

**Single-layer MoN coatings deposited by vacuum-arc method
in the mode of plasma assistance**

**Однослойные MoN-покрытия, синтезированные вакуумно-дуговым методом
в режимах с плазменным ассистированием**

O. V. Krygina *, *Yu. F. Ivanov*, *N. N. Koval*, *N. A. Prokopenko*, *V. V. Shugurov*,
E. A. Petrikova, *O. S. Tolkachev*
O. B. Крыгина *, *Ю. Ф. Иванов*, *Н. Н. Коваль*, *Н. А. Прокопенко*, *В. В. Шугуров*,
Е. А. Петрикова, *О. С. Толкачев*

Institute of High Current Electronics, SB RAS, Prosp. Akademicheskyy 2/3, Tomsk, 634055, Russia

* krygina@opee.hcei.tsc.ru

Институт сильноточной электроники СО РАН, Россия, 634055, Томск, пр. Академический, 2/3

* krygina@opee.hcei.tsc.ru

ABSTRACT

A possibility is shown for changing the elemental and phase compositions of coatings based on molybdenum nitrides, synthesized by vacuum-arc method with plasma assistance, by varying the discharge parameters of the gas plasma source at the constant pressure and composition of gas mixture. It is shown that the coatings formed in the plasma-assisted modes do not practically contain any metallic phase. All coatings of the Mo–N system, deposited in the plasma-assisted modes, have multiphase compositions: β -Mo₂N, γ -Mo₂N, δ -MoN. As the nitrogen concentration is increased, the volume fraction of δ -MoN phase increases to 67%. The coatings have columnar structure, where the transverse size of the columns is within 2–113 nm. They possess a substructure: the columns consist of nanosized crystallites. The dimensions of Mo₂N crystallites lie within the range of 2.1–7.0 nm, and those of MoN-crystallites – 1.7–7.4 nm. It is revealed that the forming δ -MoN phase is accompanied by an alternating plate-like structure of the MoN/Mo₂N/.../MoN/Mo₂N type. This structure, as the concentration of nitrogen in MoN coatings increases, prevails, and the alternating plates form packs with a transverse size of up to 200 nm. It is shown that the increase in the concentration of nitrogen and volume fraction of δ -MoN phase results in a decrease of the average transverse size of Mo₂N columns from 37 to 12 nm. It is determined that formed MoN coatings possess high hardness (up to 36 GPa) and wear-resistance (wear rate $\sim 10^{-7}$ mm³N⁻¹m⁻¹).

KEYWORDS

MoN coatings; vacuum-arc deposition; plasma assistance; gas plasma source; nitrogen concentration; structure.

АННОТАЦИЯ

Показана возможность изменения элементного и фазового состава покрытий на основе нитридов молибдена, получаемых вакуумно-дуговым плазменно-ассистированным методом, за счет варьирования параметрами разряда ассистирующего источника газовой плазмы при постоянном давлении и составе газовой смеси. Показано, что покрытия, полученные в режимах с плазменным ассистированием, практически не содержат металлической фазы. Все покрытия системы Mo–N, синтезированные в режимах с плазменным ассистированием, обладают многофазным составом: β -Mo₂N, γ -Mo₂N, δ -MoN. При увеличении концентрации азота в покрытии объемная доля δ -MoN-фазы увеличивается до 67%. Покрытия имеют столбчатую структуру с поперечными размерами столбиков в диапазоне 2–113 нм, обладают субструктурой: столбики состоят из наноразмерных кристаллитов. Размер Mo₂N-кристаллитов находится в диапазоне 2,1–7,0 нм, MoN-кристаллитов – 1,7–7,4 нм. Выявлено, что появление δ -MoN-фазы сопровождается образованием чередующейся пластинчатой структуры типа MoN/Mo₂N/.../MoN/Mo₂N. При увеличении концентрации азота в MoN-покрытии такая структура становится преобладающей, чередующиеся пластины образуют пакеты с поперечными размерами до 200 нм.

Обнаружено, что увеличение концентрации азота и увеличение объемной доли δ -MoN-фазы приводит к уменьшению среднего поперечного размера столбиков Mo_2N с 37 до 12 нм. Установлено, что полученные MoN-покрытия обладают высокой твердостью до 36 ГПа и износостойкостью (параметр износа $\sim 10^{-7} \text{ мм}^3\text{Н}^{-1}\text{м}^{-1}$).

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА

MoN-покрытия; вакуумно-дуговое осаждение; плазменное ассистирование; источник газовой плазмы; концентрация азота; структура.

Введение

Покрытия системы Mo-N, синтезированные PVD-методами (Physical Vapor Deposition), в зависимости от структуры и фазового состава могут обладать разным набором свойств [1-3] и использоваться, например, в качестве износо- и коррозионностойких покрытий в инструментальной и металлообрабатывающей промышленности; в качестве диффузионных барьерных или сверхпроводящих слоев в микроэлектронике [4-7].

Нитриды молибдена могут находиться в виде низкотемпературной фазы β - Mo_2N с тетрагональной кристаллической решеткой ($a = 0,420 \text{ нм}$, $c = 0,801 \text{ нм}$, $a/c = 0,5243$), высокотемпературной фазы γ - Mo_2N с гранецентрированной кубической кристаллической решеткой ($a = 0,415...0,423 \text{ нм}$), фаз ξ -MoN с гранецентрированной кубической кристаллической решеткой типа NaCl B1 ($a = 0,420...0,419 \text{ нм}$) или δ -MoN с гексагональной кристаллической решеткой ($a = 0,572 \text{ нм}$, $c = 0,5608 \text{ нм}$, $a/c = 0,9697$) [8, 9].

В первую очередь покрытия системы Mo-N могут использоваться, как износостойкие для различных трибологических применений, благодаря своей механической устойчивости, высокой твердости, низкой растворимости цветных металлов в нитриде молибдена, высокой износостойкости [1, 4, 10, 11]. Например, в [10] показано, что двухфазные покрытия (δ -MoN + γ - Mo_2N) обладают высокой твердостью (до 34 ГПа), а монофазные покрытия (δ -MoN), полученные вакуумно-дуговым осаждением, обладают сверхтвердостью (до 51 ГПа). MoN-покрытия состава γ - Mo_2N обладают низким коэффициентом износа ($\sim 10^{-7} \text{ мм}^3\text{Н}^{-1}\text{м}^{-1}$) и высокой адгезией к подложке из быстрорежущей стали (до 60 Н) [1]. Авторами [12] обсуждалась возможность использования

γ - Mo_2N тонких покрытий в качестве диффузионных барьерных слоев в структуре с Al-Si и в качестве твердых покрытий, осажденных методом высокочастотного магнетронного распыления. Полученные покрытия обладали металлической проводимостью, которая увеличивалась в диапазоне 5-9 $\mu\Omega \cdot \text{m}$ практически линейно при увеличении парциального давления азота в диапазоне $(5-60) \cdot 10^{-3} \text{ Па}$. Так как нитриды молибдена представлены несколькими сверхпроводящими фазами: γ - Mo_2N (cubic) с $T_c \sim 5 \text{ К}$, β - Mo_2N (tetragonal) с $T_c \sim 5 \text{ К}$ и δ -MoN (hexagonal) с $T_c \sim 13 \text{ К}$ [5], то многие работы по получению MoN-покрытий нацелены именно на получение их сверхпроводящих свойств [5, 13, 14].

Известно, что фазообразование в покрытиях строго зависит от параметров процесса осаждения покрытия, таких как давление и состав рабочего газа, амплитуда отрицательного напряжения смещения, мощность разряда и др., это, в свою очередь, влияет прежде всего на концентрацию и энергию частиц, поступающих на подложку и, следовательно, на концентрацию и соотношение элементов в самом покрытии. Если рассматривать нитридные покрытия (MeN), в том числе систему Mo-N, то основной традиционный способ управления концентрацией азота в их элементном составе и способ изменения их фазового состава с использованием PVD-методов состоит в увеличении парциального давления азота в газовой смеси [1-3, 7, 10, 11]. Такой способ является инерционным и имеет ряд ограничений, например, на получение резких границ между слоями в многослойных покрытиях типа Me/MeN, на повторяемость толщины и элементного состава каждого слоя. Изменения фазового состава можно добиться также за счет увеличения энергии ионов, бомбардирующих поверхность растущего покрытия,

приложением отрицательного напряжения смещения в диапазоне – (50–250) В [1, 7, 10]. Температура подложки, на поверхности которой формируется MoN-покрытие, также влияет на его фазовый состав. В [10] было установлено, что при температурах 300–380 °С в MoN-покрытиях присутствует только δ -MoN фаза, при увеличении температуры до 410–510 °С – γ -Mo₂N.

Исследований, посвященных выявлению влияния парциального давления азота на фазовый состав и свойства формируемых покрытий системы Mo-N за последние 30 лет большое множество, включая [1–3, 7, 10, 11]. Однако, альтернативных малоинерционных методов изменения концентрации азота в нитридных покрытиях, полученных PVD-методами, в литературе практически нет.

Ранее авторами настоящей статьи было показано, что контроль концентрации азота в нитридных покрытиях (TiN, TiAlN, MoN), получаемых вакуумно-дуговым методом, можно осуществлять с помощью увеличения доли ионов азота в газо-металлической плазме [15–17]. Генерация смешанной газо-металлической плазмы должна осуществляться при этом одновременным устойчивым функционированием двух источников плазмы разного типа и конструкции: оригинальным источником газовой плазмы на основе несамостоятельного дугового разряда с накаливаемым и полым катодами [18, 19] и вакуумно-дуговым испарителем с интегрально-холодным катодом [20]. Был продемонстрирован положительный эффект управления концентрацией газо-металлической плазмы за счет изменения доли газовых ионов при постоянном рабочем давлении и составе газа и постоянном токе электродугового испарителя. Это, в свою очередь, позволило при разных параметрах режимов плазменного ассистирования легко изменять концентрацию азота в широком диапазоне в покрытиях на основе нитридов переходных металлов.

Целью данной работы было исследование влияния режимов плазменного ассистирования на свойства покрытий на основе молибдена и его нитридов, полученных вакуумно-

дуговым плазменно-ассистированным методом при относительно низком парциальном давлении азота (~0,01 Па), и детальное изучение их структуры, элементного и фазового состава, механических и трибологических свойств. Стоит отметить, что другими методами при заданных условиях такие покрытия не синтезируются.

1. Экспериментальное оборудование и методы диагностики

Генерацию газо-металлической плазмы в разных режимах плазменного ассистирования и осаждение покрытий системы Mo-N осуществляли вакуумно-дуговым плазменно-ассистированным методом на специализированной ионно-плазменной установке QUINTA (Россия, г. Томск, ИСЭ СО РАН), описание, принцип работы и конструкция которой подробно представлены в [19]. В настоящей работе использовались следующие плазменные источники: модернизированный электродуговой испаритель с молибденовым катодом Ø100 мм и оригинальный плазменный источник газовой плазмы на основе несамостоятельного дугового разряда с накаливаемым и полым катодами протяженной конструкции (Россия, г. Томск, ИСЭ СО РАН).

Перед нанесением покрытия поверхность подложек подвергалась бомбардировке ионами аргона при отрицательном напряжении смещения ≈ 1 кВ для ее финишной очистки и активации путем ионно-плазменного травления. В ходе бомбардировки подложка разогревалась до 500 °С. На подготовленную поверхность проводили осаждение однослойного покрытия системы Mo-N толщиной 4 мкм.

Увеличение концентрации азота в покрытии достигалось увеличением доли газовых ионов (азота) в газо-металлической плазме при постоянном составе и давлении газовой смеси. Ток дугового разряда с молибденовым катодом оставался неизменным во всех экспериментах и составлял 90 А. Доля газовых ионов определялась плотностью ионного тока источника газовой плазмы. Соотношение j_p/j_d (где j_p – плотность ионного тока источника

газовой плазмы; j_d – плотность ионного тока источника металлической плазмы) изменялось в пределах $0 \div 3$ с шагом 1 (табл. 1) при постоянной плотности ионного тока электродугового испарителя с Мо-катодом ($C_{Mo} \geq 99,96\%$, $j_d = 1,3$ мА/см²). Подробное описание параметров плазмы, полученных при выбранных условиях осаждения, можно найти в [17]. Напыление покрытий проводилось в аргон-азотной смеси при парциальном давлении азота $p_{N_2} = 0,06$ Па и общем давлении $p = 0,3$ Па. Амплитуда отрицательного напряжения смещения (U_b), приложенная к подложкам, составила 150 В. Манипулятор с закрепленными подложками находился в центре камеры на расстоянии 300 мм от выходных апертур плазменных источников и вращался со скоростью 3 г/м. Температура образцов во время напыления находилась в диапазоне 350–525 °С (табл. 1). Наблюдался рост конечной температуры образца во время осаждения покрытий на 40–75 °С при переходе от одного к последующему режиму за счет увеличения количества бомбардирующих подложку газовых ионов.

В качестве материала подложек использовали образцы из карбида вольфрама состава WC-8%Co (для исследования механических и трибологических свойств, элементного и фазового состава) и технически чистый титан марки Grade 2 (для ПЭМ-анализа). Образцы были механически отполированы до зеркальной поверхности с шероховатостью $R_a = 40$ нм с помощью алмазной суспензии и промыты в ультразвуковой ванне с использованием спирта до помещения в вакуумную камеру напылительной установки.

Толщина покрытий контролировалась на приборе Calotest CAT-S-0000 (CSEM, Switzerland) методом Calotest. Морфология поверхности и элементный состав покрытий были исследованы методом сканирующей электронной микроскопии (SEM) на электронном микроскопе Philips SEM-515 with EDAX ECON IV microanalyzer (Netherlands). Механические свойства MoN-покрытий, такие как твердость (HV), модуль Юнга (E), степень упругой деформации (W_c), были

рассчитаны из кривых нагрузки-разгрузки, полученными на Shimadzu DUN-211 ultramicrotester (Japan) с алмазным индентером Виккерса при нормальной нагрузке (P_n) 30 мН. Глубина индентирования была менее 10% от общей толщины покрытия, чтобы исключить влияние подложки [21]. Для каждого образца было сделано 10 измерений для получения статистических результатов. Трибологические исследования проводились с использованием трибометра Pin on Disc and Oscillating TRIBOtester (TRIBOtechnic, Франция) в геометрии «шарик-диск», где в качестве контр-тела применялся SiC-шарик диаметром 6 мм. Тест проводился в условиях сухого трения при следующих параметрах: нормальная нагрузка 10 Н, дистанция 600 м, радиус трека износа 2 мм, скорость скольжения шарика 25 мм/с, температура испытаний комнатная. Скорость износа (V) была посчитана, исходя из нагрузки (F), пройденной дистанции (L), площади поперечного сечения трека износа (A) и радиуса трека износа (R) по известной формуле:

$$V = \frac{2 \cdot \pi \cdot R \cdot A}{F \cdot L} \quad (1)$$

Шероховатость поверхности и профили треков износа были изучены с помощью контактного профилометра (TRIBOtechnic, Франция).

Кристаллическая структура, фазовый состав, величина деформации кристаллической решетки MoN-покрытий были идентифицированы методом рентгеновской дифракции на дифрактометре Shimadzu XRD-6000 (Япония) с излучением $CuK\alpha$ ($\lambda = 1,540598$ Å) в стандартном режиме Брэгга – Брентана. Фазовый состав анализировали с использованием баз данных PDF 4+ и программы полнопрофильного анализа POWDER CELL 2.4. Кроме того, структура, фазовый и элементный состав покрытий были подробно изучены методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на электронном микроскопе JEOL JEM-2100 F (Japan). Тонкие фольги (100–200 нм) поперечных шлифов покрытий на титановой подложке для ПЭМ исследований были приготовлены

стандартной резкой, механической абразивной шлифовкой и ионным травлением Ag^+ на приборе Ion Slicer EM-09100 IS (Jeol, Japan).

2. Результаты полученных экспериментов и их обсуждение

Увеличение доли ионов азота при переходе от режима без ($j_p/j_d = 0$, режим 1) к режиму с плазменным ассистированием ($j_p/j_d = 1$, режим 2) привело к заметному уве-

личению концентрации азота в покрытии на основе молибдена и его нитридов, полученных вакуумно-дуговым методом при относительно низком парциальном давлении азота $p_{N_2} = 0,06$ Па в 1,5 раза (табл. 1, 2). Аналогичный эффект, вызванный плазменным ассистированием при осаждении покрытий на основе молибдена и его нитридов, наблюдался авторами ранее, но в среде чистого азота при давлении $p_{N_2} = 0,2$ Па [16].

Таблица 1
Table 1

Значения плотности тока газовых ионов, отношений плотностей тока газовых и металлических ионов, температурного диапазона напыляемых образцов для разных режимов вакуумно-дугового осаждения покрытий системы Mo-N ($p_{N_2} = 0,06$ Па; $p = 0,3$ Па)

Gas ion current densities, gas-to-metal ion current density ratios, temperature ranges of different vacuum-arc Mo-N coating deposition regimes ($p_{N_2} = 0,06$ Pa; $p = 0,3$ Pa)

Номер режима / Mode number	Плотность тока газовых ионов j_p , мА/см ² / Gas ion current density j_p , mA/cm ²	Отношение плотностей тока газовых и металлических ионов j_p/j_d / Gas-to-metal ion current density ratio j_p/j_d	Температура образца T , °C / Sample temperature T , °C
1	0	0/1	500–350
2	1,3	1/1	500–425
3	2,6	2/1	500–485
4	3,9	3/1	500–525

Таблица 2
Table 2

Элементный состав MoN-покрытий, полученных вакуумно-дуговым методом, в зависимости от выбранного режима плазменного ассистирования ($p_{N_2} = 0,06$ Па; $p = 0,3$ Па)

Elemental composition of Mo-N coatings synthesized by the vacuum-arc method vs. the selected regime of plasma assistance ($p_{N_2} = 0,06$ Pa; $p = 0,3$ Pa)

Номер режима / Mode number	Концентрация молибдена C_{Mo} , вес.% / Molybdenum concentration C_{Mo} , wt.%	Концентрация азота C_N , вес.% / Nitrogen concentration C_N , wt.%	Концентрация молибдена C_{Mo} , ат.% / Molybdenum concentration C_{Mo} , at.%	Концентрация азота C_N , ат.% / Nitrogen concentration C_N , at.%
1	96,5	3,5	81,4	18,6
2	94,5	5,5	72,1	27,9
3	93,1	6,9	68,5	31,5
4	91,8	8,2	62,2	37,8

Дальнейшее увеличение соотношения плотностей ионного тока газовой и металлической составляющей газометаллической плазмы (j_p/j_d) от 1 до 3 привело к росту концентрации азота в MoN-покрытиях еще в 1,4 раза (табл. 1). Таким образом, в диапазоне рассматриваемых параметров (от режима 1 к режиму 4) при низком парциальном давлении азота концентрацию азота в MoN-покрытиях можно увеличить в 2 раза, изменяя параметры дополнительного источника газовой плазмы с накаливаемым и полым катодом при постоянном давлении и составе газовой смеси. Отметим, что для увеличения концентрации азота в покрытии системы Mo-N традиционно используют увеличение парциального давления азота [1-3, 7, 10, 11], что является инерционным процессом и влияет на повторяемость толщины и состава слоя при нанесении многослойных покрытий системы Me/MeN в отличие от предложенного оригинального малоинерционного метода [17], при котором время перестройки составляет менее 1 мс.

Результаты рентгеноструктурного анализа показали (рис. 1, табл. 3), что покрытия на основе молибдена и его нитридов, осажденные при парциальном давлении азота 0,06 Па и общем давлении смеси Ar/N₂ p = 0,3 Па вакуумно-дуговым методом без плазменного ассистирования (режим 1), содержат кристаллиты Mo с ОЦК-кристаллической решеткой (57,6 вес.%) и кристаллиты нитридов молибдена: β-Mo₂N с тетрагональной кристаллической решеткой (40,0 вес.%) и γ-Mo₂N с кубической кристаллической решеткой (2,4 вес.%). Полученное содержание фаз соответствует количественному и качественному элементному составу покрытия, определенному микрорентгеноспектральным анализом (табл. 2). Стоит отметить, что параметр кристаллической решетки у Mo-фазы ($a = 3,1488 \text{ \AA}$) отличается от табличного значения ($a = 3,147 \text{ \AA}$). Увеличение параметра может быть связано с внедрением атомов азота в междоузлия кристаллической решетки молибдена (радиус атома молибдена равен 139 пм, атома

азота – 92 пм). По величине деформации кристаллической решетки видно, что покрытие является напряженным ($\Delta d/d = (8,2-8,9) \cdot 10^{-3}$). Так как исследуемые покрытия были синтезированы на образцах из сплава WC-8%Co, то на рентгенограммах для всех исследуемых образцов наблюдаются рефлексы карбида вольфрама (рис. 1). Таким образом, покрытия, полученные традиционным вакуумно-дуговым методом без дополнительной ионизации рабочего газа при низком парциальном давлении азота (0,06 Па), в основном состоят из кристаллитов металлической фазы (Mo), что и определяет их характеристики.

При переходе к MoN-покрытиям, осажденным по режимам с плазменным ассистированием, на рентгенограммах исчезают рефлексы от чистого молибдена (режимы 2-4, рис. 1, табл. 3). При $j_p/j_d = 1$ (режим 2) в покрытии преобладают кристаллиты γ-Mo₂N-фазы (96,8 вес.%), также присутствует β-Mo₂N-фаза (3,2 вес.%). Такой фазовый состав соответствует элементному составу, выявленному с помощью микрорентгеноспектрального анализа (табл. 2).

При увеличении j_p/j_d до 2 (режим 3) отношение фаз γ- к β-Mo₂N становится практически равным 1:1 (рис. 1, табл. 3). Содержание β-Mo₂N составляет 46,2 вес.%, содержание γ-Mo₂N равно 49,6 вес.%. Кроме этого в покрытии присутствует фаза δ-MoN с гексагональной кристаллической решеткой (4,2 вес.%). Полученный фазовый состав соответствует результатам микрорентгеноспектрального анализа (табл. 2).

При дальнейшем увеличении j_p/j_d до 3 (режим 4), как и в последних двух случаях, на рентгенограммах наблюдались следующие фазы: δ-MoN, γ-Mo₂N и β-Mo₂N (рис. 1, табл. 3). Здесь фаза δ-MoN стала основной, ее доля увеличилась до 67,2 вес.%. Содержание β-Mo₂N фазы уменьшилось до 31,1 вес.%, содержание γ-Mo₂N стало равным 1,5 вес.%. Такой фазовый состав в пределах погрешности соответствует элементному составу, выявленному с помощью микрорентгеноспектрального анализа (табл. 2).

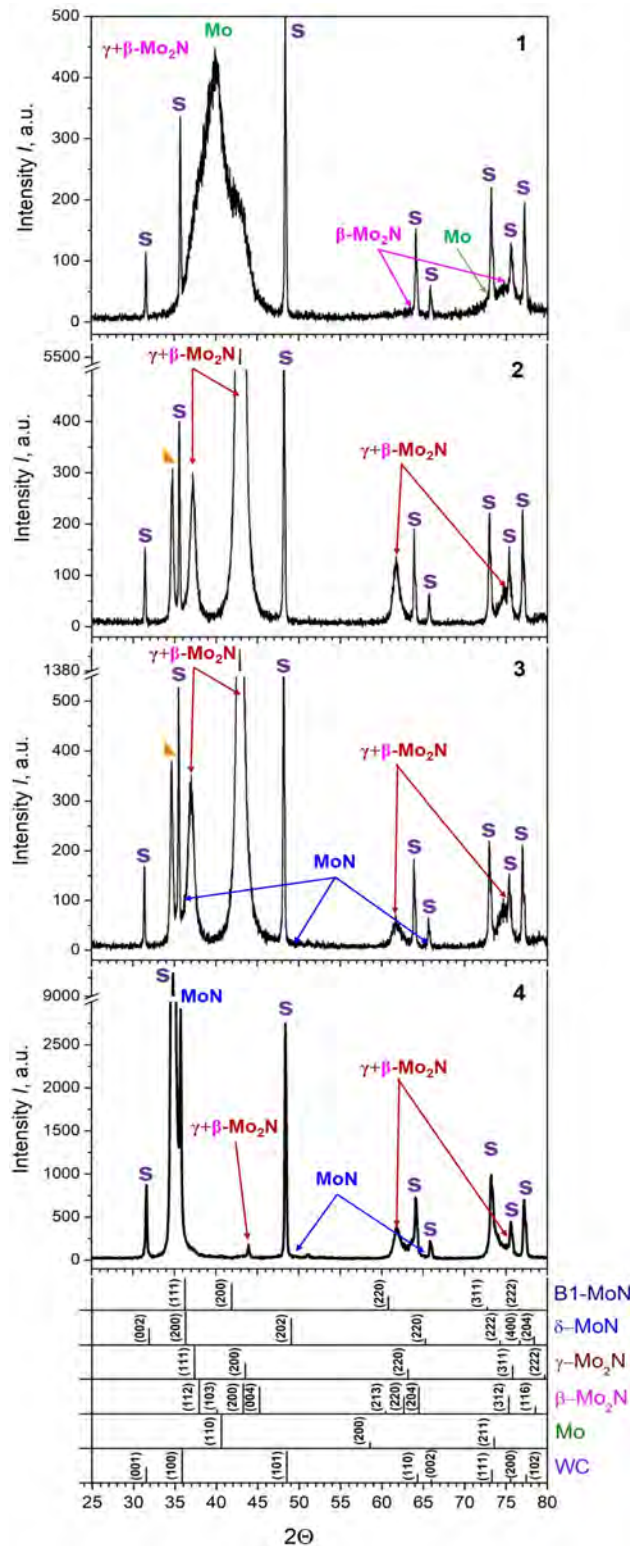


Рис. 1. Участки рентгенограмм для покрытий на основе Mo и его нитридов, полученные в разных режимах плазменного ассистирования вакуумно-дуговым методом, и штрих-диаграммы обнаруженных фаз. Треугольником обозначена нерасшифрованная фаза, не относящаяся к молибдену и его нитридам, предположительно MoO₂ или соединение Mo с подложкой: 1 – $j_p/j_d = 0$; 2 – $j_p/j_d = 1$; 3 – $j_p/j_d = 2$; 4 – $j_p/j_d = 3$

Fig. 1. Sections of the XRD patterns from Mo-N coatings, formed in different modes of vacuum-arc plasma-assisted deposition, and line-diagrams of the revealed phases: 1 – $j_p/j_d = 0$; 2 – $j_p/j_d = 1$; 3 – $j_p/j_d = 2$; 4 – $j_p/j_d = 3$. A triangle indicates an unidentified phase, presumably the reflection belongs to molybdenum oxide or molybdenum compounds formed with the elements of the substrate

Результаты рентгеноструктурного анализа для MoN-покрытий
The results of the X-ray diffraction analysis of the coatings of Mo-N system

Номер режима / Mode number	Обнаруженные фазы, тип кристаллической решетки / Observed phases, crystal lattice type	Содержание фаз, вес.% / Phase content, wt.%	Параметры решетки, Å / Lattice parameters, Å	Размер ОКР, нм / Size of CSR, nm	Величина деформации кристаллической решетки $\Delta d/d$, 10^{-3} / Crystal lattice microdistortion d/d , 10^{-3}
1	Mo, ОЦК	57,6	$a = 3,1488$	4,20	8,631
	Mo ₂ N, тетрагональная	40,0	$a = 4,1877$ $c = 8,0024$	3,81	8,854
	Mo ₂ N, кубическая	2,4	$a = 4,2042$	2,97	8,216
2	Mo ₂ N, тетрагональная	3,2	$a = 4,3000$ $c = 7,9000$	26,96	1,496
	Mo ₂ N, кубическая	96,8	$a = 4,2116$	14,55	3,134
3	Mo ₂ N, тетрагональная	46,2	$a = 4,1672$ $c = 8,1000$	43,2	4,597
	Mo ₂ N, кубическая	49,6	$a = 4,1631$	64,95	13,056
	MoN, гексагональная	4,2	$a = 2,8820$ $c = 11,2896$	32,09	1,112
4	Mo ₂ N, тетрагональная	31,1	$a = 4,1913$ $c = 8,1000$	11,15	4,039
	Mo ₂ N, кубическая	1,5	$a = 4,1839$	–	–
	MoN, гексагональная	67,2	$a = 2,9033$ $c = 11,3000$	55,77	0,149

Таким образом, увеличение концентрации азота в покрытиях системы Mo-N, вызванное увеличением доли газовых ионов в режимах с плазменным ассистированием, приводит к изменению их фазового состава: основная фаза меняется с металлической (Mo) на нитридную с недостатком азота (Mo₂N), а затем на фазу стехиометрического состава MoN.

По результатам ПЭМ было показано, что покрытие, нанесенное в режиме без плазменного ассистирования (режим 1), не имеет столбчатой структуры (рис. 2) и является многофазным и нанокристаллическим. Очевидно, что результатами ПЭМ был под-

твержден полученный рентгеноструктурным анализом фазовый состав покрытия, синтезированного по режиму без плазменного ассистирования (режим 1): γ -Mo₂N, β -Mo₂N и Mo (рис. 2, в). Нитрид Mo₂N присутствует в двух модификациях: с тетрагональной и кубической кристаллической решеткой. Параметры кристаллических решеток двух нитридов Mo₂N близки, и на микроэлектрограммах можно разделить рефлексы только с большими индексами, типа (311) и (113) (рис. 2, в). Рефлексы с малыми индексами имеют близкие значения радиус-векторов, поэтому трудно разделимы на микроэлектроннограммах.

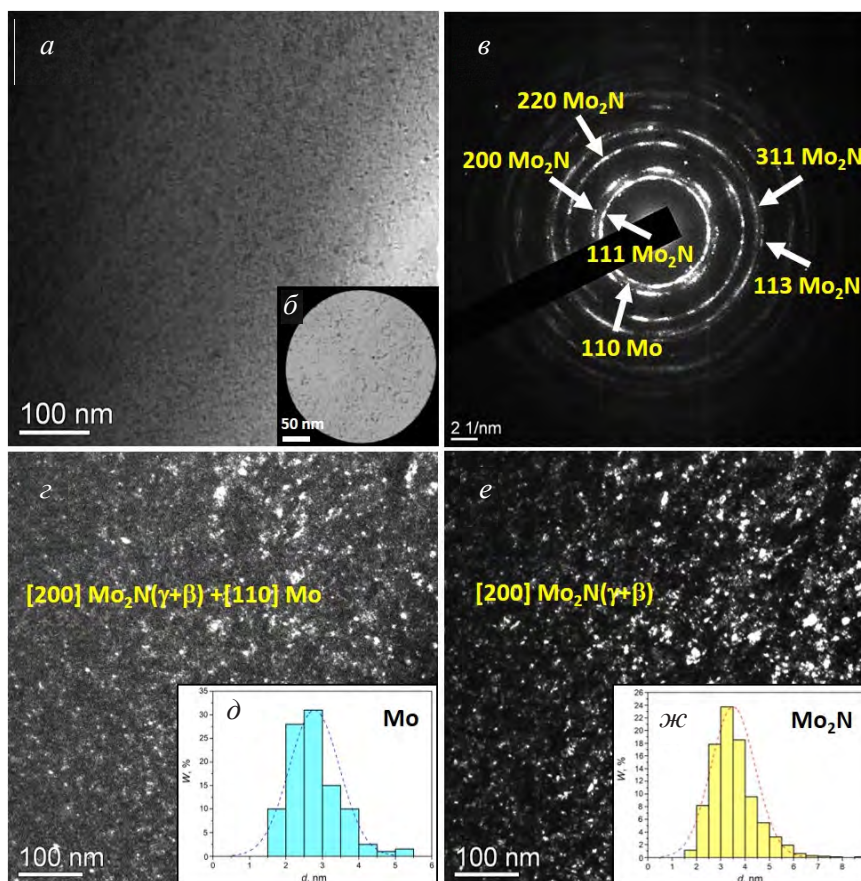


Рис. 2. ПЭМ-изображение структуры покрытия на основе молибдена, осажденного вакуумно-дуговым методом без плазменного ассистирования (режим 1), в области контакта с подложкой: а, б – светлое поле; в – микроэлектроннограмма; г, е – темные поля, полученные в рефлексах $[200]Mo_2N + [110]Mo$ и $[200]Mo_2N$; д, ж – распределение кристаллитов Mo и Mo_2N по размерам соответственно

Fig. 2. TEM structural image of the Mo-based coating deposited by the vacuum-arc method without plasma assistance (Mode 1) in the region of contact with the substrate: а, б – bright field; в – microdiffraction pattern; г, е – dark fields obtained in the $[200]Mo_2N + [110]Mo$ and $[200]Mo_2N$ reflections; д, ж – size distributions of the Mo and Mo_2N crystallites respectively

У нанокристаллического покрытия на основе молибдена и его нитридов размеры Mo-кристаллитов находятся в диапазоне (1,6–5,3) нм, их средний размер составляет 2,8 нм (рис. 2, г, д). Размеры кристаллитов Mo_2N находятся в диапазоне (1,8–7,6) нм, их средний размер составляет 3,6 нм (рис. 2, е, ж). Стоит отметить, что нет выраженной зависимости размера кристаллитов обеих фаз по толщине покрытия.

При переходе к режимам вакуумно-дугового осаждения с плазменным ассистированием структура и фазовый состав покрытий на основе молибдена и его нитридов сильно изменяются (рис. 1, 3, табл. 3). Покрытие, по-

лученное по режиму 2, является также нанокристаллическим и многофазным, но имеет столбчатую структуру, столбики, в свою очередь, состоят из кристаллитов нанометрового размера (рис. 3). Основными фазами являются γ - Mo_2N , β - Mo_2N ; дополнительной – фаза MoN со следующими параметрами кристаллической решетки: $a = 2,866$, $c = 2,810$ Å. Так как методом рентгеноструктурного анализа фаза MoN не была обнаружена, можно заключить, что ее объемная доля не превышает несколько весовых процентов. Поперечный размер столбиков из кристаллитов Mo_2N -фазы ($\gamma + \beta$) находится в диапазоне 12,4–113,4 нм, его среднее значение составляет 37,2 нм.

Размер Mo_2N -кристаллитов составляет 2,1–6,5 нм, средний размер – 4,2 нм. Распределение Mo_2N -кристаллитов по размерам приведено на рис. 3, д. Поперечный размер столбиков из кристаллитов MoN -фазы находится в диапазоне 2,6–6,1 нм, его среднее значение составляет 4,1 нм. Размер MoN -кристаллитов равен 2,5–7,4 нм, средний размер – 4,5 нм. Кристаллиты MoN встречаются в покрытии также вне столбчатой структуры. Распределение MoN -кристаллитов по размерам приведено на рис. 3, ж. Фазы $\text{Mo}_2\text{N}(\gamma + \beta)$ и MoN локально формируют слоистую чередующуюся структуру (рис. 3, з, е).

Результаты ПЭМ-анализа (рис. 4) MoN -покрытия, осажденного по режиму 3, хорошо согласуются с результатами рентгеноструктурного анализа (рис. 1, табл. 3), покрытие явля-

ется многофазным ($\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$, $\beta\text{-Mo}_2\text{N}$ и $\delta\text{-MoN}$) (рис. 4, в) и состоит из наноразмерных кристаллитов этих фаз (рис. 4, з–ж). Размеры кристаллитов $\text{Mo}_2\text{N}(\gamma + \beta)$ составляют 2,1–7,0 нм, среднее значение равно 3,9 нм (рис. 4, з, д). Кристаллиты $\text{Mo}_2\text{N}(\gamma + \beta)$ образуют столбики с поперечными размерами 7,5–98,6 нм, их средний размер составляет 37,1 нм (рис. 4, з). Кристаллиты MoN имеют размеры в диапазоне 1,9–5,8 нм, их средний размер равен 3,7 нм (рис. 4, е, ж). Было обнаружено, что MoN -кристаллиты собраны в тонкие столбики (пластины) и локально чередуются со столбиками из Mo_2N -кристаллитов (рис. 4, з, е). Поперечный размер столбиков из MoN -кристаллитов составляет 3,2–5,4 нм, его среднее значение равно 4,2 нм (рис. 4, е).

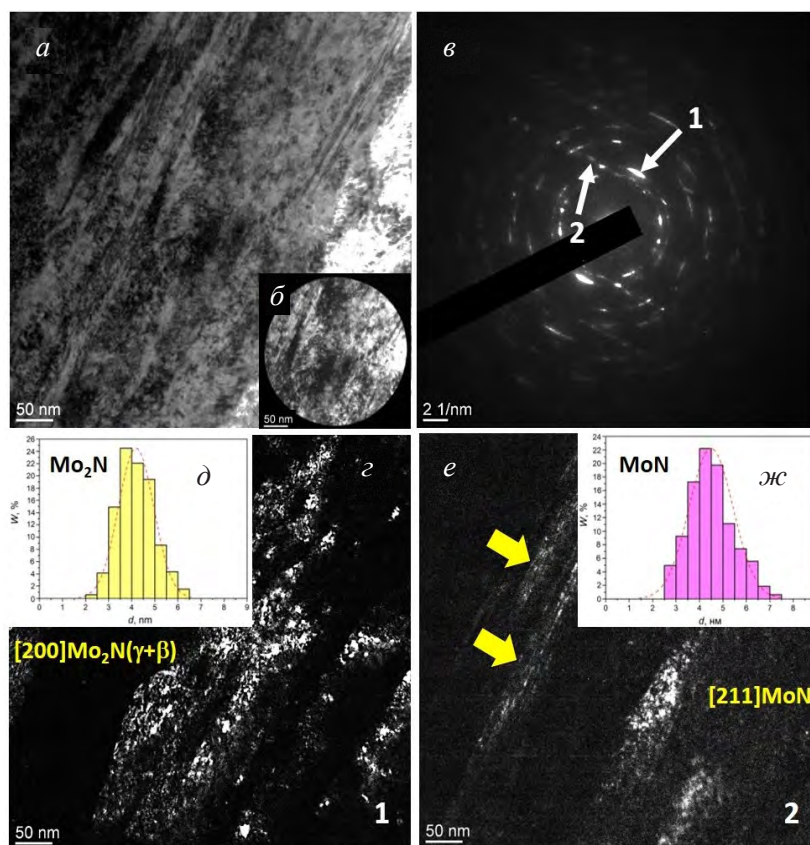


Рис. 3. ПЭМ-изображение структуры покрытия на основе нитрида молибдена, осажденного вакуумно-дуговым методом с плазменным ассистированием (режим 2), в центральной области покрытия: а, б – светлое поле; в – микроэлектроннограмма; г, е – темные поля, полученные в рефлексах $[200]\text{Mo}_2\text{N}$ и $[211]\text{MoN}$; д, ж – распределение кристаллитов Mo_2N и MoN по размерам соответственно. Стрелками (е) указаны пластины MoN

Fig. 3. TEM image of the Mo-N coating deposited by the vacuum-arc plasma-assisted method (Mode 2) from the central part of the coating:

а, б – bright field; в – microdiffraction pattern; г, е – dark fields obtained in the $[200]\text{Mo}_2\text{N}$ and $[211]\text{MoN}$ reflections; д, ж – size distributions of the Mo_2N and MoN crystallites respectively. Arrows (е) indicate the MoN plates

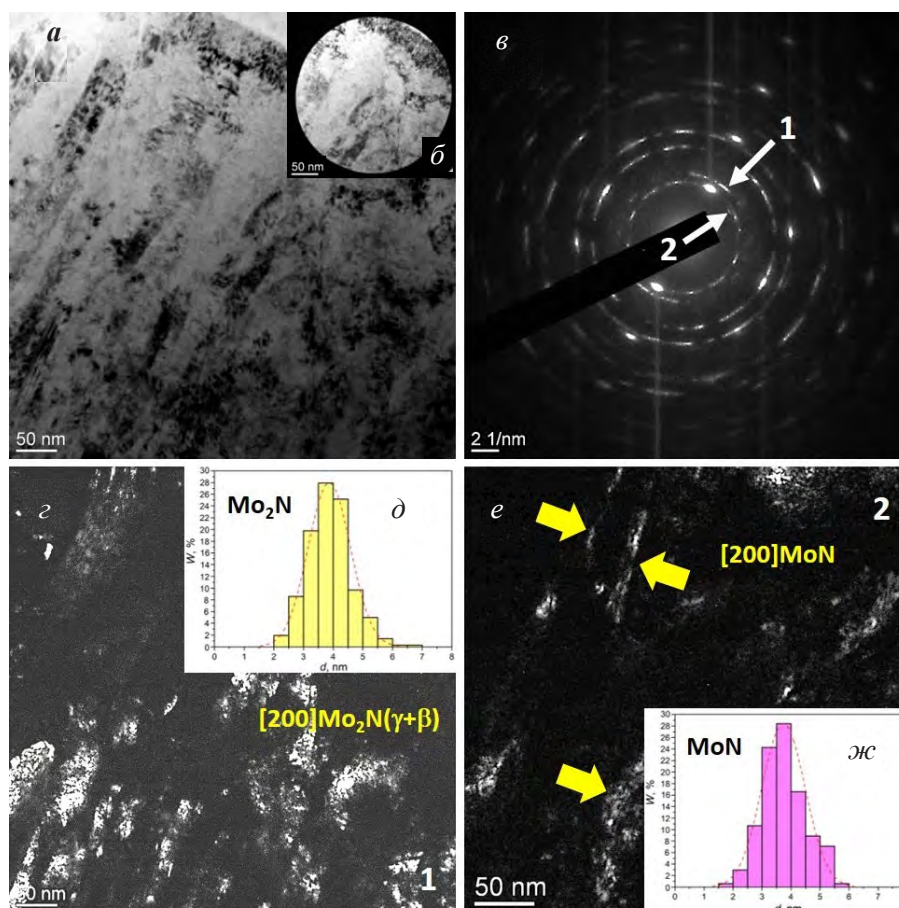


Рис. 4. ПЭМ-изображение структуры покрытия на основе нитрида молибдена, осажденного вакуумно-дуговым методом с плазменным ассистированием (режим 3), в области контакта с подложкой:

a, б – светлое поле; в – микроэлектронограмма; г, е – темные поля, полученные в рефлексах $[200]Mo_2N$ и $[200]MoN$; д, ж – распределение кристаллитов Mo_2N и MoN по размерам соответственно. Стрелками (e) указаны пластины MoN

Fig. 4. TEM image of the structure of a Mo-N coating formed by the vacuum-arc plasma-assisted deposition (Mode 3) in the region of contact with the substrate:

a, б – bright field; в – microdiffraction pattern; г, е – dark fields obtained in the $[200]Mo_2N$ and $[200]MoN$ reflections; д, ж – size distributions of the Mo_2N and MoN crystallites, respectively.

Arrows (e) indicate the MoN plates

Синтезированное по режиму 4 MoN-покрытие также является многофазным: δ -MoN + $Mo_2N(\beta + \gamma)$ и имеет столбчатую (пластинчатую) структуру преимущественно во всем объеме покрытия (рис. 5). Пластины MoN и Mo_2N параллельны друг другу и расположены чередующимся образом ($MoN/Mo_2N/.../MoN/Mo_2N$). Пластины собраны в пакеты толщиной до 200 нм (рис. 5, з). Ис-

ходя из анализа темнопольных изображений (рис. 5, г, д, з), толщина пластин $Mo_2N(\beta + \gamma)$ и MoN фаз составляет 2–33 нм, средний размер – 11,7 нм. Пластины обеих фаз наноструктурированы. Размер $Mo_2N(\beta + \gamma)$ -кристаллитов составляет 2,1–4,3 нм, его среднее значение – 3,2 нм. Размер MoN-кристаллитов составляет 1,7–3,9 нм, его среднее значение равно 2,8 нм.

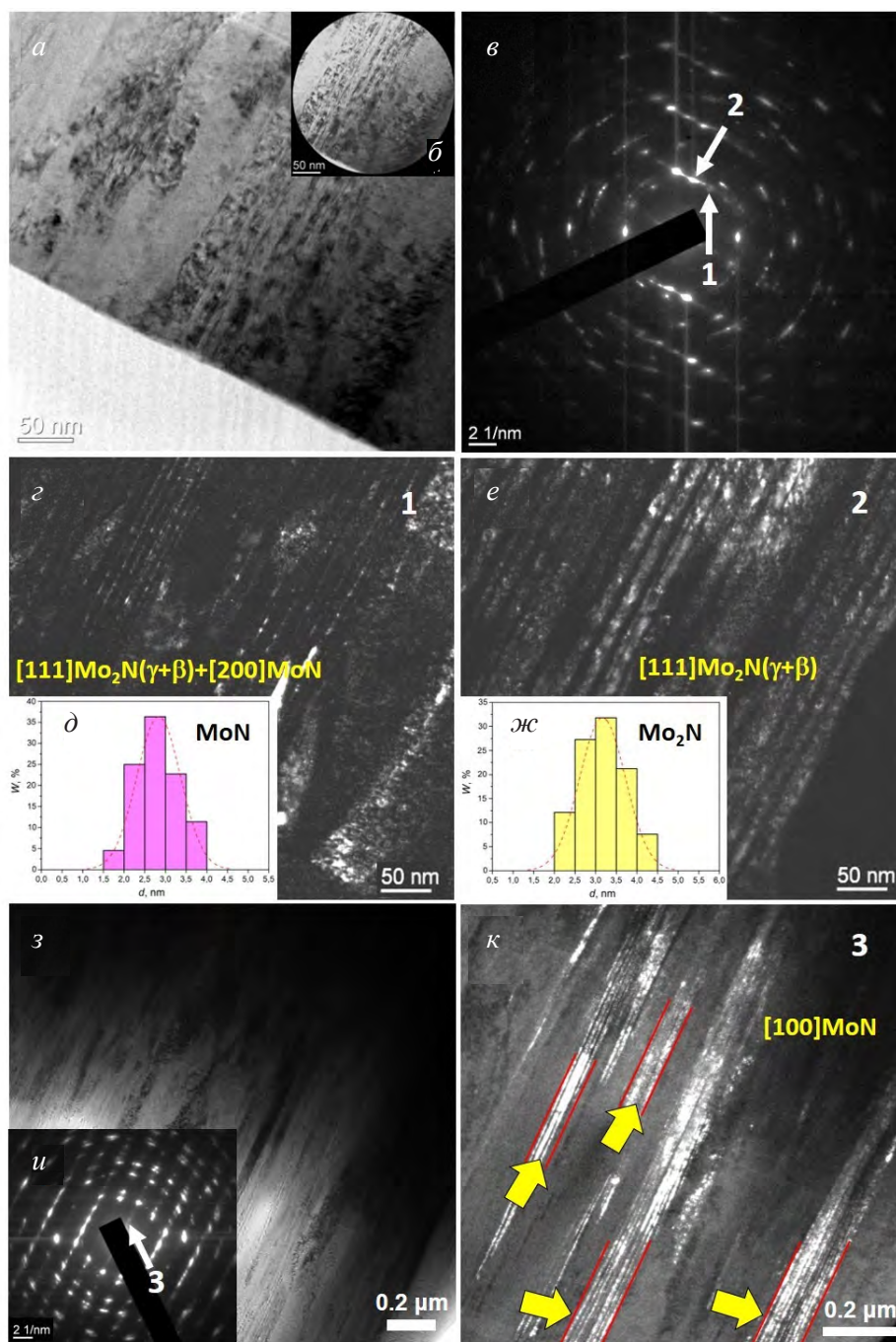


Рис. 5. ПЭМ-изображение структуры покрытия системы Mo-N, осажденного вакуумно-дуговым плазменно-ассистированным методом (режим 4), в области контакта с подложкой (а, б, з, е) и в центральной области (з, к):

а, б, з – светлое поле; в, и – микроэлектроннограммы; з, е, к – темные поля, полученные в рефлексах $[111]\text{Mo}_2\text{N} + [200]\text{MoN}$, $[111]\text{Mo}_2\text{N}$ и $[100]\text{MoN}$ соответственно; д, ж – распределение кристаллитов MoN и Mo_2N по размерам соответственно. Полосками и стрелками выделены пакеты пластин MoN/ Mo_2N (з)

Fig. 5. TEM image of the structure of a coating of the Mo-N coating, which was formed by the vacuum-arc plasma-assisted deposition (Mode 4) in the region of contact with the substrate (a, б, з, e) and in the central part (з, к): a, б, з – bright field; в, и – microdiffraction pattern; з, e, к – dark fields obtained in the $[111]\text{Mo}_2\text{N} + [200]\text{MoN}$, $[111]\text{Mo}_2\text{N}$ and $[100]\text{MoN}$ reflections, respectively; д, ж – size distributions of the MoN and Mo_2N crystallites respectively. Arrows and stripes indicate the packets of MoN/ Mo_2N plates (з)

Видно, что увеличение концентрации азота в покрытиях системы Mo-N при переходе к режимам с плазменным ассистированием приводит к изменению фазового состава: металлическая фаза Mo исчезает, вместо нее преобладающей становится фаза Mo₂N, а при дальнейшем увеличении концентрации азота основную объемную долю в покрытии занимает MoN-фаза. Наряду с изменением фазового состава в покрытиях, полученных в режимах с плазменным ассистированием (режимы 2–4), выявлено формирование столбчатой структуры, в отличие от нестолбчатой структуры покрытий, полученных в режимах без плазменного ассистирования (режим 1). При j_p/j_d равным 1 и 2 и низком содержании фазы δ-MoN (1–4 вес.%) в покрытии кристаллиты MoN образуют столбики небольшого поперечного размера (2,6–6,1 нм) и формируют локально со столбиками из Mo₂N-кристаллитов чередующуюся структуру – пакеты полосок типа (MoN/Mo₂N/.../MoN/Mo₂N). Стоит отметить, что столбики состава Mo₂N в таких чередующихся структурах также имеют небольшой поперечный размер и составляет <20 нм (рис. 3, e, рис. 4, e). Объем таких пакетов в покрытиях, полученных при низком j_p/j_d , по сравнению с общим объемом, невелик. Основную долю объема покрытия составляют столбики Mo₂N с поперечными размерами (3,5–113,4) нм и их средним значением ≈37 нм. При $j_p/j_d = 3$ большую часть объема покрытия составляет вышеописан-

ная чередующаяся пластинчатая структура, собранная в пакеты (рис. 5, z, e, z, κ). Стоит отметить, что при увеличении плотности тока газовых ионов в 3 раза во время осаждения MoN-покрытий в режимах с плазменным ассистированием средний размер кристаллитов уменьшается в 1,3 и в 1,6 раз для Mo₂N и MoN соответственно. Явление изменения размера зерен общеизвестно и наблюдается при изменении параметров бомбардировки растущего PVD-покрытия [16, 22, 23].

Изменение концентрации азота, фазового состава и структуры покрытий на основе молибдена и его нитридов вследствие увеличения доли газовых ионов в газо-металлической плазме (табл. 1–4) привело к заметному изменению их физико-механических и трибологических характеристик. При переходе от режима без к режиму с плазменным ассистированием нанотвердость покрытий системы Mo-N увеличилась в 1,1–1,3 раза (табл. 4). Максимальное увеличение твердости наблюдается при $j_p/j_d = 3$ ($HV_{0,03} \approx 36$ ГПа). Увеличение твердости покрытий можно объяснить уменьшением металлической фазы в покрытии и преобладанием нитридных фаз типа Mo₂N(γ + β) и δ-MoN. Известно, что увеличение объемной доли δ-MoN-фазы приводит к увеличению твердости покрытий [10]. Стоит отметить, что вклад в увеличение твердости покрытий в режимах с плазменным ассистированием могло внести и уменьшение размера кристаллитов нитридных фаз.

Таблица 4
Table 4

Свойства MoN-покрытий, полученных вакуумно-дуговым методом, в зависимости от параметров режима плазменного ассистирования ($p_{N_2} = 0,06$ Па; $p = 0,3$ Па)

Properties of Mo-N coatings synthesized by the vacuum-arc method vs. the plasma-assisted regime parameters ($p_{N_2} = 0,06$ Pa; $p = 0,3$ Pa)

№	HV _{0,03} , ГПа	E, ГПа	W _e , %	R _a , нм	R _z , мкм	μ	V, · 10 ⁻⁷ мм ³ Н ⁻¹ М ⁻¹
1	28,2	386	49	58	0,56	0,52	4,96
2	31,2	489	46	48	0,39	0,40	2,31
3	35,5	482	52	45	0,45	0,50	3,26
4	35,8	478	48	46	0,47	0,49	2,08

Модуль Юнга покрытий, сформированных в режиме с плазменным ассистированием в 1,2–1,3 раза увеличился по сравнению с покрытиями, нанесенными без плазменного ассистирования, но зависимость модуля Юнга от параметра j_p/j_d не прослеживается. Индекс пластичности (Н/Е) составляет для всех синтезированных покрытий $\approx 0,1$. Степень упругого восстановления остается на одном уровне ($\approx 50\%$), независимо от параметров режима плазменного ассистирования (табл. 4).

Закономерностей в изменении параметров шероховатости не наблюдалось. В пределах погрешности ($\pm 10\%$) значения R_a и R_z не изменяются и остаются на уровне ≈ 50 нм и 0,5 мкм соответственно. Этот факт свидетельствует о том, что увеличение доли ионов азота в выбранном диапазоне параметров, не приводит к значительному растравливанию поверхности покрытий.

Коэффициент трения MoN-покрытий, осажденных во всех исследуемых режимах, изменяется незначительно и находится в диапазоне $\mu = 0,40–0,52$. Эти значения являются типичными для покрытий системы Mo-N, сформированных PVD-методами [2, 4, 7, 11]. В данной работе износостойкость покрытий оценивалась по результатам значений скорости износа, которая является обратно пропорциональной ей величиной. Износостойкость покрытий при переходе к режимам с плазменным ассистированием выросла в 1,5–2,4 раза (режимы 2–4) по сравнению со значениями для покрытий, осажденных в режиме без плазменного ассистирования (режим 1). Лучшая износостойкость наблюдается у MoN-покрытия, осажденного при большем значении плотности тока газовых ионов в газо-металлической плазме, и, соответственно, с большей концентрацией азота в покрытии (табл. 1, 2, режим 4) [17]. Скорость износа в этом случае составляет $2,1 \cdot 10^{-7} \text{ мм}^3 \text{ Н}^{-1} \text{ м}^{-1}$ (табл. 4). Стоит отметить, что для покрытий на основе молибдена и его нитридов характерным диапазоном для скорости износа, измеренной по схеме «шарик-диск», является $\sim 10^{-7}–10^{-6} \text{ мм}^3 \text{ Н}^{-1} \text{ м}^{-1}$ [1, 2, 4]. Причем при увеличении концентрации азота в покрытии

и уменьшении доли металлической фазы наблюдается уменьшение скорости износа покрытий [2, 11]. Оба последних утверждения характерны для полученных в данной работе покрытий системы Mo-N (табл. 2 и 4).

Таким образом, увеличивая долю газовых ионов с помощью ассистирующего плазменного источника при вакуумно-дуговом осаждении, возможно получить MoN-покрытия с высокой твердостью (до 36 ГПа), низким параметром износа ($2,1 \cdot 10^{-7} \text{ мм}^3 \text{ Н}^{-1} \text{ м}^{-1}$), относительно низкой шероховатостью и хорошей степенью упругого восстановления, которые перспективны для применения, как износостойкие, в металлорежущей и инструментальной промышленности.

Заключение

Были проведены работы по синтезу однослойных покрытий на основе молибдена и его нитридов вакуумно-дуговым плазменно-ассистированным методом и комплексные исследования их свойств, состава и структуры. Выявлено, что для увеличения концентрации азота в формируемых покрытиях и улучшения нитридообразования при вакуумно-дуговом испарении молибденового катода в газовой смеси Ar/N_2 эффективно использование источника газовой плазмы на основе несамостоятельного дугового разряда с накаливаемым и полым катодами. Увеличение отношения плотностей токов газовых и металлических ионов (j_p/j_d) в диапазоне $0 \div 3$ позволяет увеличить концентрацию азота в MoN-покрытии в ≈ 2 раза и существенно повысить содержание нитридных фаз с практически полным исключением металлической фазы из состава покрытия. Установлено, что с увеличением параметра j_p/j_d происходит увеличение нанотвердости MoN-покрытий в 1,1–1,3 раза до значений около 36 ГПа, и износостойкости в 1,5–2,4 раза (параметр износа $\sim 10^{-7} \text{ мм}^3 \text{ Н}^{-1} \text{ м}^{-1}$) по сравнению с параметрами покрытий, осажденных в режимах без плазменного ассистирования.

Выявлено, что покрытие на основе молибдена и его нитридов, осажденное традиционным вакуумно-дуговым методом без плазмен-

ного ассистирования в смеси Ar/N_2 при парциальном давлении азота 0,06 Па в основном содержит кристаллиты Мо-фазы с ОЦК-кристаллической решеткой (57,6 вес.%), а также кристаллиты β - Mo_2N -фазы с тетрагональной кристаллической решеткой (40,0 вес.%) и γ - Mo_2N -фазы с кубической кристаллической решеткой (2,4 вес.%). Размеры кристаллитов Mo_2N находятся в диапазоне (1,8–7,6) нм, средний размер составляет 3,6 нм. Размеры Мо-кристаллитов находятся в диапазоне (1,6–5,3) нм, средний размер составляет 2,8 нм.

Установлено методами рентгеноструктурного анализа и ПЭМ, что в MoN-покрытиях, полученных в режимах с плазменным ассистированием, содержатся только нитридные фазы молибдена (β - Mo_2N , γ - Mo_2N , δ -MoN), а фазы чистого молибдена отсутствуют. В зависимости от отношения плотности ионного тока газовой и металлической составляющей плазмы в пределах от 1 до 3 относительное содержание нитридных фаз изменяется. Максимальное (67%) содержание δ -MoN с гексагональной кристаллической решеткой обнаружено при $j_p/j_d = 3$, при этом концентрация молибдена в покрытии составляет 62 ат.%, азота – 38 ат.%.

Все покрытия, сформированные в режимах с плазменным ассистированием, имеют столбчатую структуру с поперечными размерами столбиков в диапазоне 2–113 нм. Покрытия обладают субструктурой: столбики состоят из наноразмерных кристаллитов. Размер Mo_2N -кристаллитов находится в диапазоне 2,1–7,0 нм, MoN-кристаллитов – 1,7–7,4 нм. Средний размер кристаллитов для Mo_2N и MoN при увеличении j_p/j_d параметра уменьшается с 4,2 до 3,2 нм и с 4,5 до 2,8 нм соответственно. Стоит отметить, что появление δ -MoN-фазы сопровождается образованием чередующейся пластинчатой структурой типа MoN/ $\text{Mo}_2\text{N}/\dots/\text{MoN}/\text{Mo}_2\text{N}$. Причем при увеличении концентрации азота в MoN-покрытии такая структура становится преобладающей, а чередующиеся пластины образуют пакеты с поперечными размерами до 200 нм. Кроме этого, увеличение концентрации азота и увеличение объемной доли δ -MoN-фазы

приводит к уменьшению среднего поперечного размера столбиков Mo_2N с 37 до 12 нм.

Таким образом, для увеличения концентрации азота в покрытиях на основе молибдена и его нитридов, увеличения доли δ -MoN-фазы с исключением металлической фазы и значительного улучшения основных прочностных и триботехнических характеристик применение дополнительной ионизации рабочей смеси газов с помощью источника газовой плазмы на основе несамостоятельного разряда с накаленным и полым катодами за счет малоинерционного изменения тока разряда целесообразно и перспективно, особенно с учетом возможности простой реализации автоматизации процесса перестройки разряда.

Благодарности

Исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ и Администрации Томской области в рамках научного проекта № 18-48-700016.

Результаты наноиндентации и ПЭМ-анализа получены на базе Научно-образовательного инновационного центра «Наноматериалы и нанотехнологии» НИ ТПУ. Результаты растровой электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа получены в ЦКП НОЦ ТГУ «Физика и химия высокоэнергетических систем».

Список литературы

1. Gilewicz A., Warcholinski B., Murzynski D. The properties of molybdenum nitride coatings obtained by cathodic arc evaporation // Surf. Coat. Technol. 2013. V. 236. P. 149–158. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2013.09.005.
2. Mechanical and tribological properties of sputtered Mo-O-N coatings / J. Musil et al. // Surf. Coat. Technol. 2013. V. 215. P. 386–392. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2012.06.090.
3. Nanostructured molybdenum nitride-based coatings: Effect of nitrogen concentration on microstructure and mechanical properties / J. Wang et al. // Thin Solid Films. 2019. V. 682. P. 82–92. DOI: 10.1016/j.tsf.2019.05.011.

4. Effect of heat treatment on structure and properties of molybdenum nitride and molybdenum carbonitride films prepared by magnetron sputtering / Jianguo Qian et al. // *Surf. Coat. Technol.* 2019. V. 374. P. 725–735. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2019.06.062.
5. Synthesis of nanocrystalline δ -MoN by thermal annealing of amorphous thin films grown on (100) Si by reactive sputtering at room temperature / N. Haberkorn et al. // *Thin Solid Films*. 2018. V. 660. P. 242–246. DOI: 10.1016/j.tsf.2018.06.010.
6. Mechanical properties and tribological behaviour of Mo-N coatings deposited via high power impulse magnetron sputtering on temperature sensitive substrates / V. Zin et al. // *Tribology International*. 2018. V. 119. P. 372–380. DOI: 10.1016/j.triboint.2017.11.007.
7. Phase composition and tribological performance of molybdenum nitride coatings synthesized by IBAD / Xiaodong Zhu et al. // *Surf. Coat. Technol.* 2013. V. 228. P. S184–S189. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2012.06.032.
8. Jehn H., Ettmayer P. The molybdenum-nitrogen phase diagram // *J. Less - Common Met.* 1978. V. 58. P. 85–98. DOI: 10.1016/0022-5088(78)90073-5.
9. Gusev A. I., Rempel A. A., Magerl A. J. *Disorder and Order in Strongly Nonstoichiometric Compounds: Transition Metal Carbides, Nitrides and Oxides*. Springer Science & Business Media, 2013. 603 p.
10. Kazmanli M. K., Urgen M., Cakir A. F. Effect of nitrogen pressure, bias voltage and substrate temperature on the phase structure of Mo–N coatings produced by cathodic arc PVD // *Surf. Coat. Technol.* 2003. V. 167, Iss. 1. P. 77–82. DOI: 10.1016/S0257-8972(02)00866-6.
11. Effect of nitrogen flow rate on structure and properties of MoN_x coatings deposited by facing target sputtering / Tao Wang et al. // *Journal of Alloys and Compounds*. 2017. V. 701. P. 1–8. DOI: 10.1016/j.jallcom.2017.01.077.
12. Deposition of molybdenum nitride thin films by R.F. reactive magnetron sputtering / V. P. Anitha et al. // *Surf. Coat. Technol.* 1996. V. 79, No. 1–3. P. 50–54. DOI: 10.1016/0257-8972(95)02425-5.
13. High-pressure synthesis and study of low-compressibility molybdenum nitride MoN and MoN_{1-x} phases / E. Soignard et al. // *Physical review B*. 2003. V. 68, No. 13. Article number 132101. DOI: 10.1103/PhysRevB.68.132101.
14. Epitaxial superconducting δ -MoN and δ -NbN thin films by a chemical solution deposition / H. Y. Tong et al. // *Journal of Alloys and Compounds*. 2020. V. 826. Article number 154231. DOI: 10.1016/j.jallcom.2020.154231.
15. Generation of low-temperature plasma by low-pressure arcs for synthesis of nitride coatings / O. V. Krysina et al. // *IOP Conf. Series. Journal of Physics: Conf. Series*. 2016. V. 669. Article number 012032. DOI: 10.1088/1742-6596/669/1/012032.
16. Influence of nitrogen concentration on structure, composition and properties of nitride coatings deposited by vacuum arc plasma-assisted method / O. V. Krysina et al. // *IOP Conf. Series. Journal of Physics: Conf. Series*. 2018. V. 1115. Article number 032075. DOI: 10.1088/1742-6596/1115/3/032075.
17. Low-inertia control method of nitrogen concentration in the PVD nitride coatings by non-self-sustained arc discharge with thermionic and hollow cathodes / O. V. Krysina et al. // *Vacuum*. 2021. V. 187. Article number 110123. DOI: 10.1016/j.vacuum.2021.110123.
18. Hollow-cathode low-pressure arc discharges and their application in plasma generators and charged particle sources / L. G. Vintzenko et al. // *Russ. Phys. J.* 2001. V. 44, Iss. 9. P. 927–936. DOI: 10.1023/A:1014353721504.
19. QUINTA equipment for ion-plasma modification of materials and products surface and vacuum arc plasma-assisted deposition of coatings / V. V. Shugurov et al. // *IOP Conf. Ser. J. Phys.: Conf. Ser.* 2019. V. 1393. Article number 12131. DOI: 10.1088/1742-6596/1393/1/012131.
20. Generation of low-temperature gas discharge plasma in large vacuum volumes for

plasma chemical processes / N. N. Koval et al. // Russ. J. Gen. Chem. 2015. V. 85, Iss. 5. P. 1326–1338. DOI: 10.1134/S1070363215050485.

21. On the hardness of coated systems / A. M. Korsunsky et al. // Surf. Coat. Technol. 1998. V. 99. P. 171–183. DOI: 10.1016/S0257-8972(97)00522-7.

22. Andreev A. A., Sablev L. P., Grigoriev S. N. Vacuum-Arc Coatings. Kharkov: NSC KIPT Press, 2010. 318 p.

23. Musil J. Hard and superhard nanocomposite coatings // Surf. Coat. Technol. 2000. V. 125, Iss. 1–3. P. 322–330. DOI: 10.1016/S0257-8972(99)00586-1.