

## Влияние давления азотной атмосферы при осаждении вакуумно-дуговых многопериодных покрытий (Ti, Si)N/MoN на их структуру и свойства

В.М. Береснев<sup>1</sup>, О.В. Соболев<sup>2</sup>, А.А. Мейлехов<sup>2</sup>, А.А. Постельник<sup>2</sup>, В.Ю. Новиков<sup>3</sup>, Д.А. Колесников<sup>3</sup>,  
В.А. Столбовой<sup>4</sup>, У.С. Немченко<sup>1</sup>, П.А. Сребнюк<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина, пл. Свободы, 4, 61022 Харьков, Украина

<sup>2</sup> Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт»,  
ул. Кирпичова, 21, 61002 Харьков, Украина

<sup>3</sup> Белгородский государственный национальный исследовательский университет, ул. Победы, 85,  
308015 Белгород, Российская Федерация

<sup>4</sup> Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»,  
ул. Академическая, 1, 61108 Харьков, Украина

(Получено 30.06.2016; в отредактированной форме – 23.11.2016; опубликовано online 29.11.2016)

Используя комплекс методов структурной инженерии включающий: элементный анализ, рентгенофракционные исследования и измерения микротвердости в работе проведен анализ влияния рабочего давления азотной атмосферы при осаждении ( $P_N$ ) на формирование фазово-структурного состояния и механические свойства многопериодных вакуумно-дуговых покрытий системы (Ti,Si)N/MoN. Показано, что в интервале используемых давлений  $P_N = 0,05...0,67$  Па при повышении давления происходят изменения на элементном уровне: уменьшается содержание Si, увеличиваются – N и отношения Mo/Ti. На фазовом уровне в основном изменения происходят в слоях на основе молибдена, где с увеличением давления происходит переход  $Mo \rightarrow \gamma-Mo_2N \rightarrow MoN$ . Наибольшая твердость (37,5 ГПа) достигается в этом случае при образовании слоев TiN/  $\gamma-Mo_2N$  с изоструктурной кристаллической решеткой. Использование высокотемпературного отжига (1023 К) позволяет повысить твердость покрытий, полученных при относительно невысоком  $P_N = 0,09$  Па, когда из-за малого содержания азота возможно формирование дополнительной твердой фазы  $Ti_5Si_3$ .

**Ключевые слова:** Многопериодное покрытие, (Ti,Si)N/MoN, Давление, Содержание азота, Высокотемпературный Отжиг, Структура, Твердость.

DOI: 10.21272/jnep.8(4(1)).04023

PACS numbers: 61.46. – w, 62.20.Qp, 62-65. – g

### 1. ВВЕДЕНИЕ

В последние годы наблюдается повышенный интерес к наноструктурным материалам. Одними из наиболее перспективными на сегодня являются так называемые нанокompозитные покрытия, которые обладают уникальными механическими, физико-химическими и трибологическими свойствами и состоят из нанокристаллитов фаз внедрения переходных металлов и аморфной фазы, получаемых путем расслоения по спинодальноподобному механизму [1, 2]. Основой повышения функциональных свойств таких материалов является непроницаемая граница нанокристаллических зерен, которая предотвращает скопление и распространение дислокаций [3]. Наиболее высокие механические свойства на стадии первых разработок в таких нанокompозитах были получены для системы TiN/a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> [4-8]. В последние годы показана перспективность использования в качестве составляющих нитридов на основе циркония [9], Cr, Mo, а также многоэлементных высокоэнтропийных сплавов [10].

В данной работе изучены возможности структурной инженерии в многопериодных системах сочетающих (Ti, Si)N составляющие слой и слой MoN. В качестве основного параметра влияния использовалось давление рабочей (азотной) атмосферы в процессе осаждения, которое изменялось в интервале  $P_N = 0,05...0,67$  Па.

### 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы были получены вакуумно-дуговым методом на модернизированной установке «Булат-6» [11]. Давление рабочей (азотной) атмосферы при осаждении составляло  $P_N = 0,05...0,67$  Па. Осаждение покрытий осуществлялось из двух источников (Ti, Si и Mo) при непрерывном вращении подложкодержателя со скоростью 8 об/мин, что позволяло получать слой толщиной около 7-8 нм при общей толщине покрытия 9-11 мкм.

Кремний вводился в мишень титана, а оттуда в количестве 1,8-1,2 ат. % в покрытие для усиления нитридообразования в слоях TiN и получения (Ti, Si)N композиции.

В процессе осаждения на подложки подавался постоянный отрицательный потенциал величиной  $-U_{ПП} = -110$  В. Высокотемпературные отжики были проведены при температуре 1023 К в течении 1 часа в вакуумной печи VHT 8/22-GR Nabertherm GmbH.

Фазово-структурный анализ проводился методом рентгеновской дифрактометрии в излучении Cu-K $\alpha$  на установке ДРОН-4. Разделение профилей на составляющие осуществлялось с использованием пакета программ «New Profile» (разработка НТУ «ХПИ»).

Твердость покрытий измеряли с помощью твердомера модели ДМ-8 по методу микро-Виккерса, при нагрузке на индентор 50 г.

Изучение элементного состава покрытий проводилось методом анализа спектров характеристиче-

ского рентгеновского излучения, генерируемого электронным пучком в растровом электронном микроскопе FEI Nova NanoSEM 450. Спектры снимались с помощью энергодисперсионного спектрометра рентгеновского излучения системы PEGASUS фирмы EDAX, установленного в микроскопе.

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ морфологии бокового сечения покрытий, полученных во всем исследуемом интервале  $P_N$  показал достаточно высокую однородность и низкую дефектность (рис. 1) по толщине. При этом с понижением давления при осаждении (рис. 1а) понижается среднее значение толщины покрытия, по видимому из-за протекания при этом более интенсивных процессов вторичного распыления.

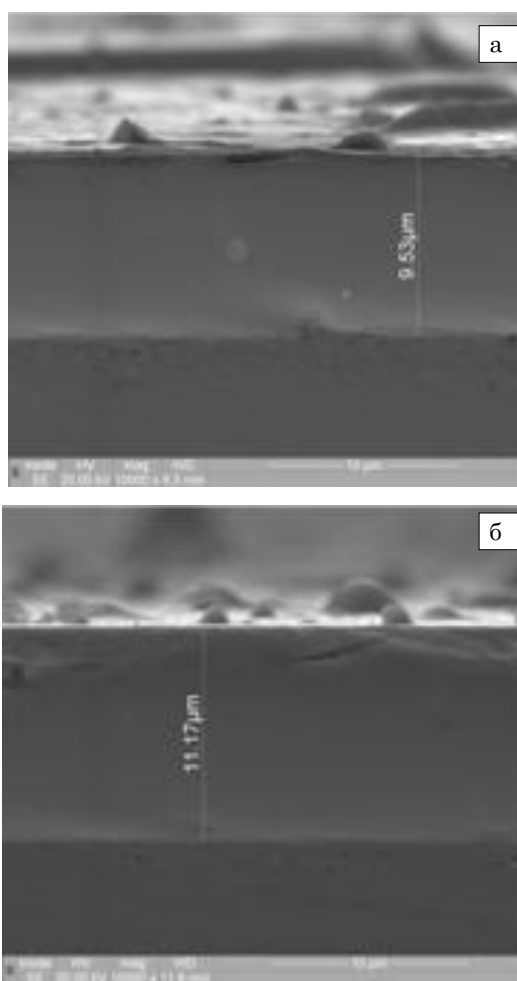


Рис. 1 – Морфология бокового сечения покрытий, полученных при  $U_{\text{ПП}} = -110$  В;  $P_N = 0,05$  Па (а) и  $P_N = 0,67$  Па (б)

Эти же процессы и обуславливают изменения в элементном составе. Как свидетельствуют данные анализа энергодисперсионных спектров (рис. 2), а также их обобщение, приведенное для содержания в покрытиях кремния (рис. 3а) и атомного соотношения Mo/Ti (рис. 3б) с увеличением давления азотной рабочей атмосферы происходит уменьшение относительного содержания кремния и увеличение отношения Mo/Ti.

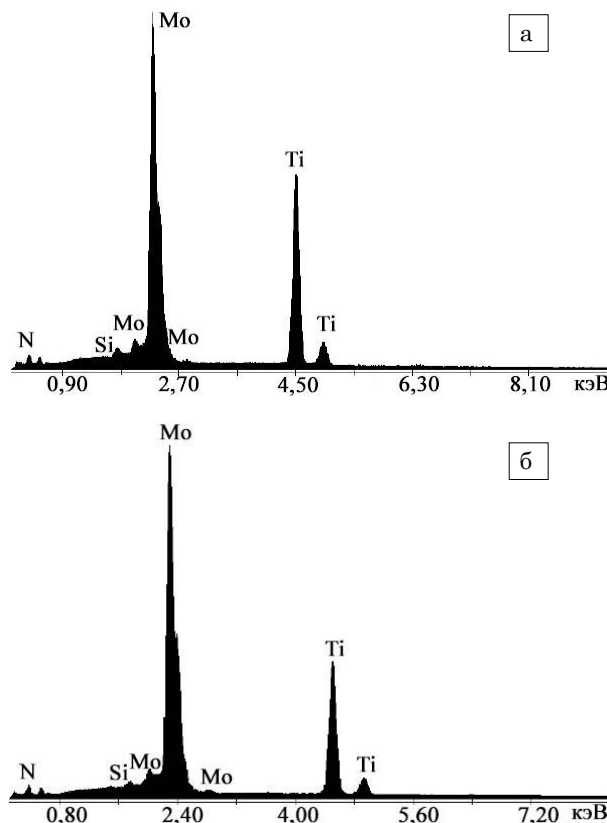


Рис. 2 – Энергодисперсионные спектры покрытий, полученных при  $P_N = 0,05$  Па (а) и  $P_N = 0,67$  Па (б)

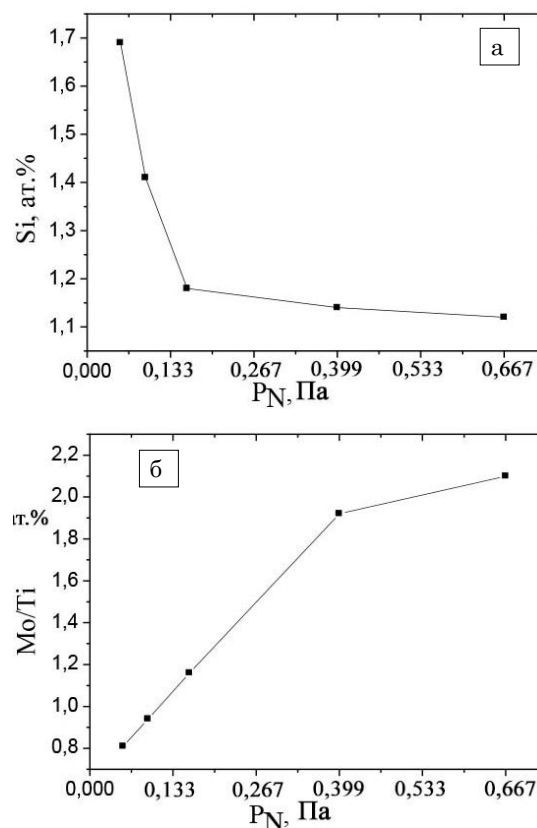


Рис. 3 – Зависимости изменения атомного содержания Si (а), а также соотношения атомов Mo/Ti (б) в покрытиях от давления рабочей азотной атмосферы при осаждении

При этом содержание азота, как и ожидалось, минимально в случае получения покрытий при наиболее низком  $P_N = 0,05$  Па и составляет около 38 ат. % и максимально при  $P_N = 0,39...0,67$  Па и достигает 49 ат. %.

Помимо обсужденного выше вторичного селективного распыления, которое с увеличением давления и повышения при этом сильносвязанной нитридной фазы, понижается (в этом случае должно повышаться удельное содержание наиболее тяжелой и сильно самораспыляемой составляющей в формируемых слоях – Mo, который к тому же обладает наименьшей теплотой образования устойчивых нитридных комплексов), к относительному снижению удельной составляющей сильных нитридообразующих элементов (Ti, Si) при высоком давлении может приводить также «загрязнение» испаряемой мишени нитридами, что понижению эффективности ее испарения.

В этой связи второй важной составляющей помимо элементного является еще и фазовый состав. Для его исследования в работе был использован метод рентгенодифрактометрического фазового анализа.

Анализ полученных дифракционных спектров показал, что в покрытиях, полученных при наиболее низком давлении 0,053 Па (рис. 4а) недостаток азота сказывается в основном в слоях на основе Mo, где наблюдается формирование металлического молибдена (ОЦК-кристаллическая решетка). В результате отжига эффект формирования металлического молибдена усиливается (спектр 2 на рис. 4а). Повышение  $P_N$  до 0,093 Па приводит к формированию нитридов с изоструктурной кубической кристаллической решеткой, как в слоях на основе титана, так и молибдена. В последнем случае это фаза  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N (рис. 4б). В покрытиях после высокотемпературного отжига наряду с нитридными фазами выявляется формирование фазы Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> (PDF 29-1362).

При повышении  $P_N$  до 0,159 Па в покрытиях как до, так и после отжига выявляются нитридные фазы TiN и  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N с изоструктурной кристаллической решеткой типа NaCl и появлением слабой текстуры кристаллитов с осью [100]. Увеличение  $P_N$  до 0,399 Па приводит к усилению степени текстуры (рис. 4г).

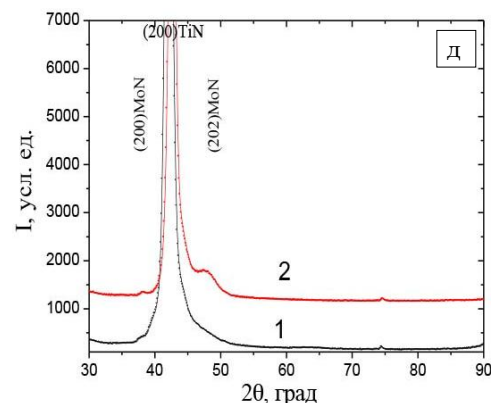
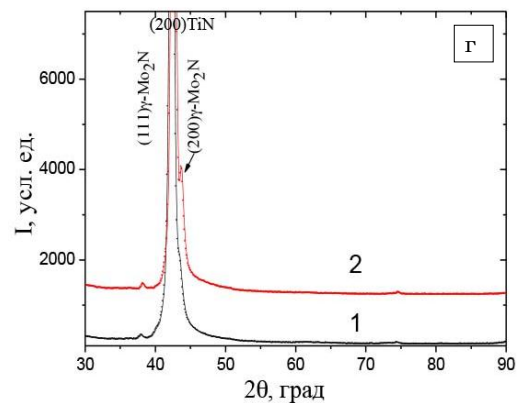
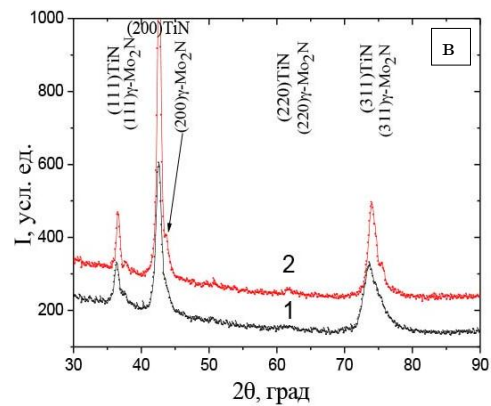
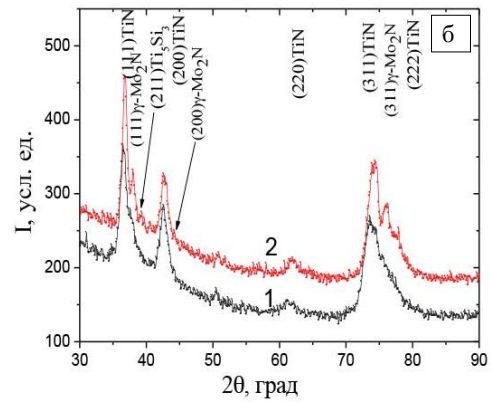
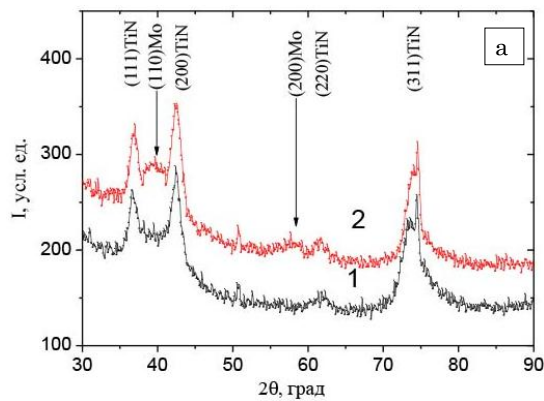


Рис. 4 – Участки дифракционных спектров покрытий осажденных при разном  $P_N$ : а – 0,053 Па , б – 0,093 Па, в – 0,159 Па, г – 0,399 Па, д – 0,667 Па. 1 – после осаждения, 2 – после высокотемпературного отжига при 1023 К.

Особенностью дифракционных спектров покрытий, полученных при наибольшем  $P_N = 0,667$  Па (рис. 4д) является формирование в слоях на основе молибдена фазы моонитрида молибдена с гексагональной кристаллической решеткой (PDF 25-1367). Дифракционные рефлексы этой фазы после высокотемпературного отжига усиливаются (спектр 2 на рис. 4д).

Выявленное влияние  $P_N$  на элементный и фазовый составы определяющим образом сказывается и на такой универсальной механической характеристике, как твердость покрытий. На рисунке 5 представлены зависимости твердости от  $P_N$  для покрытий после их получения (зависимость 1) и высокотемпературного отжига (зависимость 2).

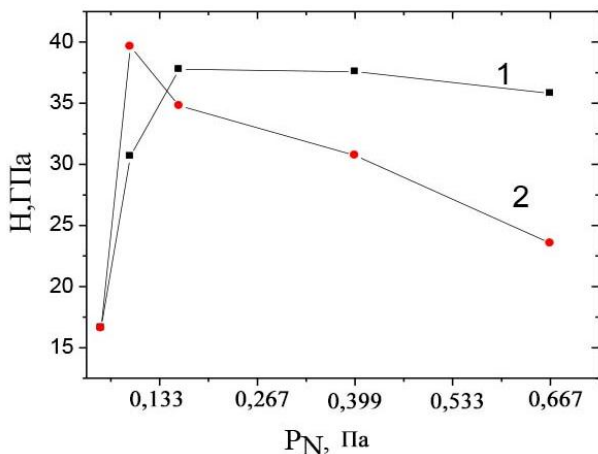


Рис. 5 – Зависимости твердости покрытий ( $H$ ) от давления рабочей азотной атмосферы ( $P_N$ ) до (1) и после (2) высокотемпературного отжига

Видно, что зависимость твердости от  $P_N$  в осажденных покрытиях выходит на максимальные значения (около 37,5 ГПа) в интервале давлений 0,159...0,399 Па (рис. 5, зависимость 1). С позиции структурной инженерии это состояние отвечает наличию нитридных фаз TiN и  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N с изоструктурной кристаллической решеткой типа NaCl в обоих слоях (рис. 4в, г). Отжиг сопровождается снижением твердости покрытий, полученных в интервале давлений 0,159...0,667 Па, что связано с характер-

ным ростом при этом кристаллитов составляющих фаз. Особенно это сказывается для давления 0,667 Па, когда по данным фазового анализа происходит формирование в слоях на основе молибдена фазы MoN с гексагональной кристаллической решеткой (рис. 4д, спектр 2). В тоже время отжиг покрытий, полученных при  $P_N = 0,093$  Па приводит к существенному увеличению твердости более чем на 30 % (до 40 ГПа). Сопоставление с данными фазового анализа показывает, что причиной увеличения твердости для этого типа покрытий может служить появление дополнительной силицидной фазы (Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>) в слоях на основе титана при недостатке азота.

#### 4. ВЫВОДЫ

1. Морфология поверхности многослойных покрытий системы (Ti,Si)N/MoN характеризуется достаточно высокой однородностью и планарностью при всех технологических параметрах осаждения.

2. Показано, что с увеличением  $P_N$  происходит относительное уменьшение содержания кремния в покрытиях и увеличение молибденовой составляющей.

3. Фазовый состав с увеличением  $P_N$  изменяется от композиции TiN/Mo при наиболее низком давлении до TiN/MoN при наиболее высоком давлении.

4. Высокотемпературный отжиг стимулирует рост кристаллитов, что определяет их лучшую выявляемость на дифракционных спектрах. При этом для покрытий, полученных при относительно низком вакууме  $P_N = 0,093$  Па происходит формирование дополнительной силицидной фазы Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>.

5. Наиболее высокая твердость (до 37,5 ГПа) достигается в покрытиях полученных интервале давлений 0,159...0,399 Па, что отвечает наличию нитридных фаз TiN и  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N с изоструктурной кристаллической решеткой типа NaCl в обоих слоях

6. Высокотемпературный отжиг при 1023 К позволяет повысить твердость (до 40 ГПа) покрытий, полученных при относительно низком вакууме  $P_N = 0,093$  Па, что объясняется образованием в этом случае дополнительной твердой силицидной фазы Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>.

#### Вплив тиску азотної атмосфери при осадженні вакуумно-дугових многоперіодних покриттів (Ti, Si)N/MoN на їх структуру та властивості

В.М. Береснев<sup>1</sup>, О.В. Соболев<sup>2</sup>, А.А. Мейлехов<sup>2</sup>, А.А. Постельник<sup>2</sup>, В.Ю. Новіков<sup>3</sup>,  
Д.А. Колесніков<sup>3</sup>, В.А. Столбовой<sup>4</sup>, У.С. Немченко<sup>1</sup>, П.А. Сребнюк<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна, майдан Свободи, 4, 61022 Харків, Україна

<sup>2</sup> Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»,  
вул. Кирпичова, 21, 61002 Харків, Україна

<sup>3</sup> Белгородський державний національний дослідницький університет, вул. Перемоги, 85,  
308015 Белгород, Російська Федерація

<sup>4</sup> Національний науковий центр «Харківський фізико-технічний інститут», вул. Академічна, 1,  
61108 Харків, Україна

Використовуючи комплекс методів структурної інженерії, що включає: елементний аналіз, рентгендифракційні дослідження і вимірювання мікротвердості, в роботі проведено аналіз впливу робочого тиску азотної атмосфери при осадженні ( $P_N$ ) на формування фазово-структурного стану і ме-

ханічних властивості многоперіодних вакуумно-дугових покриттів системи (Ti, Si)N/MoN. Показано, що в інтервалі тисків, що використовувалися,  $P_N = 0,05...0,67$  Па при підвищенні тиску відбуваються зміни на елементному рівні: зменшується вміст Si, збільшуються – N і відносини Mo/Ti). На фазовому рівні в основному зміни відбуваються в шарах на основі молібдену, де зі збільшенням тиску відбувається перехід  $Mo \rightarrow \gamma-Mo_2N \rightarrow MoN$ . Найбільша твердість (37,5 ГПа) досягається в цьому випадку при утворенні шарів TiN/ $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N з ізоструктурною кристалічною решіткою. Використання високотемпературного відпалу (1023 К) дозволяє підвищити твердість покриттів, отриманих при відносно невисокому  $P_N = 0,09$  Па, коли через малий вміст азоту можливе формування додаткової твердої фази Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>.

**Ключові слова:** Багатоперіодне покриття, (Ti,Si)N/MoN, Тиск, Вміст азоту, Високотемпературний відпал, Структура, Твердість.

## Effect of Pressure of Nitrogen Atmosphere During the Vacuum Arc Deposition of Multiperiod Coatings (Ti, Si)N/MoN on their Structure and Properties

V.M. Beresnev<sup>1</sup>, O.V. Sobol<sup>2</sup>, A.A. Meylekhov<sup>2</sup>, A.A. Postelnik<sup>2</sup>, V.Yu. Novikov<sup>3</sup>,  
Y.S. Kolesnikov<sup>3</sup>, V.A. Stolbovoy<sup>4</sup>, U.S. Nyemchenko<sup>1</sup>, P.A. Srebniuk<sup>1</sup>

<sup>1</sup> V.N. Karazin Kharkiv National University, 4, Svobody sq., 61022 Kharkiv, Ukraine

<sup>2</sup> National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute», 21, Kyrpychova st., 61002 Kharkiv, Ukraine

<sup>3</sup> Belgorod State National Research University, 85, Pobiedy st., 308015 Belgorod, Russia

<sup>4</sup> National Science Center «Kharkiv Institute of Physics and Technology», 1, Akademichna st., 61108 Kharkiv, Ukraine

Using complex structural engineering methods, including: elemental analysis, X-ray diffraction studies and microhardness tests, the influence of the operating pressure of nitrogen atmosphere during the deposition ( $P_N$ ) on the formation of phase, structural state, and mechanical properties of multiperiod vacuum arc coatings of the system (Ti, Si)N/MoN has been studied. It is shown that in the range of used pressures  $P_N = 0,05...0,67$  Pa, with the increase of pressure, the changes at the element level occur: Si content decreases, N and Mo/Ti ratios increase). At the phase level changes mainly occur in the molybdenum-based layers, where with the increase of pressure, a transition  $Mo \rightarrow \gamma-Mo_2N \rightarrow MoN$  occurs. Maximum hardness (37.5 GPa) in this case is achieved during the formation of TiN/ $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N layers with isostructural crystal lattice. The use of high-temperature annealing (1023 K) allows to increase the hardness of the coatings produced at a relatively low  $P_N = 0,09$  Pa, when, due to the low content of nitrogen, the formation of additional solid phase Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> is possible.

**Keywords:** Multilayer coating, (Ti, Si)N/MoN, Pressure, Nitrogen pressure, High temperature annealing, Structure, Hardness.

### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. S. Veprek, *Thin Solid Films* **317**, 449 (1998).
2. O.V. Sobol', O.N. Grigorjev, Yu.A. Kunitsky, S.N. Dub, A.A. Podtelezchnikov, A.N. Stetsenko, *Sci. Sintering* **38**, 63 (2006).
3. O.V. Sobol', *J. Nano-Electron. Phys.* **8** No 2, 02024 (2016).
4. W.J. Meng, X.D. Zhang, B. Shi, R.C. Tittsworth, L.E. Rehn, P.M. Baldo, *J. Mater. Res.* **17**, 2628 (2002).
5. M. Nose, W.A. Chiou, M. Zhou, T. Mae, M. Meshii, *J. Vac. Sci. Technol. A* **20**, 823 (2002).
6. X. Hu, Z. Han, G. Li, M. Gu, *J. Vac. Sci. Technol. A* **20**, 1921 (2002).
7. M. Kong, W. Zhao, L. Wei, G. Li, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **40**, 2858 (2007).
8. H.D. Mannling, D.S. Patil, K. Moto, M. Jilek, S. Veprek, *Surf. Coat. Technol.* **146-147**, 263 (2001).
9. U.S. Nyemchenko, V.Ju. Novikov, O.V. Sobol', S.S. Grankin, E.M. Tulibiyev, A. Radko, *J. Nano-Electron. Phys.* **7** No 1, 01041 (2015).
10. N.A. Azarenkov, O.V. Sobol, V.M. Beresnev, A.D. Pogrebnjak, D.A. Kolesnikov, P.V. Turbin, I.N. Toryanik, *Metallofiz. Noveishie Technol.* **35** No 8, 1061 (2013).
11. O.V. Sobol', A.A. Andreev, S.N. Grigoriev, V.F. Gorban', M.N. Volosova, S.V. Aleshin, V.A. Stolbovoy, *Problem. Atomic Sci. Technol.* **4(74)**, 174 (2011).