

Для цитирования:

Поплавский А.И., Колпаков А.Я., Галкина М.Е., Гончаров И.Ю., Любушкин Р.А., Герус Ж.В. Свойства легированных азотом аморфных углеродных покрытий, получаемых импульсным вакуумно-дуговым методом. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология.* 2016. Т. 59. Вып. 9. С. 68–73.

For citation:

Poplavskiy A.I., Kolpakov A.Ya., Galkina M.E., Goncharov I.Yu., Lyubushkin R.A., Gerus Zh.V. Properties of nitrogen-doped amorphous carbon coatings obtained by impulse vacuum-arc method. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 9. P. 68–73.

УДК 538.975

А.И. Поплавский, А.Я. Колпаков, М.Е. Галкина, И.Ю. Гончаров, Р.А. Любушкин, Ж.В. Герус

Александр Иосифович Поплавский (✉), Александр Яковлевич Колпаков, Марина Евгеньевна Галкина
НИЛ «Проблем разработки и внедрения ионно-плазменных технологий», Белгородский государственный национальный исследовательский университет, ул. Королева, 2а, корпус 4, Белгород, Российская Федерация, 308033

E-mail: poplavsky@bsu.edu.ru (✉), kolpakov@bsu.edu.ru, galkina@bsu.edu.ru

Игорь Юрьевич Гончаров, Роман Александрович Любушкин

ЦКП научным оборудованием «Диагностика структуры и свойств наноматериалов», Белгородский государственный национальный исследовательский университет, ул. Королева, 2а, корпус 4, Белгород, Российская Федерация, 308033

E-mail: goncharov@bsu.edu.ru, lyubushkin@bsu.edu.ru

Жанна Владимировна Герус

Институт инженерных технологий и естественных наук, Белгородский государственный национальный исследовательский университет, ул. Победы, 85, Российская Федерация, 308015

E-mail: zhanna.gerus@mail.ru

**СВОЙСТВА ЛЕГИРОВАННЫХ АЗОТОМ АМОРФНЫХ УГЛЕРОДНЫХ ПОКРЫТИЙ,
ПОЛУЧАЕМЫХ ИМПУЛЬСНЫМ ВАКУУМНО-ДУГОВЫМ МЕТОДОМ**

В работе представлены результаты исследования структуры и свойств легированных азотом аморфных углеродных покрытий, полученных в вакууме из потока импульсной углеродной плазмы. Установлено, что легирование азотом углеродного покрытия приводит к увеличению электропроводности, снижению внутренних напряжений, уменьшению плотности, твердости и модуля упругости, к изменению структуры, морфологии поверхности и трибологических характеристик.

Ключевые слова: углеродные покрытия, легирование азотом, структура, свойства

A.I. Poplavskiy, A.Ya. Kolpakov, M.E. Galkina, I.Yu. Goncharov, R.A. Lyubushkin, Zh.V. Gerus

Aleksandr I. Poplavskiy (✉), Aleksandr Ya. Kolpakov, Marina E. Galkina

Labs of Problems of Development of Ion-plasma Technologies and Implementation, Belgorod State University, Koroleva str., 2A, Belgorod, 308034, Russia

E-mail: poplavsky@bsu.edu.ru (✉), kolpakov@bsu.edu.ru, galkina@bsu.edu.ru

Igor Yu. Goncharov, Roman A. Lyubushkin

Joint Research Centre of "Diagnosis of the Structure and Properties of Nanomaterials", Belgorod State University, Koroleva str., 2A, Belgorod, 308034, Russia

E-mail: goncharov@bsu.edu.ru, lyubushkin@bsu.edu.ru

Zhanna V. Gerus

Institute of Engineering Technology and Natural Science, Belgorod State University, Pobedy str., 85, Belgorod, 308015, Russia

E-mail: zhanna.gerus@mail.ru

PROPERTIES OF NITROGEN-DOPED AMORPHOUS CARBON COATINGS OBTAINED BY IMPULSE VACUUM-ARC METHOD

The paper presents results of the research of the structure and properties of nitrogen-doped amorphous carbon coatings obtained in the vacuum from the flow of pulsed carbon plasma. The doping by nitrogen of carbon coating was determined to lead to increases in electrical conductivity, reductions of internal stresses, reduce of density, hardness and modulus, and to the change in structure, surface morphology and tribological characteristics.

Key words: amorphous carbon coatings, nitrogen doping, structure, properties

ВВЕДЕНИЕ

Аморфные углеродные покрытия с преобладанием на уровне ближнего порядка атомов с sp^3 -связями, обозначаемые как $ta-C$ (tetrahedral amorphous carbon), по ряду механических и физико-химических свойств приближаются к свойствам поликристаллических алмазных пленок, что обуславливает их применение в качестве защитного покрытия в различных отраслях науки и техники [1]. Отличительная особенность $ta-C$ покрытий, формируемых импульсным вакуумно-дуговым методом, заключается в низкой температуре подложки (≤ 80 °C) и энергии ионов углерода, достаточной для образования sp^3 -связи без приложения дополнительного ускоряющего потенциала, что позволяет использовать в качестве подложки широкий ряд материалов, в том числе, диэлектрики. Легирование азотом аморфных углеродных покрытий непосредственно в процессе синтеза позволяет в широком диапазоне изменять их структуру и свойства, что открывает возможности получения новых функциональных покрытий.

Наиболее часто азот вводят в аморфную углеродную матрицу с целью повышению электропроводности [2, 3] и эмиссионных характеристик [4], но при этом изменяются и все остальные характеристики покрытия (механические, трибологические и т.д.). Данная работа посвящена изучению структуры и свойств легированных азотом аморфных углеродных покрытий ($a-C:N$), а также анализу их отличительных особенностей от $ta-C$ покрытий.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Покрытия толщиной 50-100 нм осаждали на полированные подложки монокристаллического кремния КЭФ-4,5 с ориентацией (100) и ситалла СТ50-1-1-0.6 из потока углеродной плазмы, генерируемой импульсным источником с расходуемым графитовым катодом (графит марки GS-1900), устройство которого описано в работе [5]. Легированные азотом $a-C:N$ покрытия получали путем подачи в вакуумную камеру азота согласно способу, описанному в работе [6]. Температура подложки в процессе осаждения покрытий не пре-

вышла 70 °С.

Элементный состав та-С и а-С:N покрытий определяли методом вторичной ионной масс-спектрометрии (ВИМС). Структурные исследования проводили на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) Теснаі G2 F20 S-TWIN в режиме высокого разрешения, методами электронной дифракции и спектроскопии характеристических потерь энергии электронов (СХПЭЭ), а также на спектрокопе Рамана LabRAM HR Evolution (длина волны лазера 532 нм, мощность 50 мВт).

Удельную электропроводность а-С:N покрытий на подложке ситалла размером 30×10 мм определяли по результатам прямых измерений сопротивления. Морфологию и электрические свойства поверхности покрытий изучали при помощи сканирующего зондового микроскопа NTEGRA-AURA в режиме контактной атомно-силовой микроскопии (АСМ) с использованием методики сопротивления растекания. Измерение твердости и модуля упругости покрытий проводили также на сканирующем зондовом микроскопе, оснащенный зондом с трехгранной алмазной пирамидкой Берковича, по методикам, описанным в работе [7]. Твердость определяли методом царапания (склерометрии), а модуль упругости – методом кривых подвода (силовая спектроскопия).

Плотность покрытий рассчитывали по энергии плазмона и концентрации углерода и азота согласно методике, приведенной в работе [8]. Измерение внутренних напряжений проводили по методике, описанной в работе [9]. Трибологические испытания образцов кремния без покрытия и кремния с углеродным покрытием проводили на воздухе в режиме сухого трения по стандартной схеме «шарик-диск» (ASTM G99 959 и DIN50324). Контртело – шарик из сапфира, нагрузка 3 Н, путь трения 500 м.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По данным ВИМС в состав та-С и а-С:N покрытий входят углерод, азот, кислород и водород, которые распределены равномерно по толщине покрытия. Суммарное содержание кислорода и водорода во всех образцах меньше 1 ат.%, и обусловлено недостаточно глубоким вакуумом. Соотношение концентрации азота к углероду (N/C) в полученных образцах а-С:N лежит в диапазоне 0,06-0,13. В покрытии та-С азот отсутствует, N/C = 0,0015, что ниже погрешности измерения.

Исследования на ПЭМ показали, что все исследуемые образцы покрытий являются аморфными, без каких-либо кристаллических включений. На рис. 1 представлены СХПЭЭ углеродных покрытий, из которых следует, что в та-С покрытии на уровне ближнего порядка атомов углерода преобладает sp^3 -связь, которой соответствует один широкий σ^* -пик с максимумом около 293,5 эВ. Введение в аморфную углеродную матрицу азота приводит к появлению в спектре π^* -пика (~285,5 эВ), присущего sp^2 -связи, причем с повышением концентрации азота его интенсивность растет, что свидетельствует об увеличении количества атомных связей углерода, образованных за счет sp^2 -гибридизации. В спектрах а-С:N покрытий для азота также наблюдаются характерные π и σ^* -пики, которые указывают на то, что азот с углеродом образует связи путем замещения атомов углерода с sp^2 и sp^3 -гибридизацией.

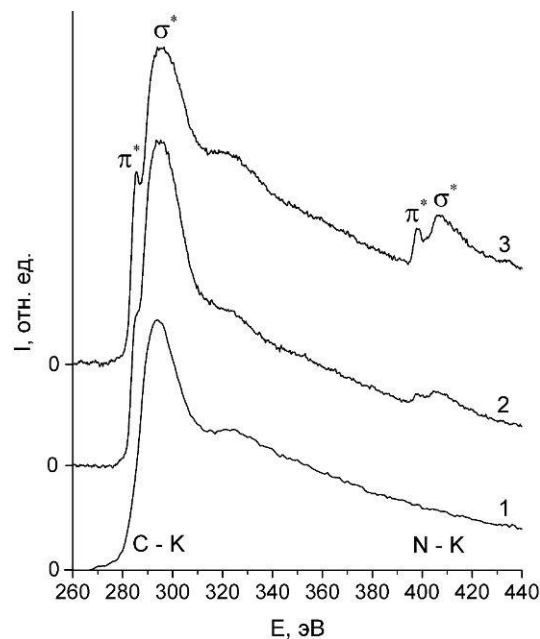


Рис. 1. СХПЭЭ покрытий та-С (1) и а-С:N, N/C=0,06 (2), N/C=0,13 (3)

Fig. 1. EELS of coatings ta-C(1) and a-C:N, N/C=0.06 (2), N/C=0.13 (3)

Спектроскопия Рамана является общепринятым методом отслеживания процессов упорядочивания и разупорядочивания атомов углерода с sp^2 -связью по положению G и D пиков. G-пик обусловлен колебаниями любых пар углеродных атомов с sp^2 -гибридизацией и лежит в диапазоне 1500-1600 cm^{-1} . Появление D-пика в окрестности 1360 cm^{-1} в графите связано с процессом разупорядочения, а в аморфном углероде наоборот указывает на процесс упорядочения. На рис. 2 пред-

ставлены спектры Рамана образцов углеродных покрытий на кремниевой подложке. Пики на спектрах в области 960 см^{-1} соответствуют линии Si 2-го порядка. Сходство колебательных частот CC, CN и NN мод приводит к сложностям в интерпретации спектров Рамана покрытий a-C:N. В работе [10] показано, что спектры Рамана a-C:N покрытий также как и ta-C могут быть проанализированы с точки зрения модели аморфного углерода путем разложения на G- и D-пики без использования дополнительных пиков, связанных с CN и NN модами. Информация о положениях G и D пиков получена путем аппроксимации экспериментально полученных спектров Рамана в области $1050\text{--}1850\text{ см}^{-1}$ двумя кривыми Гаусса, результаты представлены в таблице. С увеличением соотношения N/C положение G-пика смещается в сторону более низких волновых чисел, его полная ширина на уровне половинной амплитуды (FWHM) уменьшается, а отношение интенсивности пиков $I(D)/I(G)$ возрастает. Подобные изменения спектров являются общим признаком процесса кластеризации атомов углерода, имеющих sp^2 -гибридизацию.

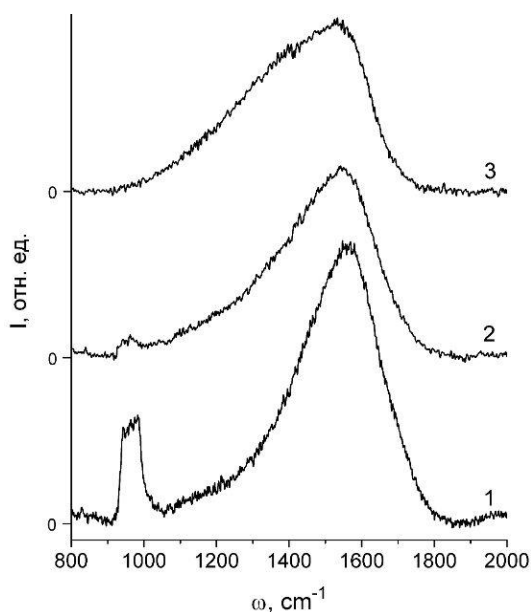


Рис. 2. Спектры Рамана покрытий ta-C (1) и a-C:N, N/C=0,06 (2), N/C=0,13 (3)

Fig. 2. Raman spectra of coatings ta-C (1) and a-C:N, N/C=0.06 (2), N/C=0.13 (3)

Удельное электрическое сопротивление ta-C покрытия лежит в диапазоне $10^8\text{--}10^9\text{ Ом}\cdot\text{см}$ [2]. Удельное электрическое сопротивление покрытия a-C:N на диэлектрической подложке ситалла составляет $16\text{ Ом}\cdot\text{см}$ при $N/C = 0,06$. Повышение N/C до $0,1$ приводит к снижению удельного сопротивления до $2\text{ Ом}\cdot\text{см}$. При дальнейшем увели-

чении концентрации азота наблюдается повышение удельного сопротивления до $4\text{ Ом}\cdot\text{см}$ при $N/C = 0,13$. Полученные результаты свидетельствуют о нелинейной зависимости удельного сопротивления a-C:N покрытий от концентрации азота, что согласуется с проведенными нами ранее исследованиями электрических свойств a-C:N покрытий на подложках монокристаллического кремния n-типа [3]. Исследования электрических свойств поверхности a-C:N покрытий, выполненные на атомно-силовом микроскопе по методике сопротивления растекания, качественно согласуются с представленными выше результатами измерения удельного сопротивления, а также указывают на неоднородное распределение электропроводности по поверхности. Снижение удельного сопротивления a-C:N покрытий по мере повышения концентрации азота можно объяснить увеличением доли фазы с sp^2 -гибридизацией валентных электронов, а эффект повышения удельного сопротивления связан, предположительно, с процессами кластеризации и образованием непроводящей фазы.

Таблица

Результаты аппроксимации спектров Рамана углеродных покрытий

Table. Results of approximation of Raman spectra of carbon coatings

	Центр, см^{-1}		FWHM, см^{-1}		I_D/I_G
	G	D	G	D	
ta-C	1561	1370	231	367	0,28
a-C:N (N/C = 0,06)	1552	1378	217	388	0,59
a-C:N (N/C = 0,13)	1550	1376	174	374	1,25

Исследования морфологии поверхности покрытий с помощью АСМ показали, что легирование азотом приводит к формированию более развитого рельефа поверхности, среднеквадратическая шероховатость поверхности a-C:N покрытия равна $4,2\text{ нм}$ при $N/C = 0,06$ и $5,1\text{ нм}$ при $N/C = 0,13$, что в два и более раз выше, чем у ta-C покрытия. Исходная шероховатость ситалловой подложки – $1,0\text{ нм}$.

Покрытия ta-C характеризуются высоким уровнем внутренних напряжений сжатия 10 ГПа , легирование азотом способствует снижению величины внутренних напряжений сжатия до 6 ГПа при $N/C = 0,06$ и 3 ГПа при $N/C = 0,13$. Уменьшение внутренних напряжений в a-C:N покрытиях

связано со снижением эффекта радиационно-диффузионного уплотнения, что приводит к увеличению доли атомных связей с sp^2 -гибридизацией и процессам их кластеризации.

Твердость, измеренная методом склерометрии покрытий а-C:N, равна 9 ГПа, а ta-C покрытий – 23 ГПа. Модуль упругости ta-C покрытия составляет 460 ГПа и падает до 254 ГПа и 146 ГПа для покрытий а-C:N с содержанием азота N/C = 0,06 и N/C = 0,13 соответственно. Значения твердости и модуля упругости могут быть заниженными из-за влияния подложки ввиду малой толщины покрытия (≤ 100 нм). Покрытия а-C:N существенно уступают покрытиям ta-C в значениях твердости и модуля упругости, но при этом они более эластичные и не подвержены хрупкому разрушению в виде трещин и сколов.

По результатам трибологических испытаний средний коэффициент трения Si без покрытия и с покрытиями а-C:N и ta-C равен 0,49, 0,23 и 0,21 соответственно. Полный износ покрытия а-C:N зафиксирован на пути трения 108 м, покрытие ta-C выдержало полный цикл испытаний без явных следов износа. После 500 м трения износ Si без покрытия и систем «Si+a-C:N», «Si+ta-C» составил $3900 \cdot 10^{-7}$, $2290 \cdot 10^{-7}$ и $2,5 \cdot 10^{-7}$ мм³/Н/м. Нанесение на кремний углеродного покрытия позволяет значительно снизить коэффициент трения и уровень его осцилляций. В наших испытаниях износостойкость а-C:N покрытия значительно ниже ta-C покрытия, но, учитывая большую испытательную нагрузку (3 Н), вполне достаточна для обеспечения эффективной защиты кремния в условиях трения. Кроме того, по результатам публикаций при некоторых условиях трибологических испытаний, например в сухой среде, а-C:N покрытия демонстрируют очень низкий (около 0,03) коэффициент трения и высокую износостойкость [11].

ВЫВОДЫ

В ходе проведенных исследований установлено, что легирование углеродных покрытий азотом приводит к увеличению количества углеродных связей с sp^2 -гибридизацией и процессам их кластеризации. Однако структура полученных образцов а-C:N покрытий остается аморфной без кристаллических включений. Легирование азотом углеродного покрытия в процессе его формирования из потока импульсной углеродной плазмы приводит: к увеличению электропроводности; снижению внутренних напряжений; уменьшению плотности, твердости и модуля упругости; изменению морфологии поверхности и трибологических характеристик. Концентрация азота значительно влияет на структуру и свойства а-C:N покрытий.

Электрические, механические и трибологические характеристики а-C:N покрытий позволяют рассматривать их как перспективный материал для точного машиностроения и микроэлектромеханических систем (МЭМС). Интересным видится направление, связанное с объединением свойств ta-C и а-C:N в многослойном покрытии. Например, на основе слоеного углеродного покрытия, в котором сочетается высокая твердость и износостойкость ta-C и высокая электропроводность а-C:N, создан кантилевер (микросонд), применяемый в сканирующей зондовой микроскопии для токовой нанолитографии [12].

Работа выполнена в рамках проекта РФФИ № 15-48-03072 «Закономерности формирования и свойства аморфных углеродных покрытий с легирующими добавками W, N, Ag, получаемых импульсным вакуумно-дуговым методом».

ЛИТЕРАТУРА

1. **Robertson J.** *Materials Sci. Eng.* 2002. V. 37. P. 129-281. DOI: 10.1016/S0927-796X(02)00005-0.
2. **Chean L.K., Shi X., Shi J.R., Liu E.J., Silva S.R.P.** *J. Non-Cryst. Solids.* 1998. V. 242. P. 40-48. DOI: 10.1016/S0022-3093(98)00787-X.
3. **Kolpakov A.Y., Sudzhanskaya I.V., Galkina M.E., Goncharov I.Y., Poplavskii A.I., Manokhin S.S.** *Nanotechnologies in Russia.* 2011. V. 6. N 3-4. P. 185-188. DOI: 10.1134/S199507801102011X.
4. **Wang Q., Jiang J.** *J. Nanomaterials.* 2014. V. 2014. Article ID 203837. 8 p. DOI: 10.1155/2014/203837.
5. **Маслов А.И., Дмитриев Г.К., Чистяков Ю.Д.** *Приборы и техника эксперимента.* 1985. № 3. С.146–149.
6. **Галкина М.Е., Колпаков А.Я., Сафронова О.В., Суджанская И.В.** Патент РФ №2342468. 2008.

REFERENCES

1. **Robertson J.** *Materials Science and Engineering.* 2002. V. 37. P. 129-281. DOI: 10.1016/S0927-796X(02)00005-0.
2. **Chean L.K., Shi X., Shi J.R., Liu E.J., Silva S.R.P.** *J. Non-Cryst. Solids.* 1998. V. 242. P. 40-48. DOI: 10.1016/S0022-3093(98)00787-X.
3. **Kolpakov A.Y., Sudzhanskaya I.V., Galkina M.E., Goncharov I.Y., Poplavskii A.I., Manokhin S.S.** *Nanotechnologies in Russia.* 2011. V. 6. N 3-4. P. 185-188. DOI: 10.1134/S199507801102011X.
4. **Wang Q., Jiang J.** *J. Nanomaterials.* 2014. V. 2014. Article ID 203837. 8 p. DOI: 10.1155/2014/203837.
5. **Maslov A.I., Dmitriev G.K., Chistyakov Yu.D.** *Pribory i tekhnika experimenta.* 1985. N 3. P. 146-149 (in Russia).
6. **Galkina M.E., Kolpakov A.Ya., Safronova O.V., Sudzhanskaya I.V.** RF Patent №2342468. 2008 (in Russia).

7. **Гоголинский К.В., Львова Н.А., Усеинов А.С.** *Заводская лаборатория. Диагностика материалов.* 2007. Т. 73. № 6. С. 28-36.
8. **Ferrari A.C., Libassi A., Tanner B.K., Stolojan V., Yuan J., Brown L.M., Rodil S.E., Kleinsorge B., Robertson J.** *Phys. Rev. B.* 2000. V. 62. N 15. P. 11089-11103. DOI: 10.1103/PhysRevB.62.11089.
9. **Колпаков А.Я., Поплавский А.И., Галкина М.Е., Суджанская И.В. Мерчанский О.Ю.** *Упрочняющие технологии и покрытия.* 2012. № 4. С. 40-45.
10. **Ferrari A.C., Rodil S.E., Robertson J.** *Phys. Rev. B.* 2003. V. 67. P.155306-1-20. DOI: 10.1103/PhysRevB.67.155306.
11. **Donnet C., Erdemir A.** *Tribology of Diamond-Like Carbon Films: Fundamentals and Applications.* New York: Springer. 2008. 664 p.
12. **Колпаков А.Я., Поплавский А.И., Сафронова О.В.** Патент РФ №136563. 2014.
7. **Gogolinsky K.V., Lvova N.A., Useinov A.S.** *Zavodskaya laboratoriya.* 2007. V. 73. N 6. P. 28-36 (in Russia).
8. **Ferrari A.C., Libassi A., Tanner B.K., Stolojan V., Yuan J., Brown L.M., Rodil S.E., Kleinsorge B., Robertson J.** *Phys. Rev. B.* 2000. V. 62. N 15. P. 11089-11103. DOI: 10.1103/PhysRevB.62.11089.
9. **Kolpakov A.Ya., Poplavskiy A.I., Galkina M.E., Sudzhanskaya I.V. Merchanskiy O.Yu.** *Uprochnyayushie tekhnologii i pokrytiya.* 2012. N 4. P. 40-45 (in Russia).
10. **Ferrari A.C., Rodil S.E., Robertson J.** *Phys. Rev. B.* 2003. V. 67. P.155306-1-20. DOI: 10.1103/PhysRevB.67.155306.
11. **Donnet C., Erdemir A.** *Tribology of Diamond-Like Carbon Films: Fundamentals and Applications.* New York: Springer. 2008. 664 p.
12. **Kolpakov A.Ya., Poplavsky A.I., Safronova O.V.** RF Patent N136563. 2014 (in Russia).

*Поступила в редакцию 21.06.2016
Принята к опубликованию 28.07.2016*

*Received 21.06.2016
Accepted 28.07.2016*