

УДК 538.9:620.3

# Повышение механических характеристик кремний-углеродных покрытий методом ионного азотирования структуры

© Авторы, 2020

© ООО «Издательство «Радиотехника», 2020

## **А.С. Руденков** –

к.т.н., вед. науч. сотрудник,

Гомельский государственный университет им. Ф. Скорины (Гомель, Республика Беларусь)

E-mail: arudenkov05@gmail.com

## **А.В. Рогачев** –

чл.-корр. НАНБ, д.х.н., профессор,

Гомельский государственный университет им. Ф. Скорины (Гомель, Республика Беларусь)

E-mail: rogachevav@mail.ru

## **С.М. Завадский** –

к.т.н., начальник Центра 9.1,

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники (Минск, Республика Беларусь)

E-mail: szavad@bsuir.by

## **Д.А. Голосов** –

к.т.н., вед. науч. сотрудник, Центр 9.1,

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники (Минск, Республика Беларусь)

## **П.А. Лучников** –

науч. сотрудник, МИРЭА – Российский технологический университет (Москва)

E-mail: xamdex@gmail.com

## **Аннотация**

**Постановка проблемы.** Ионное азотирование наноразмерных углеродных покрытий позволяет управлять их структурой и свойствами. Введение в объем углеродных покрытий азота небольших концентраций может способствовать образованию твердых фаз внедрения на основе  $CN_x$ , а значит и влиять на механические свойства покрытия. Изучение механизмов химического взаимодействия процессов формирования кремний-углеродных покрытий при распылении карбида кремния в смеси азота и аргона с образованием твердых карбидных и нитридных фаз является актуальной задачей.

**Цель** – исследование структуры и механических свойств кремний-углеродных покрытий, осаждаемых из газовой фазы в условиях ионного азотирования.

**Результаты разработки.** Установлено, что введение азота в состав рабочего газа ( $Ar_{57\%}+N_{43\%}$ ) приводит к формированию более высокодисперсной структуры чем в среде аргона. Наблюдается снижение концентрации углерода при увеличении концентрации кислорода из-за окисления кремния и углерода с последующей десорбцией соединений углерода и кислорода. Высокотемпературный температурный отжиг приводит к увеличению термостабильности коэффициента трения углеродных покрытий.

**Практическая значимость.** Результаты исследований позволяют путем изменения технологическим режимом азотирования структуры покрытия формировать их с заданными механическими свойствами.

## **Ключевые слова**

*Углеродные покрытия, азотирование, кремний, фазовый состав, ионно-лучевое распыление, КР спектроскопия, РФЭС, твердость, коэффициент трения.*

**Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (договор № Т18М-005), а также Минобрнауки России (проект № 3.8074.2017/БЧ).**

**DOI: 10.18127/j22250980-202001-01**

## **Введение**

Известно [1–3], что свойства углеродных покрытий, получаемых из газовой фазы, во многом определяются параметрами их синтеза и обусловлены полиморфизмом структурных конфигураций углерода как в кристаллическом, так и в аморфном состояниях. Ионное азотирование наноразмерных покрытий на основе углерода является эффективным технологическим приемом, позволяющим управлять их фазовым составом в процессе осаждения [4, 5]. Увеличение термостойкости углеродных покрытий можно получить путем легирования осаждаемого слоя соединениями кремния [6]. Таким образом, изучение процессов химического взаимодействия, протекающих при осаждении кремний-

углеродных покрытий путем ионно-лучевого распыления мишени карбида кремния с использованием в качестве рабочего газа смеси азота и аргона, приводящих к образованию твердых карбидных и нитридных фаз, является актуальной задачей. Решение такой задачи позволяет разрабатывать более эффективные технологические методы формирования покрытий, которые могут иметь более высокую термостойкость и триботехнические характеристики.

Ц е л ь р а б о т ы – рассмотреть вопросы влияния процесса азотирования кремний-углеродных покрытий в процессе осаждения из газовой фазы при ионно-лучевом распылении карбида кремния на их структуру и механические свойства.

### Материалы и методы

Кремний-углеродные покрытия были сформированы путем ионно-лучевого распыления мишени на основе карбида кремния. Мощность ионного источника составляла 738 Вт ( $I_{\text{разр}} = 164$  мА,  $U_{\text{разр}} = 4,5$  кВ,  $I_{\text{миш}} = 174$  мА), толщина покрытия –  $270 \pm 10$  нм. Для азотирования покрытий в состав рабочего газа вводился азот, объемное содержание аргона – 57 %, азота – около 43 %. Покрытия подвергались отжигу путем нагревания образцов на воздухе в печи при температуре отжига  $T_{\text{отж}} = 600$  °С и 700 °С в течение 30 мин, а также при воздействии мощного источника светового излучения [7].

Изучение морфологии кремний-углеродных покрытий проводилось методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) в режимах измерения топографии и фазового контраста с помощью прибора *Solver Pro* производства *NT-MDT* (Москва, Россия). Сканирование осуществлялось на участках размером  $4 \times 4$  мкм. Химический состав покрытий определялся методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Измерения проводились посредством прибора *PHI Quantera* при возбуждении вещества  $K\alpha$ -излучением алюминия с энергией кванта 1486,6 эВ и суммарной мощностью 250 Вт. Погрешность определения концентрации элементов составляла  $\pm 1$  ат. %. Гидрофобные свойства кремний-углеродных покрытий определялись путем измерения краевого угла смачивания, расчета поверхностной энергии и ее составляющих. Измерение микротвердости кремний-углеродных покрытий осуществлялось методом Кнуппа при помощи микротвердомера DM-8 (AFFRI, Италия). Нагрузка на индентор составляла 490 мН. Триботехнические испытания проводились по схеме «сфера-плоскость» при нагрузке 980 мН, средняя скорость перемещения индентора – 0,017 м/с.

### Результаты исследований и их обсуждение

Экспериментально установлено, что размер отдельных структурных образований (зерен) кремний-углеродных покрытий, формирование которых осуществлялось при наличии азота и аргона в составе рабочего газа, больше, а плотность зерен меньше, чем при использовании для распыления только аргона (табл. 1). При увеличении температуры отжига  $T_{\text{отж}}$  азотированных кремний-углеродных покрытий наблюдается снижение средней высоты отдельных структурных образований в сочетании с незначительным уменьшением их среднего диаметра, а также увеличение дисперсности покрытия. Температурный отжиг при  $T_{\text{отж}}$  неазотированных покрытий также сопровождается уменьшением средней высоты зерен (в 4,7 раза), однако, в сочетании с увеличением их среднего диаметра и уменьшением дисперсности, что, по всей видимости, объясняется слиянием кластеров графита.

**Таблица 1. Влияние температуры отжига  $T_{\text{отж}}$  и состава рабочего газа на морфологические особенности кремний-углеродных покрытий**

Тип покрытия	$T_{\text{отж}}$ , °С	Вид рабочего газа	Средняя высота, нм	$R_{ms}$ , нм	Средний диаметр зерен, нм
C+Si	–	Ar100%	5,0	0,6	44
		Ar57%+N43%	11,0	0,4	57
	600	Ar100%	4,0	1,8	140
		Ar57%+N43%	3,9	0,3	53
	700	Ar100%	3,7	2,3	166
		Ar57%+N43%	2,3	0,5	51

Сравнительный анализ (табл. 2) элементного состава неазотированных и азотированных кремний-углеродных покрытий показал, что при введении азота в состав рабочего газа концентрация кремния и углерода, по сравнению с неазотированными покрытиями, несколько ниже. Влияние  $T_{отж}$  на воздухе на элементный состав обоих типов покрытий схоже: наблюдаются снижение концентрации углерода и увеличение концентрации кислорода, что вызвано окислением кремния и углерода с последующей десорбцией соединений углерода и кислорода. Показано, что отжиг приводит к десорбции азота, его содержание снижается в 4 раза. По всей видимости, после температурного отжига азот остается в связанном состоянии в виде соединений  $CN_x$  или  $Si_3N_4$ , которые характеризуются высокой термостойкостью [8].

Таблица 2. Химический состав неазотированных и азотированных кремний-углеродных покрытий

Тип покрытия	$T_{отж}, ^\circ C$	Вид рабочего газа	Концентрация элементов, ат. %			
			C	Si	O	N
C+Si	–	Ar <sub>100%</sub>	40,3	25,7	34,0	0,0
		Ar <sub>57%+N<sub>43%</sub></sub>	37,1	23,2	31,5	8,6
	600	Ar <sub>100%</sub>	22,3	25,7	52,0	0,0
		Ar <sub>57%+N<sub>43%</sub></sub>	22,5	23,2	51,3	3,0
	700	Ar <sub>100%</sub>	20,2	25,7	54,1	0,0
		Ar <sub>57%+N<sub>43%</sub></sub>	17,3	23,2	57,4	2,1

В общем случае выделяют следующую двухфазную модель углеродного пика: фаза 1 соответствует  $sp^2$ -матрице, включающей в себя  $sp^3$ -гибридизированные атомы углерода, и определяется D-пиком между  $1300\text{ см}^{-1}$  и  $1500\text{ см}^{-1}$ ; фаза 2 обозначает  $sp^2$ -кластеры и определяется G-пиком около  $1580\text{ см}^{-1}$  [9]. Анализ ширины этих пиков, изменения их положения, соотношения интенсивностей дает представление о степени упорядоченности покрытий на основе углерода, количестве и размерах кластеров с  $sp^2$ -связями.

Известно [9], что соотношение интенсивностей D- и G-пиков обратно пропорционально размеру  $sp^2$ -кластеров:

$$I_D/I_G = c(\lambda)/L_a, \tag{1}$$

где  $I_D$  и  $I_G$  – интенсивности соответствующих пиков;  $L_a$  – размер зерен графита (нм);  $c(\lambda)$  – коэффициент пропорциональности, зависящий от длины волны возбуждающего излучения (нм).

С учетом соотношения (1) анализ результатов КР-спектроскопии (табл. 3) показывает, что размер  $sp^2$ -кластеров у азотированных кремний-углеродных больше, чем у неазотированных. Данный вывод подтверждается результатами атомно-силовой микроскопии (см. табл. 1).

Таблица 3. Результаты статистической обработки КР-спектров кремний-углеродных покрытий

Тип покрытия	Рабочий газ	D-пик		G-пик		$I_D/I_G$
		Положение, $\text{см}^{-1}$	Ширина, $\text{см}^{-1}$	Положение, $\text{см}^{-1}$	Ширина, $\text{см}^{-1}$	
C+Si	Ar <sub>100%</sub>	1408,9	117,0	1487,3	117,9	1,78
	Ar <sub>57%+N<sub>43%</sub></sub>	1427,7	166,9	1513,9	153,2	1,36

КР-спектры азотированных кремний-углеродных покрытий, подвергнутых термообработке на воздухе, не удалось достоверно проанализировать из-за высокого уровня шумов. Известно, что покрытия на основе нитрида или оксида кремния, содержащие кластеры кремния, обладают люминесцентными свойствами [10]. После термообработки концентрация углерода снижается почти в 2 раза, и вклад углерода в спектр комбинационного рассеяния не превышает вклад кремния и его составляющих, что приводит к росту влияния люминесценции, вызывая искажение спектров. Данное явление косвенно подтверждает наличие соединений  $SiN_x$  в покрытии, характеризующихся более сильными люминесцентными свойствами, чем оксид кремния. Это подтверждается результатами КР-спектроскопии, поскольку уровень искажений в случае температурного отжига при  $T_{отж}$  неазотированных образцов кремний-углеродных покрытий не столь значителен. Математическая обработка вышеуказанных спектров подтверждает наличие D- и G-пиков, однако, их сравнение со спектрами неазотированных кремний-углеродных покрытий уже будет некорректным. Помимо этого, выявлен пик в области  $2250\text{ см}^{-1}$ , который может соответствовать как соединению типа  $CN_x$  [11], так и просто являться овертоном D- и G-пиков.

Существует несколько методик разложения  $C_{1s}$ -пика РФЭС азотсодержащих углеродных покрытий. В [12]  $C_{1s}$ -пик раскладывают на четыре составляющих:  $Csp^2 \sim 284,5$  эВ,  $Csp^2-N \sim 286,6$  эВ,  $Csp^3-N \sim 287,3$  эВ и  $C=O \sim 290$  эВ. В [13] под компонентами с энергией связи 285...286 эВ и 287 эВ подразумевают  $C-N$  и  $C=N$  связи, соответственно, а 288 эВ соотносят с  $\beta-C_3N_4$ , а в [14]  $C_{1s}$ -пик рассматривается при разделении на три составляющих и соотносят компоненту с энергией связи 285...286 эВ с  $sp^3$ -гибридизированными атомами углерода и  $C-N$ ,  $C=N$ . Вследствие такой неоднозначности определения связей  $CN_x$  и малой концентрации азота в покрытии  $Csp^3$  составляющая  $C_{1s}$ -пика объединена с составляющей, относящейся к  $C-N$ ,  $C=N$  связям.

В пике  $C_{1s}$  азотированных кремний-углеродных покрытий (рис. 1) выделяются:  $C-Si$  с энергией связи  $\sim 283,6$  эВ [15]  $Csp^2 \sim 284,4$  эВ,  $Csp^3$  и  $CN_x \sim 285,5$  эВ,  $C-O \sim 286,5$  эВ [5]. В дополнение к вышеприведенным компонентам  $Si_{2p}$ -пика для азотированных кремний-углеродных покрытий также характерно наличие составляющей вблизи 101,7...102 эВ, которая соответствует  $Si-N$ -связи ( $Si_3N_4$ ) [16]. Энергия  $Si-N$ -связи близка значениям энергии  $C-Si-O$ -связи (101,7 эВ) [15], поэтому эти составляющие были объединены в одну при разложении  $Si_{2p}$ -пика. Помимо этого для азотированных кремний-углеродных покрытий при разложении  $Si_{2p}$  пика характерно появление компоненты с энергией связи 102,4...102,8 эВ, соответствующей  $O-Si-N$ -связи [16].

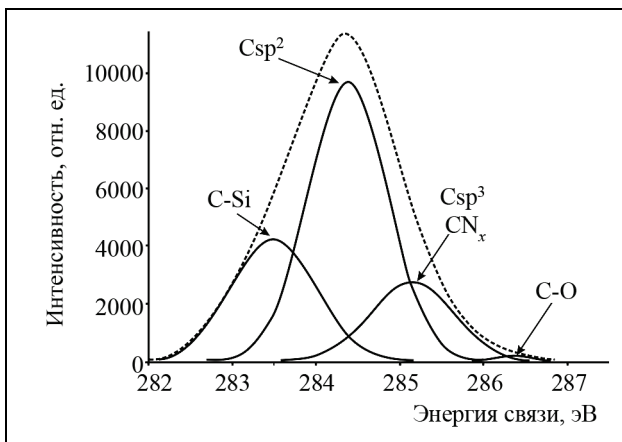


Рис. 1.  $C_{1s}$  пик РФЭС азотированных кремний-углеродных покрытий

Fig. 1. XPS  $C_{1s}$  peak of nitrated silicon-carbon coatings

Образование  $Si-N$ -связей при формировании кремний-углеродных покрытий с использованием газовой смеси  $Ar_{57\%}+N_{43\%}$  подтверждается и анализом  $N_{1s}$ -пика. Связь  $N-Si$  в  $N_{1s}$ -пике детектируется вблизи 397...398 эВ [16, 17], в районе 399 эВ определяется связь атомов азота с  $sp^2$ -гибридизированными атомами углерода, а около 399,9 эВ – с  $sp^3$ -гибридизированными [18, 19]. Связь  $Si-O-N$  определяется вблизи 400 эВ [20]; вследствие близкого расположения с  $N-Csp^2$  эти компоненты  $N_{1s}$ -пика могут быть объединены. Разложение  $N_{1s}$ -пика возможно как:  $N-Si$  с энергией связи 397,6 эВ,  $N-Csp^3 \sim 398,7$  эВ,  $N-Csp^2 + Si-O-N \sim 399,9$  эВ.

Таким образом, из анализа РФЭС азотированных кремний-углеродных покрытий следует, что введение азота в состав рабочего газа ( $Ar_{57\%}+N_{43\%}$ ) при ионном распылении мишени  $SiC$  приводит к образованию нитрида кремния, соединений типа  $CN_x$  и

$Si_xO_yN_z$ . Судя по относительному вкладу интегральных площадей, компонент  $N_{1s}$ -пика РФЭС азот связан преимущественно с  $sp^3$ -гибридизированными атомами углерода. В случае формирования кремний-углеродных покрытий с введением азота в состав рабочего газа доли интегральной площади  $Csp^2$  компоненты  $C_{1s}$ -пика и  $Si-C$  компоненты  $Si_{2p}$ -пика выше, а  $Si-O$  компоненты  $Si_{2p}$ -пика ниже, чем у неазотированных покрытий. Таким образом, введение азота в состав рабочего газа ( $Ar_{57\%}+N_{43\%}$ ) при формировании кремний-углеродных покрытий путем ионного распыления карбида кремния, помимо образования нитрида кремния, соединений типа  $CN_x$  и  $Si_xO_yN_z$  способствует увеличению содержания  $sp^2$ -гибридизированных атомов углерода и карбида кремния, а также препятствует окислению кремния.

Высокотемпературный температурный отжиг при  $T_{отж}$ , как неазотированных, так и азотированных кремний-углеродных покрытий, приводит к увеличению содержания графитовой фазы и оксида кремния. Отжиг азотированных кремний-углеродных покрытий вызывает интенсивное разрушение карбида кремния, в то время как для неазотированных покрытий характерно некоторое увеличение содержания карбида кремния после отжига. По всей видимости, происходит следующее: отжиг при  $T_{отж}$  вызывает десорбцию азота (его содержание снижается в 4 раза (см. табл. 2)), покрытие становится менее плотным, за счет чего окисление становится более интенсивным. Карбид кремния разрушается с дальнейшим взаимодействием атомов кремния и углерода с кислородом и последующей десорбцией уже соединений кислорода и углерода. Неазотированные покрытия, вероятно, являются более плотными или содержат большее количество свободных атомов кремния, которые при отжиге взаимодействуют с углеродом, в то время как в случае азотированных покрытий – свободные атомы кремния взаимодействуют с азотом еще на стадии осаждения.

Установлено, что с увеличением температуры отжига до 700 °С уменьшается доля интегральной площади N-Si- и N-Csp<sup>3</sup>-компонент N<sub>1s</sub>-пика РФЭС. при одновременном увеличении доли интегральной площади компонент, соотносящейся одновременно с N-Csp<sup>2</sup> и Si-O-N. Это вызвано отжигом фазовых переходов sp<sup>3</sup> → sp<sup>2</sup>.

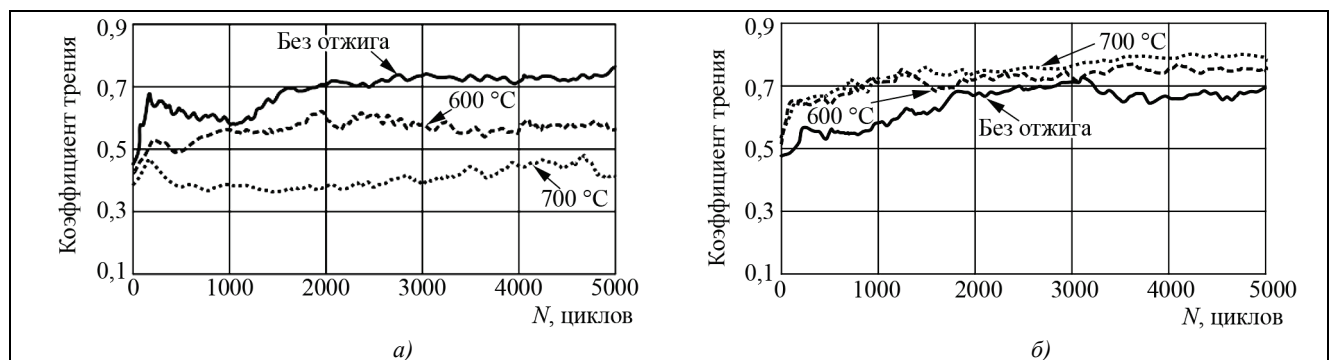
Введение азота в состав рабочего газа при осаждении кремний-углеродных покрытий путем ионного распыления карбида кремния приводит к уменьшению значения краевого угла смачивания и поверхностной энергии. При этом значение дисперсионной составляющей поверхностной энергии определяется, в первую очередь, морфологией поверхности. Азотирование кремний-углеродных покрытий повышает дисперсионную составляющую, вероятно, из-за более высокодисперсной структуры покрытия. После температурного отжига дисперсионная составляющая изменяется менее значительно, чем в случае неазотированных. Значения полярной составляющей поверхностной энергии азотированных кремний-углеродных покрытий ниже, чем в случае неазотированных покрытий из-за меньшего содержания оксида кремния, поскольку введение азота в состав рабочего газа способствует снижению интенсивности окислительных процессов.

Полная поверхностная энергия после проведения температурного отжига при T<sub>отж</sub> на воздухе, как в случае азотированных, так и неазотированных покрытий, возрастает за счет увеличения полярной составляющей, что вызвано sp<sup>3</sup> → sp<sup>2</sup> фазовым переходом, а также образованием сильно полярных связей.

Установлено, что микротвердость азотированных кремний-углеродных покрытий ниже на 2,7 ГПа, чем у неазотированных (табл. 4), вероятно, из-за более высокого содержания sp<sup>2</sup>-гибридизированных атомов углерода. Высокотемпературный температурный отжиг T<sub>отж</sub> таких покрытий, в отличие от неазотированных, не вызывает существенных изменения микротвердости, что обусловлено наличием в составе покрытий соединений CN<sub>x</sub> и Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, отличающихся высокой термостойкостью. Кроме того, установлено, что азотирование кремний-углеродных покрытий способствует термостабильности коэффициента трения (рис. 2, б). Однако, если коэффициент трения азотированных кремний-углеродных покрытий изменяется незначительно, то коэффициент объемного изнашивания контртела при взаимодействии с такими покрытиями с увеличением температуры отжига возрастает (рис. 2, б). В случае же неазотированных кремний-углеродных наблюдается обратная тенденция, что объясняется более высокодисперсной структурой азотированных покрытий и абразивным действием термостойких твердых фаз внедрения на основе CN<sub>x</sub> и Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, присутствующих в их составе.

**Таблица 4. Влияние параметров термообработки на микротвердость H<sub>k</sub> азотированных и неазотированных кремний-углеродных покрытий и коэффициент объемного изнашивания контртела j при взаимодействии с такими покрытиями**

Тип покрытия	T <sub>отж</sub> , °С	Рабочий газ	H <sub>k</sub> , ГПа	j × 10 <sup>-17</sup> , м <sup>3</sup> /(Н·м)
C+Si	–	Ar100%	13,34±0,25	332±17,3
		Ar57%+N43%	10,68±0,15	252±15,1
	600	Ar100%	12,05±0,27	185±16,9
		Ar57%+N43%	10,86±0,17	302±14,7
	700	Ar100%	11,59±0,22	167±14,3
		Ar57%+N43%	10,36±0,28	426±15,3



**Рис. 2. Влияние термообработки на кинетические зависимости коэффициента трения неазотированных (а) и азотированных (б) кремний-углеродных покрытий**

**Fig. 2. The influence of annealing on the kinetic dependences of the friction coefficient of non-nitrided (a) and nitrided (b) silicon-carbon coatings**

### Заключение

Показано, что введение азота в состав рабочего газа ( $\text{Ar}_{57\%} + \text{N}_{43\%}$ ) приводит к формированию более высокодисперсной структурой, чем использование только аргона. Влияние температурного отжига на воздухе на элементный состав азотированных и неазотированных покрытий схоже: наблюдается снижение концентрации углерода и увеличение концентрации кислорода, что вызвано окислением кремния и углерода с последующей десорбцией соединений углерода и кислорода. Показано, что термический отжиг приводит к десорбции азота, его содержание снижается в 4 раза.

Установлено, что азотирование кремний-углеродных покрытий способствует, помимо образования нитрида кремния, возникновению соединений типа  $\text{CN}_x$  и  $\text{Si}_x\text{O}_y\text{N}_z$  и увеличению содержания  $\text{sp}^2$ -гибридизированных атомов углерода в 1,25 раза, а карбида кремния почти в 2 раза, а также препятствует окислению кремния. Высокотемпературный температурный отжиг как неазотированных, так азотированных кремний-углеродных покрытий, приводит к увеличению содержания графитовой фазы и оксида кремния.

Азотирование кремний-углеродных покрытий способствует увеличению термостабильности их механических свойств: в отличие от неазотированных покрытий, микротвердость и коэффициент трения при отжиге изменяются незначительно, что обусловлено наличием в составе покрытий термостойких соединений  $\text{CN}_x$  и  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

### Литература

1. Donnet C. Recent progress on the tribology of doped diamond-like and carbon alloy coatings: a review // Surf. Coat. Technol. 1998. V. 100–101. P. 180–186.
2. Chu P.K. Characterization of amorphous and nanocrystalline carbon films // Mater. Chem. Phys. 2006. V. 96. P. 253–277.
3. Афанасьев М.С., Лучников П.А., Мутягин А.Ю., Назаренко А.А., Чучева Г.В. Особенности технологической совместимости формирования слоистых гетероструктур на основе углеродных и перовскитных пленок // Наноматериалы и наноструктуры – XXI век. 2012. Т. 3. № 1. С. 29–37.
4. Rudenkov A.S., Piliptsov D.G., Luchnikov P.A., Rogachev A.V., Xiaohong Jiang, Fedosenko N.N. The influence of the ion plasma flow on the phase composition and microhardness of carbon coatings doped with metals // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 2018. V. 289. P. 012036
5. Piliptsov D.G., Rudenkov A.S., Rogachev A.V., Xiaohong Jiang, Luchnikov P.A., Emel'yanov V.A. XPS study of the structure of nitrogen doped a-C film // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 2017. V. 168. P. 012103.
6. Rudenkov A.S., Rogachev A.V., Kupo A.N., Luchnikov P.A., Chicherina N. The phase composition and structure of silicon-carbon coatings // Modern Problems in Materials Processing, Manufacturing, Testing and Quality Assurance II. 2019. V. 970. P. 283 – 289.
7. Aleutdinov A.D., Ghyngazov S.A., Mylnikova T.S., Luchnikov P.A. Thermal shock removal of defective glass-enamel coating from cast-iron products // В сборнике: IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, Сер. “International Scientific Conference on “Radiation-Thermal Effects and Processes in Inorganic Materials”, RTEP 2014”. 2015. V. 81. P. 012069. DOI: 10.1088/1757-899X/81/1/012069.
8. Cloutier M. Long-term stability of hydrogenated DLC coatings: Effects of aging on the structural, chemical and mechanical properties // Diam. Relat. Mater. 2014. V. 48. P. 65–72.
9. Ferrari A.C. Determination of bonding in diamond-like carbon by Raman spectroscopy // Diam. Relat. Mater. 2002. V. 11. P. 1053–1061.
10. Шулейко Д.В. Фотолюминесценция аморфных и кристаллических кремниевых нанокластеров в сверхрешетках из нитрида и оксида кремния // Физика и техника полупроводников. 2017. Т. 51. С. 205–211.
11. Zhang Li H. The study of bonding composition of  $\text{CN}_x$  film by thermal degradation method // Carbon. 2004. V. 42. P. 537–545.
12. Quirós C. Bonding and morphology study of carbon nitride films obtained by dual ion beam sputtering // Journal of Vacuum Science and Technology. 2000. V. A.18. P. 515–523.
13. Ronning C. Carbon nitride deposited using energetic species: a reviews on XPS studies // Physical Review. 1998. B. 58. P. 2207–2215.
14. Le Normand F. XPS study of pulsed laser deposited  $\text{CN}_x$  films // Physical Review. 2001. V. B. 64. P. 235416–15.
15. Kusunoki I. XPS study of a SiC film produced on St(100) by reaction with a  $\text{C}_2\text{H}_2$  beam, Applied Surface Science. 1992. V. 59. P. 95–104.
16. Castanho S. Mello. Characterization of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  powders in aqueous dispersions // Cerâmica. 1998. V. 44. P. 287–288.
17. Nguen V.L. N-doped polymer-derived Si(N)OC: The role of the N-containing precursor // Journal of Materials Research. 2015. V. 30. P. 770–781.
18. Trusso S.  $\text{CN}_x$  thin films grown by pulsed laser deposition: Raman, infrared and X-ray photoelectron spectroscopy study // Thin Solid Films. 1999. V. 335–356. P. 219–222.
19. Tabbal M. XPS and FTIR analysis of nitrogen incorporation in  $\text{CN}_x$  thin films // Surf. Coat. Technol. 1998. V. 98. P. 1092–1096.
20. Chang J.P. Profiling nitrogen in ultrathin silicon oxynitrides with angle-resolved x-ray photoelectron spectroscopy // Journal of Applied Physics. 2000. V. 87. P. 4449–4455.

Поступила 19 ноября 2019 г.

# Improving the mechanical performance of silicon-carbon coatings by ion nitriding

© Authors, 2020  
© Radiotekhnika, 2020

**A.S. Rudenkov** –

Ph.D (Eng.), Leading Research Scientist, Francisk Skorina Gomel State University, Republic of Belarus

**A.V. Rogachev** –

Dr.Sc. (Chem.), Professor, Head of Department, Francisk Skorina Gomel State University, Republic of Belarus

**S.M. Zavadski** –

Ph.D (Eng.), Head of Department,  
Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics (Minsk, Republic of Belarus)

**D.A. Golosov** –

Ph.D. (Eng.), Leading Research Scientist,  
Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics (Minsk, Republic of Belarus)

**P.A. Lychnikov** –

Research Scientist, MIREA – Russian Technological University (Moscow)

## Abstract

It was found that the introduction of nitrogen into the composition of the working gas ( $Ar_{57\%} + N_{43\%}$ ) during the formation of silicon-carbon coatings by ion sputtering of silicon carbide, in addition to the formation of silicon nitride, compounds of the  $CN_x$  and  $Si_xO_yN_z$  type, contributes to an increase in the content of  $sp^2$ -hybridized carbon atoms by 1.25 times and silicon carbide is almost 2 times, and also prevents the oxidation of silicon and increases the thermal stability of tribological properties. The total surface energy after annealing in air, both in the case of nitrided and non-nitrided coatings, increases due to an increase in the polar component, which is caused by the  $sp^3 \rightarrow sp^2$  phase transition, as well as the formation of strongly polar bonds. The microhardness of nitrided silicon-carbon coatings is 2.7 GPa lower than that of non-nitrided ones, which is most likely caused by a higher content of  $sp^2$ -hybridized carbon atoms.

High-temperature annealing of both non-nitrided and nitrided silicon-carbon coatings leads to an increase in the content of the graphite phase and silicon oxide. It was shown that with increasing annealing temperature to 700 °C, a decrease in the fraction of the integral area of N-Si and N-Csp<sup>3</sup> components of N1s of the XPS peak is observed with a simultaneous increase in the fraction of the integral area of the component, which correlates simultaneously with N-Csp<sup>2</sup> and Si-ON. This increase is explained primarily by the annealing of the  $sp^3 \rightarrow sp^2$  phase transitions, since the increase in the fraction of the integral area Csp<sup>2</sup> of the C1s peak component is more significant than the change in the fraction of the integral area of the Si-O-N component of the Si2p peak. The coefficient of friction of nitrided silicon-carbon coatings and the coefficient of volumetric wear of the counterbody when interacting with such coatings increase with increasing annealing temperature. In the case of non-nitrided silicon-carbon, the opposite tendency is observed, which is explained by the finer structure of nitrided coatings and the abrasive action of solid interstitial phases based on  $CN_x$  and  $Si_3N_4$ , which are present in their composition. Coatings can be used for hardening the surface of a specialized tool operating at high temperatures (up to 700 °C), for example, injection molding machines, as well as the surface of metal processing tools.

## Keywords

Carbon coatings, nitriding, silicon, phase composition, ion-beam spraying, CG spectroscopy, FES, hardness, friction coefficient.

DOI: 10.18127/j22250980-202001-01

## References

- Donnet C. Recent progress on the tribology of doped diamond-like and carbon alloy coatings: a review // Surf. Coat. Technol. 1998. V. 100–101. P. 180–186.
- Chu P.K. Characterization of amorphous and nanocrystalline carbon films // Mater. Chem. Phys. 2006. V. 96. P. 253–277.
- Afanas'ev M.S., Luchnikov P.A., Mityagin A.YU., Nazarenko A.A., Chucheva G.V. Osobennosti tekhnologicheskoy sovместimosti formirovaniya sloystnyh geterostruktur na osnove uglerodnyh i perovskitnyh plenok // Nanomaterialy i nanostrukturny – XXI vek. 2012. T. 3. № 1. S. 29–37.
- Rudenkov A.S., Piliptsov D.G., Luchnikov P.A., Rogachev A.V., Xiaohong Jiang, Fedosenko N.N. The influence of the ion plasma flow on the phase composition and microhardness of carbon coatings doped with metals // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 2018. V. 289. P. 012036
- Piliptsov D.G., Rudenkov A.S., Rogachev A.V., Xiaohong Jiang, Lychnikov P.A., Emelyanov V.A. XPS study of the structure of nitrogen doped a-C film // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 2017. V. 168. P. 012103.
- Rudenkov A.S., Rogachev A.V., Kupo A.N., Luchnikov P.A., Chicherina N. The phase composition and structure of silicon-carbon coatings // Modern Problems in Materials Processing, Manufacturing, Testing and Quality Assurance II. 2019. V. 970. P. 283 – 289.
- Aleutdinov A.D., Ghyngazov S.A., Mylnikova T.S., Luchnikov P.A. Thermal shock removal of defective glass-enamel coating from cast-iron products // V sbornike: IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, Ser. "International Scientific Conference on "Radiation-Thermal Effects and Processes in Inorganic Materials", RTEP 2014". 2015. V. 81. P. 012069. DOI: 10.1088/1757-899X/81/1/012069.
- Cloutier M. Long-term stability of hydrogenated DLC coatings: Effects of aging on the structural, chemical and mechanical properties // Diam. Relat. Mater. 2014. V. 48. P. 65–72.
- Ferrari A.C. Determination of bonding in diamond-like carbon by Raman spectroscopy // Diam. Relat. Mater. 2002. V. 11. P. 1053–1061.
- SHulejko D.V. Fotoluminescenciya amorfnyh i kristallicheskih kremnievnyh nanoklastero v sverhreshetkah iz nitrida i oksida kremniya // Fizika i tekhnika poluprovodnikov. 2017. T. 51. S. 205–211.
- Zhang Li H. The study of bonding composition of  $CN_x$  film by thermal degradation method // Carbon. 2004. V. 42. P. 537–545.
- Quiros C. Bonding and morphology study of carbon nitride films obtained by dual ion beam sputtering // Journal of Vacuum Science and Technology. 2000. V. A.18. P. 515–523.
- Ronning C. Carbon nitride deposited using energetic species: a reviews on XPS studies // Physical Review. 1998. B. 58. P. 2207–2215.
- Le Normand F. XPS study of pulsed laser deposited  $CN_x$  films // Physical Review. 2001. V. B. 64. P. 235416–15.
- Kusunoki I. XPS study of a SiC film produced on Si(100) by reaction with a C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> beam, Applied Surface Science. 1992. V. 59. P. 95–104.
- Castanho S. Mello. Characterization of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> powders in aqueous dispersions // Cerâmica. 1998. V. 44. P. 287–288.
- Nguen V.L. N-doped polymer-derived Si(N)OC: The role of the N-containing precursor // Journal of Materials Research. 2015. V. 30. P. 770–781.
- Trusso S.  $CN_x$  thin films grown by pulsed laser deposition: Raman, infrared and X-ray photoelectron spectroscopy study // Thin Solid Films. 1999. V. 335–356. P. 219–222.
- Tabbal M. XPS and FTIR analysis of nitrogen incorporation in  $CN_x$  thin films // Surf. Coat. Technol. 1998. V. 98. P. 1092–1096.
- Chang J.P. Profiling nitrogen in ultrathin silicon oxynitrides with angle-resolved x-ray photoelectron spectroscopy // Journal of Applied Physics. 2000. V. 87. P. 4449–4455.