

УДК 666.1.053.23:539.231

## СТРУКТУРА, ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ И ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА УГЛЕРОДНЫХ ПЛЁНОК, ПОЛУЧЕННЫХ С ПОМОЩЬЮ PACVD ТЕХНОЛОГИИ

<sup>1</sup>Плотников С.А., <sup>1</sup>Владимиров А.Б., <sup>1</sup>Рубштейн А.П., <sup>2</sup>Куклинов М.Л.

<sup>1</sup>ФГБУН «Институт физики металлов имени М.Н. Михеева» Уральского отделения  
Российской академии наук, Екатеринбург, e-mail: rubshtein@imp.uran.ru;

<sup>2</sup>ФГБОУ ВО «Уральский государственный лесотехнический университет»,  
Екатеринбург, e-mail: mkuklinov@mail.ru

В настоящей работе исследованы водородосодержащие алмазоподобные а-С:Н пленки, полученные деструкцией ацетилена в плазме несамостоятельного разряда, созданной с помощью плазменного катода. Электронно-микроскопические исследования выявили, что структура этих пленок аморфна, без кристаллических включений. Установлено, что физико-механические свойства пленок (твердость, внутренние напряжения, плотность) зависят от напряжения разряда. Наиболее твердые и плотные пленки получаются при напряжении разряда 200...300 В. Содержание аргона в пленках увеличивается с ростом напряжения разряда. Электросопротивление пленок резко падает при температуре отжига свыше 400 °С. Это является следствием графитизации. Контактный угол смачиваемости поверхности плёнок, осажденных на полимерные материалы, зависит от атмосферы (аргон-ацетиленовая или азот-ацетиленовая смесь) и напряжения разряда. Подобные пленки могут быть рекомендованы для повышения износостойкости рабочей поверхности изделий различного функционального назначения, в частности режущего инструмента.

**Ключевые слова:** алмазоподобный углерод, аморфная структура, физико-механические свойства, смачиваемость

## STRUCTURE, PHYSICAL-MECHANICAL AND SURFACE PROPERTIES OF THE CARBON FILMS DEPOSITED BY PACVD TECHNOLOGY

<sup>1</sup>Plotnikov S.A., <sup>1</sup>Vladimirov A.B., <sup>1</sup>Rubshteyn A.P., <sup>2</sup>Kuklinov M.L.

<sup>1</sup>M.N. Mikheev Institute of Metal Physics of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences,  
Ekaterinburg, e-mail: rubshtein@imp.uran.ru;

<sup>2</sup>Federal State Budget Educational Institution of Higher Education  
«Ural State Forest Engineering University», Ekaterinburg, e-mail: mkuklinov@mail.ru

This article examines hydrogen-containing diamond-like a-C:H films obtained by destruction of an acetylene in the plasma of a non-self-sustained discharge created with a plasma cathode. The electron microscopy investigations revealed that the structure of these films is amorphous, without crystalline inclusions. The physical and mechanical properties of the films (hardness, internal stresses and density) depend on discharge voltage. The most solid and dense films are obtained at voltage of 200–300 V. The content of argon in the films increases with increasing discharge voltage. Electrical resistance of the films falls sharply at an annealing temperature above 400 °C. This is a consequence of graphitization. The contact angle of the films' surfaces formed on polymeric materials, depends on atmosphere (argon-acetylene or nitrogen-acetylene mixture) and discharge voltage. Such films can be recommended for increasing the wear resistance of the products' working surface of various functional purposes, in particular, cutting tools.

**Keywords:** diamond-like carbon, amorphous structure, physical and mechanical properties, wettability

Алмазоподобный углерод хорошо известен как прочный, сверхтвердый, антифрикционный, коррозионностойкий и биологически инертный материал [1]. Его уникальные свойства используются для повышения износостойкости металлообрабатывающего инструмента, фрикционных деталей машин и механизмов [2], улучшения биосовместимости изделий медицинского назначения и др. Однако покрытия из алмазоподобного углерода, обладавая высокой прочностью, имеют большие внутренние напряжения сжатия, что сопровождается снижением их адгезии к различным материалам. Это подталкивает исследователей к поиску новых технологических приемов

осаждения алмазоподобных покрытий для снижения внутренних напряжений. В настоящей работе исследованы водородосодержащие алмазоподобные а-С:Н пленки, полученные в плазме газового разряда смеси ацетилена с аргоном (отдельные эксперименты – смесь ацетилена с азотом; PACVD метод) [3, 4]. Полученные покрытия требуют всестороннего исследования взаимосвязи их структуры, состава и свойств с условиями осаждения, что явилось целью настоящей работы.

### Материалы и методы исследования

Напыление покрытий проводили в стандартной вакуумной установке УВНИПА-1-001, укомплекто-

ванной электронным источником на основе дугового разряда с самонакаливаемым полым катодом [5, 6]. Модернизация установки сделала возможным получение алмазоподобных покрытий как физическим осаждением (PVD метод), так и химическим осаждением из газовой фазы (PACVD метод) или их комбинацией [6–8].

Для исследований была подготовлена серия пленок, полученных разложением смеси ацетилена ( $C_2H_2$ ) с аргоном или азотом в плазме пульсирующего несамостоятельного разряда. В качестве подложек для напыления пленок использовали инструментальную сталь Р6М5, медную фольгу, полоски из вольфрама, а также полимерные подложки и Si-стекло. Подложки помещали на держатель, электрически соединенный со стенкой вакуумной камеры, являющейся катодом. Анод плазменной камеры, выполненный из нержавеющей трубки площадью  $226\text{ см}^2$ , охлаждался водой. Пленки напыляли при давлении смеси аргона и ацетилена  $0,3\text{ Па}$  и парциальном давлении аргона  $0,07\text{ Па}$ . Энергию ионов ацетилена ( $C_2H^+$  и  $C_2H_2^+$ ) варьировали путем изменения напряжения несамостоятельного разряда.

Подложки закрепляли либо непосредственно на медный держатель, либо на медный держатель через керамическую прокладку толщиной  $4\text{ мм}$ . В первом случае температура конденсации пленки составила  $120^\circ\text{C}$ , во втором –  $180^\circ\text{C}$ . Напыление проводили при напряжениях разряда от  $50$  до  $400\text{ В}$ .

Структура пленок исследовалась на просвечивающем электронном микроскопе JEM-200-CX. Пленки толщиной  $\sim 50\text{ нм}$  наносили на подложки из медной фольги. Для отслоения пленки от подложки образцы выдерживали в течение суток в дистиллированной воде, затем  $10$  минут кипятили, после чего удаляли подложку путем травления в азотной кислоте. Отслоившуюся пленку помещали на медную сеточку.

Содержание аргона в пленках определяли методом обратного Резерфордского рассеяния, используя измерительный комплекс на базе электростатического ускорителя ЭГ-2М. Состав пленок определяли по энергетическим спектрам обратного рассеянных ионов дейтерия  $D^+$  с энергией  $900\text{ кэВ}$ .

Для оценки толщины и плотности пленок использовали образцы-свидетели, которые помещали в каждое напыление. Для измерения толщины пленок в качестве образца-свидетеля служила тонкая поло-

ска из карбида вольфрама, для измерения плотности – предварительно взвешенная медная фольга площадью не менее  $100\text{ см}^2$ . Толщину пленок измеряли на сканирующем электронном микроскопе QUANTA 200 на изломах образцов-свидетелей.

Твердость пленок измеряли методом наноиндентирования на приборе Nanotest 600 с использованием алмазной пирамидки Берковича. Нагружение проводилось в автоматическом режиме контроля глубины внедрения ( $0,1\dots 1\text{ мкм}$ ). Длительность цикла «нагружение-разгружение» составляла  $40\text{ сек}$ . Значения твердости вычисляли по методу Оливера – Фарра [9].

Электросопротивление образцов измеряли в направлении от подложки к поверхности пленки с использованием цифрового мультиметра Mastech MY68. Отжиги пленок проводили на воздухе в шахтной печи при температуре  $100\dots 600^\circ\text{C}$ . Выдержка при каждой температуре –  $30\text{ мин}$ .

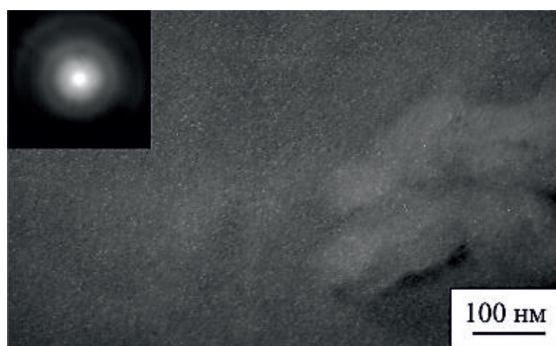
Оценка краевого угла смачивания дистиллятом и глицерином проводилась на приборе МИР-2 [10]. Краевой угол смачивания  $\theta$  определялся через  $\text{tg } \theta$ , рассчитываемый по формуле

$$\text{tg } \theta = \frac{4dh}{d^2 - 4h^2}, \quad (1)$$

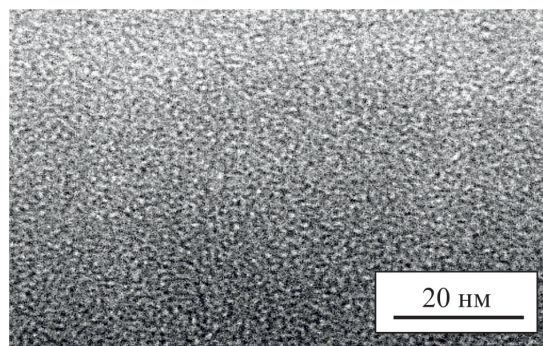
где  $d, h$  – диаметр и высота капли соответственно.

### Результаты исследования и их обсуждение

На рис. 1, а приведен электронно-микроскопический снимок в режиме темного поля, и картина микродифракции а-С:Н пленки, осажденной при напряжении разряда  $300\text{ В}$ . На снимке микродифракции наблюдаются три диффузных гало, что характерно для аморфных материалов. Зародыши фазы или кластеры в аморфной матрице дают контраст типа «соль-перец» на темнопольном изображении. Аморфная структура пленки без кристаллических включений подтверждена электронной микроскопией высокого разрешения (рис. 1, б). Аналогичную структуру имели пленки, полученные при других технологических условиях (табл. 1).



а



б

Рис. 1. Картина микродифракции и темнопольное изображение в рефлексах типа  $C(111)$  структуры а-С:Н пленки (а); структура пленки в режиме высокого разрешения (б)

Таблица 1

Характеристики а-С:Н пленок, осажденных при разных напряжениях разряда

№ пленки	$U_p$ , В	$h$ , мкм	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$H$ , ГПа	$\sigma_0$ , ГПа	$C_{Ar}$ , ат. %
П1	50	2,2	$1,8 \pm 0,2$	15	0,8	не обнаружен
П2	100	1,9	$2,0 \pm 0,2$	22	1,5	$0,13 \pm 0,01$
П3	150	1,6	$2,1 \pm 0,2$	–	4,0	–
П4	200	1,4	$2,4 \pm 0,2$	30	4,4	$1,34 \pm 0,04$
П5	250	1,8	$2,5 \pm 0,2$	–	4,6	$1,30 \pm 0,04$
П6	300	1,6	$2,4 \pm 0,2$	44	5,0	$2,10 \pm 0,08$
П7	350	1,9	$2,3 \pm 0,2$	–	4,7	–
П8	400	1,4	$2,4 \pm 0,2$	40	4,0	$2,38 \pm 0,1$

Примечание.  $U_p$  – напряжение разряда,  $h$  – толщина пленки,  $\rho$  – плотность пленки,  $H$  – твердость,  $\sigma$  – внутренние напряжения,  $C_{Ar}$  – содержание аргона в пленке.

В табл. 1 приведены характеристики пленок, полученных при разных напряжениях разряда  $U_p$ . При напряжении разряда  $U_p = 50$  В осаждается наименее твердая пленка с низкой плотностью и внутренними напряжениями.

С увеличением напряжения смещения до 150 В плотность пленок растет, а затем стабилизируется. Твердость пленок имеет максимальное значение при  $U_p = 300$  В (образец П6).

Таким образом установлено, что твердость а-С:Н пленок зависит от условий осаждения и имеет максимум при  $U_p = 300$  В. Ранее для сверхтвердых пленок было найдено соотношение между твердостью и внутренними напряжениями  $\sigma_0 \sim 0,09H$  [8]. Это соотношение выполняется только для пленок, полученных при  $U_p > 150$  В (табл. 1). При низких напряжениях разряда энергия ионов недостаточна для преодоления поверхностного барьера и, следовательно, механизм внутренней имплантации, при котором формируется алмазоподобный углерод, не реализуется. Рост пленок с поверхности, как правило, сопровождается осаждением аморфного полимерного углерода.

С увеличением напряжения разряда содержание аргона в пленках увеличивается. Зависимость  $C_{Ar}$  от  $U_p$  имеет экспоненциальный характер и может быть представлена следующим уравнением:

$$C_{Ar} = 2,52 - 5,24e^{-0,0078U_p}. \quad (2)$$

Дополнительный эксперимент по осаждению пленок на алюминиевые подложки с теплоотводом и без теплоотвода показал, что при повышении температуры конденсации от 120 до 180 °С содержание аргона меняется только в пленках, осажденных при  $U_p = 100$  В (табл. 2). При  $U_p = 300$  В содержание аргона в пленках совпадает в пределах ошибки измерения.

Таблица 2

Содержание аргона в пленках, полученных при различной температуре подложки

№ пленки	$U_p$ , В	$t$ , °С	$C_{Ar}$ , ат. %
П9	100	120	$0,16 \pm 0,01$
П10	100	180	$0,13 \pm 0,01$
П11	300	180	$1,96 \pm 0,06$
П12	300	120	$1,99 \pm 0,07$

Примечание.  $t$  – температура отжига.

Аргон, являясь инертным газом, не образует химических связей. Следовательно, он может присутствовать в пленках только в порах, не имеющих выход к поверхности. В П9–П10 пленках ( $U_p = 100$  В) повышение температуры подложки может приводить к удалению слабосвязанных радикалов и, как следствие, образованию дополнительных каналов выхода аргона. Таким образом, для получения воспроизводимых результатов необходимо поддерживать определенную температуру подложки, если напряжение разряда менее 100 В.

На рис. 2 представлена зависимость электросопротивления от температуры отжига.

Сопротивление пленки при комнатной температуре не превышает  $10^8$  Ом. Уменьшение сопротивления с повышением температуры происходит вследствие выхода водорода из пленки и ее графитизации.

В табл. 3 приведены результаты оценки угла смачиваемости дистиллятом и глицерином а-С:Н пленки толщиной ~200 нм на образцах из Si-стекла, плексигласа (ПММА) и полимерной пленки (ПЭТФ).

Контакт между каплей жидкости и подложкой в зависимости от поверхностных свойств характеризуется тремя состояниями:

1) жидкость частично смачивает подложку ( $\theta < 90^\circ$ ; гидрофильный угол);

2) жидкость практически не смачивает подложку ( $\theta > 90^\circ$ ; гидрофобный угол);

3) жидкость не образует капли на твердом теле, а равномерно распределяется по его поверхности ( $\theta = 0^\circ$ ) [11].

Из данных табл. 3 следует, что варьирование условий осаждения а-С:Н пленки (газовой атмосферы, напряжения разряда) приводит к изменению контактного угла

смачивания как дистиллятом, так и глицерином. С ростом напряжения разряда в атмосфере аргон-ацетилена наблюдается уменьшение контактного угла смачивания. Это свидетельствует о гидрофилизации поверхности. При варьировании напряжения разряда при осаждении пленки в азот-ацетиленовой плазме явно выраженной закономерности не выявлено.

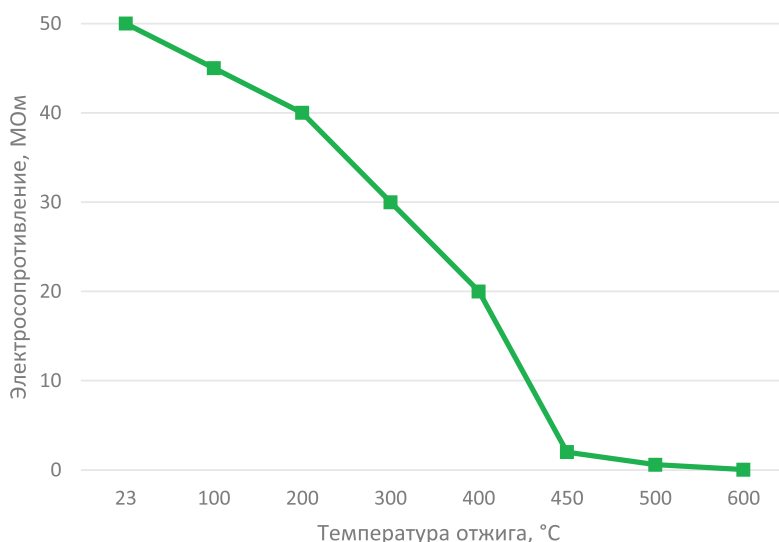


Рис. 2. Зависимость электросопротивления пленки Пб от температуры отжига

Таблица 3

Контактный угол смачивания полимерных образцов и Si-стекла

№ опыта	условия нанесения плёнки	подложка	контактный угол, °	
			дистиллят	глицерин
№ 1	аргон-ацетиленовая смесь, $U_p = 150$ В	Si-стекло	$75 \pm 3$	$78 \pm 3$
		ПММА	$72 \pm 3$	$64 \pm 2$
		ПЭТФ	$85 \pm 4$	$87 \pm 4$
№ 2	аргон-ацетиленовая смесь, $U_p = 300$ В	Si-стекло	$73 \pm 3$	$69 \pm 3$
		ПММА	$68 \pm 3$	$43 \pm 2$
		ПЭТФ	$63 \pm 3$	$47 \pm 2$
№ 3	аргон-ацетиленовая смесь, $U_p = 500$ В	Si-стекло	$28 \pm 2$	$25 \pm 1$
		ПММА	$25 \pm 1$	$23 \pm 1$
		ПЭТФ	$25 \pm 1$	$22 \pm 1$
№ 4	азот-ацетиленовая смесь, $U_p = 150$ В	Si-стекло	$74 \pm 3$	$61 \pm 2$
		ПММА	$50 \pm 2$	$65 \pm 2$
		ПЭТФ	$65 \pm 2$	$51 \pm 2$
№ 5	азот-ацетиленовая смесь, $U_p = 300$ В	Si-стекло	$74 \pm 3$	$59 \pm 2$
		ПММА	$65 \pm 3$	$71 \pm 3$
		ПЭТФ	$59 \pm 2$	$73 \pm 3$
№ 6	азот-ацетиленовая смесь, $U_p = 500$ В	Si-стекло	$62 \pm 2$	$54 \pm 2$
		ПММА	$56 \pm 2$	$52 \pm 2$
		ПЭТФ	$52 \pm 2$	$61 \pm 2$

### Заключение

Методом электронной микроскопии установлено, что углеродные пленки, получаемые деструкцией ацетилен в плазме несамостоятельного разряда, имеют аморфную структуру. Физико-механические свойства пленок зависят от условий осаждения. Наиболее плотные и твердые пленки получаются при давлении аргон-ацетиленовой смеси 0,3 Па, парциальном давлении аргона 0,07 Па и при напряжении разряда в интервале 200...300 В.

Содержание аргона в пленках увеличивается с повышением напряжения разряда. Электросопротивление пленок резко падает при температуре отжига свыше 400 °С. Это является следствием графитизации. Смачиваемость поверхности полимерных материалов с пленкой изменяется с вариацией типа атмосферы (аргон-ацетиленовая или азот-ацетиленовая смесь) и напряжения разряда. Такие пленки могут быть рекомендованы для полезной модификации поверхности различных материалов.

*Работа выполнена в рамках государственного задания ФАНО России (тема «Спин», № 01201463330) при частичной поддержке РФФИ (проект № 17-58-53076).*

### Список литературы

1. Tsai P.-C., Chen K.-H. Evaluation of microstructures and mechanical properties of diamond like carbon films deposited by filtered cathodic arc plasma // *Thin Solid Films*. – 2008. – Vol. 516, № 16. – P. 5440–5444.
2. Владимиров А.Б., Трахтенберг И.Ш., Плотников С.А., Рубштейн А.П., Кельдюшев В.В. Метчик с износостойким покрытием из твердого аморфного алмазоподобного углерода. Патент № 107496, 20.08.2011.
3. Gavrilov N.V., Mamaev A.C., Kaygorodov A.C. Deposition of Diamond-Like  $\alpha$ -C:H Coatings by Decomposition of Acetylene in Nonsustained Plasma Cathode Discharge // *Technical Physics Letters*. – 2009. – V. 35/1. – P. 69–72.
4. Gavrilov N.V., Mamaev A.S., Plotnikov S.A., Trakhtenberg I.Sh., Rubshtein A.P., Ugov V.A. Comparison Testing of Diamond-Like  $\alpha$ -C:H Coatings Prepared in Plasma Cathode-Based Gas Discharge and ta-C Coatings Deposited by Vacuum Arc // *Surface and Coatings Technology*. – 2010. – V. 204. – P. 4018–4024.
5. Гаврилов Н.В., Меньшаков А.И. Источник широких электронных пучков с самонакаливаемым полым катодом для плазменного азотирования нержавеющей стали // *ПТЭ*. – 2011. – № 5. – С. 140–148.
6. Emlin D.R., Plotnikov S.A., Gavrilov N.V. Scaling of DLC chemical vapor deposition method with the use of the plasma cathode // *Изв. вузов. Физика*. 2012, т.55, №12/2. С. 66–69.
7. Benedikt J. Plasma-chemical reactions: low pressure acetylene plasmas // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2010. – V. 43, № 43043001. – P. 1–21.
8. Trakhtenberg I.Sh., Vladimirov A.B., Rubstein A.P., Yugov V.A., Vykhodets V.B., Kurennykh T.E., Gontar A.G., Tkach V.N., Dub S.N. and Uemura K. Mechanical properties of CNx coatings obtained by carbon arc sputtering // *Journal of Superhard Materials*. – 2007. – Vol. 29, № 3. – P. 138–141.
9. Oliver W.C., Pharr G.M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments // *Journal of materials research*. – 1992. – Vol.7 (6). – P. 1564–1583. <https://doi.org/10.1557/JMR.1992.1564>.
10. Бурындин В.Г., Владимиров А.Б., Плотников С.А., Рубштейн А.П., Куклинов М.Л. Влияние модификации поверхности полистирола травлением в объемном разряде на смачиваемость // *Научный альманах*. – 2017. – № 1–3 (27). – С. 145–150.
11. Карякина М.И. Лабораторный практикум по испытанию лакокрасочных материалов и покрытий. – М.: Химия, 1977. – 239 с.