

СТРУКТУРА И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УГЛЕРОДНЫХ ПОКРЫТИЙ, ЛЕГИРОВАННЫХ ЦИРКОНИЕМ И КРЕМНИЕМ

А.С. Руденков, Д.Г. Пилипцов, А.Н. Купо, С.А. Фролов

Гомельский государственный университет имени Франциска Скорины

STRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF CARBON COATINGS DOPED WITH ZIRCONIUM AND SILICON

A.S. Rudenkov, D.G. Piliptsov, A.N. Kupo, S.A. Frolov

Francisk Skorina Gomel State University

Аннотация. Определено влияние параметров углеродной плазмы на химический и фазовый состав, морфологию, механические свойства углеродных покрытий, легированных цирконием и кремнием из газового потока, генерируемого стационарным электродуговым испарением. Установлено, что увеличение частоты следования импульсов углеродной плазмы и связанное с ним уменьшение концентрации циркония приводит к возрастанию нанотвердости композиционных покрытий, обусловленному повышением содержания sp^3 -гибридизированных атомов углерода.

Ключевые слова: углеродные покрытия, кремний, цирконий, химический состав, морфология, фазовый состав, твердость, пластичность.

Для цитирования: Структура и механические свойства углеродных покрытий, легированных цирконием и кремнием / А.С. Руденков, Д.Г. Пилипцов, А.Н. Купо, С.А. Фролов // Проблемы физики, математики и техники. – 2023. – № 4 (57). – С. 42–47. – DOI: https://doi.org/10.54341/20778708_2023_4_57_42. – EDN: FWWCTQ

Abstract. The influence of carbon plasma parameters on the chemical and phase composition, morphology, and mechanical properties of carbon coatings doped with zirconium and silicon from a gas flow generated by stationary electric arc evaporation has been determined. It has been established that an increase in the repetition rate of carbon plasma pulses and the associated decrease in zirconium concentration leads to an increase in the nanohardness of composite coatings, due to an increase in the content of sp^3 -hybridized carbon atoms.

Keywords: carbon coatings, silicon, zirconium, chemical composition, morphology, phase composition, hardness, plasticity.

For citation: Structure and mechanical properties of carbon coatings doped with zirconium and silicon / A.S. Rudenkov, D.G. Piliptsov, A.N. Kupo, S.A. Frolov // Problems of Physics, Mathematics and Technics. – 2023. – № 4 (57). – P. 42–47. – DOI: https://doi.org/10.54341/20778708_2023_4_57_42 (in Russian). – EDN: FWWCTQ

Введение

Углеродные покрытия обладают уникальным сочетанием свойств, в числе которых химическая инертность, низкий коэффициент трения, высокая микро- и нанотвердость, биосовместимость, прозрачность в инфракрасном диапазоне, электрическая проводимость, что способствует их широкому внедрению в различных областях, включая электронику, автомобильную промышленность, аэрокосмическую промышленность и даже медицину [1]–[5]. Однако, углеродные покрытия имеют и недостатки, в частности, низкую термостойкость (менее 350°C) и высокий уровень внутренних механических напряжений.

Изменение фазового состава углеродных покрытий, их легирование различными элементами являются эффективными технологическими приемами управления их структурой, а соответственно и свойствами [1]. Путем обоснованного выбора природы легирующего элемента, его оптимальной концентрации и объемного распределения можно существенным образом улучшить

эксплуатационные параметры покрытий и достичь необходимой многофункциональности [1]. В частности, легирование углеродных покрытий карбидообразующими металлами приводит к формированию в его объеме химических соединений, свойства которых, а также их дисперсность, морфология и характер распределения по толщине слоя в значительной степени определяют свойства покрытий в целом [1], [6]. Отметим также, что легирующие элементы оказывают каталитическое или ингибирующее влияние на процессы формирования sp^3 и sp^2 углеродных фаз.

Структура и свойства углеродных покрытий в значительной степени зависят от выбора метода, технологических режимов и условий их формирования, которые также оказывают существенное влияние на соотношение sp^3/sp^2 гибридных атомов углерода [1]. В числе параметров, наиболее эффективно влияющих на свойства углеродных покрытий, наряду с температурой подложки и мишени, давлением и составом атмосферы вакуумной камеры, отмечают

частоту углеродной плазмы, изменение которой достигается достаточно простыми методами [1].

Такое комплексное и в целом ряде систем неоднозначное влияние природы и концентрации легирующих элементов определяют важность проведения отдельных исследований, установление их оптимального химического состава при различных режимах генерации импульсной катодной углеродной плазмы.

Целью настоящей работы является определение химического и фазового состава, морфологии и механических свойств углеродных покрытий, бинарно легированных цирконием и кремнием, установление их зависимости от концентрации металлических ингредиентов, частоты следования углеродной плазмы. Выбор циркония и кремния в качестве легирующих элементов обусловлен различной химической активностью по отношению к углероду и кислороду и высокой эффективностью их применения для повышения термостойкости однокомпонентно легированных покрытий [5], [7].

1 Методика эксперимента

Композиционные углеродные покрытия, легированные цирконием и кремнием, были осаждены из газового потока сложного состава, образованного электродуговым испарением (ток дуги 80 А) циркония и импульсным искровым испарением составного графитового катода с кремниевыми вставками (напряжение разряда 350 В). Частота следования импульсов источника углеродной плазмы равнялась 5, 10, 15 Гц. Толщина покрытий составляла 280–300 нм.

Химический состав и структура химических связей определялись методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) при помощи рентгено-электронного спектрометра PHI Quantera (Япония) при возбуждении вещества К α -излучением алюминия с энергией кванта 1486,6 эВ и суммарной мощностью 250 Вт.

Морфология композиционных углеродных покрытий изучалась средствами специализированного аналитического программного комплекса Gwyddion, при помощи которого обрабатывались изображения, полученные при использовании атомно-силового микроскопа Solver Pro (NT-MDT, Россия). Изображения были получены в полуконтактном режиме, площадь сканирования – 4×4 мкм. В качестве основных параметров рассматривались: субшероховатость R_{ms} , количество отдельных структурных образований (далее зерен) на рассматриваемом участке, средняя высота и средний диаметр зерен.

Анализ фазового состава композиционных углеродных покрытий, легированных цирконием и кремнием, определялся средствами спектроскопии комбинационного рассеяния при помощи спектрометра Senterra (Bruker, Германия), длина волны возбуждающего излучения – 532 нм, мощность – 5 мВт.

Значения нанотвердости H и модуля упругости E были получены при помощи нанотвердомера НаноСкан 4D (ТИСНУМ, Россия), оснащённого алмазным индентором Берковича.

2 Результаты и их обсуждение

Показано, что с увеличением частоты следования импульсов от 5 Гц до 15 Гц источника углеродной плазмы, концентрация углерода увеличивается, а концентрация циркония в композиционном покрытии уменьшается (таблица 2.1). Данный факт обусловлен изменением плотности потока углеродной плазмы, генерируемой импульсным катодно-дуговым источником по отношению к потоку металлической плазмы, образованной электродуговым источником в стационарном режиме.

Таблица 2.1 – Элементный состав углеродных покрытий, легированных цирконием и кремнием

Покрытие	Частота следования импульсов, Гц	Концентрация элементов в покрытии, ат. %			
		C	Zr	O	Si
C+Zr+Si	5	47,4	27,0	24,2	1,4
	10	82,1	7,6	8,5	1,8
	15	89,3	4,8	3,9	2,0

Кроме того, установлено, что с увеличением частоты следования импульсов концентрация кислорода в покрытии уменьшается. По всей видимости, это объясняется снижением интенсивности адсорбции атомов кислорода легирующими элементами вследствие снижения их концентрации в покрытии. При этом основным связывающим кислород элементом является цирконий, так как концентрация кремния в покрытии не изменяется существенным образом.

Средствами АСМ установлено, что субшероховатость и средний диаметр отдельных структурных образований углеродных покрытий, легированных цирконием, изменяются в достаточно широких пределах в зависимости от режима генерации углеродной плазмы (рисунок 2.1, таблица 2.2). Некоторые колебания отдельных параметров, характеризующих рельеф поверхности, могут объясняться присутствием капельной фазы в потоке металлической плазмы, генерируемой электродуговым источником.

Методом РФЭС определены особенности химического состава полученных покрытий. Анализ пиков РФЭ спектров проводился методом их разложения при помощи функции Лоренца – Гаусса на характерные полосы. С1s пик РФЭС композиционных углеродных покрытий разлагался на следующие компоненты (рисунок 2.2): C – Zr с энергией связи $\sim 283,3$ eV с энергией связи $\sim 284,4$ eV, Csp³ с энергией связи $\sim 285,2$ eV

и $C - O \sim 286,0$ эВ [8]–[10]. Пик $Zr3d$ расположен в области энергий 181–185 эВ [11] и имеет два достаточно интенсивных максимума, соответствующих спин-орбитальным компонентам $3d$ -уровней – $3d^{5/2}$ и $3d^{3/2}$ [12], которые можно разложить на 4 пика (рисунок 2) около 180, 182, 183, 185 эВ. Первая пара пиков соотносится с $Zr - C$, а вторая – с $Zr - O$ [9], [11], [12].

Смещение составляющих $Zr3d$ пиков согласно [9], [12] может быть обусловлено как изменением концентрации циркония в покрытии, так и условиями осаждения, в первую очередь, температурой подложки, влияющей на формирование аллотропных модификаций химических соединений циркония с кислородом. Необходимо отметить, что при использовании импульсного электродугового источника температура подложки повышается с возрастанием частоты следования импульсов [5].

Анализ результатов обработки спектров РФЭС (таблица 2.3) показывает, что увеличение частоты следования импульсов приводит к возрастанию доли Csp^3 компоненты $C1s$ пика и уменьшению доли компоненты, соответствующей $Zr - C$. Это объясняется снижением концентрации циркония, а, значит, и снижением содержания карбида циркония в покрытии.

Кроме этого, анализ $Zr3d$ пика показывает, что если при частоте 5 Гц, относительная доля оксида циркония выше, чем доля карбида циркония ($Zr - C / Zr - O$ менее 1), то с увеличением частоты следования импульсов цирконий находится, главным образом, в виде карбида ($Zr - C / Zr - O$ более 1). Данный факт может быть обусловлен увеличением температуры подложки, вследствие повышения частоты следования импульса.

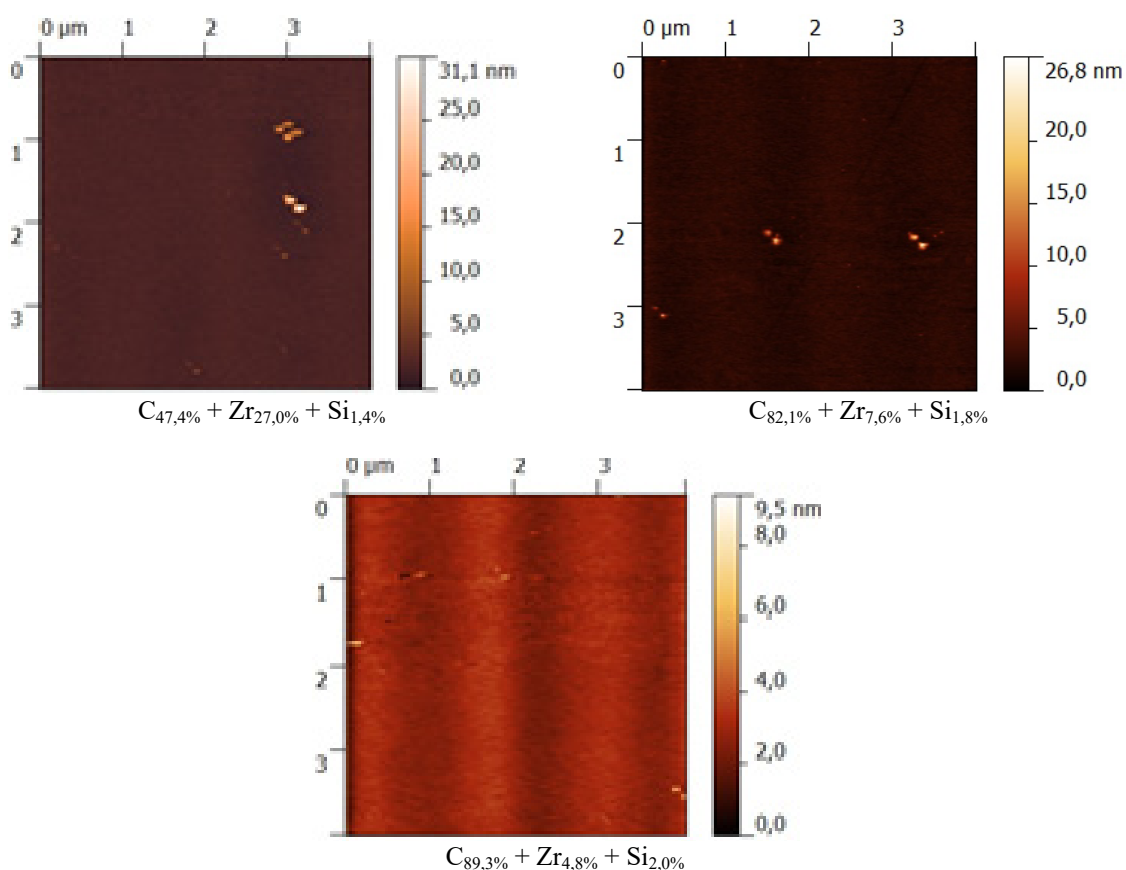


Рисунок 2.1 – АСМ изображения поверхности углеродных покрытий, легированных цирконием и кремнием

Таблица 2.2 – Морфологические параметры углеродных покрытий, легированных цирконием и хромом

Образец	Средняя высота, нм	R_{ms} , нм	Плотность зерен, шт.	Средний диаметр зерен, нм
$C_{47,4\%} + Zr_{27,0\%} + Si_{1,4\%}$	2,3	0,6	35	48
$C_{82,1\%} + Zr_{7,6\%} + Si_{1,8\%}$	2,0	0,4	54	35
$C_{89,3\%} + Zr_{4,8\%} + Si_{2,0\%}$	4,7	0,7	45	38

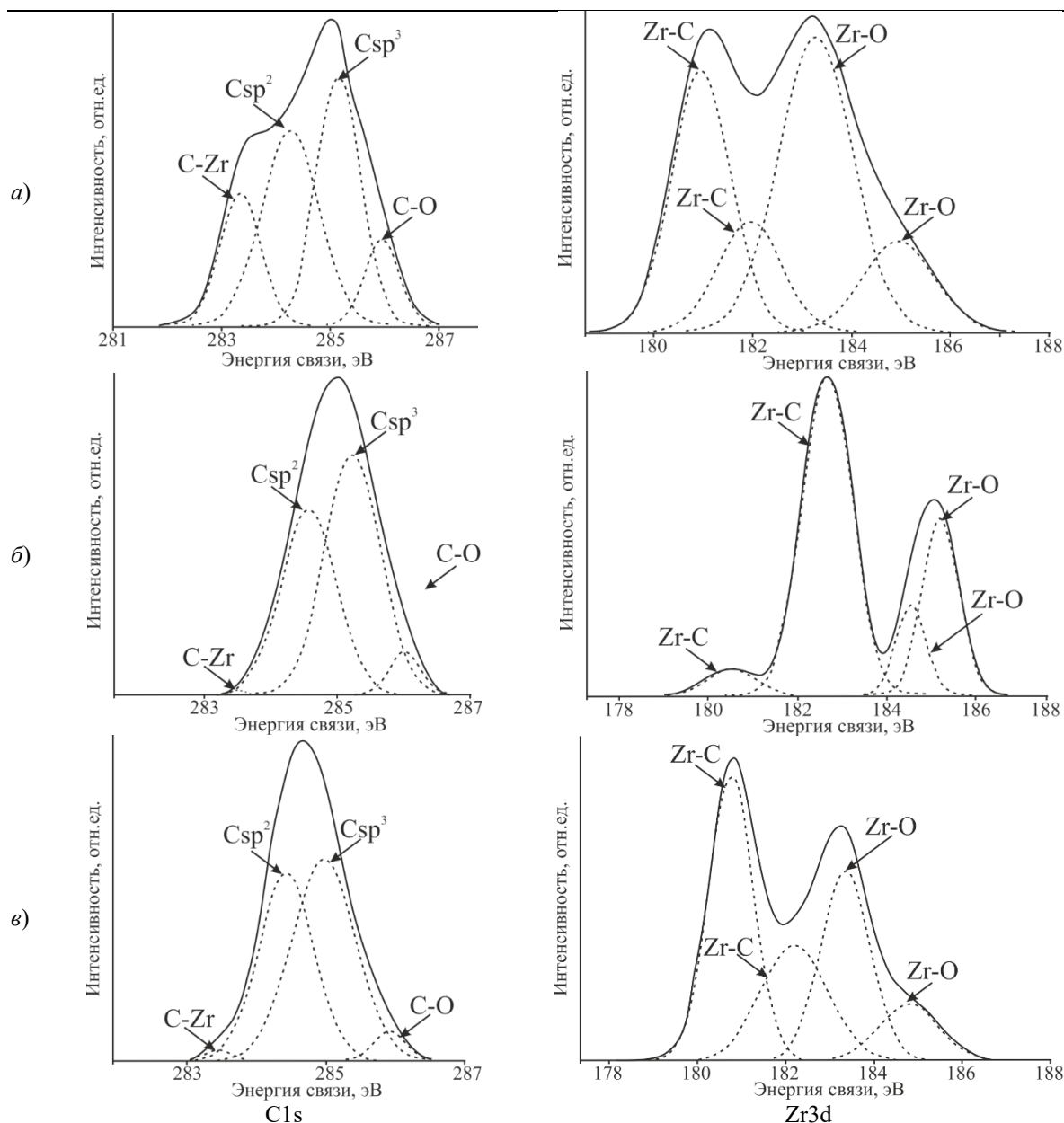


Рисунок 2.2 – РФЭ спектры углеродных покрытий, легированных цирконием и кремнием:
 а) $C_{47,4\%} + Zr_{27,0\%} + Si_{1,4\%}$, б) $C_{82,1\%} + Zr_{7,6\%} + Si_{1,8\%}$, в) $C_{89,3\%} + Zr_{4,8\%} + Si_{2,0\%}$

Анализ пика Si2p был затруднен высоким уровнем шумов, не позволяющих достоверно провести обработку.

Результаты спектроскопии комбинационного рассеяния (таблица 2.4) также свидетельствуют об уменьшении содержания sp^2 -гибридизированных атомов углерода.

Спектры комбинационного рассеивания углеродных покрытий имеют пик, локализованный в области $1000\text{--}1800\text{ см}^{-1}$. Методика анализа углеродного пика заключается в его разложении на две гауссианы: в диапазоне $1350\text{--}1400\text{ см}^{-1}$ расположен D-пик, который соответствует матрице на основе sp^2 -гибридизированных атомов и содержащий sp^3 -гибридизированные атомы [13]; в диапазоне около $1560\text{--}1580\text{ см}^{-1}$ расположен G-пик, соответствующий sp^2 -гибридизированным атомам углерода [14].

Показано, что с увеличением частоты следования импульсов наблюдается уменьшение соотношения I_D / I_G . С увеличением содержания sp^3 -фазы sp^2 -кластеры становятся меньше, углеродные кольца разрушаются на сегменты с цепочками $C = C$ групп, а интенсивность D-пика, обусловленная модами ароматических sp^2 -колец, снижается [13]. Кроме того, положение G-пика смещается к 1520 см^{-1} , что связано с увеличением степени топологической разупорядоченности графита.

Изменение соотношения I_D / I_G может быть обусловлено не только изменением фазового соотношения sp^3 / sp^2 [15], но и смещением D-пика вследствие изменения концентрации карбидов металла [16]. Легирование углеродных покрытий металлами в некоторых случаях может способствовать графитизации покрытия [17].

Таблица 2.3 – Фазовый состав углеродных покрытий, легированных цирконием и кремнием, на основании анализа параметров их РФЭ спектров

Покрытие	Пики РФЭ спектра	Тип связи	Пик, эВ ± 0,3 эВ	Ширина, эВ	Доля площади, %	Csp ³ / Csp ²	C – Zr / Csp ³ + Csp ²	Zr – C / Zr – O
C _{47,4%} + Zr _{27,0%} + Si _{1,4%}	C1s	C-Zr	283,3	0,9	17,6	0,99	0,24	0,79
		Csp ²	284,3	1,2	36,4			
		Csp ³	285,2	1,0	36,2			
		C-O	286,0	0,8	9,8			
	Zr3d	*Zr-C ^{5/2}	181,0	1,4	30,3			
		*Zr-C ^{3/2}	182,0	1,5	13,7			
		*Zr-O ^{5/2}	183,3	1,8	43,3			
		*Zr-O ^{3/2}	184,9	1,7	12,7			
C _{82,1%} + Zr _{7,6%} + Si _{1,8%}	C1s	C-Zr	283,5	0,3	0,3	1,30	< 0,01	1,85
		Csp ²	284,6	1,0	41,1			
		Csp ³	285,2	1,0	53,3			
		C-O	286,0	0,5	5,3			
	Zr3d	*Zr-C ^{5/2}	180,5	1,2	4,7			
		*Zr-C ^{3/2}	182,7	1,3	60,2			
		*Zr-O ^{5/2}	184,5	0,8	10,5			
		*Zr-O ^{3/2}	185,2	1,0	24,6			
C _{89,3%} + Zr _{4,8%} + Si _{2,0%}	C1s	C-Zr	283,4	0,4	1,4	1,66	< 0,01	1,61
		Csp ²	284,3	0,9	35,7			
		Csp ³	285,0	1,1	59,1			
		C-O	285,9	0,6	3,8			
	Zr3d	*Zr-C ^{5/2}	180,7	1,2	38,7			
		*Zr-C ^{3/2}	182,2	1,8	23,1			
		*Zr-O ^{5/2}	183,3	1,3	28,1			
		*Zr-O ^{3/2}	184,8	1,6	10,1			

* – спин-дублет Zr 3d^{5/2}, 3d^{3/2}

Таблица 2.4 – Параметры спектров КР углеродных покрытий, легированных цирконием и кремнием

Образец	D-пик		G-пик		I _D / I _G
	Положение, см ⁻¹	Ширина, см ⁻¹	Положение, см ⁻¹	Ширина, см ⁻¹	
C _{47,4%} +Zr _{27,0%} +Si _{1,4%}	1391,9	265,4	1534,6	146,3	0,91
C _{82,1%} +Zr _{7,6%} +Si _{1,8%}	1383,85	259,1	1534,5	203,6	0,67
C _{89,3%} +Zr _{4,8%} +Si _{2,0%}	1361,7	220,2	1524,0	210,8	0,52

Показано, что покрытия, сформированные при более высокой частоте следования импульсов источника углеродной плазмы (10 и 15 Гц) и имеющие низкое содержание циркония (7,6 ат. % и 4,8 ат. %), характеризуются более высокими значениями модуля упругости *E* и нанотвердости *H* по сравнению с покрытиями, сформированными с частотой следования импульсов 5 Гц с большим содержанием циркония (27 ат. %) (таблица 2.5).

Таблица 2.5 – Механические характеристики кремний-углеродных покрытий, легированных хромом

Образец	<i>H</i> , ГПа	<i>E</i> , МПа	<i>H</i> / <i>E</i>
C _{47,4%} + Zr _{27,0%} + Si _{1,4%}	12,5	142,8	0,088
C _{82,1%} + Zr _{7,6%} + Si _{1,8%}	14,4	157,3	0,091
C _{89,3%} + Zr _{4,8%} + Si _{2,0%}	14,2	157,0	0,090

Полученные данные находятся в соответствии с результатами, приведенными в работе [18], и свидетельствуют о более высокой пластичности покрытий с высоким содержанием циркония, что подтверждается увеличением соотношения *H/E* при снижении частоты следования импульсов и уменьшении концентрации циркония. Кроме этого, такое уменьшение пластичности может быть вызвано увеличением содержания кластеров из sp³-гибридизированных атомов углерода, что подтверждается результатами РФЭС, приведенными выше.

Выводы

Показано, что с увеличением частоты следования импульсов углеродной плазмы, содержащей кремний, при стационарном режиме электродугового испарения циркония в композиционных углеродных покрытиях, их морфология, элементный и фазовый состав изменяется в достаточно широких пределах.

Увеличение частоты следования импульсов источника углеродной плазмы и снижение концентрации циркония приводит к увеличению соотношения sp^3/sp^2 -гибридизированных атомов углерода и, как следствие, возрастанию нанотвердости покрытий. Показано, что при высокой концентрации циркония (27 % ат.) в композиционном покрытии, его большая доля находится в виде оксида, а при более низких значениях концентрации (7,6 ат. % и 4,8 ат. %) – в виде карбида.

ЛИТЕРАТУРА

1. *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.
2. *Donnet, C. Tribology of Diamond-like Carbon Films: Fundamentals and Applications* / C. Donnet, A. Erdemir. – Springer Science & Business Media, 2007. – 680 p.
3. *Ghadi, A. A comprehensive review on the carbide-base coatings produced by thermo-reactive diffusion: microstructure and properties viewpoints* / A. Ghadi, H. Ebrahimzad-Khaljiri, R. Gholizadeh // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2023. – Vol. 967. – Article 171839.
4. *Zia, A.W. Optimizing diamond-like carbon coatings – From experimental era to artificial intelligence* / A.W. Zia, S.A. Hussain, M.M.F. Ashraf Baig // *Ceramics International*. – 2022. – Vol. 48. – P. 36000–36011.
5. *Морфология и фазовый состав легированных кремнием углерод-титановых покрытий* / А.С. Руденков, А.В. Рогачев, Д.Г. Пилипцов // *Проблемы физики, математики и техники*. – 2021. – № 3 (48). – С. 37–41.
6. *Wei, Q. Structure and properties of novel functional diamondlike carbon coatings produced by laser ablation* / Q. Wei, J. Sankar, J. Narayan // *Surface and Coatings Technology*. – 2001. – Vol. 146 – № 147. – P. 250–257.
7. *Влияние режимов формирования и условий термообработки на фазовый состав и структуру кремний-углеродных покрытий, осаждаемых ионно-лучевым распылением* / А.С. Руденков, А.В. Рогачев, А.Н. Купо, С.М. Завадский, Д.А. Голосов, П.А. Лучников // *Нanomaterialы и наноструктуры – XXI век*. – 2019. – Т. 10, № 2. – С. 29–36.
8. *Long-term stability of hydrogenated DLC coatings: Effects of aging on the structural, chemical and mechanical properties* / M. Cloutier [et al.] // *Diamond and Related Materials*. – 2014. – Vol. 48. – P. 65–72.
9. *Evolution of Phase Composition and Antibacterial Activity of Zr – C Thin Films* / K. Mydlowska [et al.] // *Proceesses*. – 2020. – Vol. 8. – Article 260.
10. *Effect of nitrogen doping on the microstructure and thermal stability of diamond-like carbon coatings containing silicon and oxygen* / J. Peng

[et al.] // *Surface & Coatings Technology*. – 2021. – Vol. 421. – Article 127479.

11. *Using photoelectron spectroscopy to observe oxygen spillover to zirconia* / P. Lackner [et al.] // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2019. – Vol. 21. – P. 17613–17620.

12. *XPS-исследования межатомных взаимодействий в поверхностном слое многослойных наноструктур $(Co_{45}Fe_{45}Zr_{10}/a-Si)_{40}$ и $(Co_{45}Fe_{45}Zr_{10}/SiO_2)_{32}$* / Э.П. Домашевская [и др.] // *Физика твердого тела*. – 2014. – Т. 56. – С. 2219–2230.

13. *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.

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

15. *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.

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

17. *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.

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.

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 15.09.2023.

Информация об авторах

Руденков Александр Сергеевич – к.т.н., доцент
Пилипцов Дмитрий Геннадьевич – к.т.н., доцент
Купо Александр Николаевич – к.т.н., доцент
Фролов Сергей Анатольевич – стажер мл.н.с.