

УДК 543.424; 621.793

**А. В. Кочура**, канд. физ.-мат. наук, доцент, ФГБОУ ВО «Юго-Западный государственный университет» (Курск, Россия) (e-mail: alex\_dor@mail.ru)

**В. П. Зыков**, студент, ФГБОУ ВО «Юго-Западный государственный университет» (Курск, Россия) (e-mail: victor.worker@mail.ru)

**В. С. Захвалинский**, д-р физ.-мат. наук, профессор, НИУ «Белгородский государственный национальный исследовательский университет» (Белгород, Россия) (e-mail: v\_zaxval@mail.ru)

**Е. А. Пилюк**, канд. физ.-мат. наук, доцент, НИУ «Белгородский государственный национальный исследовательский университет» (Белгород, Россия) (e-mail: pilyuk@yandex.ru)

**Е. П. Кочура**, канд. физ.-мат. наук, доцент, ФГБОУ ВО «Юго-Западный государственный университет» (Курск, Россия) (e-mail: ekochura@mail.ru)

**В. В. Родионов**, канд. физ.-мат. наук, ФГБОУ ВО «Юго-Западный государственный университет» (Курск, Россия) (e-mail: vovarodionov2009@yandex.ru)

**В. М. Емельянов**, д-р физ.-мат. наук, профессор, ФГБОУ ВО «Юго-Западный государственный университет» (Курск, Россия) (emelianov@nm.ru)

## ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИТОВ, СОДЕРЖАЩИХ МАХ-ФАЗЫ, ИЗ МАГНЕТРОННЫХ МНОГОСЛОЙНЫХ ПЛЕНОК Ti-Si-C И Nb-Al-C

*Методом магнетронного напыления на кремниевые подложки получены тонкие многослойные структуры Ti-Si-C и Nb-Al-C. С использованием отжига при температурах ниже 600 °С из них синтезированы композитные материалы, содержащие соединения Nb<sub>2</sub>AlC и Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>, относящиеся к МАХ-фазам – перспективным высокотемпературным материалам с уникальными физическими свойствами: полностью обратимой дислокационной деформацией, высокой прочностью, твёрдостью и трещиностойкостью, крайне низким коэффициентом трения и низкой плотностью.*

*Методами сканирующей электронной микроскопии, энергодисперсионного анализа, конфокальной микроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния света исследована структура и состав, получаемых материалов. Обсуждаются возможные пути использования параметров магнетронного напыления и отжига для увеличения содержания МАХ-фаз в получаемых композитах. Формирование из тонких слоев Ti-Si-C и Nb-Al-C композитов, содержащих МАХ-фазы Nb<sub>2</sub>AlC и Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>, возможно при относительно низких для таких соединений температурах (не выше 600 °С). Для увеличения относительного содержания указанных МАХ-фаз без повышения температуры отжига параметры магнетронного напыления необходимо изменять так, чтобы это приводило к увеличению энергии элементарных компонентов, вступающих в реакцию при их поочередном осаждении на подогреваемую подложку с последующим отжигом. Для этого можно сокращать расстояние мишень-подложка и (или) повышать мощность магнетронного разряда при распылении элементов.*

**Ключевые слова:** МАХ-фазы, магнетронное напыление, отжиг, композит, комбинационное рассеяние света.

**Ссылка для цитирования:** Получение композитов, содержащих МАХ-фазы, из магнетронных многослойных пленок Ti-Si-C и Nb-Al-C / А. В. Кочура, В. П. Зыков, В. С. Захвалинский, Е. А. Пилюк, Е. П. Кочура, В. В. Родионов, В. М. Емельянов // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2018. Т. 8, № 4 (29). С. 193–204.

\*\*\*

МАХ-фазами называют кристаллические соединения с гексагональной

структурой и химической формулой  $M_{n+1}AX_n$  (где  $n=1,2$  или  $3$ ), которые отно-

сятся к классу тройных карбидов и нитридов («X») переходных металлов («M») и элементов группы А.

Различные МАХ-стехиометрии обычно характеризуются индексами  $211(n=1)$ ,  $312(n=2)$  и  $413(n=3)$ . В этой записи М-элементы – переходные металлы групп 3 (Sc), 4 (Ti, Zr, Hf), 5 (V, Nb, Ta) и 6 (Cr и Mo). А-элементы относятся к группам 12 (Cd), 13 (Al, Ga, In, Tl), 14 (Si, Ge, Sn, Pb), 15 (P, As) и 16 (S). На сегодняшний день известно более 60 соединений, относящихся к данной категории [1].

Возросший интерес к исследованию МАХ-фаз во многом связан с обнаружением необычных свойств некоторых соединений этого класса. Так, материалы систем Ti–Al–N, Ti–Al–C и Ti–Si–C имеют механические параметры как металлов, так и керамик [2]. Они характеризуются полностью обратимой дислокационной деформацией, высокой прочностью, твёрдостью и трещиностойкостью, крайне низким коэффициентом трения и низкой плотностью. По данным параметрам МАХ-фазы превосходят большинство из известных на сегодняшний день конструкционных материалов. Кроме того, МАХ-фазы обладают высочайшей устойчивостью к термическим ударам, агрессивным средам и высокотемпературному окислению. [1] В сочетании с высокой температурой плавления (от 1300 °С и выше) и лёгкостью обработки это делает МАХ-фазы перспективным конструкционным материалом.

Вышеперечисленные свойства обусловлены главным образом наноразмерной слоистостью кристаллической структуры. В ней  $M_{n+1}X_n$ -слои разделены недопированными слоями А-элементов. Подобная слоистость облегчает получение тонких плёнок относительно недоро-

гими методами. Например, магнетронное напыление успешно применяется для синтеза поли- и монокристаллических слоев, которые по механическим свойствам практически не уступают эпитаксиальным плёнкам [3-5]. Так как температуры плавления большинства МАХ-фаз достаточно высоки, то одним из главных направлений их современного материаловедения является поиск возможных реализаций синтеза с использованием более низких температур, например, осаждением из паровой фазы на подложку с  $T_s < 1000$  °С с последующим отжигом [1]. Хорошие результаты были получены при использовании твердотельного синтеза тонких слоев МАХ-фаз при  $T < 1000$  °С [6]. Для некоторых соединений МАХ-фаз ( $V_2GeC$ ,  $Ti_3SiC$ ,  $Cr_2AlC$ ) температуры синтеза могут составлять величины около 650 °С и ниже [7-9]. Из МАХ-фаз можно формировать и толстые структурно-однородные плёнки, что может использоваться для создания защитных покрытий с экстремальными свойствами. Например, такой результат был достигнут при термическом распылении порошка  $Ti_2AlC$  [10].

В настоящей работе представлен способ получения многослойных плёнок систем Ti–Si–C и Nb–Al–C методом магнетронного напыления тонких плёнок на нагретые подложки с последующим отжигом при  $T < 900$  °С и исследование их структурных свойств и состава. Выбор для исследования указанных выше систем был обусловлен возможностью синтеза соединений  $Nb_2AlC$  и  $Ti_3SiC_2$ , относящихся к классу МАХ-фаз, при относительно невысоких температурах. Так, согласно [11-13] формирование МАХ-фазы может происходить в результате сквозной твердотельной реакции при темпера-

турах порядка 800-900 °С как в системе Nb-Al-C, так и в системе Ti-Si-C.

### Методика и техника эксперимента

Для получения тонких плёнок систем Ti-Si-C и Nb-Al-C использовалось последовательное напыление слоев отдельных элементов на ориентированные (001) подложки из кремния марки КЭФ. Каждая из подложек перед началом напыления подвергалась ионному травлению в атмосфере аргона. Травление проводилось в течение 10 минут при силе тока 70 мА. Технология магнетронного напыления была аналогична используемой при получении одиночных тонких слоев металлов, описанной в [14, 15].

Для создания тонких слоев использовался универсальный вакуумный пост РЭ ВН-2000 с приставкой для нанесения многослойных покрытий методом магнетронного распыления на подогреваемую подложку. Приставка содержит два магнетрона с плоской мишенью, индивидуальные заслонки и нагреватель со съёмным подложкодержателем. Нагрев подложки осуществляется излучением трех галогенных ламп.

Последовательное напыление слоев из отдельных элементов проводилось в высокочастотном режиме из мишеней диаметром 40 мм при давлении аргона 0.7 Па. Температура подложек поддерживалась на уровне  $T_s \sim 300 - 600$  °С для увеличения подвижности напыляемых на поверхность атомов и формирования плёнок с более совершенной структурой. Время напыления каждого слоя составляло от 5 до 30 минут, подаваемая на магнетрон мощность составляла от 50 Вт до 550 Вт в зависимости от распыляемого элемента.

После напыления последнего слоя плёнки отжигались при температуре 900 °С в течение 48 часов.

Состав и структура пленок исследовались методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с помощью установки JSM-6610LV (Jeol) с приставкой для энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДРС) X-MaxN (Oxford Instruments).

Для определения толщины напыления путём измерения перепада высот на запылённом и незапылённом участке плёнки после осаждения каждого слоя использовался голографический микроскоп DHM R2203 (Lyncee Tec).

Оптическое микрофотографирование поверхности плёнок осуществлялось при помощи конфокального микроскопа OmegaScore. Для уточнения химического состава пленок на различных участках их поверхности использовалась спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС). Спектры КРС были получены при комнатной температуре с помощью с помощью комбинированной системы СЗМ с конфокальным флюоресцентным спектрометром и КРС спектрометром OmegaScore<sup>TM</sup> (AIST-NT Inc., USA). Возбуждение осуществлялось лазером с длиной волны излучения 532 нм, мощностью 50 мВт и размером пятна сфокусированного света на поверхности образца около 500 нм. Спектральное разрешение составляло  $0.8 \text{ см}^{-1}$ .

### Экспериментальные результаты и их обсуждение

Всего было напылено 6 образцов тонких плёнок систем Nb-Al-C и Ti-Si-C. Условия и порядок получения каждого слоя представлены в таблице 1.

Режимы напыления тонких слоев систем Nb-Al-C и Ti-Si-C.

№ образца	Напыляемый элемент	Расстояние мишень-подложка, мм	Мощность, Вт	Время распыления, с
1	C	50	50	10
	Al	150	100	5
	Nb	50	100	5
2	C	50	50	30
	Al	150	100	5
	Nb	50	100	5
3	C	50	50	15
	Al	120	100	5
	Nb	50	100	5
4	Al	150	150	5
	C	50	50	20
	Nb	50	100	5
5	C	50	100	10
	Ti	150	300	10
6	C	50	100	10
	Ti	150	550	10

СЭМ-изображение и результаты ЭДРС-анализа поверхности на примере плёнки №1 приведены на рисунке 1.

Хорошо видно, что пленка имеет развитую структуру с большим количеством трещин. Все напыляемые элементы обнаруживаются в пленках, также были зарегистрированы пики кремния от подложки, которые в случае системы Nb-Al-C считались фоновыми и были исключены из расчета содержания элементов.

По результатам голографической микроскопии была определена толщина плёнок порядка 100-150 нм.

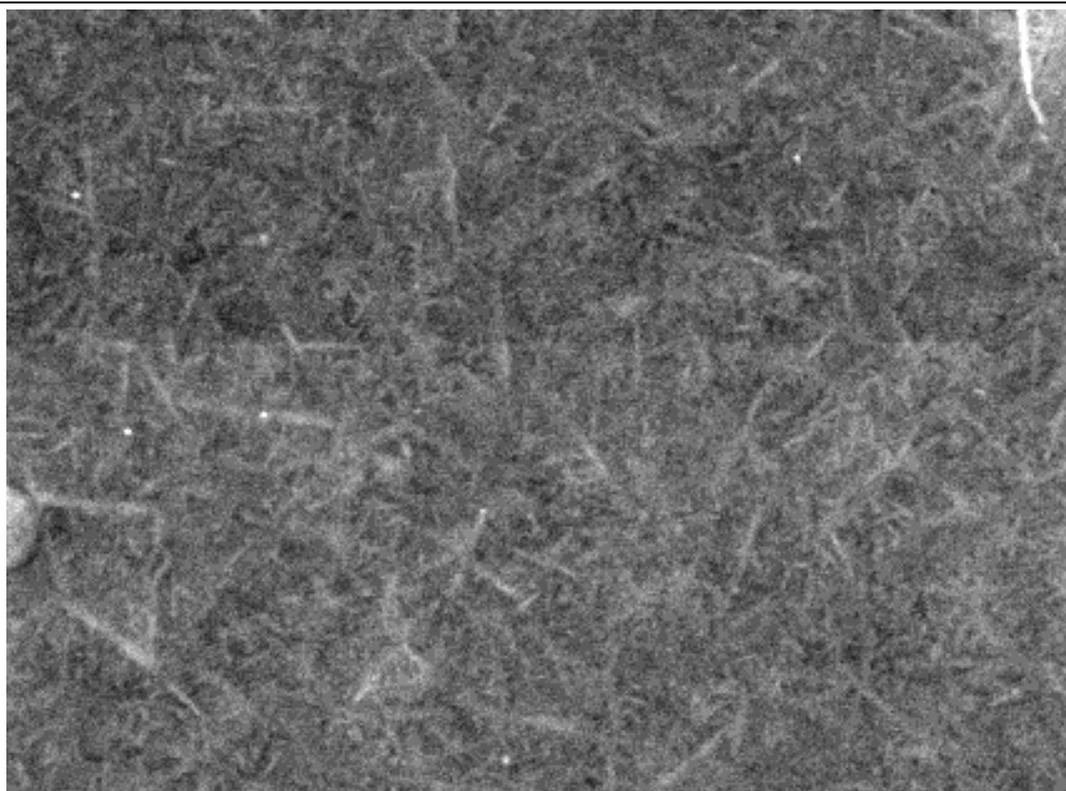
Как видно из рисунка 1 и конфокальных оптических микрофотографий (рис. 2, 4), верхний слой напыляемых образцов покрыт трещинами и сколами. Кроме того, согласно данным голографической микроскопии напыляемые слои были неравномерны по толщине. Перепад высот на границах естественного скола

(трещинах) достигал величин, близких к максимальной толщине пленки.

Результаты анализа спектров КРС всех полученных пленок приведены в таблице 2.

Как указано в таблице 2, соединения класса МАХ-фаз были обнаружены только в образцах №3, №5 и №6. Однако в образце №5 концентрация  $Ti_3SiC_2$ , скорее всего, ниже, чем в образце №6, что следует из сравнения интенсивности пиков, соответствующих колебаниям решетки  $Ti_3SiC_2$ , а также из значительно меньшей относительной площади на поверхности плёнки №5, на которой наблюдаются КРС-активные колебания  $Ti_3SiC_2$ .

На рисунке 2 представлен конфокальный снимок поверхности образца, на котором буквами обозначены точки измерения спектров КРС. Рисунок 2 изображает спектры КРС в диапазоне 100-1100  $cm^{-1}$ , полученные в каждой из данных точек.



Элемент	Тип линии	Вес. %	Атом. %
C	К серия	34.64	73.37
Al	К серия	13.05	12.30
Nb	L серия	52.30	14.32

Рис. 1. СЭМ-изображение поверхности пленки №1 и результаты ЭДРС

Для сравнения также приведён спектр незапылённого участка подложки. Пунктирными линиями на рисунке обозначены частоты характерных пиков, отождествлённых с соединениями данной системы. Интерпретация производилась на основе данных, приведенных в работах [16 - 19]. В точках (а) и (б) напылён-

ный углерод прореагировал с кремнием, в результате чего образовался слой карбида кремния значительной толщины. В точках (в) и (г) слой плёнки имеет меньшую толщину, однако в точке (г) в спектре КРС наблюдаются пики, характерные для МАХ-фазы Nb<sub>2</sub>AlC.

## Химические соединения, обнаруженные в составе тонких слоев систем Nb-Al-C и Ti-Si-C с помощью метода КРС

№ образца	Зарегистрированные соединения
1	Si, SiO, SiC, Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> орторомбический, Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> моноклинный.
2	Si, SiO <sub>2</sub> , SiC, NbO <sub>2</sub> , Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> аморфный.
3	Si, SiO, SiO <sub>2</sub> , SiC, C, Nb <sub>2</sub> AlC.
4	Si, SiO, SiO <sub>2</sub> , Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> моноклинный, Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> β-моноклинный, Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> орторомбический, SiC, Al <sub>4</sub> C <sub>3</sub> .
5	Si, TiO <sub>2</sub> , Ti <sub>2</sub> C, Ti <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub> , C
6	Si, TiO <sub>2</sub> , Ti <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub> , C

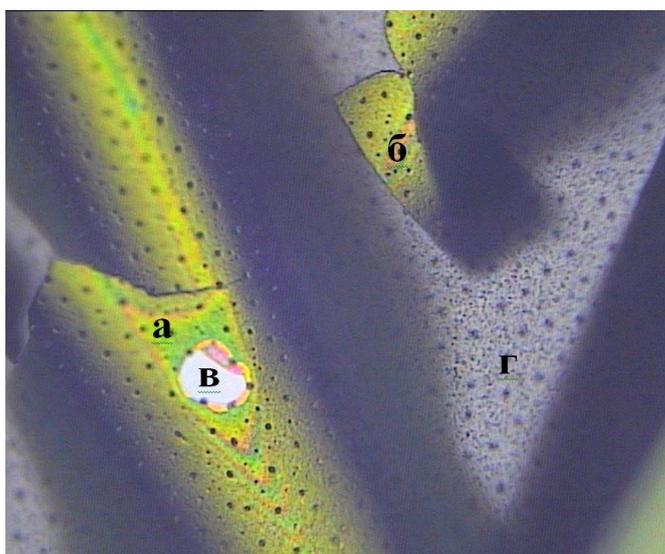


Рис. 2. Микрофотография поверхности плёнки образца №3 после отжига, увеличение x1200. Буквами обозначены точки измерения спектров комбинационного рассеяния света

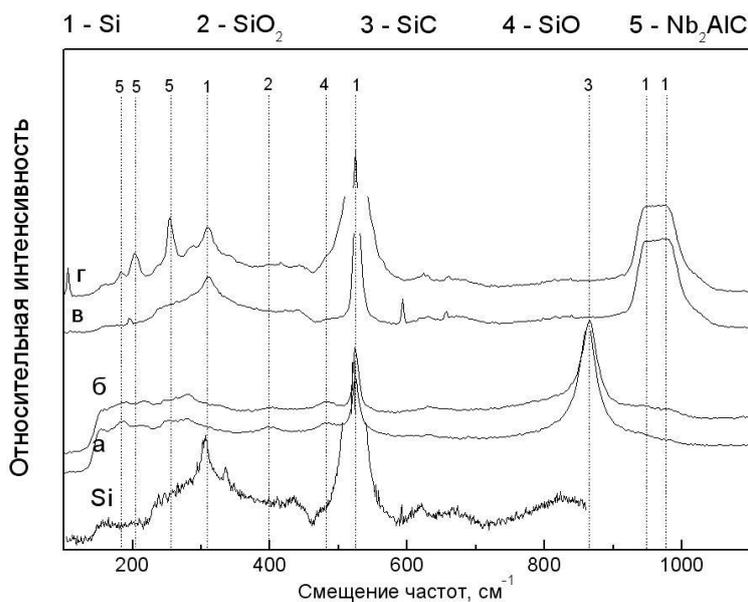


Рис. 3. Спектры КРС, полученные от обозначенных на рисунке 1 точек поверхности образца №3. Для сравнения приведён спектр КРС кремния

На рисунке 4 представлен конфокальный снимок поверхности образца №6. Хорошо видно, что плёнка имеет неоднородную поверхность. Анализ спектров КРС, измеренных в разных точках пленки, показал, что светлые области на рисунке 4 являются разрывами на поверхности плёнки и получаемые спектры в них практически идентичны спектрам КРС кремния. Это могло произойти, например, в результате перераспределения элементов в результате твердотельной реакции при продолжительном отжиге. Зигзагообразные структуры хорошо видны на рисунке, причём они отчётливо делятся на два разных типа. Формирование подобных структур не зафиксировано в плёнке №5. Это говорит о том, что их формирование возможно лишь при высокой энергии адатомов титана.

На рисунке 5 представлены спектры КРС образца №6, полученные из обозначенных на рисунке 4 точек, а также их идентификация с учетом данных работ

[20-22]. Вид спектров свидетельствует о сложном многофазном составе плёнки. Хорошо видно, что характерные для каждого из соединений пики на спектрах КРС различимы даже без применения дисперсионного анализа. Основными компонентами плёнки являются рутил и кремний, однако формирование МАХ-фазы  $Ti_3SiC_2$  также произошло, причём лишь в форме упорядоченной зигзагообразной структуры. Наибольшая интенсивность соответствующих данному соединению пиков наблюдается в точке (г), что свидетельствует о значительной концентрации этой фазы в указанной области.

Таким образом, на основании проведённой характеристики тонких слоистых структурах Nb-Al-C и Ti-Si-C, полученных методом магнетронного напыления, можно заключить, что формирование из них композитов, содержащих МАХ-фазы  $Nb_2AlC$  и  $Ti_3SiC_2$ , возможно при относительно низких для таких соединений температурах (не выше  $600\text{ }^{\circ}C$ ).

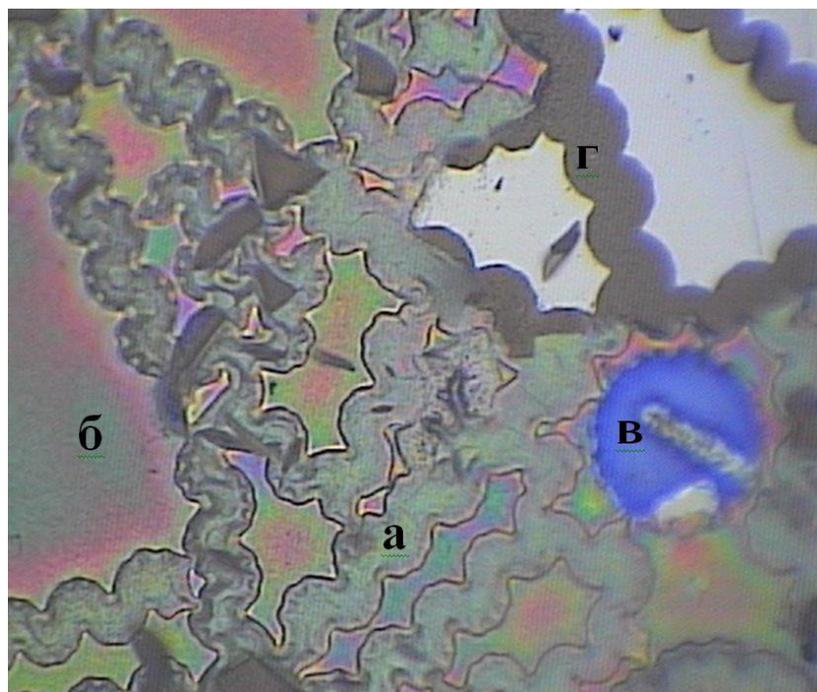


Рис. 4. Микрофотография поверхности плёнки образца № 6 после отжига, увеличение  $\times 930$ . Буквами обозначены точки измерения спектров комбинационного рассеяния света

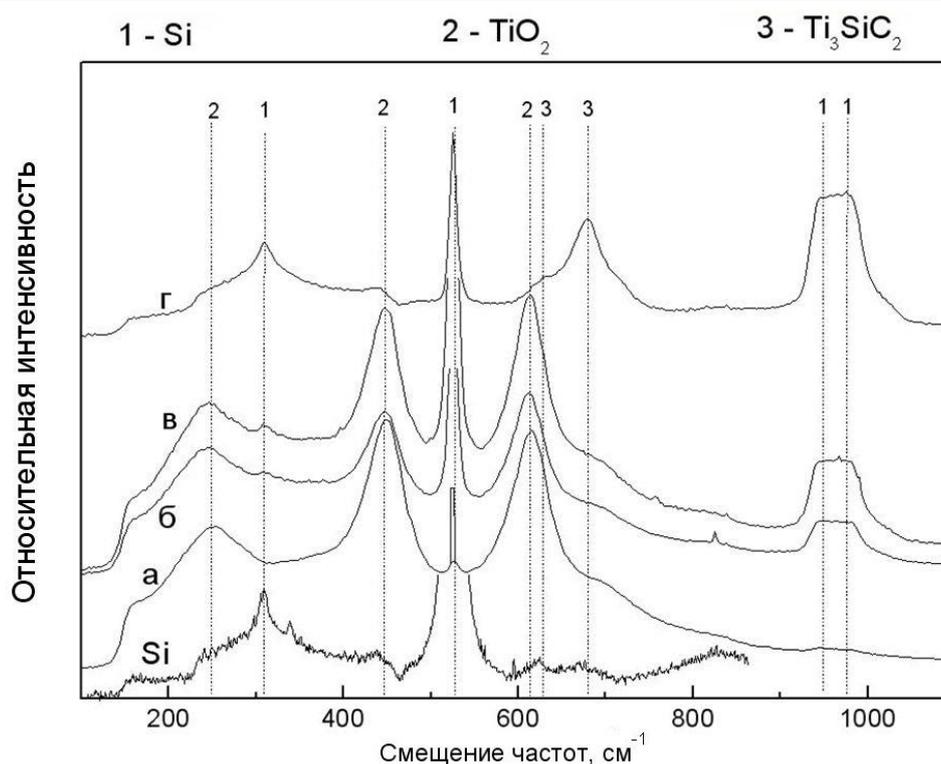


Рис. 5. Спектры комбинационного рассеяния света, полученные от обозначенных на рисунке 4 точек поверхности образца № 6. Для сравнения приведён спектр кремния

Для увеличения относительного содержания указанных МАХ-фаз без повышения температуры отжига необходимо, скорее всего, увеличить энергию элементарных компонентов, вступающих в реакцию при нанесении пленки. Это может быть достигнуто как сокращением расстояния мишень-подложка, так и повышением мощности при распылении элементов. Однако при сокращении расстояния мишень-подложка из-за увеличения неоднородности потока распыляемого вещества дефектность может иметь неупорядоченный характер, что приведет к разрушению поверхности. А при повышении мощности распыления высока вероятность протекания самоорганизационных процессов при формировании многослойных пленок и их взаимодействии между собой и более глубокого разделения композита на отдельные фазы.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства высшего образования и науки РФ (з/з №3.9993.2017/ДААД).*

#### Список литературы

1. The  $M_{n+1}AX_n$  phases: Materials science and thin-film processing / P. Eklund, M. Beckers, U. Jansson, H. Hogberg, L. Hultman // *Thin Solid Films*. 2010. Vol. 518. P. 1851.
2. Сметкин А. А., Майорова Ю. К. Свойства материалов на основе МАХ-фаз (Обзор) // *Вестник ПНИПУ. Машиностроение, материаловедение*. 2015. Т. 17, № 4. С. 120-138.
3. Tribological behavior of selected  $M_{n+1}AX_n$  phase thin films on silicon substrates / M. Hopferd, R. Grieseler, A. Vogel, H. Romanus, P. Schaaf // *Surface and Coatings Technology*. 2014. Vol. 257. P. 286.

4. Feng Z., Ke P., Wang A. Preparation of Ti<sub>2</sub>AlC MAX Phase Coating by DC Magnetron Sputtering Deposition and Vacuum Heat Treatment // *Journal of Materials science and Technology*. 2015. Vol. 31. P. 1193.
5. Preparation of single-phase Ti<sub>2</sub>AlN coating by magnetron sputtering with cost-efficient hot-pressed Ti-Al-N targets / Y. Li, G. Zhao, M. Li, Y. Zheng, Y. Qian, L. Sheng // *Ceramics International*. 2018. Vol. 44. P. 17530.
6. The scaling behavior and mechanism of Ti<sub>2</sub>AlC MAX phase coatings in air and pure water vapor / Z. Feng, P. Ke, Q. Huang, A. Wang // *Surface and Coatings Technology*. 2015. Vol. 272. P. 380.
7. Structural, electrical and mechanical characterization of magnetron-sputtered V-Ge-C thin films / O. Wilhelmsson, P. Ek-lund, H. Högberg, L. Hultman, U. Jansson // *Acta Materialia*. 2008. Vol. 56. P. 2563-2569.
8. Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>-formation during Ti-C-Si multilayer deposition by magnetron sputtering at 650°C / V. Vishnyakov, J. Lu, P. Eklund, L. Hultman, J. Colligon // *Vacuum*. 2013. Vol. 93. P. 56.
9. Crisan O., Crisan A.D. Incipient low-temperature formation of MAX phase in Cr-Al-C films // *Journal of Advanced Ceramics*. 2018. Vol. 7. P. 143.
10. Oxidation of Ti<sub>2</sub>AlC bulk and spray deposited coatings / M. Sonestedt, J. Frodelius, M. Sundberg, L. Hultman, K. Stiller // *Corrosion Science*. 2010. Vol. 52. P. 3955.
11. Preparation of Nb<sub>2</sub>AlC coating by DC magnetron sputtering and subsequent annealing / Y. Li, Y. Qian, G. Zhao, J. Xu, M. Li // *Ceramics International*. 2017. Vol. 43. P. 6622.
12. Synthesis and characterization of Nb<sub>2</sub>AlC thin films / T.H. Scabarozi, J. Roche, A. Rosenfeld, S.H. Lim, L. Salamanca-Riba, G. Yong, I. Takeuchi, M.W. Barsoum, J.D. Hettinger, S.E. Lofland // *Thin Solid Films*. 2009. Vol. 517. P. 2920.
13. Sonoda T., Nakao S., Ikeyama M. Deposition and characterization of MAX-phase containing Ti-Si-C thin films by sputtering using elemental targets // *Vacuum*. 2013. Vol. 92. P. 95.
14. Кузьменко А. П., Нау Динт, Мьо Мин Тан. Температурные изменения структуры магнетронных медных пленок на ситалловой подложке // *Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии*. 2015. №3(16). С. 60 – 71.
15. Процессы деградации при нагревании на воздухе в магнетронных нанопленках Ni и Cr / А.П. Кузьменко, Нау Динт, Мьо Мин Тан, Р.Т. Канкуов // *Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии*. 2016. №2(19). С. 153 – 165.
16. Celler G.K., Trimble L.E. Formation of SiO at Si/SiO<sub>2</sub> Interface and its influence on transport of group V dopants and Ge in SiO<sub>2</sub> // *Applied Surface Science*. 1989. Vol. 39. P. 245-258.
17. Phase modification and morphological evolution in Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> thin films and its influence in dye-sensitized solar cells / S. Suresh, E.U. Gautam, C. Ni, S. Sreedharan, R.R. Krishan, M. Satyanarayana, M. Shanmugam, V.P. Mahadevan Pillai // *Applied Surface Science*. 2017. Vol. 419. P. 720-732.
18. A simple growth method for Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> films and their optical properties / J. K. Dash, L. Chen, M. R. Topka, P. H. Dinolfo, L. H. Zhang, K. Kisslinger, T.-M. Lu, G.-C. Wang // *RSC Advances*. 2015. Vol. 45. P. 36129-36139.

19. Physical insight of superconductivity of Nb<sub>2</sub>AlC: in situ Raman spectroscopy investigation / H. Xiang, X. Wang, J. Wang, Y. Zhou // Journal of Raman Spectroscopy. 2013. Vol. 44. P. 485-488.

20. Wang X. H., Zhou Y.C. Oxidation behavior of TiC-containing Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> based material at 500-900 °C in air // Materials Research Innovations. 2003. Vol. 7. P. 381-390.

21. Preparation and methane adsorption of two-dimensional carbide Ti<sub>2</sub>C / F. Lui,

A. Zhou, J. Chen, H. Zhang, J. Cao, L. Wang, Q. Hu // Adsorption. 2016. Vol. 22. P. 915-922.

22. Raman scattering from Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> single crystals / F. Mercier, O. Chaix-Pluchery, T. Ousse, D. Chassende // Applied Physics Letters. 2011. Vol. 98. P. 081912.

*Поступила в редакцию 12.10.18*

---

UDC 543.424; 621.793

**A.V. Kochura**, Candidate of Phisico-Mathematical Sciences, Associate Professor, Southwest State University (Kursk, Russia) (e-mail: alex\_dop@mail.ru)

**V.P. Zikov**, Student, Southwest State University (Kursk, Russia) (e-mail: victor.worker@mail.ru)

**V.S. Zakhvalinskii**, Doctor of Phisico-Mathematical Sciences, Professor, Belgorod State National Research University (Belgorod, Russia) (e-mail: v\_zaxval@mail.ru)

**E. A. Piljuk**, Candidate of Phisico-Mathematical Sciences, Associate Professor, Belgorod State National Research University (Belgorod, Russia) (e-mail: pilyuk@yandex.ru)

**E.P. Kochura**, Candidate of Phisico-Mathematical Sciences, Associate Professor, Southwest State University (Kursk, Russia) (e-mail: ekochura@mail.ru)

**V.V. Rodionov**, Candidate of Phisico-Mathematical Sciences, Senior Researcher, Southwest State University (Kursk, Russia) (e-mail: vovarodionov2009@yandex.ru)

**V.M. Emelyanov**, Doctor of Phisico-Mathematical Sciences, Professor, Southwest State University (Kursk, Russia) (emelianov@nm.ru)

## **SYNTHESIS COMPOSITES CONTAINING MAX-PHASES FROM MAGNETRON MULTILAYER TI-SI-C AND NB-AL-C FILMS**

*Thin multilayer Ti-Si-C and Nb-Al-C structures were formed on silicon substrates by the method of the magnetron deposition. The annealing at temperatures not higher than 600 °C was used for synthesis composite materials containing MAX-phases compounds Nb<sub>2</sub>AlC and Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>. These compounds are potentially useful due to remarkable combination of their properties: chemical, physical, electrical, and mechanical properties, which in many ways combine the characteristics of metals and ceramics. For example, MAX phases are typically resistant to oxidation and corrosion, elastically stiff, but at the same time they exhibit high thermal and electrical conductivities and are machinable. Using the methods of the scanning electron microscopy, X-Ray energy dispersive analysis, confocal microscopy and Raman spectroscopy, the structure and composition of the materials obtained are investigated.*

*Possible ways of using the parameters of magnetron sputtering and annealing to increase the content of MAX phases in the resulting composites are discussed. Based on the characterization of thin layered Nb-Al-C and Ti-Si-C structures obtained by magnetron sputtering, it can be concluded that the formation of composites from them containing the MAX Nb<sub>2</sub>AlC and Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> phases is possible at relatively low temperatures for such compounds (not higher than 600 °C. To increase the relative content of these MAX phases without increasing the annealing*

temperature, it is most likely necessary to increase the energy of the elemental components that react when the film is applied. This can be achieved as a reduction in the distance of the target-substrate, and increasing the power when spraying elements.

**Key words:** MAX phases, magnetron sputtering, annealing, composite, Raman scattering

**For citation** Kochura A.V., Zikov V.P., Zakhvalinskii V.S., Piljuk E. A., Kochura E.P., Rodionov V.V., Emelyanov V.M. Synthesis Composites Containing Max-Phases from Magnetron Multilayer Ti-Si-C and Nb-Al-C Films. Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies, 2018, vol. 8, no. 4 (29), pp. 193–204 (in Russ.).

\*\*\*

## Reference

1. Eklund P., Beckers M., Jansson U., Hogberg H., Hultman L. The Mn+1AX<sub>n</sub> phases: Materials science and thin-film processing. *Thin Solid Films*, 2010, vol. 518, p. 1851.
2. Smetkin A. A., Majorova Ju. K. Svoystva materialov na osnove MAX-faz (Obzor). *Vestnik PNIPU. Mashinostroenie, materialovedenie*, 2015, vol. 17. no. 4, pp. 120-138.
3. Hopferd M., Grieseler R., Vogel A., Romanus H., Schaaf P. Tribological behavior of selected Mn+1AX<sub>n</sub> phase thin films on silicon substrates. *Surface and Coatings Technology*, 2014, vol. 257, p. 286.
4. Feng Z., Ke P., Wang A. Preparation of Ti<sub>2</sub>AlC MAX Phase Coating by DC Magnetron Sputtering Deposition and Vacuum Heat Treatment. *Journal of Materials science and Technology*, 2015, vol. 31, p. 1193.
5. Li Y., Zhao G., Li M., Zheng Y., Qian Y., Sheng L. Preparation of single-phase Ti<sub>2</sub>AlN coating by magnetron sputtering with costefficient hotpressed Ti-Al-N targets. *Ceramics International*, 2018, vol. 44, p. 17530.
6. Feng Z., Ke P., Huang Q., Wang A. The scaling behavior and mechanism of Ti<sub>2</sub>AlC MAX phase coatings in air and pure water vapor. *Surface and Coatings Technology*, 2015, vol. 272, p. 380.
7. Wilhelmsson O., Eklund P., Högberg H., Hultman L., Jansson U. Structural, electrical and mechanical characterization of magnetron-sputtered V-Ge-C thin films. *Acta Materialia*, 2008, vol. 56, pp. 2563-2569.
8. Vishnyakov V., Lu J., Eklund P., Hultman L., Colligon J. Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>-formation during Ti-C-Si multilayer deposition by magnetron sputtering at 650°C. *Vacuum*, 2013, vol. 93, p. 56.
9. Crisan O., Crisan A.D. Incipient low-temperature formation of MAX phase in Cr-Al-C films. *Journal of Advanced Ceramics*, 2018, vol. 7, p. 143.
10. Sonestedt M., Frodelius J., Sundberg M., Hultman L., Stiller K. Oxidation of Ti<sub>2</sub>AlC bulk and spray deposited coatings. *Corrosion Science*, 2010, vol. 52, p. 3955.
11. Li Y., Qian Y., Zhao G., Xu J., Li M. Preparation of Nb<sub>2</sub>AlC coating by DC magnetron sputtering and subsequent annealing. *Ceramics International*, 2017, vol. 43, p. 6622.
12. Scabarozi T.H., Roche J., Rosenfeld A., Lim S.H., Salamanca-Riba L., Yong G., Takeuchi I., Barsoum M.W., Hettinger J.D., Lofland S.E. Synthesis and characteriza-

tion of Nb<sub>2</sub>AlC thin films. *Thin Solid Films*, 2009, vol. 517, p. 2920.

13. Sonoda T., Nakao S., Ikeyama M. Deposition and characterization of MAX-phase containing Ti–Si–C thin films by sputtering using elemental targets. *Vacuum*, 2013, vol. 92, p. 95.

14. Kuz'menko A. P., Nau Dint, M'o Min Tan. Temperaturnye izmenenija struktury magnetronnyh mednyh plenok na sitallovoj podlozhke. *Izvestija Jugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Serija: Tehnika i tehnologii*, 2015, no.3(16), pp. 60 – 71.

15. Kuz'menko A.P., Nau Dint, M'o Min Tan, Kanukov R.T. Processy degradacii pri nagrevanii na vozduhe v magnetronnyh nanoplenkah Ni i Cr. *Izvestija Jugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Serija: Tehnika i tehnologii*, 2016, no.2(19), pp. 153 – 165.

16. Celler G.K., Trimble L.E. Formation of SiO at Si/SiO<sub>2</sub> Interface and its influence on transport of group V dopants and Ge in SiO<sub>2</sub>. *Applied Surface Science*, 1989, vol. 39, pp. 245-258.

17. Suresh S., Gautam E.U., Ni C., Sreedharan S., Krishan R.R., Satyanarayana M., Shanmugam M., Mahadevan Pillai V.P. Phase modification and morpholog-

ical evolution in Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> thin films and its influence in dye-sensitized solar cells. *Applied Surface Science*, 2017, vol. 419, pp. 720-732.

18. Dash J. K., Chen L., Topka M. R., Dinolfo P H., Zhang L. H., Kisslinger K., Lu T.-M., Wang G.-C. A simple growth method for Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> films and their optical properties. *RSC Advances*, 2015, vol. 45, pp. 36129-36139.

19. Xiang H., Wang X., Wang J., Zhou Y. Physical insight of superconductivity of Nb<sub>2</sub>AlC: in situ Raman spectroscopy investigation. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2013, vol. 44, pp. 485-488.

20. Wang X. H., Zhou Y.C. Oxidation behavior of TiC-containing Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> based material at 500-900 °C in air. *Materials Research Innovations*, 2003, vol. 7, pp. 381-390.

21. Lui F., Zhou A., Chen J., Zhang H., Cao J., Wang L., Hu Q. Preparation and methane adsorption of two-dimensional carbide Ti<sub>2</sub>C. *Adsorption*, 2016, vol. 22, pp. 915-922.

22. Mercier F., Chaix-Pluchery O., Ousse T, Chassende D. Raman scattering from Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> single crystals. *Applied Physics Letters*, 2011, vol. 98, pp. 081912.