

07,13

## Влияние толщины бислоя наноструктурного многослойного покрытия MoN/CrN на его микроструктуру, твердость и элементный состав

© А.Д. Погребняк<sup>1</sup>, О.В. Бондар<sup>1,2</sup>, Б. Жоллыбеков<sup>3</sup>, С. Константинов<sup>4</sup>, Р. Konarski<sup>5</sup>,  
В.М. Береснев<sup>6</sup>, А.И. Купчишин<sup>7</sup>

<sup>1</sup> Сумский государственный университет,  
Сумы, Украина

<sup>2</sup> NanoBioMedical Centre, Adam Mickiewicz University,  
Poznan, Poland

<sup>3</sup> Каракалпакский государственный университет им. Бердаха,  
Нукус, Узбекистан

<sup>4</sup> Белорусский государственный университет,  
Минск, Беларусь

<sup>5</sup> Tele and Radio Research Institute,  
Warsaw, Poland

<sup>6</sup> Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина,  
Харьков, Украина

<sup>7</sup> Казахский национальный педагогический университет,  
Алматы, Казахстан

E-mail: alexp@i.ua

(Поступила в Редакцию 28 апреля 2016 г.  
В окончательной редакции 14 марта 2017 г.)

Многослойные наноструктурные покрытия, состоящие из чередующихся слоев MoN и CrN, получены методом вакуумно-дугового испарения катода при различных условиях осаждения. Переход от микронных размеров бислоев к нанометровому масштабу в исследуемых покрытиях приводит к росту нанотвердости от 15 до 35.5 GPa (при толщине слоя порядка 35 nm). В то же время с уменьшением количества бислоев в покрытии среднее значение твердости по Виккерсу увеличивается от 1267 HV<sub>0.05</sub> до 3307 HV<sub>0.05</sub>. Повышение величины подаваемого на подложку потенциала от –20 до –150 V приводит к формированию в слоях покрытий текстуры роста с осью [100], а также к увеличению интенсивности рефлексов с ростом толщины бислоев. Элементный анализ, проведенный с помощью резерфордовского обратного рассеяния, вторичной ионной масс-спектрометрии и энергодисперсионных спектров, показал хорошее разделение слоев MoN и CrN вблизи поверхности покрытий.

Работа выполнена в рамках бюджетных тематик № 0115U000682 „Разработка материаловедческих основ структурной инженерии вакуумно-плазменных сверхтвердых покрытий с целью достижения необходимых функциональных свойств“ и № 0116U006816 „Разработка перспективных наноструктурных многослойных покрытий с улучшенными физико-механическими и трибологическими свойствами“.

DOI: 10.21883/FTT.2017.09.44850.163

### 1. Введение

Вакуумно-дуговые покрытия на основе нитридов переходных металлов обладают высокой твердостью и хорошей адгезией к подложке [1–4]. При переходе нитридных покрытий в наноструктурное состояние [5] отмечается существенное улучшение их физико-механических и трибологических свойств, повышение стойкости к температурным воздействиям [6–9], улучшение коррозионной стойкости [10–14] и т.д. Одним из способов реализации перехода покрытий в наноструктурное состояние является осаждение многослойных композиционных материалов [15–17], в которых чередование слоев из разных составляющих [14,18] служит хорошим диффузионным барьером [19] и обеспечивает повышение стабильности свойств при внешних воздействиях [20]. В этом случае сверхтвердое состояние многослойных нанокомпозитов

предполагает подавление процессов роста зародышевых трещин, генерирования и распространения дислокаций, обеспечивающих пластический сброс деформации при уменьшении размеров нанокристаллитов до 10 nm [21], и отсутствие характерной для наноструктурных материалов аномальной зависимости Холла–Петча [22].

В качестве одних из наиболее перспективных многослойных систем в последнее время рассматриваются системы на основе нитридов или карбидов тугоплавких металлов, такие как MoN/CrN [22], поскольку указанные композиции позволяют достичь высокой твердости и износостойкости покрытия в сочетании с хорошей устойчивостью к окислению и прочим воздействиям в агрессивной среде [23].

Настоящая работа посвящена изучению влияния толщины бислоев и параметров осаждения на фазовый состав, микроструктуру и твердость покрытий, осажден-

ных при различной величине отрицательного потенциала смещения  $U_b$ , подаваемого на подложку, обеспечивающего увеличение энергии осаждаемых частиц.

## 2. Методы получения покрытий и их исследования

Покрытия осаждались на стальные подложки при помощи вакуумно-дугового испарения катода на установке Булат 6-М [20]. Давление рабочей атмосферы (азота) в камере было практически постоянным ( $P_N = 3 \cdot 10^{-3}$  Torr), скорость осаждения составляла около 3 nm/s. Осаждение проводилось с двух мишеней: катодов из молибдена и хрома — при фиксированном времени выдержки и непрерывном вращении закрепленных образцов со скоростью 8 rpm. Общая толщина покрытий составила примерно 10  $\mu\text{m}$ , длительность осаждения около часа. В процессе осаждения покрытий на подложки из нержавеющей стали подавался постоянный отрицательный потенциал  $U_b = -20$  и  $-150$  V. Структурно-фазовый анализ проводился методом рентгеновской дифрактометрии (XRD) в излучении  $\text{CuK}\alpha$  на установке X'Pert PANanalytical с шагом  $0.05^\circ$  (в диапазоне углов  $2\theta = 30-80^\circ$ ). Разделение профилей на составляющие фрагменты осуществлялось с использованием программного обеспечения Powder Cell. Элементный анализ и исследование сечений покрытий проводились несколькими методами растровой электронной микроскопии (SEM) с микроанализом на микроскопе JEM-7001 TTLS (JEOL) в режимах SEI и COMPO. Образцы с покрытиями разрезались алмазным диском на приборе Buehler IsoMet Lowspeed Saw, затем часть покрытия на срезе вытравливалась с помощью фокусированного ионного пучка (ионы галлия) JEOL JIB-4000 Focused Ion Beam System. Для анализа профилей распределения элементов по глубине покрытия использовался поток ионов  $\text{He}^+$  с энергией 1.4 MeV в геометрии резерфордовского обратного рассеяния ионов (RBS) с энергетическим разрешением детектора 16 keV. Для расчета профилей элементов в покрытии использовалось программное обеспечение RESOLNRA.

Для элементного анализа также использовался метод вторичной ионной масс-спектрометрии (SIMS). Исследования проводились на установке SAJW 05, оборудованной аргоновой ионной пушкой Physical Electronics и квадрупольным масс-анализатором QMA 410 Balzers. Перед началом исследований проводилась предварительная регистрация спектров масс с целью калибровки установки. Размеры вытравленного кратера составляли  $2.5 \times 2.5$  nm, энергия пучка ионов задавалась равной 1.72 keV, ток —  $0.3 \cdot 10^{-6}$  A, при этом средняя скорость распыления составляла примерно 0.65 nm/min. Вторичные ионы регистрировались только в центральной части кратера, площадь которой составляла лишь 15% от общей площади кратера. Достаточно низкие значения

энергии пучка позволили избавиться от эффекта смешивания ионов, возникающего во время распыления материала покрытия.

Измерения твердости проводились на приборе ДМ-8 с использованием пирамидки Виккерса, нагрузка на которую составляла 500 и 100 g.

## 3. Результаты и их обсуждение

Энергодисперсионный анализ элементного состава покрытий показал, что для покрытий всех серий, полученных как при низком  $U_b = -20$  V, так и высоком  $U_b = -150$  V, состав по металлическим компонентам близок к эквиатомному, причем атомное отношение Mo/Cr изменяется от 0.90 до 0.93. Следовательно, можно утверждать, что толщины получаемых слоев будут практически равными. При изменении  $U_b$  от  $-20$  до  $-150$  V содержание атомов азота практически не изменяется. XRD-исследования показывают, что величина  $U_b$  в значительной мере влияет на формируемое

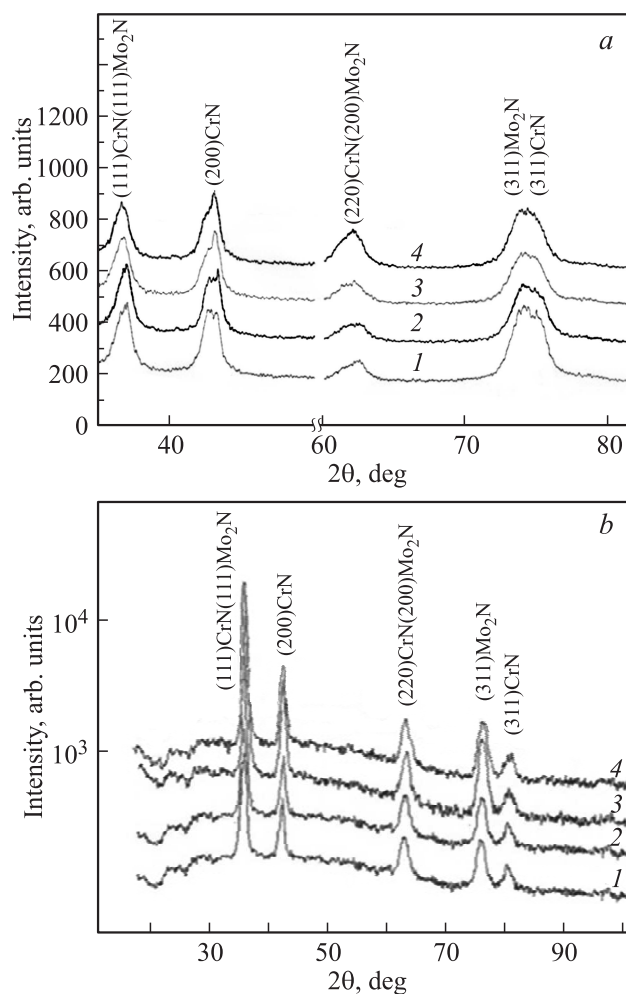


Рис. 1. Участки дифракционных спектров покрытий, полученных при  $U_b = -20$  (a) и  $-150$  V (b) при толщине слоев  $h = 300$  (1), 70 (2), 20 (3), 12 nm (4).

структурное состояние. Из сравнения рис. 1, *a* и *b* видно, что при небольшом потенциале  $U_b = -20$  В в покрытиях формируется одинаковый тип кристаллических решеток: кристаллические решетки структурного типа B1 (ГЦК типа NaCl), что характерно для CrN и  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N. В процессе исследований была обнаружена преимущественная ориентация роста кристаллитов с осью [311], перпендикулярной плоскости роста, что проявляется в относительном усилении интенсивности соответствующего рефлекса. Однако в слоях CrN такой тип текстуры является более выраженным. Подача на подложку большего потенциала смещения  $U_b = -150$  В формирует другой тип текстуры [111], которая улучшается с ростом толщины слоя, однако не приводит к явному разделению рефлексов от соответствующих фаз двух нитридных слоев при больших углах дифракции, что свидетельствует об образовании твердого раствора.

При подаче потенциала  $U_b = -150$  В происходит рост поликристаллического нетекстурированного состояния. При этом в осажденных слоях происходит формирование моонитрида хрома CrN и  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N с кубической решеткой типа NaCl. Появление текстур такого типа обусловлено относительным уменьшением содержания азота в покрытии с ростом величины потенциала смещения, подаваемого на подложку. Наличие структур с совпадающими межплоскостными расстояниями в контактирующих слоях свидетельствует о взаимосвязанном росте этих двух структур.

На субструктурном уровне размеры нанокристаллитов в случае осаждения наноразмерных слоев составляют  $L = 12$  nm, а микродеформация кристаллитов равна  $\langle \epsilon \rangle \approx 0.4-0.5\%$ . Полученные значения микродеформации несколько выше в покрытиях, осажденных при подаче низкого потенциала смещения на подложку, чем в покрытиях, полученных при подаче более высоких потенциалов смещения на подложку. Данный факт объясняется меньшей подвижностью осаждаемых атомов, приводящей к уменьшению вероятности диффузионного залечивания дефектов роста. Разделения рефлексов от соответствующих фаз двух слоев не наблюдается, что дополнительно свидетельствует об образовании твердого раствора.

SEM-изображение сечения многослойного покрытия (44 слоя, общая толщина покрытия порядка  $7 \mu\text{m}$ ) приведена на рис. 2. Слои хорошо разрешаются с помощью сканирующего электронного микроскопа, обладают отчетливо различимыми границами.

Образцы с покрытием MoN/CrN (180 слоев) исследовались при помощи резерфордовского обратного рассеяния ионов He<sup>+</sup>. Было установлено, что пучок пронизывает одиннадцать бислоев. Толщины слоев CrN и MoN во всех периодах равны 86 и 75 nm соответственно, что дает толщину бислоя, равную 151 nm. На рис. 3 представлены профили распределения элементов Cr, Mo, N по глубине (на глубину до 1800 nm), которые не смешиваются в процессе осаждения, по крайней мере на глубину анализа ионного пучка.

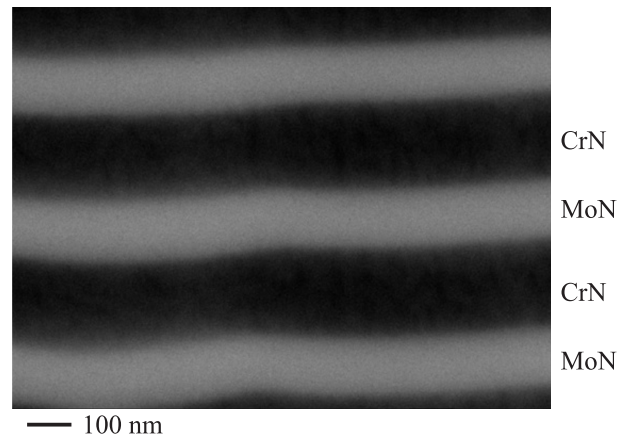


Рис. 2. SEM-снимок бокового сечения покрытия, соответствующего дифракционному спектру 1 на рис. 1, *b*, полученный с увеличением 100 000 раз.

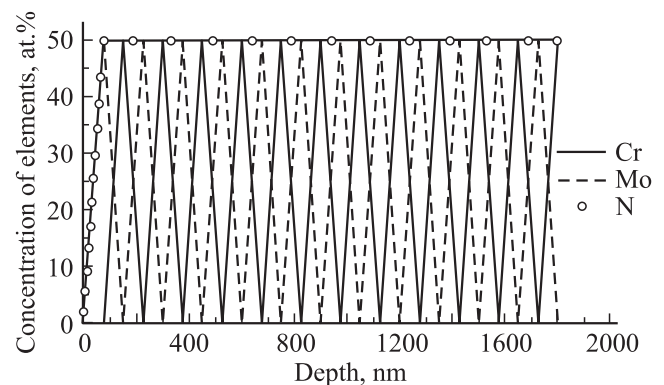


Рис. 3. Профили распределения элементов по глубине покрытия, полученные из спектров RBS ионов He<sup>+</sup>, на образцах с покрытиями MoN/CrN (180 слоев).

В то же время результаты SIMS-исследований, представленные на рис. 4, дополняют данные RBS и также свидетельствуют о хорошем качестве осажденных покрытий. Из-за различных скоростей распыления слоев CrN и MoN наблюдается несколько заниженная толщина слоев. Поэтому при помощи нормировки результатов SIMS на результаты RBS-анализа, а именно на толщину слоев, полученных методом RBS с точностью до 0.1 nm, мы получаем более реальные значения в профилях концентраций азота в исследуемых слоях уже из результатов SIMS. Из профилей элементов, представленных на рис. 4, хорошо видно, что слои нитрида хрома имеют более высокую концентрацию азота, чем слои нитрида молибдена, о чем свидетельствует увеличение интенсивности пиков азота, совпадающих с положениями пиков хрома. Полученные результаты хорошо согласуются с данными XRD-исследований.

Результаты исследования твердости таких покрытий, представленные на рис. 5, показали, что при низком  $U_b = -20$  В при уменьшении толщины слоев наблюдается повышение твердости многослойного композита. Это

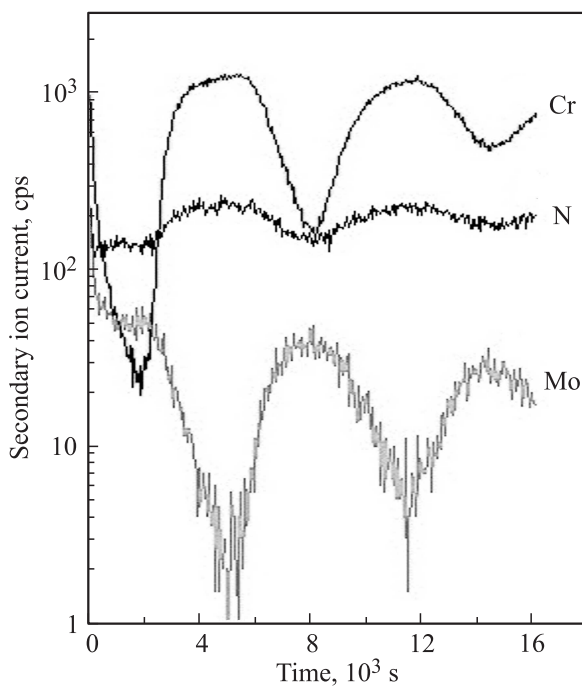


Рис. 4. Результаты SIMS-исследований покрытия MoN/CrN (180 слоев): первые четыре слоя в увеличенном масштабе.

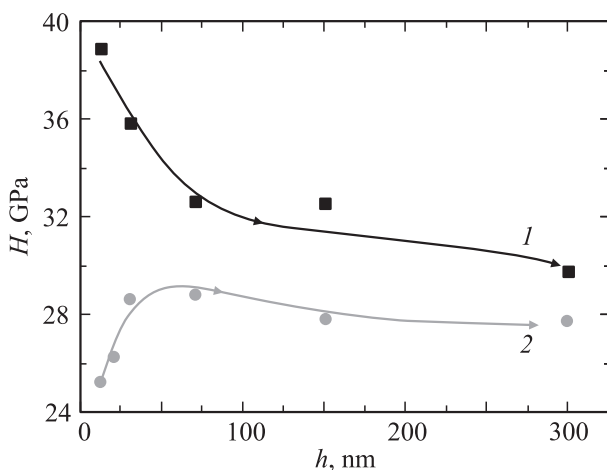


Рис. 5. Зависимость микротвердости  $H$  от толщины слоя  $h$  для покрытий, полученных при  $U_b = -20$  (1) и  $-150$  В (2). Погрешности измерений указаны в качестве доверительных интервалов.

может быть связано с характерными эффектами уменьшения размера зерен (уравнение Холла–Петча) [22]. При большем потенциале смещения  $U_b = -150$  В такая тенденция сохраняется до толщин слоев около 40 нм, в то время как при меньших толщинах наблюдается падение твердости, что может быть объяснено большим числом границ и увеличением их объемной доли в покрытии. Причиной такого падения является потеря межфазной границей барьерных свойств из-за образования твердого раствора (Mo,Cr)N за счет перемешивания высокоэнергетических частиц (потенциал смещения

$U_b = -150$  В) на границах отдельных слоев. Наибольшая твердость покрытий достигается при наличии в слоях Cr–N фазы CrN с кубической решеткой и сравнительно малой областью гомогенности по составу. Максимальные значения твердости (до 35.5 ГПа) наблюдаются в покрытиях, в которых соотношение Mo/Cr равно 0.9.

#### 4. Заключение

Проведены фазовый и элементный анализ микро- и наноструктурных многослойных покрытий на основе MoN/CrN, а также исследована их твердость в зависимости от различных режимов осаждения. В результате изменения подаваемого на подложку потенциала смещения от  $-20$  до  $-150$  В, а также увеличения толщины слоев от 24 до 300 нм в покрытиях были получены разные структуры: от кубической (типа NaCl) до образования твердого раствора. Такие условия осаждения существенно повлияли и на изменение структуры роста многослойных покрытий. При получении фаз CrN и  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N с кубической решеткой в покрытиях фиксировалась наибольшая твердость: 35.5 ГПа. Совпадение межплоскостных расстояний в контактирующих слоях нитридов хрома и молибдена свидетельствует о взаимосвязанном росте этих двух структур.

Авторы признательны Ф.Ф. Комарову (Белорусский государственный университет, Минск) за помощь в измерении RBS-спектров, В. Replinska и Е. Coy (NanoBioMedical Centre, Adam Mickiewicz University, Poznan, Poland) за помощь в измерении структуры покрытий с помощью SEM и О.В. Соболю за помощь в интерпретации спектров XRD.

#### Список литературы

- [1] Nanostructured coatings / Eds A. Cavaleiro, J.T.M. De Hosson. Springer, N.Y. (2006). 648 p.
- [2] R.L. Boxman, V.N. Zhitomirsky, I. Grimberg, L. Rapoport, S. Goldsmith, B.Z. Weiss. Surf. Coat. Technol. **125**, 257 (2000).
- [3] P.H. Mayrhofer, C. Mitterer, L. Hultman, H. Clemens. Prog. Mater. Sci. **51**, 1032 (2006).
- [4] А.Д. Погребняк, А.П. Шпак, Н.А. Азаренков, В.М. Береснев. УФН **179**, 1, 3 (2009).
- [5] А.Д. Погребняк, А.Г. Пономарев, А.П. Шпак, Ю.А. Куницкий. УФН **182**, 3, 287 (2012).
- [6] T.N. Koltunowicz, P. Zukowski, V. Bondariev, K. Czarnacka, O. Voiko, J.A. Fedotova, J.V. Kasiuk. J. Alloys Compd. **650**, 262 (2015).
- [7] Я.А. Ляшенко, А.Н. Заскока. ЖТФ **85**, 7, 69 (2015).
- [8] S.N. Danilchenko, A.V. Koropov, I.Y. Protsenko, B. Sulkiocleff, L.F. Sukhodub. Cryst. Res. Technol. **41**, 268 (2006).
- [9] T.N. Koltunowicz, P. Zhukowski, V. Bondariev, J.A. Fedotova, A.K. Fedotov. Acta Phys. Pol. A **123**, 932 (2013).
- [10] В.М. Береснев, О.В. Соболю, А.Д. Погребняк, П.В. Турбин, С.В. Литовченко. ЖТФ **80**, 6, 117 (2010).

- [11] M.K. Samani, X.Z. Ding, N. Khosravian, B. Amin-Ahmadi, Y. Yi, G. Chen, E.C. Neyts, A. Bogaerts, B.K. Tay. *Thin Solid Films* **578**, 133 (2015).
- [12] Z.H. Xie, M. Hoffman, P. Munroe, R. Singh, A. Bendavid, P.J. Martin. *J. Mater. Res.* **22**, 2312 (2007).
- [13] J. Lackner, L. Major, M. Kot. *Bull. Pol. Acad. Sci.: Tech. Sci.* **59**, 343 (2011).
- [14] A.D. Pogrebnjak, S. Bratushka, V.I. Boyko, I.V. Shamanin, Y.V. Tsvintarnaya. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **145**, 373 (1998).
- [15] A. Gilewicz, B. Warcholinski. *Tribol. Int.* **80**, 34 (2014).
- [16] R.A. Koshy, M.E. Graham, L.D. Marks. *Surf. Coat. Technol.* **202**, 1123 (2007).
- [17] V. Ivashchenko, S. Veprek, A. Pogrebnjak, B. Postolnyi. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **15**, 25007 (2014).
- [18] A. Komarov, F. Komarov, P. Żukowski, C. Karwat, A. Kamarou. *Vacuum* **63**, 495 (2001).
- [19] А.Д. Погребняк, О.М. Ивасишин, В.М. Береснев. *Успехи физики металлов* **17**, 1 (2016).
- [20] A.D. Pogrebnjak, D. Eyidi, G. Abadias, O.V. Bondar, V.M. Beresnev, O.V. Sobol. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* **48**, 222 (2015).
- [21] Л.С. Метлов, М.М. Мышляев, А.В. Хоменко, Я.А. Ляшенко. *Письма в ЖТФ* **38**, 21, 28 (2012).
- [22] S. Veprek, M.G.J. Veprek-Heijman, P. Karvankova, J. Prochazka. *Thin Solid Films* **476**, 1 (2005).
- [23] A.D. Pogrebnjak, G. Abadias, O.V. Bondar, B.O. Postolnyi, M.O. Lisovenko, O.V. Kyrychenko, A.A. Andreev, V.M. Beresnev, D.A. Kolesnikov, M. Opielak. *Acta Phys. Pol. A* **125**, 1280 (2014).