

УДК 621.793:546.26

А. М. Куцай, канд. техн. наук

*Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины, г. Киев, Украина***ЭЛЕМЕНТНЫЙ АНАЛИЗ АМОРФНЫХ УГЛЕРОДНЫХ ПЛЕНОК**

The elemental analysis of amorphous carbon film produce in focus on the diamond-like type by the low temperature chemical vapour deposition and physical vapour deposition have been presented. The amorphous carbon films proposed as protective, wear-resistive, anti-reflective, chemical inert and biocompatible coatings for the application in optics, electronics, machine-building and medicine by the complex investigation of the film structural and physical properties.

Плазмохимическая модификация поверхности и тонкопленочные технологии в машиностроении и инструментальном производстве являются эффективными средствами повышения эксплуатационных ресурсов инструментов и деталей машин. Применение аморфных углеродных покрытий является перспективным способом модификации поверхности, который наряду с увеличением поверхностной твердости и износостойкости различных эксплуатационных деталей, механизмов и конструкций в машиностроении и приборостроении также может выступать в качестве твердого смазочного материала ввиду малого коэффициента трения углеродных пленок. Высокая твердость алмазоподобных покрытий в сочетании с оптической прозрачностью может быть использована для упрочнения поверхностей стеклянных или пластиковых элементов. Алмазоподобные пленки являются перспективным покрытием, препятствующим появлению царапин. Они могут также успешно использоваться для увеличения долговечности режущего инструмента и штампов холодной штамповки; в целях химической пассивации поверхности, в частности – как антикоррозионные покрытия. Для практического применения аморфных углеродных пленок необходимо всестороннее изучение структуры и свойств углеродных конденсатов.

Определение количественного элементного состава разнотипных углеродных пленочных конденсатов выполнялось с применением растрового электронного микроскопа (РЭМ) ZEISS EVO 50XVP (Германия), укомплектованного энгергодисперсионным (ЭДС) анализатором рентгеновских спектров INCA ENERGY 450 (Великая Британия).

В табл. 1 представлены некоторые технологические характеристики исследованных образцов. При этом нужно отметить, что образцы аморфной тетраэдрической углеродной пленки (ta-C) № 6 и имплантированной углеродными ионами ta-C пленки № 5 получены методом физического осаждения из газовой фазы (PVD). Технологические особенности процесса получения и свойства этих пленок детально представлены в работах [1, 2]. Все другие образцы получены методом химического осаждения из газовой фазы (CVD) в плазмохимическом реакторе планарного типа при вариации состава рабочей газовой углеводородной смеси. Технологические особенности получения и основные свойства аморфных гидрогенизированных углеродных пленок представлены в работах [3–7]. Для всех исследованных в работе образцов выполнялось расчетно-аналитическое определение толщины углеродных пленок по интенсивности сигнала рентгеновского излучения углерода при ускоряющем напряжении 15 кВ. Полученные результаты сравнивались со спектрофотометрическими интерференционными измерениями. Сравнение показало хорошее совпадение толщин пленок, определенных различными методами.

Ускоряющее напряжение электронного пучка РЭМ при работе с ЭДС анализатором определяет для взаимодействия электронного зонда с твердым веществом объем генерации рентгеновского излучения и соответственно детерминирует локальность рентгеноспектрального анализа. При исследовании пленочных покрытий по наличию в результатах анализа

вещества подложки установлено, что при 2 кВ объем генерации находился в пределах всех исследованных в данной работе пленочных покрытий.

Таблица 1. Технологические характеристики исследованных образцов

Измерительный номер	Номер при осаждении или характеристика образца	Толщина, нм	Время осаждения, мин	Прекурсоры
1	348	117	1	100 об.% CH ₄
2	181	74	5	100 об.% CH ₄
3	262	485	5	90 об.% CH ₄ 10 об.% N ₂
4	186	114	60	90 об.% H ₂ 10 об.% CH ₄
5	ta-C	168	90	графит
6	ta-C	80	30	графит
7	147	750	30	70 об.% CH ₄ 30 об.% N ₂

При увеличении ускоряющего напряжения до 5 кВ для толстых пленок № 3 и 7, а при увеличении до 10 кВ только для образца № 7 не наблюдалось влияние подложки. Таким образом, анализ результатов ЭДС анализа, полученных при 2 кВ (табл. 2), показывает наличие во всех пленках кислорода.

Таблица 2. Результаты рентгеноспектрального микроанализа углеродных пленок при различных ускоряющих напряжениях электронного пучка.

образец, №	Элемент	2 кВ	5 кВ	10 кВ	15 кВ	20 кВ
1	С ат.%	99	97	97	85	86
	О ат.%	1	3	3	15	14
2	С ат.%	99	85	77	67	74
	О ат.%	1	15	23	33	26
3	С ат.%	99	99	98,5	98	97
	О ат.%	1	1	1,5	2	3
4	С ат.%	96	88	85	80	77
	О ат.%	4	12	15	20	23
5	С ат.%	99	98	96	94	95
	О ат.%	1	2	4	6	5
6	С ат.%	99	99	95	95	91
	О ат.%	1	1	5	5	9
7	С ат.%	98,5	99	98,5	98	98
	О ат.%	1,5	1	1,5	2	2

Количественные величины результатов измерений включают в себя значительную систематическую погрешность, так как ЭДС измерения не позволяют определять наличие водорода в исследуемых образцах. На основании предыдущих исследований установлено, что для пленок, представленных в данной работе, характерно наличие около одного ат. % водорода для ta-C пленок и более 40 ат. % водорода для a-C:H пленок. Поэтому представляется целесообразным для ряда пленок рассмотреть соотношение углерода к кислороду (рис. 1).

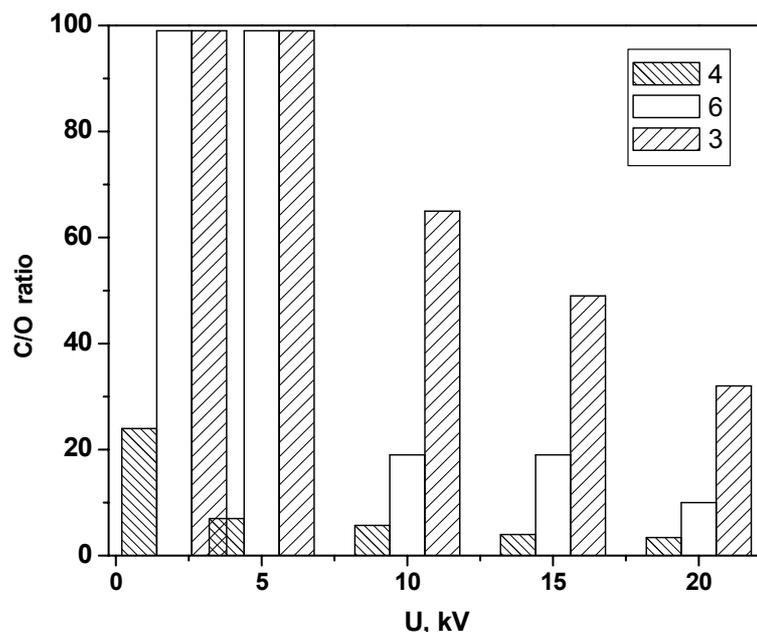


Рис. 1. Зависимость соотношения C/O от ускоряющего напряжения для образцов № 3, 4 и 6.

Следует проанализировать динамику изменения этого соотношения в зависимости от ускоряющего напряжения и соответственного изменения локальности ЭДС анализа. Наибольшее количество кислорода обнаружено в составе образца № 4. Наличие в составе рабочей газовой смеси водорода только у этого образца, позволяет предположить, что возможным источником кислорода могли быть пары воды в газообразном водороде. Также нужно учитывать достаточно большое время осаждения данного образца. В этом случае не исключено влияние остаточной атмосферы плазмохимического реактора. Отчетливо проявляющаяся для всех исследованных пленок тенденция возрастания количества кислорода при увеличении ускоряющего напряжения объясняется неполным удалением природного окисного слоя на подложке. При этом нужно отметить, что для образцов № 5 и 6 применялось химическое удаление окисного слоя плавиковой кислотой, а для всех остальных образцов применялось плазмохимическое травление в атмосфере водорода. После химической обработки детектируется значительно меньшее количество кислорода на границе раздела пленки с подложкой. Характер изменения соотношения C/O для образцов № 4 и 6, который заключается в относительной стабилизации величины детектируемого количества кислорода при увеличении ускоряющего напряжения, обусловлен их значительно меньшей толщиной по сравнению с образцом № 3. В более толстых образцах также возможно влияние на результаты измерений значительного поглощения низкоэнергетического, длинноволнового рентгеновского излучения. В целом же, все результаты ЭДС анализа существенно зависят от применяемых моделей поправок и калибровок.

Таким образом, анализ результатов рентгеноспектрального анализа при вариации глубины проникновения зондового электронного пучка при помощи изменения ускоряющего напряжения показал, что для аморфных углеродных покрытий характерно наличие в структуре пленки или на границе раздела пленки и подложки кислорода в количестве от единиц до нескольких десятков ат. %. Источником кислорода предполагается остаточная атмосфера в вакуумной камере, наличие паров воды в газовых прекурсорах и остатки окисного слоя на поверхности подложек на которые осаждались пленки.

Автор выражает искреннюю благодарность ст. научн. сотр. ИСМ НАНУ Ткачу В. Н. за выполнение рентгеноспектрального анализа и полезные замечания при подготовке статьи.

Литература

1. Kutsay O., Bello I., Lifshitz Y. et al. Nanostructuring of tetrahedral carbon films by carbon ion implantation // *Diamond and Related Materials*. – V. 12. – 2003. – P. 2051 – 2056.
2. Luk W. Y., Kutsay O., Bello I. et al. Transformation of semiconducting tetrahedral carbon films to semimetal nanocomposite materials by ion implantatio // *Diamond and Related Materials*. – V. 13. – 2004. – P. 1427 – 1432.
3. Novikov N. V., Gontar A. G., Khandozhko S. I. et al. Protective diamond-like coatings for optical materials and electronic devices // *Diamond and Related Materials*. – V. 9. – 2000. – P. 792 – 795.
4. Romanko L. A., Gontar A. G., Kutsay A. M. Dielectric properties of RF plasma deposited a-C:H and a-C:H:N films // *Diamond and Related Materials*. – V. 9. – 2000. – P. 801 – 804.
5. Kutsay O. M., Gontar A. G., Novikov N. V. et al. Diamond-like carbon films in multilayered interference coatings for IR optical elements // *Diamond and Related Materials*. – V. 10. – 2001. – P. 1846 – 1849.
6. Гонтарь А. Г., Куцай А. М., Горохов В. Ю., Старик С. П. Плазмохимическое осаждение алмазоподобных углеродных пленок // *Синтез, спекание и свойства сверхтв. материалов: Отв. ред. Н. В. Новиков*; – К.: ИСМ НАН Украины, 2005. – С. 108 – 112.
7. Гонтарь А. Г., Куцай А. М., Старик С. П., Горохов В. Ю. Технологические особенности плазмохимического осаждения гидрогенизированных углеродных пленок // *Оборудование и технологии термической обработки металлов и сплавов в машиностроении*. – Харьков: ННЦ «ХФТИ», 2006. – С. 59 – 62.

Поступила 09.07.07.