

УДК 621.793:546.26

**Р. Н. Грицкевич**<sup>1</sup>; **А. М. Куцай**<sup>2</sup>, **С. Н. Дуб**<sup>2</sup>, кандидаты технических наук;  
**Е. П. Шпак**<sup>1</sup>; **А. Г. Гонтарь**<sup>2</sup>, канд. физ.-мат. наук

<sup>1</sup>Научный инженерный центр "Плазмотек" Физико-технического института  
НАН Беларуси

<sup>2</sup>Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины, г. Киев

### **ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ АМОРФНЫХ УГЛЕРОДНЫХ ПЛЕНОК, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ПАРОВ БЕНЗОЛА**

*The structural and physical properties analysis of amorphous carbon film produce in focus on the diamond-like type by the low temperature chemical vapour deposition from benzol have been presented. The diamond-like amorphous carbon films proposed as protective, wear-resistive and chemical inert coatings for the application in machine-building.*

Разработка технологии осаждения покрытий на основе пленок алмазоподобного углерода (АПУ) и исследование их свойств является одним из наиболее перспективных направлений в области создания новых видов защитных и упрочняющих покрытий для конструкционных материалов с высокими эксплуатационными характеристиками в машиностроении и приборостроении.

Как и в других исследованиях [1; 2], для осаждения пленок АПУ использовали метод, основанный на деструкции молекул рабочего углеводорода (бензола) в низкотемпературной плазме, на базе вакуумной установки УВН-71П-3. Модернизация этой установки обеспечила подачу на вращающуюся карусель (катод) ускоряющего потенциала  $U_n$  и повышение плотности ионного тока в плоскости расположенных на ней подложек вследствие локализации плазмы в разрядной области.

Пленки АПУ толщиной  $h \approx 2-4$  мкм осаждали на алундовые, поликоровые и лейко-сапфировые подложки со скоростью 0,06–1 мкм/мин. На начальной стадии осаждения температура подложек составляла 293 К, а после ее завершения не превышала 393 К ( $h \approx 4$  мкм). Рабочее давление в камере вакуумной установки после напуска в нее паров бензола  $P = 1-6$  Па,  $U_n = -(2-4)$  кВ, сила разрядного тока  $I_p \approx 100 \pm 10$  мА.

Характерные особенности морфологии поверхности исследованных углеродных пленок, полученных из паров бензола, изучали с помощью инвертированного микроскопа отраженного света AxioVert 40MAT фирмы "Carl Zeiss" (Германия). Использование при этом метода дифференциально-интерференционного контраста позволило обнаружить на поверхности пленок характерные для данного метода осаждения структурные образования глобулярной формы субмикрометровых размеров. Пример изображения поверхности такой пленки и характер формирования ее края при осаждении на керамическую подложку показан на рис. 1. Форма краевого излома углеродной пленки свидетельствует о наличии определенных внутренних напряжений, хотя и незначительных. Это подтверждается возможностью осаждения пленки толщиной в несколько микрометров. Для других методов получения углеродных пленок осаждение их толщиной более 1–2 мкм проблематично из-за значительных внутренних напряжений и последующей их деламации.

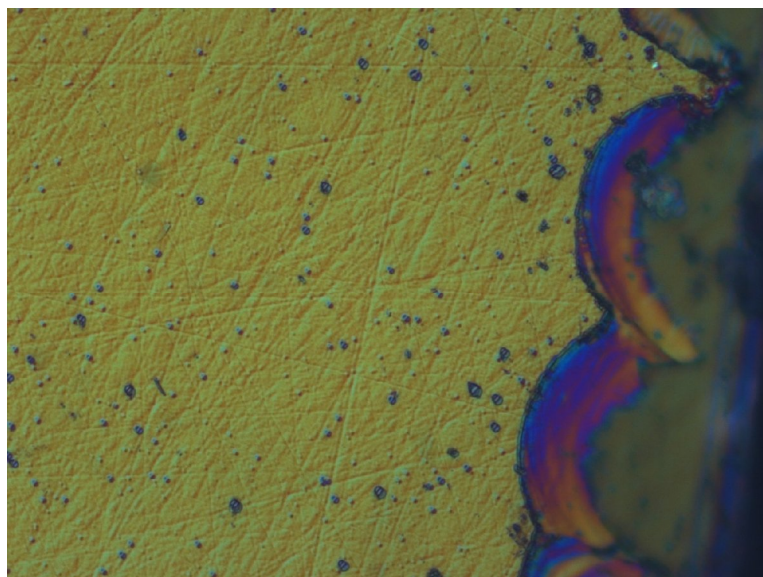


Рис. 1. Изображение поверхности и края углеродной пленки в оптическом микроскопе

Выполненные измерения спектроскопических характеристик пленок по их отражению в ИК области  $4000\text{--}500\text{ см}^{-1}$  ( $2,5\text{--}20\text{ мкм}$ ) на автоматизированном спектрофотометре “Spesord M80” фирмы “Carl Zeiss” (Германия) указывают на прозрачность этих пленок в инфракрасной спектральной области. Это подтверждается наличием характерной интерференционной картины на спектрах отражения для всех рассмотренных пленок (рис. 2), что обусловлено взаимодействием лучей, отраженных от поверхности пленки, и лучей, прошедших через пленку и отраженных от границы раздела пленка–подложка. Усредненный коэффициент отражения, равный 7–8 %, позволяет рассчитать коэффициент преломления углеродных пленок такого типа: 1,7–1,8. Такие значения коэффициента характерны для гидрогенизированных углеродных пленок. Но для пленок, полученных из паров бензола, валентные и деформационные углеводородные молекулярные колебания не проявляются (рис. 2), что может служить подтверждением их негидрогенизированного характера, однако полученное значение коэффициента преломления указывает на то, что их плотность меньше  $2\text{ г/см}^3$ .

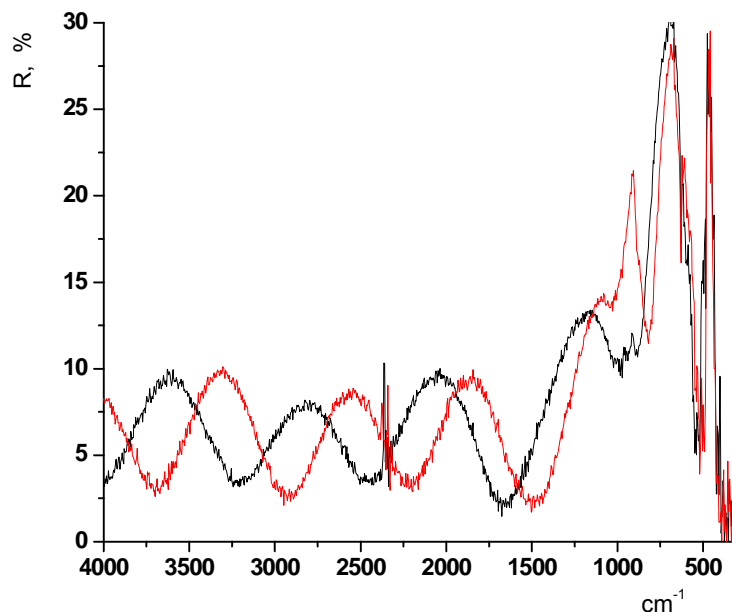


Рис. 2. Коэффициент отражения углеродных пленок в ИК спектральной области.

Рассмотрение контактных характеристик поверхности углеродных пленок такого типа методом покоящейся капли (рис. 3) при смачивании их дистиллированной водой дает значения углов смачивания для естественно окисленных образцов в диапазоне  $70^{\circ}$ - $80^{\circ}$ . Такие значения углов характерны для аморфных углеродных пленок. Однако предполагается, что такие значения углов определяются не внутренней структурой пленки, а влиянием функционального слоя на ее поверхности.

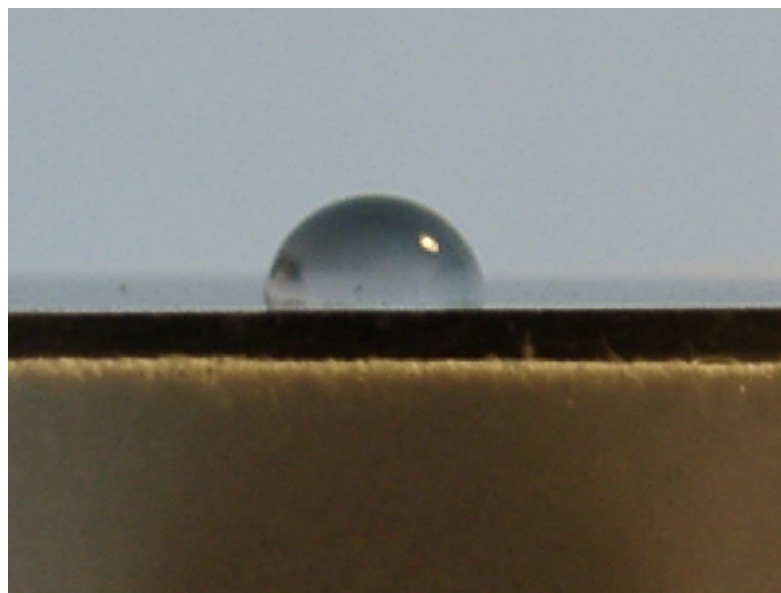


Рис. 3. Форма покоящейся водяной капли на поверхности углеродной пленки

Механические испытания полученных углеродных пленок проводили трехгранным индентором Берковича на нанотвердомере Nano Indenter-II, MTS Systems Corporation, Oak Ridge, TN, USA. В процессе испытаний с высокой точностью регистрировалась зависимость перемещения вершины индентора Берковича от нагрузки. Глубина отпечатка равнялась  $\pm 0,04$  нм при нагрузке на индентор –  $\pm 75$  нН. Прибор выполнял около пяти замеров нагрузки и перемещения за 1 секунду. Для уменьшения вибраций наноиндентор устанавливался на виброизолирующем столе. При каждом испытании индентор нагружался/разгружался три

раза, каждый раз до более высокой нагрузки, которая не превышала 0,05 мН. Испытания проводили при постоянной скорости внедрения индентора 5 нм/с. На каждом образце нанесли по пять отпечатков на расстоянии 30 мкм друг от друга. Остановку на 30 с во время разгрузки осуществляли для измерения скорости теплового расширения стержня индентора. Это вызвано тем, что температура индентора и образца никогда не бывает абсолютно одинаковой. Поэтому после контакта индентора с образцом наблюдается расширение или сокращение стержня индентора, которое прибор воспринимает как изменение глубины контакта. Высокая чувствительность прибора приводит к тому, что различие температур образца и индентора даже в несколько десятых долей градуса может существенно исказить результаты испытаний (особенно при малых глубинах отпечатка или низких скоростях нагружения). Для уменьшения различия в температуре образца и индентора подложки с углеродными пленками помещали в наноиндентор за 12 часов до начала испытаний. Температуру в помещении поддерживали постоянной с точностью  $\pm 0,5$  °С. Во время разгрузки для каждого испытания скорость теплового расширения индентора измеряли еще раз, внося в результаты соответствующую поправку. После испытаний твердость определяли по глубине отпечатка под нагрузкой, модуль упругости – по кривой разгрузки [3]. Результаты определения твердости и модуля упругости углеродных пленок на глубине 50 нм приведены в таблице.

**Твердость и модуль упругости образцов пленок АПУ**

Образец	Нагрузка, мН	E, ГПа	H, ГПа
1	6,5±0,8	142±15	17,3±2,5
2	5,8±1,3	123±9	15,0±1,8
3	5,8±1,3	123±9	15,0±1,8

Полученные кривые нагружения были типичны для пленок АПУ осаждаемых другими методами, и характеризовались большим упругим восстановлением при разгрузке (рис. 4 и 5).

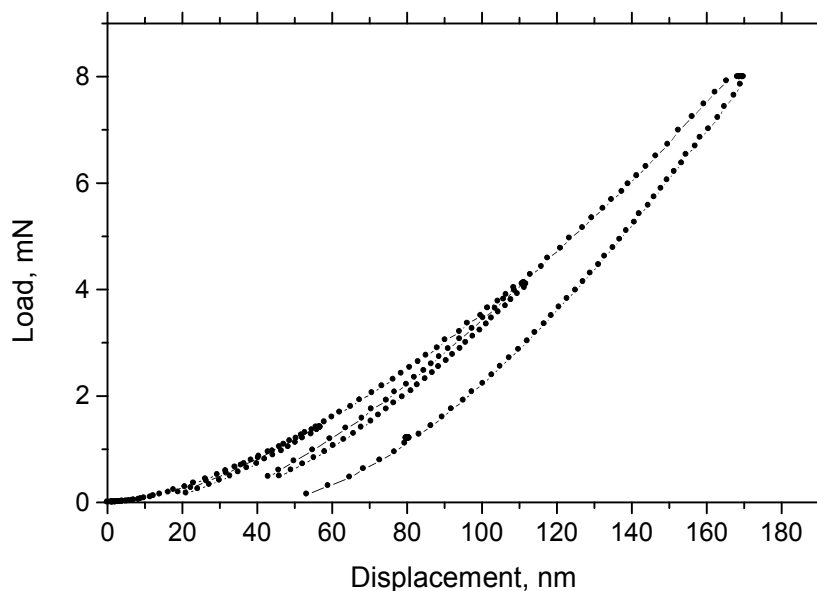


Рис. 4. Типичные разгрузочно-нагрузочные кривые пленок АПУ

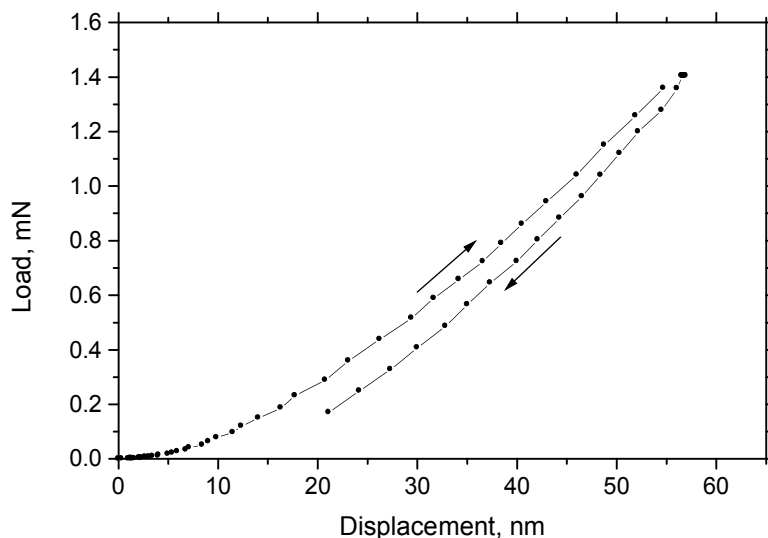


Рис. 5. Разгрузочно-нагрузочные кривые углеродной пленки при первом цикле нагружения на глубину до 50 нм

Результаты исследований свидетельствуют о том, что алмазоподобные пленки из паров бензола являются перспективными покрытиями, препятствующими механическим повреждениям. Применение дополнительных адгезионно-буферных подслоев позволит успешно использовать их для увеличения долговечности режущего инструмента и штампов холодной штамповки; в целях химической пассивации поверхности: – как антикоррозионные покрытия. В целях практического применения алмазоподобных углеродных пленок требуется всестороннее изучение структуры и свойств широкого спектра различных углеродных конденсатов.

### Литература

1. Алмазоподобные углеродные покрытия на конструкционных материалах/ Э. И. Точицкий, Р. Н. Грицкевич, Н. А. Поклонский., М. Самбуу и др. // Углеродные наночастицы в конденсированных средах: Сб. науч. тр. - Минск: Изд-во Ин-та тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН Беларуси, 2006. – С. 270–275.
2. Диагностика методом ЭПР пленок алмазоподобного углерода/ Р. Н. Грицкевич, Э. И. Точицкий, Н. А. Поклонский., М. Самбуу // Аморфные и микрокристаллические полупроводники: Сб. тр. V междунар. конф. 19–21 июня 2006 г. – СПб. – 2006. – С. 119–120.
3. Oliver W. C., Pharr G. M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments // J. Mater. Res. - 1992. – V. 7. – N 6. – P. 1564-1583.

Поступила 05.06.08