

06;13

## Структурная инженерия вакуумно-дуговых покрытий системы MoN—CrN

© В.М. Береснев<sup>1</sup>, О.В. Соболев<sup>2</sup>, А.Д. Погребняк<sup>3</sup>,  
С.С. Гранкин<sup>1</sup>, В.А. Столбовой<sup>4</sup>, П.В. Турбин<sup>1,5</sup>,  
А.А. Мейлехов<sup>2</sup>, М.Ю. Арсеенко<sup>6</sup>

<sup>1</sup> Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина,  
61022 Харьков, Украина

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

<sup>3</sup> Сумской государственный университет, 40007 Сумы, Украина

<sup>4</sup> Национальный научный центр  
„Харьковский физико-технический институт“,  
61108 Харьков, Украина

<sup>5</sup> Научный физико-технологический центр МОН и НАН Украины,  
61022 Харьков, Украина

<sup>6</sup> Белгородский государственный национальный  
исследовательский университет,  
308015 Белгород, Россия  
E-mail: beresnev-scpt@yandex.ru

Поступило в Редакцию 4 сентября 2015 г.

Путем использования в качестве составляющих слоев переходных металлов Mo и Cr с относительно невысокой теплотой образования нитридов показаны возможности структурной инженерии в многослойной MoN/CrN-системе при изменении давления реакционного газа азота  $P_N$  и и подачи на подложку отрицательного потенциала смещения  $-U_s$ . Установлено, что изменением  $P_N$  от  $7 \cdot 10^{-4}$  до  $3 \cdot 10^{-3}$  Torr можно получить два разных фазово-структурных состояния: при низком давлении формируется многослойный композит неизо-структурного типа с гексагональной кристаллической решеткой в слоях нитрида хрома и с решеткой кубического типа в слоях нитрида молибдена, при высоком давлении происходит формирование изоструктурного состояния с кубической решеткой в нитридных слоях обоих типов. Наличие двух типов структурных состояний позволяет изменять твердость многослойного покрытия, которая в его изоструктурном состоянии достигает 38 GPa.

Использование многослойных систем при осаждении позволяет не только проводить моделирование структурного состояния каждого из слоев в отдельности, но и создавать путем подбора толщины, типа материала и количества слоев в периоде искусственные структуры с уникальными функциональными свойствами [1–5].

В монослойных покрытиях на основе MoN и CrN структура и свойства могут изменяться в широких пределах в зависимости от подаваемого потенциала на подложку и давления азотной атмосферы в процессе осаждения [6,7]. В этой связи можно ожидать значительной чувствительности структурных состояний и свойств покрытий, полученных на основе объединения MoN и CrN в качестве слоев многослойной системы. При этом наибольшие эффекты можно ожидать при нанометровом размере слоев, что обусловлено наиболее высокими механическими свойствами нитридов в этом размерном диапазоне [8,9].

Задачей данной работы являлось исследование влияния отрицательного потенциала смещения  $-U_s$ , задающего энергию осаждаемых частиц, и давления азотной атмосферы в рабочей камере, определяющего содержание азота в покрытии, на фазово-структурные состояния в слоях (структурная инженерия) и характеристику механических свойств — твердость.

Образцы многослойного покрытия получены вакуумно-дуговым методом на модернизированной установке „Булат-66“ [10]. Давление рабочей (азотной) атмосферы при осаждении составляло  $P_N = (7-30) \cdot 10^{-4}$  Torr, скорость осаждения составляла около 3 nm/s. Осаждение осуществлялось из двух источников (Mo и Cr) при непрерывном вращении закрепленных на подложках образцов со скоростью 8 rpm, что позволяло получать слои толщиной около 10 nm, с общим числом слоев 960 (или 480 бислойных периодов) и общей толщиной покрытия около 9  $\mu\text{m}$ . В процессе осаждения на подложки подавался постоянный отрицательный потенциал величиной  $-U_s = 20, 70, 150$  и 300 V.

Фазово-структурный анализ проводился методом рентгеновской дифрактометрии в излучении  $\text{CuK}\alpha$ . Разделение профилей на составляющие осуществлялось с использованием пакета программ NewProfile.

Элементный состав исследовался энергодисперсионным методом на растровом электронном микроскопе FEI Nova NanoSEM 450. Толщина покрытий определялась на этом же растровом микроскопе по боковым срезам системы „покрытие–подложка“. Твердость покрытий измерялась

**Таблица 1.** Зависимость соотношения атомов Мо/Сг от величины приложенного отрицательного потенциала смещения  $-U_s$  и давления азота  $P_N$ 

| Давление азота $P_N$ , Торг | Потенциал смещения $-U_s$ , V |      |      |      |      |      |      |
|-----------------------------|-------------------------------|------|------|------|------|------|------|
|                             | 25                            | 50   | 100  | 150  | 200  | 250  | 300  |
| $7 \cdot 10^{-4}$           | 0.80                          | 0.85 | 0.99 | 1.35 | —    | —    | —    |
| $3 \cdot 10^{-3}$           | 0.86                          | 0.90 | 0.92 | 0.93 | 0.95 | 0.97 | 1.05 |

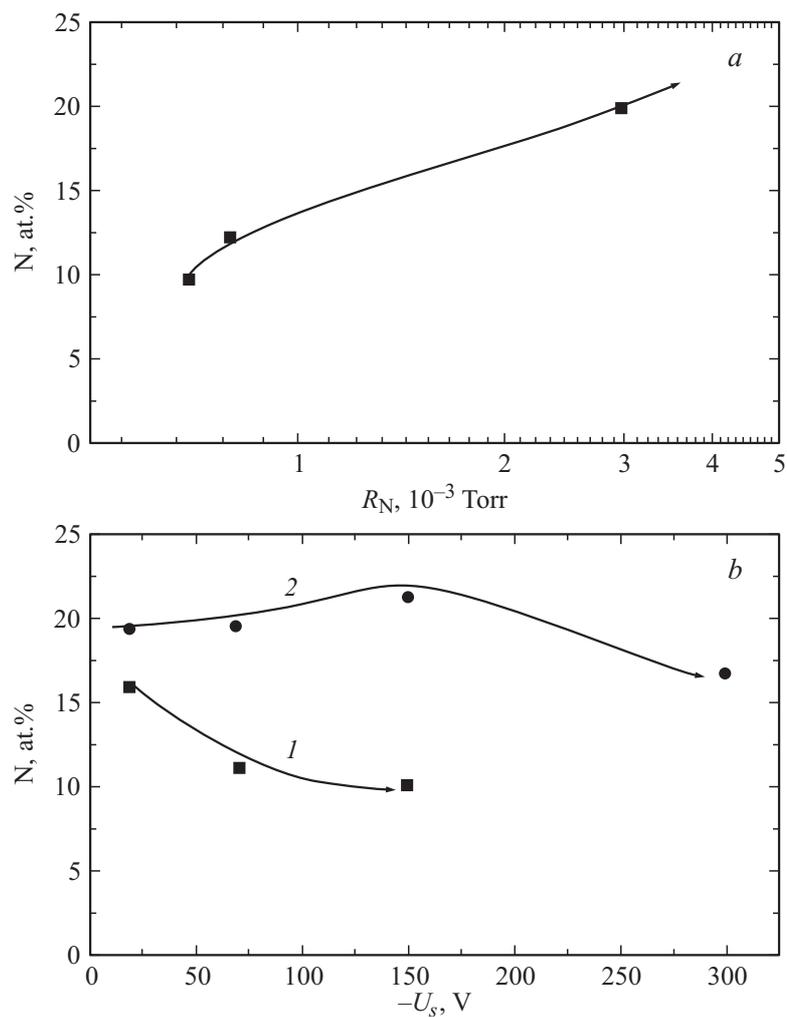
с помощью твердомера модели ДМ8 по методу микро-Виккерса, при нагрузке на индентор 0.2 N.

На рис. 1 представлены данные анализа элементного состава в зависимости от давления  $P_N$  и подаваемого отрицательного потенциала  $-U_s$ . Видно, что содержание азота, как легкого элемента внедрения, в определяющей мере зависит от величины  $P_N$  при осаждении (рис. 1, *a*). При этом влияние  $-U_s$  сказывается в меньшей мере (рис. 1, *b*) и проявляется в относительном уменьшении (вследствие селективного вторичного распыления с поверхности роста) атомной концентрации азота при больших значениях потенциала смещения  $-U_s$ . Отметим, что усиление связи между осаждаемым металлом и атмосферным азотом при высоком давлении  $P_N$  приводит к стабилизации по составу покрытия до существенно больших по величине  $-U_s$  (рис. 1, *b*, зависимость 2).

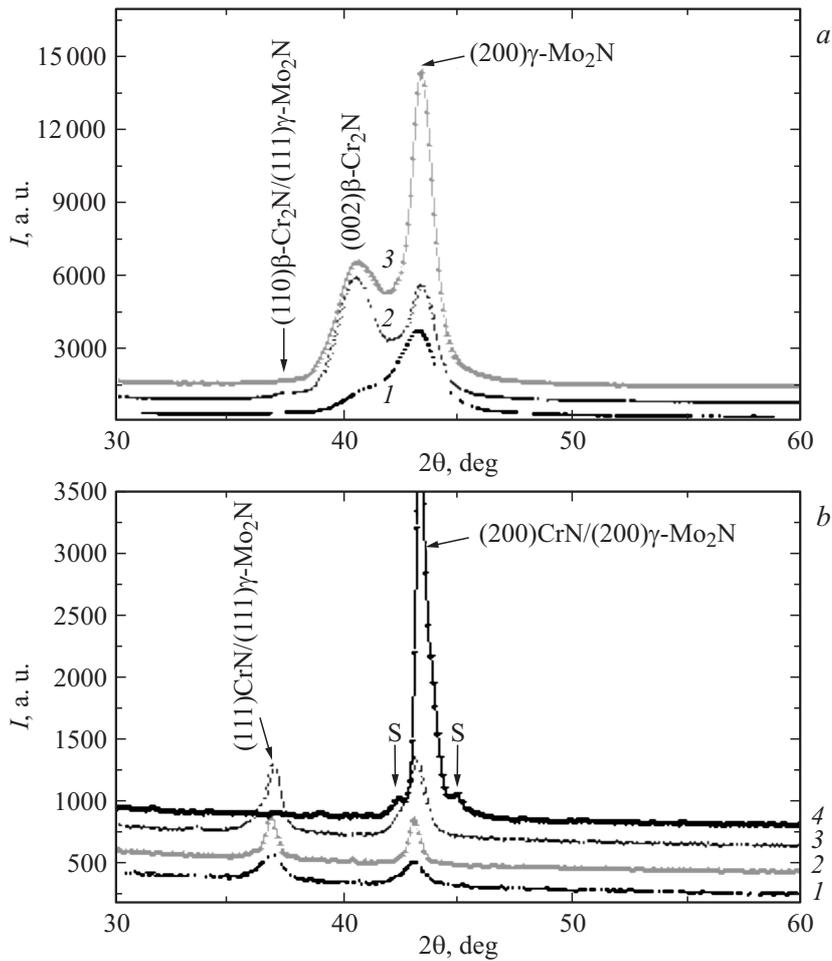
Увеличение по абсолютному значению потенциала смещения  $-U_s$  приводит к существенному повышению однородности (уменьшению капельной составляющей) покрытий. Заметим, что еще одним способом уменьшения капельной составляющей в покрытии является использование импульсных пучков для испарения [11,12].

Изменения содержания металлических составляющих покрытия (Мо и Сг) от потенциала смещения  $-U_s$  приведены в табл. 1, из которой следует значительное изменение отношения Мо/Сг в зависимости от потенциала смещения  $-U_s$  при низком давлении. Причиной наблюдаемого эффекта является более высокая средняя энергия бомбардирующих растущее покрытие ионов Мо и Сг, что обусловлено меньшими потерями энергии на столкновение при низком давлении  $P_N$ .

Для исследований влияния технологических параметров ( $-U_s$  и  $P_N$ ), определяющих энергию осаждаемых частиц и их состав, получены



**Рис. 1.** Изменение содержания азота в покрытии в зависимости от: *a* — давления при осаждении ( $P_N$ ) и постоянном  $U_s = -70$  В; *b* — от  $U_s$  при постоянном  $P_N = 7 \cdot 10^{-4}$  Торр (кривая 1) и  $P_N = 3 \cdot 10^{-3}$  Торр (кривая 2).



**Рис. 2.** Участки дифракционных спектров покрытий, полученных при: *a* —  $P_N = 7 \cdot 10^{-4}$  Торг и  $-U_s = 20$  В (спектр 1),  $-U_s = 70$  В (спектр 2) и  $-U_s = 150$  В (спектр 3); *b* —  $P_N = 3 \cdot 10^{-3}$  Торг и  $-U_s = 20$  В (спектр 1),  $-U_s = 70$  В (спектр 2),  $-U_s = 150$  В (спектр 3) и  $-U_s = 300$  В (спектр 4), S — сверхструктурные пики.

две серии покрытий: 1-я серия сформирована при  $P_N = 7 \cdot 10^{-4}$  Торр и  $-U_s = 20, 70, 150$  В, 2-я серия сформирована при  $P_N = 3 \cdot 10^{-3}$  Торр и тех же потенциалах смещения. На рис. 2, *a* и *b* приведены участки дифракционных спектров для указанных серий покрытий. Видно, что при низком давлении  $P_N = 7 \cdot 10^{-4}$  Торр происходит формирование низших нитридов  $\beta$ -Cr<sub>2</sub>N (гексагональная решетка, JCPDS 35-0803) и  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N (кубическая ГЦК, JCPDS 25-1366) с совпадением межплоскостных расстояний для плоскостей (110) $\beta$ -Cr<sub>2</sub>N/(111) $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N и несовпадением между (002) $\beta$ -Cr<sub>2</sub>N и (200) $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N.

С увеличением по абсолютному значению  $-U_s$  наблюдается преимущественный рост (002) $\beta$ -Cr<sub>2</sub>N и (200) $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N (рис. 2, *a*, спектр 3), что приводит к усилению межслоевого несоответствия.

При давлении  $P_N = 3 \cdot 10^{-3}$  Торр происходит формирование фаз мо-нонитрида хрома CrN и  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N с кубической (структурный тип NaCl) решеткой в обоих слоях (рис. 2, *b*). При этом с увеличением  $-U_s$  происходит переход от поликристаллического нетекстурированного состояния при  $-U_s = 20$  В до преимущественной ориентации роста кристаллитов при осаждении с осью аксиальной текстуры [100] при потенциале смещения  $-U_s$ , превышающем по абсолютному значению  $-70$  В (рис. 2, *b*, спектры 3 и 4). Отметим, что появление текстуры такого типа, по-видимому, обусловлено относительным уменьшением содержания азота в покрытии с повышением по абсолютной величине  $-U_s$ . Наличие структур с совпадающими межплоскостными расстояниями в контактирующих слоях может свидетельствовать о взаимосвязанном росте этих двух структур.

Полученный спектр структурных состояний многослойных покрытий определяет значительные изменения в его механических характеристиках. Из представленных данных в табл. 2 следует, что наибольшее значение твердости достигнуто при малом  $U_s$  и высоком давлении  $P_N$ , обеспечивающем изоструктурное состояние слоев и наибольшее содержание азота в покрытии. Уменьшение твердости при меньшем давлении можно связать с образованием вакансий в подрешетке азота из-за его значительно меньшего содержания в покрытии по сравнению со стехиометрическим составом. Исходя из сравнения данных табл. 1 и 2 видно, что при изменении соотношения Mo/Cr от 0.80 до 1.35 твердость покрытия существенно падает. При этом падение твердости наиболее сильно при низшем давлении осаждения  $P_N = 7 \cdot 10^{-4}$  Торр. Объяснением этому может служить сравнение фазовых составов на

**Таблица 2.** Зависимость твердости покрытий ( $H$ , GPa) от величины потенциала смещения  $-U_s$  и давления азота  $P_N$ 

| Давление азота $P_N$ , Торг | Потенциал смещения $-U_s$ , V |    |     |     |
|-----------------------------|-------------------------------|----|-----|-----|
|                             | 20                            | 70 | 150 | 300 |
| $7 \cdot 10^{-4}$           | 28                            | 18 | 12  | —   |
| $3 \cdot 10^{-3}$           | 38                            | 38 | 32  | 27  |

основе данных рис. 2. Действительно, как при  $P_N = 7 \cdot 10^{-4}$  Торг, так и при  $P_N = 3 \cdot 10^{-3}$  Торг в слоях Mo–N происходит формирование фазы  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N с большой областью гомогенности. В отличие от этого в слоях системы Cr–N в зависимости от давления происходит формирование двух типов фаз: при  $P_N = 7 \cdot 10^{-4}$  Торг фазы  $\beta$ -Cr<sub>2</sub>N с гексагональной решеткой, а при  $P_N = 3 \cdot 10^{-3}$  Торг фазы CrN с кубической решеткой и сравнительно малой областью гомогенности по составу. Как следует из полученных результатов, наибольшая твердость достигается при наличии в слое Cr–N фазы CrN с кубической решеткой и сравнительно малой областью гомогенности по составу. При этом наивысшие по величине значения твердости (38 GPa) достигаются при соотношении Mo/Cr менее 0.9 (ср. данные табл. 1 и 2).

Кроме того, причиной снижения твердости с увеличением  $U_s$ , по-видимому, является усиление интенсивности процесса перемешивания в приграничной области с образованием твердого раствора пониженной твердости, что согласуется с данными работы [13].

Таким образом, результаты работы демонстрируют возможности структурной инженерии многослойной системы, базирующейся на переходных металлах с невысокой теплотой образования нитридов от неизоструктурного к изоструктурному межслоевому состоянию при сравнительно небольшом изменении  $P_N$ . При этом обычно используемый для повышения связности слоев в процессе конденсации  $-U_s$  в случае нанометровой толщины слоев положительно сказывается на свойствах только при невысоких значениях потенциала смещения до 70 V, когда область перемешивания в межслоевом пространстве при осаждении не является определяющей. Получению высоких свойств в этом случае способствует скрепление слоев при их изоструктурном состоянии.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Министерства образования и науки Украины по темам научно-исследовательских работ 0115U000477, 0115U003165 и 0115U003166. Часть исследований проведена на научном оборудовании Центра коллективного пользования „Диагностика структуры и свойств наноматериалов“ Белгородского государственного национального исследовательского университета, при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках проекта № 14.594.21.0010, уникальный код RFMEFI59414X0010.

## Список литературы

- [1] Xie Z.H., Hoffman M., Munroe P., Singh R., Bendavid A., Martin P.J. // *J. Mater. Res.* 2007. V. 22. N 8. P. 2312–2318.
- [2] Sobol' O.V., Andreev A.A., Grigoriev S.N., Gorban' V.F., Volosova M.A., Aleshin S.V., Stolbovoi V.A. // *Met. Sci. Heat Treat.* 2012. V. 54. N 3–4. P. 195–203.
- [3] Lackner J.M., Major L., Kot M. // *Bull. Polish Academy Sci. Techn. Sci.* 2011. V. 59. N 3. P. 343–355.
- [4] Gilewicz A., Warcholinski B. // *Tribology Int.* 2014. V. 80. P. 34–40.
- [5] Ertas M., Onel A.C., Ekinci G., Toydemir B., Durdu S., Usta M., Colakerol L. // *Int. J. Chem., Nucl. Mater. Metall. Eng.* 2015. V. 9. N 1. P. 53–57.
- [6] Sobol' O.V., Andreev A.A., Stolbovoi V.A., Fil'chikov V.E. // *Tech. Phys. Lett.* 2012. V. 38. N 2. P. 168–171.
- [7] Гудля А.Г., Неклюдов И.М. // *Успехи физики металлов.* 2005. Т. 6. С. 197–232.
- [8] Погребняк А.Д., Шнак А.П., Азаренков Н.А., Береснев В.М. // *УФН.* 2009. Т. 179. № 1. С. 35–64.
- [9] Beresnev V.M., Sobol' O.V., Pogrebnyak A.D., Turbin P.V., Litovchenko S.V. // *Tech. Phys.* 2010. V. 55. N 6. P. 871–873.
- [10] Андреев А.А., Саблев Л.П., Григорьев С.Н. Вакуумно-дуговые покрытия. Харьков: НИЦ ХФТИ, 2010. 318 с.
- [11] Klepikov V.F., Lonin Yu.F., Lytvynenko V.V., Pashenko A.V., Ponomarev A.G., Uvarov V.V., Uvarov V.T., Sheremet V.I. // *Probl. Atomic Sci. Technol. Ser. Nucl. Phys. Inv.* 2008. N 5 (50). P. 91–95.
- [12] Batracov A.B., Bazaleev M.I., Donets S.E., Klepikov V.F., Lytvynenko V.V., Lonin Yu.F., Ponomarev A.G., Uvarov V.V., Uvarov V.T. // *Probl. Atomic Sci. Technol. Ser. Nucl. Phys. Inv.* 2013. N 6 (88). P. 225–229.
- [13] Nanostructured coatings / Eds: Albano Cavaleiro, Jeff Th.M. De Hosson. Springer, 2006. 652 p.