

IN SITU СИНХРОТРОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СИНТЕЗА МНОГОСЛОЙНЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СТРУКТУР, ПОЛУЧАЕМЫХ МЕТОДОМ ПУЧКОВО-ПЛАЗМЕННОЙ ИНЖЕНЕРИИ ПОВЕРХНОСТИ

А.Д. Тересов, В.В. Денисов, Н.Н. Коваль, Н.А. Ратахин, А.Н. Шмаков
*Институт сильноточной электроники СО РАН,
пр. Академический 2/3, Томск 634055, Россия,
tad514@yandex.ru, volodyadenisov@yandex.ru, koval@hcei.tsc.ru,
ratakhin@hcei.tsc.ru, highres@mail.ru*

С использованием вакуумного-электронно-ионно-плазменного стенда ВЭИПС, установленного на канале №6 источника СИ ВЭПП-3 (ИЯФ СО РАН, г. Новосибирск), проведены исследования закономерностей влияния условий формирования и модифицирования на фазовый состав, микроструктуру слоев, включая многослойные (многофазные) и многоэлементные структуры, среди которых нитридные, оксидные, боридные покрытия, пленки высокоэнтропийных сплавов (ВЭС), кальциевых покрытий, синтезируемых на поверхности конструкционных и функциональных материалов, поверхностные сплавы на цирконии на основе соединений Ti, Mo и Y.

Ключевые слова: синхротронное излучение; многослойные покрытия; in situ диагностика; нитрид; оксид; вакуумно-дуговое напыление; магнетронное распыление; РФА анализ.

IN SITU SYNCHROTRON STUDIES OF SYNTHESIS OF MULTILAYER FUNCTIONAL STRUCTURES OBTAINED BY BEAM-PLASMA SURFACE ENGINEERING

Anton Teresov, Vladimir Denisov, Nikolay Koval, Nikolay Ratakhin, Aleksandr Shmakov
*Institute of High Current Electronics SB RAS, 2/3 Akademicheskoy Ave., 634055, Tomsk, Russia,
tad514@yandex.ru, volodyadenisov@yandex.ru, koval@hcei.tsc.ru,
ratakhin@hcei.tsc.ru, highres@mail.ru*

Using the VEIPS vacuum-electron-ion-plasma stand installed on channel No. 6 of the VEPP-3 SR source (INP SB RAS, Novosibirsk), studies on the patterns of influence of formation and modification conditions on the phase composition, microstructure of layers, including multilayer (multiphase) and multielement structures, including nitride, oxide, boride coatings, films of high-entropy alloys (HEA), calcium coatings synthesized on the surface of structural and functional materials, surface alloys on zirconium based on Ti, Mo and Y compounds were conducted.

Keywords: synchrotron radiation; multilayer coatings; in situ diagnostics; nitride; oxide; vacuum-arc deposition; magnetron sputtering; XRF analysis.

Введение

Среди методов создания функциональных покрытий на поверхности наиболее интенсивно развиваются методы электродугового осаждения [1] и магнетронного распыления [2], которые взаимодополняют друг друга. Исследования модифицированных материалов и покрытий рентгеновскими дифракционными методами являются одним из самых распространенных и относительно простых способов в плане пробоподготовки и получе-

нии результатов для определения качественного и количественного фазового состава, напряжений первого порядка и размера областей когерентного рассеяния (ОКР) объемных материалов, тонких слоев и покрытий. Все исследования проводятся ex-situ на образцах при комнатной температуре, когда все процессы фазообразования завершены.

Одним из перспективных методов выявления фазового состава и структуры покрытия во время роста (in-situ) является

рентгенофазовый анализ с использованием синхротронного излучения. Его высокая яркость и интенсивность позволяют за единицы секунд получать информацию, достаточную для интерпретации фазового состава покрытий [3]. В то же время данный метод может быть применим именно для быстропротекающих процессов, таких как высокотемпературное окисление [4], трансформация фаз для материалов с памятью формы [5], азотирование [6] и др.

В данной работе приведены результаты исследований закономерностей влияния условий формирования и энергетического воздействия на фазовый состав и нано- и микроструктуру синтезируемых многослойных и многоэлементных структур, включая нитридные, оксидные, боридные, кальциевые покрытия, а также эквивалентные системы в виде пленок высокоэнтропийных сплавов (ВЭС) на конструкционных и функциональных материалах, поверхностные микросплавы на цирконии на основе соединений Ti, Mo и Y.

Результаты и их обсуждение

На накопителе электронов ВЭПП-3 (ИЯФ СО РАН, г. Новосибирск) с использованием синхротронного излучения проведено исследование стабильности структурно-фазового состояния TiV_x покрытий при изменении температуры от 30 до 800°C в воздушной атмосфере. Покрытия толщиной 3 мкм были получены на подложках из сплава AISI 319L методом сильноточного импульсного магнетронного распыления и магнетронного распыления на постоянном токе. Для обоих покрытий отмечено аномальное поведение (уменьшение) параметра решетки при нагреве и образование фаз оксида титана при высоких температурах. У покрытий, нанесенных на постоянном токе, наблюдается появление фазы рутила при температуре около 600°C и фазы анатаза при температуре 800°C. У пленок, полученных сильноточным распылением, формирование фазы рутила происходит при температуре около 700°C, а фаза анатаза образуется в заметно

меньшем количестве.

Выявлены закономерности формирования фазового состава пленки ВЭС (Hf-Nb-Ta-Ti-Zr-Cu), осажденной на подложку BK8 из многоэлементной газо-металлической плазмы, созданной при одновременном вакуумно-дуговом распылении катодов состава HfNbTaTiZr и Cu в режиме с плазменным ассистированием (Ar). Эксперименты по нанесению многоэлементных пленок металлов проводили на стенде ВЭИПС на источнике СИ ВЭПП-3. Показано, что осаждение на подложку BK8 плазмы состава Hf-Nb-Ta-Ti-Zr-Cu сопровождается формированием аморфно-кристаллического состояния, представленного фазами состава Hf-Nb-Ta-Ti-Zr-Cu, TiZr, NbZr и CuTiZr, формирующимися на различных этапах напыления пленки.

Проведенные *in situ* исследования с использованием синхротронного излучения показали, что предложенный метод получения оксидных кальцийсодержащих покрытий с использованием дуальной магнетронной распылительной системы с чистыми металлическими мишенями, обеспечивает формирование плазмы с низким содержанием посторонних примесей и позволяет получать кристаллическую фазу со структурой типа перовскит (ABX_3) с содержанием в покрытии до 20-25%. Отличительными особенностями предложенного метода является высокая скорость роста покрытия, кратно превышающая типичные значения при использовании ВЧ-магнетронов с распылением композитных оксидных мишеней.

На стенде ВЭИПС проведены исследования с использованием синхротронного излучения закономерностей фазообразования в процессе НСЭП (низкоэнергетической сильноточной электронно-пучковой) обработки Zr подложек с предварительно нанесенными пленками Mo/Y/Ti заданной толщины. В ходе эксперимента было установлено, что система Ti/Zr, образующая непрерывный ряд твердых растворов при электронно-пучковом воздействии с ускоряющим напряжением в 11 кВ, практиче-

ски полностью растворяет материал пленки в приповерхностном слое подложки. При этом в течении НСЭП обработки от импульса к импульсу наблюдается постепенное изменение параметра решетки в виде смещения пиков фазы подложки, что связано с растворением Ti в приповерхностном слое Zr.

Рассматривая материалы с ограниченной растворимостью, на примере системы Y/Zr, показано, что в ходе электронно-пучковой обработки тонкая пленка Y постепенно (11-17 кВ) растворяется в материале подложке за счет увеличения глубины расплава приповерхностного слоя. Полное растворение осажденной пленки Y (отсутствие рефлексов фазы) происходит только при 20 кВ. Обнаружено, что в процессе поверхностной модификации происходит стабилизация высокотемпературной фазы β -Zr.

Исследования процессов фазообразования в системе материалов, которые образуют интерметаллическое соединение показали, что в ходе НСЭП обработки получено образование твердых растворов на основе (Mo) и (β -Zr). После этого формируется модифицированный поверхностный слой, где (β -Zr) становится доминирующей фазой. В дальнейшем, при максимальном ускоряющем напряжении (23 кВ), содержание Mo в (β -Zr) начинает уменьшаться, о чем свидетельствует смещение соответствующего пика к положению фазы чистого β -Zr.

В ходе проведения *in situ* исследований с использованием синхротронного излучения на стенде ВЭИПС выявлены закономерности процессов формирования фазового состава и напряжений в жаростойких покрытиях на основе системы Ti-B-Si, легированных хромом, синтезируемых вакуумно-дуговым плазменно-ассистированным методом осаждения. Установлено, что при осаждении покрытия (Cr+TiBSiNi)N на твердый сплав ВК8 формируется многофазная структура, состоящая из фаз нитридов TiN, CrN и (Ti, Cr)N; бориды TiB и си-

лицида Ti₅Si₃. Показано, что в первые минуты осаждения покрытия (Cr+TiBSiNi)N формировались только нитриды TiN, CrN и (Ti, Cr)N, однако после 30 мин осаждения было зафиксировано формирования бориды титана TiB, а после 60 мин – силицида титана Ti₅Si₃.

Заключение

Связь синтезируемых структур с режимами их получения и достигаемыми функциональными свойствами, которая выявляется в ходе *in situ* исследований с использованием синхротронного излучения, позволяет во много раз сократить время разработки оптимальных процессов и формирования слоев и покрытий с заранее прогнозируемыми функциональными свойствами, что и является одной из важнейших целей данных исследований и разработок.

Исследования структуры и прочностных свойств покрытий выполнены в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации по теме № FWRM-2025-0001.

Библиографические ссылки

1. Андреев А.А., Саблев Л.П., Шулаев В.М., Григорьев С.Н. Вакуумно-дуговые устройства и покрытия. Харьков: ННЦ «ХФТИ»; 2005. 236 с.
2. Кузьмичев А.И. Магнетронные распылительные системы. Кн. 1. Введение в физику и технику магнетронного распыления. Киев: Аверс; 2008. 244 с.
3. Kaufholz M., Krause B., Kotapati S., Kohl M., Mantilla M.F., Stuber M. et al. Monitoring the thin film formation during sputter deposition of vanadium carbide. *J. of Synchrotron Radiation* 2015; 22(1): 76-85.
4. Krysinina O.V., Koval N.N., Shmakov A.N., Vinokurov Z.S. In situ X-ray Investigation of Coatings Based on Titanium Nitride Upon High-Temperature Oxidation in Air. *J. of Surf. Invest.: X-ray, Synchrotron and Neutron Tech.* 2016; 10(5): 1067-1071.
5. Schell N., Martins R.M.S., Fernandes F.M. Braz. Real-time and in-situ structural design of functional NiTi SMA thin films. *Appl. Phys. A.* 2005; 81: 1441-1445.
6. Feugeas J., Gómez B. and Craievich A. Ion nitriding of stainless steels. Real time surface characterization by synchrotron X-ray diffraction. *Surf. Coat. Technol.* 2002; 154: 167-175.