

# СТРУКТУРА И СВОЙСТВА УГЛЕРОДНЫХ ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ ЛАЗЕРНО-ПЛАЗМЕННЫМ ОСАЖДЕНИЕМ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ЗНАЧЕНИЯХ АССИСТИРУЮЩЕГО УСКОРЯЮЩЕГО НАПРЯЖЕНИЯ

Г.А. Гусаков, В.К. Гончаров, М.В. Пузырев, О.В. Крекотень  
 НИИ ПФП им. А.Н. Севченко БГУ,  
 ул. Курчатова, 7, 220108 Минск, Беларусь, e-mail: rhusakou@rambler.ru

Проведены исследования влияния дополнительного ускоряющего напряжения на структуру и свойства углеродных покрытий, получаемых лазерно-плазменным осаждением. Установлено, что облучение поверхности растущей пленки углеродными частицами с энергией  $E \geq 300$  эВ приводит к активизации диффузионных процессов и процессов распыления поверхности УП.

## Введение

Известно, что алмазоподобные углеродные пленки отличаются исключительно высокими механическими и трибологическими характеристиками, а также химической инертностью. Все перечисленное обуславливает высокий интерес к развитию технологий создания на их основе износостойких защитных покрытий на различных материалах. В настоящее время лазерно-плазменный метод, рассматривается как один из наиболее перспективных способов получения углеродных покрытий (УП). Однако, несмотря на большое количество публикаций, посвященных исследованию свойств и механизмов роста углеродных пленок, до сих пор нет полной ясности в вопросах влияния условий лазерно-плазменного осаждения на характеристики получаемых покрытий. Одним из таких аспектов проблемы является влияние дополнительного ускоряющего напряжения. Приводимые в литературе данные (например, [1-3]) часто носят противоречивый характер.

Исходя из сказанного выше, в настоящей работе ставилась цель исследовать влияние дополнительного ускоряющего напряжения на структуру и свойства УП, получаемых лазерно-плазменным осаждением.

## Методика эксперимента

Для осаждения АУП применялся импульсный YAG:Nd<sup>3+</sup> лазер LS-2137 фирмы Lotis-TII с длиной волны  $\lambda = 1064$  нм и длительностью импульса  $\tau = 20$  нс. Частота следования лазерных импульсов равнялась 5 Гц. Во всех проведенных экспериментах средняя плотность мощности лазерного излучения составляла  $1,7 \cdot 10^8$  Вт/см<sup>2</sup> при длительности осаждения - 10000 лазерных импульсов. Мишени были изготовлены из графита УПВ1 и устанавливались под углом 45° к оси лазерного пучка. Подложки, изготовленные из кремния КДБ10, располагались параллельно поверхности графитовой мишени. Расстояние между подложкой и мишенью составляло 10 см. Дополнительное отрицательное напряжение, величина которого варьировалась в диапазоне от 0 до 1000 В, подавалось на кольцевой электрод, расположенный в 1 см над поверхностью подложки. Осаждение пленок проводилось при комнатной температуре.

Структура углеродных пленок изучалась ме-

тодом комбинационного рассеяния света (КРС). Спектры КРС регистрировались с использованием спектрометра модели 1403 фирмы Srex (США). Возбуждение проводилось с помощью аргонового лазера с длиной волны 514,5 нм. Изучение микрорельефа поверхности УП проводилось с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ) марки Solver P47 Pro (Россия). Размер структурных элементов определялся в полуконтактном режиме с использованием кантилеверов с радиусом закругления острия зонда 3 нм. Трибологические испытания производились на трибометре ТАУ1 (Беларусь). Испытания производились по схеме «палец – поверхность» с использованием сферического индентора диаметром 4,8 мм из стали ШХ15 при нагрузке 0,5 Н. Коэффициент трения записывали для 4000 циклов скольжения, что было достаточно для установления стационарного режима трения. Измерения микротвердости углеродных пленок осуществлялось на ультрамикротвердометре Shimadzu DUN-202 (Япония) с применением трехгранного индентора Берковича при нагрузке 5 мН. Обработка результатов измерений производилась по методике [4]. Толщина покрытий определялась при помощи профилометра Talystep (США).

## Результаты и обсуждение

На рисунке 1 приведена зависимость толщины осаждаемых углеродных пленок от величины ускоряющего напряжения. Видно, что толщина УП достигает максимума при ускоряющем напряжении 300 В. Дальнейшее увеличение отрицательного потенциала на электроде приводит к резкому уменьшению толщины осаждаемых покрытий. Очевидно, что когда энергия ионов углерода превышает 300 эВ, начинается процесс распыления поверхности покрытий ускоренными частицами.

В спектре КРС УП, осажденной без использования ускоряющего потенциала, присутствует одна широкая полоса с максимумом вблизи  $1560 \text{ см}^{-1}$  (G-пик). Подобный спектр характерен для алмазоподобных углеродных пленок с преимущественным содержанием sp<sup>3</sup>-связанного углерода [5]. При наличии дополнительного ускоряющего напряжения в спектрах КРС проявляется вторая очень слабая полоса с максимумом вблизи  $1350 \text{ см}^{-1}$  (D-пик). Согласно подходу [5], уменьшение отношения интенсивностей D и G-

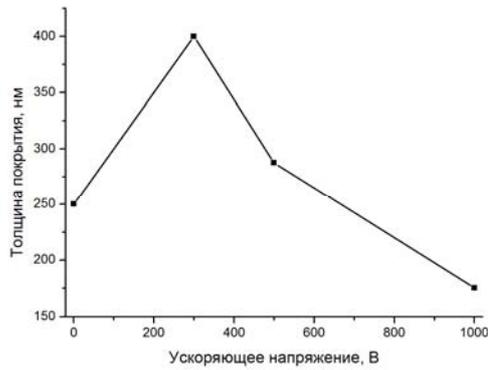


Рис. 1. Зависимость толщины углеродных пленок от величины ускоряющего напряжения.

пиков  $I(D)/I(G)$  в спектре КРС, а также увеличение полуширины G-пика говорит об увеличении доли  $sp^3$ -связанного углерода в пленке. Результаты анализа структуры УП, осажденных при различных значениях ускоряющего напряжения, приведены на рисунке 2.

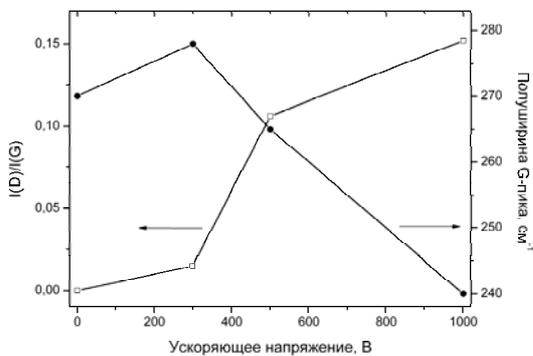


Рис. 2. Результаты анализа спектров КРС УП, осажденных при различных значениях ускоряющего напряжения.

Хорошо видно, что соотношение  $I(D)/I(G)$  и полуширина G-пика слабо изменяются в диапазоне ускоряющих напряжений 0...300 В. Дальнейшее увеличение отрицательного потенциала на электроде приводит к уменьшению полуширины G-пика. В целом, на основании результатов анализа структуры полученных УП методом КРС можно сделать вывод о том, что дополнительное ускоряющее напряжение в диапазоне 0...300 В не оказывает существенного влияния на содержание  $sp^3$ -связанного углерода в пленке. При более высоких значениях отрицательного потенциала наблюдается уменьшение доли  $sp^3$ -связанного углерода.

Результаты анализа спектров КРС коррелируют с данными по изменению микротвердости УП с ростом величины ускоряющего напряжения. Для покрытий, осажденных без ускоряющего напряжения, микротвердость составляет  $34 \pm 7$  ГПа. Для покрытий, осажденных при ускоряющем напряжении 300 В наблюдается некоторый рост микротвердости, хотя отличия от исходного образца лежат в пределах погрешности эксперимента. Дальнейшее увеличение отрицательного

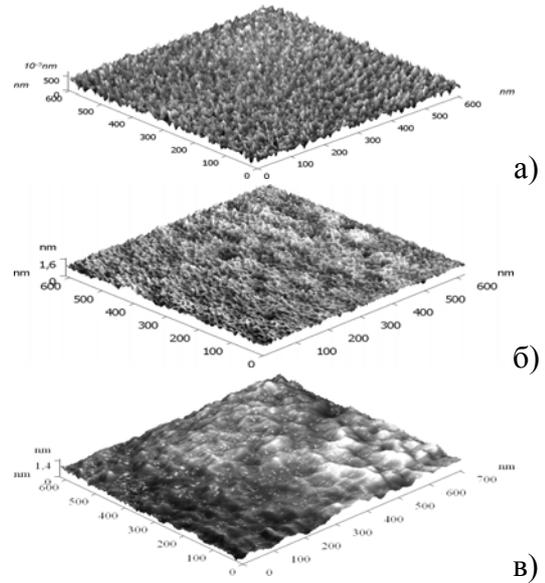


Рис. 3. Трехмерные АСМ-изображения поверхности УП, осажденных при различных значениях ускоряющего напряжения: а) 0 В; б) 300 В; в) 1000 В.

потенциала на электроде приводит к снижению микротвердости УП вплоть до 8 ГПа при ускоряющем напряжении 1000 В.

На рисунке 3 приведены результаты анализа топологии поверхности УП методом АСМ. Видно, что поверхность пленки, осажденной без ускоряющего напряжения, имеет столбчатую структуру с размером структурных элементов несколько десятков нанометров. Для пленки, осажденной при ускоряющем напряжении 300 В, конусообразные столбчатые элементы еще проявляются, но границы между ними сглажены. Наконец, при ускоряющем напряжении 1000 В, наблюдается увеличение размеров структурных элементов УП и еще большее сглаживание границ между ними. Структура пленки изменяется со столбчатой на равноосную.

На рисунке 4 приведены результаты трибологических испытаний полученных в настоящей работе УП. Покрытие, осажденное без ускоряющего напряжения, характеризуется сильным адгезионным схватыванием с материалом контртела. В результате наблюдается существенный абразивный износ стального индентора. Среднее значение коэффициента трения превышает 0,4. Подача ускоряющего напряжения 300 В приводит к заметному снижению адгезионного взаимодействия между пленкой и контртелом. Коэффициент трения снижается в 2 раза. Уменьшается и износ покрытия и контртела. Для пленки, осажденной при ускоряющем напряжении 1000 В, после прохождения начального участка (~ 200 циклов) наблюдается резкое снижение коэффициента трения вплоть до 0,05. Схожий эффект наблюдается в [6] и трактуется как результат фазового перехода  $sp^3 \rightarrow sp^2$  в поверхностном слое УП под воздействием локального разогрева и пластической деформации в зоне трения. В результате фазового перехода на поверхности индентора формируется переходная пленка с графитоподобной

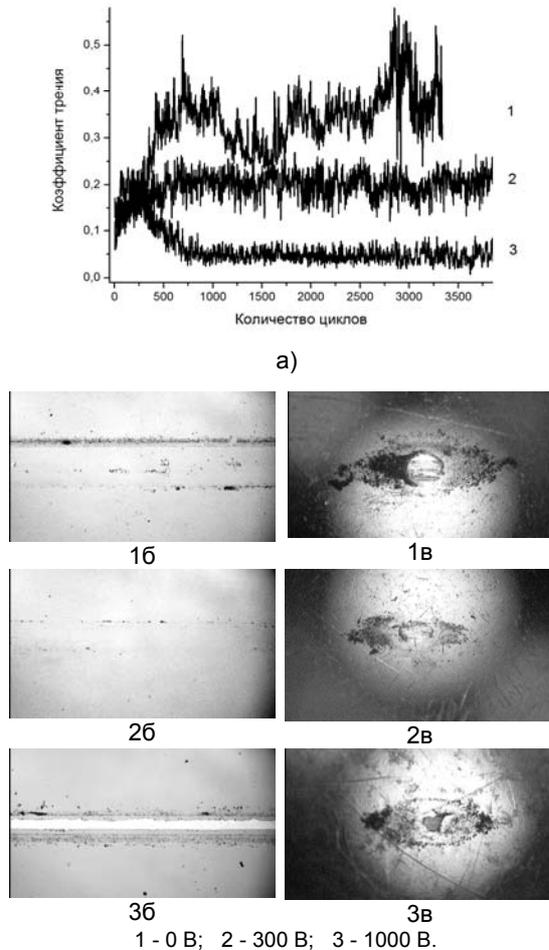


Рис. 4. Результаты трибологических испытаний УП:  
 а) зависимости коэффициента трения от длительности истирания;  
 б) микрофотографии трека истирания;  
 в) микрофотографии контртела.

структурой, которая играет роль смазки. Наличие подобной пленки хорошо видно на микрофотографии «отработанного» индентора. Вместе с тем, увеличение дополнительного ускоряющего напряжения до 1000 В приводит к снижению износостойкости УП. В результате в центральной части трека происходит полное стирание покрытия с поверхности подложки.

Наблюдаемые зависимости топологии поверхности и коэффициента трения УП от величины ускоряющего напряжения можно объяснить со следующих позиций. УП с высоким содержанием  $sp^3$ -связанного углерода характеризуются наличием на поверхности большого количества оборванных связей [5,6]. В результате в паре трения алмазоподобная углеродная пленка – сталь про-

исходит химическое взаимодействие поверхностей трущихся тел, приводящее к росту коэффициента трения и сильному абразивному износу более мягкого стального индентора. Облучение в процессе осаждения поверхности УП ионами углерода, ускоренными до энергии  $\sim 300$  эВ, приводит к активизации процессов поверхностной диффузии и, как следствие, к уменьшению числа оборванных связей на поверхности пленки. В результате снижается взаимодействие между пленкой и индентором. Облучение поверхности УП ионами углерода с энергией  $\sim 1000$  эВ, приводит к активизации процессов объемной диффузии, в результате которых происходит не только рост размеров углеродных кластеров и замыкание оборванных связей, но и переход части атомов углерода в более стабильное  $sp^2$ -состояние. Коэффициент трения в паре УП – стальной шарик снижается, но вместе с тем снижаются твердость и износостойкость покрытия.

### Выводы

В результате проведенных экспериментов установлено, что подача на подложку ускоряющего отрицательного потенциала при осаждении УП из лазерной плазмы приводит к ионному ассистированию процесса формирования покрытия. Облучение поверхности растущей пленки углеродными частицами с энергией  $E \geq 300$  эВ приводит к активизации процессов поверхностной диффузии и распыления поверхности УП. В результате происходит релаксация оборванных связей на поверхности покрытия, что приводит к улучшению его трибологических характеристик. При энергии углеродных частиц  $E \geq 500$  эВ начинают происходить процессы объемной диффузии, приводящие к переходу части атомов углерода в более стабильное  $sp^2$ -состояние. В результате наблюдается ухудшение механических характеристик осаждаемых покрытий.

### Список литературы

1. Voevodin A.A. and Donley M.S. // Surf. Coat. Tech. - 1996. - V. 82. - P.199.
2. Yamamoto K., Koga Y., Fujiwara S. and Kokai F. // Jap. J. Appl. Phys. - 1997. - 36. - P.L1333.
3. Lifshitz Y., Lempert G.D. and Grossman E. // Phys. Rev. Lett. - 1994. - 72. - P. 2753.
4. Oliver W.C., Pharr G.M. // J. Mater. Res. - 2004. - 19. - P. 3.
5. Ferrari A.C. and Robertson J. // Phys. Rev. B. - 2000. - 61. - P. 14095.
6. Donnet C. and Erdemir A. Tribology of Diamond-Like Carbon Films: Fundamental and Applications. - Springer, 2008.

## STRUCTURE AND PROPERTIES OF THE CARBON COATS DEPOSITED FROM LASER PLASMA AT DIFFERET ACCELERATING VOLTAGE

V.K. Goncharov, G.A. Gusakov, M.V. Puzyrev, O.V. Krekoten  
 Research Institute of Applied Physical Problems of Belarusian State University

The investigation of the influence of additional accelerating potential on the structure and properties of the pulsed laser deposited carbon coats has been carried out. It has been determined that irradiation of the growing film by carbon ions with energy more than 300 eV leads to activation of diffusion processes and processes of the film surface sputtering.