



УДК 537.9: 621.793

ВЛИЯНИЕ ОТЖИГА В ВАКУУМЕ НА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ И ТРИБОТЕХНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОРАЗМЕРНЫХ УГЛЕРОДНЫХ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ПОКРЫТИЙ

А.И. Поплавский, А.Я. Колпаков, М.Г. Ковалева, М.Е. Галкина, Е.Н. Бондарева

Белгородский государственный университет,
ул. Студенческая 14, Белгород, 308007, Россия, e-mail: poplavsky@bsu.edu.ru

Аннотация. Приведены результаты исследования влияния отжига в вакууме в диапазоне температур 200 - 600 °С на электропроводность и триботехнические характеристики наноразмерных углеродных азотсодержащих покрытий, полученных импульсным вакуумно-дуговым методом. Установлено, что отжиг покрытий при температуре 600 °С позволяет повысить величину удельной электропроводности с 0,15 до 100 (Ом·см)⁻¹. Отжиг не приводит к ухудшению триботехнических характеристик покрытия, при этом зафиксировано существенное повышение его износостойкости.

Ключевые слова: углеродные азотсодержащие покрытия, электропроводность, отжиг, коэффициент трения, износ.

Введение. Углеродные алмазоподобные покрытия с преобладанием sp^3 - гибридизации электронных орбиталей являются диэлектриками с удельным электрическим сопротивлением $10^6 \div 10^{11}$ Ом·см [1,2]. Основным способом повышения электропроводности является их легирование азотом непосредственно в процессе формирования [2,3]. При этом углеродные азотсодержащие покрытия (а-CN) имеют нелинейную зависимость удельной электропроводности от давления азота в вакуумной камере и, соответственно, его концентрации в аморфной матрице покрытия [3]. Электропроводность покрытий увеличивается по мере повышения давления азота до значений $\sim 0,1$ Па, что связано с увеличением доли фазы с sp^2 - валентных электронов по сравнению с sp^3 . Дальнейшее повышение давления азота в камере приводит к уменьшению электропроводности, и объясняется образованием непроводящей фазы.

Отжиг в атмосфере воздуха покрытий а-CN, приводит к снижению их электросопротивления [2]. При этом отжиг вплоть до температуры 400 °С не приводит к заметным изменениям процентного содержания азота в покрытии, которое составляет приблизительно 10 ат.%, для а-CN, полученных при давлении азота в камере $\sim 0,1$ Па. В работе [4] установлено, что при быстром отжиге в потоке аргона углеродные азотсодержащие покрытия стабильны до температуры 700 °С. При температуре отжига 600 °С наблюдалось небольшое уменьшение концентрации азота в а-CN, а при 700 °С концентрация азота падает с 12 ат.% (начальное значение) до 2 ат.%.

Наличие азота в углеродном покрытии на кремнии приводит к ухудшению его трещиностойкости и увеличению шероховатости поверхности [5], снижению твердости и модуля упругости [6]. Что касается трибологических характеристик покрытий а-CN, то имеется широкий

Исследование выполнено при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, соглашение 14.А18.21.0940, с использованием оборудования Центра коллективного пользования научным оборудованием НИУ «БелГУ» «Диагностика структуры и свойств наноматериалов».



разброс литературных данных, который обусловлен структурным отличием исследуемых образцов, а также условиями и методологией трибологических испытаний [7]. Так в паре трения с шариком SiC коэффициент трения покрытий a-CN в сухой среде очень низкий, около 0,03, а на воздухе при относительной влажности 45% возрастает до 0,3 [6]. Покрытия a-CN рассматриваются, как перспективный материал для повышения триботехнических характеристик пар трения в точном машиностроении и микроэлектромеханических системах (МЭМС) [7].

Цель работы — определение влияния отжига в вакууме на электропроводность и триботехнические характеристики наноразмерных углеродных азотсодержащих покрытий.

Материалы, оборудование и методика эксперимента. Покрытия a-CN толщиной 100 нм получали с помощью импульсного источника углеродной плазмы, подробное описание которого приведено в работе [8], но технологии, предложенной в работе [9], с вращением образцов на планетарном механизме для обеспечения равномерности покрытия по толщине. Азот в вакуумную камеру напускали до давления 0,2 Па, которое измеряли широкодиапазонным вакуумметром Televac СС-10. Технологические параметры: емкость накопителя — 2000 мкФ, напряжение зарядки накопителя — 300 В, частота следования импульсов вакуумно-дугового разряда — 2 Гц, температура подложки ≤ 50 °С.

Для исследования влияния отжига на электропроводность покрытий a-CN их наносили на подложки полированного ситалла СТ50-1-1-0,6 размером 30×10 мм. Электрические контакты получали нанесением токопроводящей пасты на основе серебра. Удельную электропроводность покрытий определяли по результатам прямых измерений сопротивления с помощью мультиметра MastechMas-345.

Для исследования триботехнических характеристик покрытий a-CN, их наносили на подложки полированного монокристаллического кремния КЭФ 4,5 с ориентацией (100) с размером 30×30 мм. Испытания образцов проводили на воздухе в режиме сухого трения по стандартной схеме «шарик - диск» (ASTMG99-959 и DIN 50324) на автоматизированной машине трения (Tribometer, компании CSM Instruments). Контртело — шарик из сапфира диаметром 6 мм. Параметры испытания: нормальная составляющая нагрузки — 3 Н, линейная скорость — 10 см/с, радиус окружности износа — 5,5 мм, путь трения — 500 м, температура окружающей среды — 21 °С, влажность — 20%. После испытаний следы износа образцов и контртела изучали с использованием оптического микроскопа OLYMPUS GX51. Измерение среднего значения площади поперечного сечения и глубины дорожки трения проводили в 4 диаметрально и ортогонально противоположных областях образцов с помощью автоматизированного прецизионного контактного профилометра Surtronic 25 с точностью измерения $\pm 0,01$ мкм.

Отжиг системы «покрытие-подложка» проводили в вакуумной печи GHA 12/600 компании «CARBOLITE» в диапазоне температур 200 - 600 °С. Остаточное давление в печи $\sim 10^{-2}$ Па, скорость нагрева приблизительно 8 °С/мин, выдержка при заданной температуре 10 мин, вынимали образцы из печи при температуре < 100 °С.

Результаты и их обсуждение. На рис. 1 приведена зависимость удельной электропроводности σ покрытия a-CN от температуры отжига. Отжиг a-CN при температуре 200 °С приводит к увеличению электропроводности в два раза с 0,15 до 0,3 (Ом·см)⁻¹, а повышение температуры отжига до 600 °С вызывает увеличение σ до 100 (Ом·см)⁻¹. Данный факт свидетельствует о значительных структурных изменениях, происходящих в аморфной матрице покрытий в процессе вакуумного отжига. Повышение электропроводности обусловлено, главным образом, увеличением количества связей образованных за счет атомов с sp^2 - гибридизацией электронных орбиталей. Данный вывод подтверждается результатами исследований



влияния температуры отжига на структуру покрытий ta-CN, представленных в работе [4].

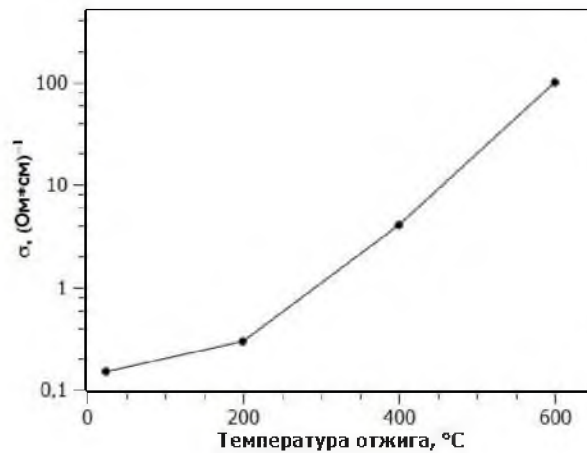


Рис. 1. Зависимость электропроводности покрытия a-CN от температуры отжига в вакууме.

На рис. 2 представлены кривые коэффициента трения, снятые в процессе испытаний исходной системы «Si+a-CN» и после отжига в вакууме при температуре 600 °C. Начальный и средний коэффициенты трения исходных образцов покрытия равны 0,35 и 0,23, а после отжига — 0,36 и 0,24, соответственно. Полный износ исходного покрытия a-CN зафиксирован на пути трения 108 м, о чем свидетельствует резкий скачок коэффициента трения до 0,6, который соответствует кремниевой подложке. После отжига износостойкость a-CN повысилась, его полный износ зафиксирован на пути трения 330 м. После 500 м трения при нагрузке 3 Н износ исходной системы «Si+a-CN» равен 2290×10^{-7} мм³/Н/м, а после отжига — 830×10^{-7} мм³/Н/м. Износ кремния без покрытия при аналогичных условиях испытания составляет 3900×10^{-7} мм³/Н/м.

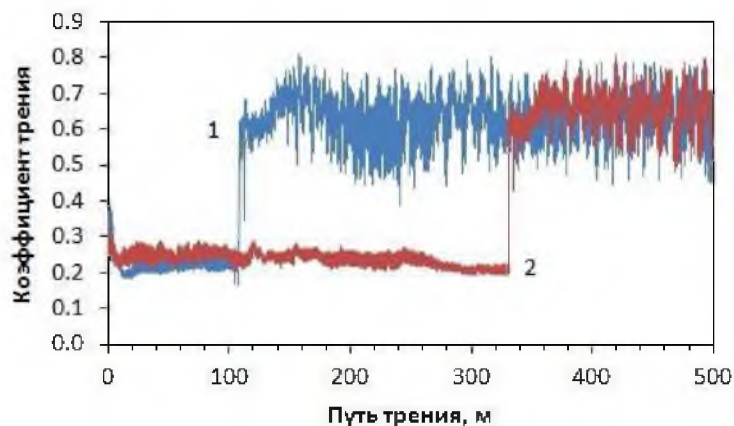


Рис. 2. Экспериментальные зависимости коэффициента трения от пути трения исходной системы «Si+a-CN» (1) и после отжига в вакууме при температуре 600 °C (2).

Зафиксированное при испытаниях повышение износостойкости покрытия a-CN после отжига может быть связано с увеличением количества sp^2 -фазы и переносом на неподвижное контртело графитоподобной пленки, которая выполняет роль твердой смазки. Стоит также



отметить, что нанесение на кремний покрытия a-CN позволяет не только снизить значение коэффициента трения, но и уровень его осцилляций (рис. 2). Высокий уровень осцилляций чистого кремния, который мы наблюдаем после износа покрытия, связан с переносом более мягкого материала образца (кремния) на контактную поверхность твердого контртела (сапфир), что приводит к адгезионному схватыванию.

Выводы. Вакуумный отжиг при температуре 600 °С покрытий a-CN позволяет на три порядка величины повысить значение их удельной электропроводности, не ухудшая при этом триботехнические характеристики. В случае нар трения «a-CN – сапфировый шарик» по стандартной схеме «шарик – диск» износостойкость покрытия подвергнутого отжигу в вакууме при температуре 600 °С возрастает в три раза относительно исходной.

Полученные результаты могут быть использованы в нанотехнологии для повышения электрических и триботехнических характеристик изделий микромеханики путем нанесения углеродных азотсодержащих покрытий с последующим отжигом в вакууме, например, для микронзондов сканирующих зондовых микроскопов, используемых в контактных токопроводящих методиках сканирования и токовой нанолитографии.

Литература

1. Lifshitz Y. Diamond-like carbon – present status // *Diamond and Related Materials*. - 1999. - Vol. 8. - P. 1659-1676.
2. Галкина М.Е., Колпаков А.Я., Суджанская И.В. Влияние отжига на электропроводность и внутренние напряжения азотсодержащих углеродных пленок // *Функциональные покрытия для повышения качества поверхностей изделий машиностроения: материалы 4-го научно-практического симпозиума*. – Харьков: ННЦ ХФТИ. - 2005. - С. 198-201.
3. Колнаков А.Я., Суджанская И.В., Галкина М.Е., Гончаров И.Ю., Поплавский А.И., Манохин С.С. Влияние степени легирования азотом и толщины на электропроводность и морфологию наноразмерных углеродных покрытий на кремнии // *Российские нанотехнологии*. - 2011. - т. 6. - №3-4. - С. 43-45.
4. McCann R., Roy S.S., Papakonstantinou P., Bain M.F., Gamble H.S., McLaughlin J.A., Chemical bonding modifications of tetrahedral amorphous carbon and nitrogenated tetrahedral amorphous carbon films induced by rapid thermal annealing // *Thin Solid Films*. - 2005. - Vol. 482. - P. 34-40.
5. Суджанская И.В., Колнаков А.Я., Поплавский А.И., Гончаров И.Ю. Влияние давления азота на внутренние напряжения, морфологию поверхности и механические свойства наноразмерных углеродных покрытий // *Научные ведомости БелГУ*. - 2011. - №11(106). Вып.23. - С. 70-74.
6. Стрельницкий В.Е., Аксенов И.И., Васильев В.В., Воеводин А.А., Джонс Дж.Г., Забински Дж.С. Исследование пленок алмазоподобного углерода и соединений углерода с азотом, синтезированных вакуумно-дуговым методом // *ФИП*. - 2005. - Т.3. - № 1-2. - С. 43-53.
7. Donnet C., Erdemir A. *Tribology of Diamond-Like Carbon Films: Fundamentals and Applications*. - New York: Springer, 2008. - 664p.
8. Маслов А.И., Дмитриев Г.К., Чистяков Ю.Д. Импульсный источник углеродной плазмы для технологических целей // *Приборы и техника эксперимента*. - 1985. - №3. - С. 146-149.
9. Колнаков А.Я., Инкин В.Н., Уханов С.И. Способ формирования сверхтвердого аморфного углеродного покрытия в вакууме // *RU Патент № 2240376 С1*.



**INFLUENCE OF ANNEALING IN VACUUM ON ELECTROCONDUCTIVITY
AND TRIBOLOGICAL CHARACTERISTICS OF NANOSIZED CARBON
NITROGEN-CONTAINING COATINGS**

A.I. Poplavsky, A.Ya. Kolpakov, M.G. Kovaleva, M.E. Galkina, E.N. Bondareva

Belgorod State University,
Studencheskaya St., 14, Belgorod, 308007, Russia, e-mail: poplavsky@bsu.edu.ru

Abstract. Influence of annealing in vacuum in the temperature range 200 - 600 °C on electrical conductivity and tribological characteristics of nanosized carbon nitrogen-containing coatings formed by pulsed vacuum-arc method are studied. It was determined that the annealing of coatings at the temperature 600 °C may increase the value of specific conductivity from 0.15 up to 100 (Ohm·cm)⁻¹. Annealing does not lead to deterioration of tribological properties of each coating. By the way the significant increase of its wear resistance is recorded.

Key words: carbon nitrogen-containing coatings, electroconductivity, annealing, coefficient of friction, wear.