллическим материалом с размером кристаллитов (2-5) нм (рис. 2).

Применение in situ исследований методами рентгенофазового анализа с использованием синхротронного излучения позволило выявить временные интервалы формирования и перестройки обнаруженных фаз.

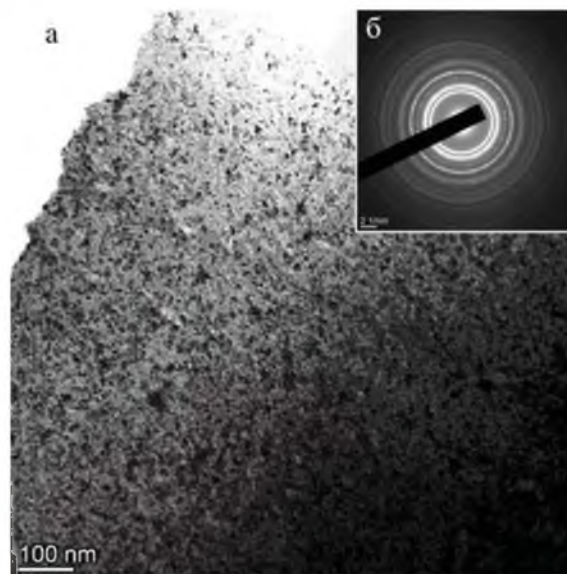


Рис. 2. Структура пленки (а) и ее микроэлектроннограмм (б). Просвечивающая электронная микроскопия

### Заключение

Показано, что пленка является рентгеноаморфным (аморфно-кристаллическим с размером кристаллитов (2-5) нм) материалом, не имеющим столбчатой структуры. Основные фазы пленки  $(\text{TiNbZrTaHfCu})\text{N}$  и Cu.

Установлено, что износостойкость пленки  $(\text{TiNbZrTaHfCu})\text{N}$  составляет  $1.9 \cdot 10^{-5} \text{ мм}^3/(\text{Н} \cdot \text{м})$ , что выше износостойкости пленки  $\text{TiNbZrTaHfCu}$  в 4.3 раза. Коэффициент трения пленки  $(\text{TiNbZrTaHfCu})\text{N}$  составляет 0.41, что выше коэффициента трения пленки  $\text{TiNbZrTaHfCu}$  в 1.3 раза.

### Благодарности

Работа выполнена за счет гранта Российского научного фонда (Грант № 24-69-00074).

### Библиографические ссылки

1. Горбань В.Ф., Андреев А.А., Шагинян Л.Р., Фирстов С.А., Карпец М.В., Даниленко Н.И. *Сверхтвердые материалы* 2018; № 2: 19-27.
2. Азаренков Н.А., Соболев О.В., Береснев В.М., Погребняк А.Д., Колесников Д.А., Турбин П.В., Торьяник И.Н. *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.* 2013; 35: 1061-1073.
3. Ivanov Yu.F., Prokopenko N.A., Shugurov V.V., Tolkach O.S., Petrikova E.A., Petyukevich M.S.,

- Krysina O.V., Akhmadeev Yu.Kh., Shmakov A.N. *Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques* 2023; 17: 1452.
4. Ivanov Yu.F., Akhmadeev Y.Kh., Prokopenko N.A., Krysina O.V., Koval N.N., Petrikova E.A., Tolkachev O.S., Shugurov V.V., Uglov V.V., Shmakov A.N. *Coatings* 2023; 13: 1191-1198.
5. Schroeder J.L., Thomson W., Howard B., Schell N., N'aslund L., Rogström L., Johansson-Joesaar M.P., Ghafoor N., Od'en M., Nothnagel E., Shepard A., Greer J., Birch J. *Rev. Sci. Instrum.* 2015; 86: 95113.
6. Nayak S., Hsu T.W., Boyd R., Gibmeier J., Schell N., Birch J., Rogström L., Od'en M. *Acta Materialia* 2024; 272: 119899.
7. Ivanov Yu.F., Akhmadeev Yu.H., Prokopenko N.A., Koval N.N., Shugurov V.V., Petrikova E.A., O.V. Krysina, Tolkachev O.S. *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics* 2023; 87: 250-258.