

СТРУКТУРА И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРЕМНИЙ-УГЛЕРОДНЫХ ПОКРЫТИЙ, ЛЕГИРОВАННЫХ ХРОМОМ

А.С. Руденков¹, А.В. Рогачев¹, С.М. Завадский², А.Н. Купо¹

¹Гомельский государственный университет имени Франциска Скорины

²Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, Минск

STRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF SILICON-CARBON COATINGS ALLOYED WITH CHROMIUM

A.S. Rudenkov¹, A.V. Rogachev¹, S.M. Zavadski², A.N. Kupo¹

¹Francisk Skorina Gomel State University

²Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, Minsk

Аннотация. Определены морфологические особенности, фазовый состав и механические свойства легированных хромом кремний-углеродных покрытий, сформированных ионно-лучевым распылением составной мишени на основе карбида кремния и хрома. Установлено, что введение хрома в покрытие приводит к снижению концентрации кислорода, способствует структурной упорядоченности sp^2 -кластеров. Легированные хромом Si / C покрытия имеют более гладкую поверхность, характеризуются повышенной пластичностью, более низкими значениями коэффициентов трения и объемного изнашивания контртела.

Ключевые слова: углеродные покрытия, кремний, хром, морфология, фазовый состав, твердость, пластичность, коэффициент трения.

Для цитирования: Структура и механические свойства кремний-углеродных покрытий, легированных хромом / А.С. Руденков, А.В. Рогачёв, С.М. Завадский, А.Н. Купо // Проблемы физики, математики и техники. – 2022. – № 2 (51). – С. 52–57. – DOI: https://doi.org/10.54341/20778708_2022_2_51_52 – EDN: STABSW

Abstract. The morphological features, phase composition, and mechanical properties of chromium-doped silicon-carbon coatings formed by ion-beam sputtering of a composite target based on silicon and chromium carbide are determined. It has been established that the introduction of chromium into the coating leads to a decrease in the oxygen concentration and contributes to the structural ordering of sp^2 clusters. Alloying with chromium Si / C coatings have a smoother surface and are characterized by increased plasticity, lower values of friction coefficients and volumetric wear of the counterbody.

Keywords: carbon coatings, silicon, chromium, morphology, phase composition, hardness, plasticity, friction coefficient.

For citation: Structure and mechanical properties silicon-carbon coatings alloyed with chromium / A.S. Rudenkov, A.V. Rogachev, S.M. Zavadski, A.N. Kupo // Problems of Physics, Mathematics and Technics. – 2022. – № 2 (51). – P. 52–57. – DOI: https://doi.org/10.54341/20778708_2022_2_51_52 (in Russian). – EDN: STABSW

Введение

Покрытия на основе углерода обладают уникальным комплексом свойств: высокой микротвердостью и износостойкостью; низким коэффициентом трения; химической инертностью; низкой шероховатостью; высокими напряжением пробоя, электрическим сопротивлением и теплопроводностью; прозрачностью в инфракрасной области; устойчивостью к коррозии; низким коэффициентом трения и хорошей биосовместимостью [1]–[4]. Однако, у рассматриваемого типа покрытий существуют и недостатки – высокий уровень внутренних механических напряжений и низкая термостойкость (до 350°С), что значительно ограничивает их сферу применения [5]–[7].

Одним из наиболее перспективных технологических приемов снижения уровня внутренних напряжений с одновременным повышением термостойкости является легирование углеродных

покрытий тугоплавкими металлами (Ta, W, Mo) либо кремнием [6]–[9]. Так, авторами [8] показано, что введение вольфрама в состав углеродных покрытий приводит к снижению внутренних напряжений с 2,9 ГПа до 1,8 ГПа. Легирование углеродных покрытий кремнием способствует не только снижению уровня внутренних напряжений, но и сохранению термостабильности механических свойств при температуре до 600°С [6]. Такие изменения механических характеристик объясняется достаточно высоким содержанием углеродных sp^3 -связей, ростом содержания высокодисперсных твердых фаз на основе SiC_x , SiO_x .

Таким образом, путем выбора легирующего элемента и варьирования его концентрации можно значительно повысить физико-механические свойства покрытий. При этом необходимо учитывать, что свойства углеродных покрытий

зависят, главным образом, от соотношения sp^3/sp^2 -гибридизированных атомов углерода и при легировании их металлами – химическим и фазовыми составами. Известно, что повышение свойств углеродных покрытий, легированных кремнием, определяется формированием более дисперсной структуры и образованием твердых нанокластеров карбида кремния [10]. Введение металлов в состав слоя, особенно на стадии его осаждения, может оказать каталитическое или ингибирующее влияние на процессы химического взаимодействия, структурообразования.

Так, можно прогнозировать, что легирование кремний-углеродных покрытий хромом, проявляющим по отношению к углероду в сравнении с кремнием более высокую активность, значительно изменит фазовый и химический состав покрытия и, соответственно, их свойства. Определение особенностей процессов осаждения, формирования структуры, установление механических свойств таких покрытий и составляет основную цель настоящей работы.

1 Методика эксперимента

Кремний-углеродные покрытия, легированные хромом, были сформированы на кремниевых подложках путем ионно-лучевого распыления мишени на основе карбида кремния со вставками проволоки из хрома (рисунок 1.1). Параметры работы ионно-лучевого источника: напряжение разряда – 4,5 кВ, ток разряда 150 мА, остаточное давление в вакуумной камере – 2×10^{-2} Па, подача рабочего газа (аргон) – 32 мл/мин. Толщина покрытия – 150 нм.

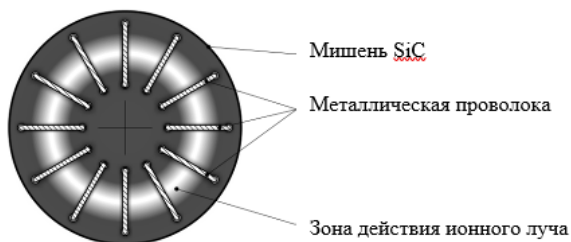


Рисунок 1.1 – Составная мишень

Элементный состав покрытий определялся с помощью сканирующего электронного микроскопа Stereoscan-360 (Cambridge Instruments, Англия), оснащенного приставкой для проведения энергодисперсионного анализа и позволяющего определить качественный и количественный химический состав исследуемого образца.

Морфологические особенности сформированных композиционных покрытий были изучены средствами атомно-силовой микроскопии (АСМ) при использовании микроскопа Solver Pro (NT-MDT, Россия) в режиме полуконтакта. Статистический анализ полученных данных был выполнен с помощью специализированного аналитического программного комплекса Gwyddion,

позволяющего вычислять среднее арифметическое отклонение всех точек профиля шероховатости от средней линии на длине оценки (R_a), проводить оценку рельефа путем вычисления квадратного корня из среднего квадрата расстояний вершин неровностей профиля до его средней линии и определять средние значения количества, высоты и диаметра отдельных структурных образований (зерен) на площади сканирования (4×4 мкм).

Фазовый состав кремний-углеродных покрытий, легированных хромом, определялся методом спектроскопии комбинационного рассеяния при помощи спектрометра Sentera (Bruker, Германия) с длиной волны возбуждающего излучения 532 нм, мощностью 5 мВт.

Механические характеристики покрытий (нанотвердость H , модуль упругости E) определялись нанотвердомером «НаноСкан 4D» (ФГБНУ «ТИСНУМ», Россия), оснащённым алмазным индентором Берковича.

Триботехнические испытания осуществлялись по схеме «сфера – плоскость» (шарик радиусом 5 мм из закаленной стали ШХ15 при следующих параметрах: средняя скорость перемещения равнялась 0,0087 м/с, нагрузка – 0,98 Н. Передача, прием и обработка полученных данных при выполнялась при помощи специализированного программного обеспечения, позволяющего определить коэффициент трения.

2 Результаты и их обсуждение

Показано, что при формировании кремний-углеродных покрытий, легированных хромом, путем ионно-лучевого распыления составной мишени концентрация металла монотонно изменяется при увеличении количества вставок (таблица 2.1). Ранее в [11] нами установлено, что в случае осаждения кремний-углеродных покрытий, легированных металлом, из потока сложного состава, образованного с помощью импульсного катодно-дугового источника углеродной плазмы и стационарного электродугового источника металлической плазмы, наблюдается нелинейное изменение концентрации металла в покрытии.

Таблица 2.1 – Химический состав углеродных покрытий, легированных кремнием и титаном

Мишень	Концентрация элементов в покрытии, ат. %			
	C	Si	O	Cr
SiC	43,26	37,79	18,95	–
SiC+Cr (2 вставки)	42,45	39,34	15,91	2,30
SiC+Cr (4 вставки)	41,30	40,84	13,78	4,08
SiC+Cr (8 вставок)	40,57	42,16	11,42	5,85

При наличии вставок хрома в мишени на основе карбида кремния концентрация кислорода в покрытии существенно ниже, что обусловлено, по всей видимости, более интенсивным распадом оксида кремния при его распылении в присутствии хрома. Это предположение подтверждается снижением концентрации кислорода в покрытии с увеличением площади вставок из хрома в мишени.

Методом АСМ установлено, что кремний-углеродные покрытия, легированные хромом, характеризуются более низкой шероховатостью (рисунок 2.1, таблица 2.2).

Средняя высота нановыступов покрытий при концентрации хрома 5,85% снижается почти в 2 раза, при этом, однако, возрастает размер отдельных поверхностных элементов. Установленные изменения химического состава покрытий сказываются и на структурной дисперсности покрытия: размер зерен возрастает при повышении концентрации хрома.

Спектры комбинационного рассеивания полученных углеродных покрытий характеризуются наличием пика в диапазоне от 1000 см^{-1} и 1800 см^{-1} . Методика анализа углеродного пика заключается в его разложении на две гауссианы:

– D-пик (около $1350\text{--}1400\text{ см}^{-1}$), соответствующий матрице на основе sp^2 -гибридизированных атомов и содержащей sp^3 -гибридизированные атомы [12];

– G-пик (около $1560\text{--}1580\text{ см}^{-1}$), соответствующий sp^2 -гибридизированным атомам углерода [13].

Таблица 2.2 – Морфологические особенности кремний-углеродных покрытий, легированных хромом

Образец	Средняя высота, нм	R_a , нм	Плотность зерен, шт.	Средний диаметр зерен, нм
$C_{43,26\%} + Si_{37,79\%}$	2,8	0,2	496	22
$C_{42,45\%} + Si_{39,34\%} + Cr_{2,3\%}$	2,5	0,3	297	42
$C_{41,30\%} + Si_{40,84\%} + Cr_{4,08\%}$	2,4	0,4	264	40
$C_{40,57\%} + Si_{42,16\%} + Cr_{5,85\%}$	1,6	0,1	336	41

Данные КР-спектроскопии (таблица 2.3) подтверждают результаты атомно-силовой микроскопии и также свидетельствуют о снижении дисперсности sp^2 – кластеров, поскольку значения соотношения I_D / I_G при легировании покрытия

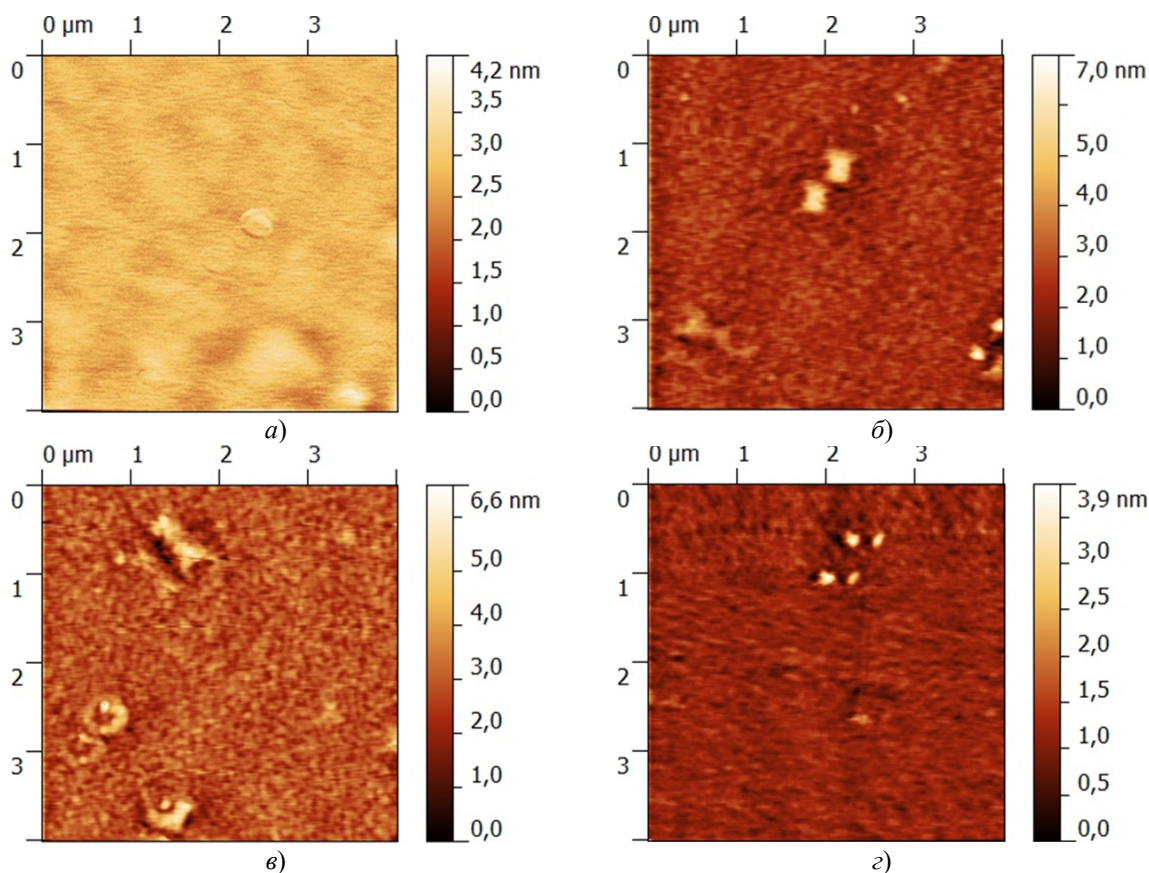


Рисунок 2.1 – АСМ изображения поверхности кремний-углеродных покрытий, легированных хромом: а) $C_{43,26\%} + Si_{37,79\%}$; б) $C_{42,45\%} + Si_{39,34\%} + Cr_{2,3\%}$; в) $C_{41,30\%} + Si_{40,84\%} + Cr_{4,08\%}$; з) $C_{40,57\%} + Si_{42,16\%} + Cr_{5,85\%}$

хромом в соответствии с [14] обратно пропорционально размеру кластеров графита. Необходимо отметить, что в случае формирования кремний-углеродных покрытий из плазмы импульсного катодно-дугового разряда значение соотношения I_D / I_G варьируется в пределах 0,5–0,7 в зависимости от режимов и условий осаждения. Кроме того, кремний-углеродные покрытия, легированные хромом и сформированные путем ионно-лучевого распыления, характеризуются смещением D-пика в область более высоких волновых чисел по сравнению с однокомпонентными углеродными покрытиями [12] и кремний-углеродными покрытиями [11], осаждаемыми при помощи импульсного катодно-дугового источника, что может быть обусловлено более высокими концентрациями кремния и, как следствие, образованием Si-C связей (пик вблизи 1450 см^{-1}).

Легирование кремний-углеродных покрытий хромом способствует уменьшению ширины G-пика, что связано с увеличением степени структурной упорядоченности кластеров графита [12]. Значение соотношения I_D / I_G может быть вызвано целым комплексом факторов: изменением фазового соотношения sp^3 / sp^2 [14] и размеров sp^2 -кластеров [12], смещением D-пика вследствие изменения концентрации карбида кремния [15]. Так, согласно [15] легирование углеродных покрытий кремнием свыше 37 ат. % приводит к снижению содержания sp^2 -кластеров. Кроме того, известно [16], что легирование углеродных покрытий атомарными потоками металлов способствует увеличению содержания графита и увеличению степени упорядоченности sp^2 -гибридизированных атомов углерода.

Для спектров комбинационного рассеяния кремний-углеродных покрытий характерно наличие пиков вблизи 968 см^{-1} и 794 см^{-1} , что,

согласно [17] соответствует LO и TO модам колебаний SiC. Установлено, что легирование хромом кремний-углеродных покрытий приводит к снижению модуля упругости E и нанотвердости H по сравнению с кремний-углеродными покрытиями, не содержащими металл (таблица 2.4). Полученный результат коррелирует с результатами, приведенными в работах [10], [18], свидетельствует об уменьшении соотношения H / E при введении металлов в состав покрытий на основе углерода, а значит и об увеличении пластичности покрытия.

В первую очередь, снижение микротвердости может быть обусловлено фазовой трансформацией $sp^3 \rightarrow sp^2$. Кроме того, уменьшение микротвердости может объясняться снижением концентрации C – O – Si, Si – C связей из-за сорбции кислорода и ионов углерода металлическими вставками мишени, а также взаимодействием атомов хрома с кислородом и углеродом в объеме покрытия. Хром обладает более высокой химической активностью по сравнению с кремнием, поэтому в объеме покрытия в первую очередь будут образовываться химические соединения с хромом.

Введение хрома в объем кремний-углеродных покрытий приводит к снижению коэффициента трения (рисунок 2.2) и коэффициента объемного изнашивания контртела j (таблица 2.4).

С увеличением концентрации хрома в кремний-углеродных покрытиях наблюдается уменьшение значений коэффициентов трения и объемного изнашивания контртела, что обусловлено, по всей видимости, более интенсивной графитизацией, изменением морфологии поверхности, снижением содержания оксида кремния, определяющего в значительной степени абразивное воздействие покрытия на контртело.

Таблица 2.3 – Статистическая обработка КР спектров кремний-углеродных покрытий легированных хромом

Образец	D-пик		G-пик		I_D / I_G
	Положение, см^{-1}	Ширина, см^{-1}	Положение, см^{-1}	Ширина, см^{-1}	
$C_{43,26\%} + Si_{37,79\%}$	1431,4	142,4	1529,3	103,0	2,19
$C_{42,45\%} + Si_{39,34\%} + Cr_{2,3\%}$	1435,6	163,5	1535,3	93,5	1,95
$C_{41,30\%} + Si_{40,84\%} + Cr_{4,08\%}$	1438,4	166,7	1534,3	94,2	1,89
$C_{40,57\%} + Si_{42,16\%} + Cr_{5,85\%}$	1437,9	152,3	1540,0	91,3	2,03

Таблица 2.4 – Механические характеристики кремний-углеродных покрытий, легированных хромом

Образец	H , ГПа	E , МПа	H / E	Коэффициент трения	$j \times 10^{-17}, \text{ м}^3 / (\text{Н} \cdot \text{м})$
$C_{43,26\%} + Si_{37,79\%}$	16,7	182,2	0,09	0,50	412
$C_{42,45\%} + Si_{39,34\%} + Cr_{2,3\%}$	15,3	174,6	0,09	0,46	391
$C_{41,30\%} + Si_{40,84\%} + Cr_{4,08\%}$	14,5	169,3	0,08	0,41	376
$C_{40,57\%} + Si_{42,16\%} + Cr_{5,85\%}$	12,8	150,9	0,08	0,38	345

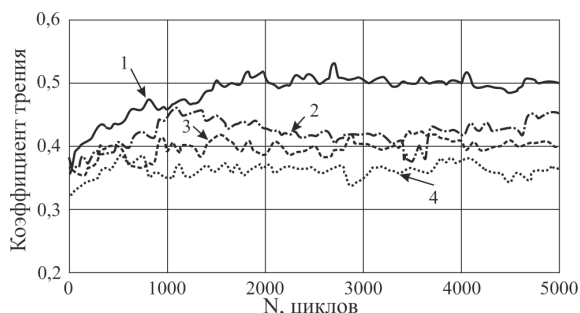


Рисунок 2.2 – Кинетические зависимости коэффициента трения кремний-углеродных покрытий (1) и кремний-углеродных покрытий с различным содержанием хрома:

- 2 – C_{42,45%} + Si_{39,34%} + Cr_{2,3%},
- 3 – C_{41,30%} + Si_{40,84%} + Cr_{4,08%},
- 4 – C_{40,57%} + Si_{42,16%} + Cr_{5,85%}

Выводы

Показано, что легирование кремний-углеродных покрытий хромом приводит к снижению средней высоты нановыступов, повышению среднего диаметра структурных образований. Введение хрома в покрытие снижает концентрацию кислорода, способствует структурной упорядоченности sp²-кластеров.

Установлено, что легирование хромом кремний-углеродных покрытий способствует увеличению их пластичности, снижению микротвердости, модуля упругости, коэффициента трения и коэффициента объемного изнашивания контртела. Такой эффект, по-видимому, достигается за счет более значительной графитизации покрытия и уменьшения содержания абразивных фаз внедрения на основе соединений SiO_x, благодаря более высокой химической активности хрома по сравнению с кремнием.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Effects of iodine doping on optoelectronic properties of diamond-like carbon thin films deposited by microwave surface wave plasma CVD* / A.M.M. Ommer [et al.] // *Diamond and Related Materials*. – 2004. – Vol. 13. – P. 2136–2139.
2. *Effects of deposition gas pressure on the properties of hydrogenated amorphous carbon nitride films grown by surface wave microwave plasma chemical vapor deposition* / M. Rusop [et al.] // *Diamond and Related Materials*. – 2005. – Vol. 14. – P. 975–982.
3. *Kim, J. Dependence of the physical properties DLC films by PECVD on the Ar gas addition* / J. Kim, C. Lee // *Journal of the Korean Physical Society*. – 2003. – Vol. 42. – P. 956–960.
4. *Рогачев, А.В. Триботехнические свойства композиционных покрытий, осаждаемых вакуумно-плазменными методами* / А.В. Рогачев // *Трение и износ*. – 2008. – Т. 29, № 3. – С. 285–592.

5. *Study of mechanical properties and stress of tetrahedral amorphous carbon films prepared by pulse biasing* / Y.B. Zhang [et al.] // *Surface and Coatings Technology*. – 2005. – Vol. 195. – P. 338–343.

6. *In-situ thermal stability analysis of amorphous Si-doped carbon films* / M. Rouhani [et al.] // *Carbon*. – 2021. – Vol. 184. – P. 772–785.

7. *Stress reduction of diamond-like carbon by Si incorporation: A molecular dynamics study* / X. Li [et al.] // *Surface and Coatings Technology*. – 2013. – Vol. 228. – P. 5190–5193.

8. *Influence of W content on microstructural, mechanical and tribological properties of sulfurized W-doped diamond-like carbon coatings* / W. Yue [et al.] // *Surface and Coatings Technology*. – 2013. – Vol. 218. – P. 47–56.

9. *Structure and properties of Mo-containing diamond-like carbon films produced by ion source assisted cathodic arc ion-plating* / L.L. Wang [et al.] // *Applied Surface Science*. – 2013. – Vol. 286. – P. 109–114.

10. *Композиционные углеродные покрытия, осажденные из импульсной катодной плазмы* / Д.Г. Пилипцов, А.С. Руденков, П.А. Лучников, А.В. Рогачев, Цзян Сяо Хун, Чжоу Бин. – 2020. – Москва: Радиотехника. – 283 с.

11. *Руденков, А.С. Морфология и фазовый состав легированных кремнием углерод-титановых покрытий* / А.С. Руденков, А.В. Рогачёв, Д.Г. Пилипцов // *Проблемы физики, математики и техники*. – 2021. – № 3 (48). – С. 37–41.

12. *Ferrari, A.C. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon* / A.C. Ferrari, J. Robertson // *Physical Review B*. – 2000. – Vol. 61. – P. 4095–4107.

13. *Tuinstra, F. Raman spectrum of graphite* / F. Tuinstra, J.L. Koenig // *Journal of Chemical Physics*. – 1970. – Vol. 53. – P. 1126–1130.

14. *Microstructure and high-temperature tribological properties of Si-doped hydrogenated diamond-like carbon films* / T.F. Zhang [et al.] // *Applied Surface Science*. – 2018. – Vol. 435. – P. 963–973.

15. *Bonding structure and haemocompatibility of silicon-incorporated amorphous carbon* / S. Zhang [et al.] // *Thin Solid Films*. – 2006. – Vol. 515. – P. 66–72.

16. *Руденков, А.С. Влияние концентрации металла на фазовый состав, структуру и свойства углерод-металлических покрытий* / А.С. Руденков // *Проблемы физики, математики и техники*. – 2015. – № 3 (24). – С. 26–32.

17. *Characteristics and surface energy of silicon-doped diamond-like carbon films fabricated by plasma immersion ion implantation and deposition* / G.J. Wan [et al.] // *Diamond and Related Materials*. – 2006. – Vol. 15. – P. 1276–1281.

18. *Пилипцов, Д.Г. Влияние термообработки на механические свойства слоистых углеродных*

покрытий / Д.Г. Пилипцов // Проблемы физики, математики и техники. – 2021. – № 3 (48). – С. 29–37. – DOI: 10.54341/20778708_2021_3_48_37

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования Республики Беларусь в рамках НИР «Разработка реакционных ионно-плазменных методов формирования и параметризация покрытий на основе силицированного углерода и карбидообразующих металлов с высокими механическими свойствами и повышенной термостойкостью», комплексное задание 3.1.02 «Разработка устройств и процессов комбинированного электронно-ионного нанесения слоев и модифицирования поверхности для формирования функциональных покрытий»

ГПНИ «Материаловедение, новые материалы и технологии», подпрограмма «Электромагнитные, пучково-плазменные и литейно-деформационные технологии обработки и создания материалов».

Поступила в редакцию 05.05.2022.

Информация об авторах

*Руденков Александр Сергеевич – к.т.н., доцент
Рогачёв Александр Владимирович – чл.-корр. НАН Беларуси, д.х.м., профессор
Завадский Сергей Михайлович – к.т.н., доцент
Купо Александр Николаевич – к.т.н., доцент*