

УДК 669.14.018.8: 621.45.038.72

## РАЗМЕРНЫЕ ЭФФЕКТЫ В БИСЛОЙНЫХ ПОКРЫТИЯХ ТИТАН-УГЛЕРОД. 1. ВЛИЯНИЕ ТОЛЩИНЫ ПОДСЛОЯ ТИТАНА НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА УГЛЕРОДНОГО СЛОЯ

Чжоу Бин<sup>1</sup>, А.В. Рогачёв<sup>2</sup>, Цзян Сяохун<sup>1</sup>, Д.Г. Пилипцов<sup>2</sup>,  
Н.Н. Федосенко<sup>2</sup>, А.С. Руденков<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Нанкинский университет науки и технологии, Нанкин, Китай

<sup>2</sup>Гомельский государственный университет им. Ф. Скорины, Гомель, Беларусь

## SIZE EFFECT IN THE BILAYER COATINGS OF TITANIUM-CARBON. 1. THE INFLUENCE OF THICKNESS OF TITANIUM INTERLAYER ON THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF CARBON LAYER

Zhou Bing<sup>1</sup>, A.V. Rogachev<sup>2</sup>, Jiang Xiaohong<sup>1</sup>, D.G. Piliptsov<sup>2</sup>,  
N.N. Fedosenko<sup>2</sup>, A.S. Rudenkov<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Nanjing University of Science and Technology, Nanjing, China

<sup>2</sup>F. Scorina Gomel State University, Gomel, Belarus

Определены закономерности влияния толщины подслоя титана в двухслойных покрытиях титан-углерод на их фазовый состав, механические свойства. Наиболее сильное каталитическое влияние титанового подслоя проявляется при его толщине до 30...45 нм; при такой толщине установлены наиболее высокие концентрации атомов углерода с  $sp^3$ -гибридизацией, микротвердость покрытия, его прозрачность в оптическом диапазоне и ширина запрещенной зоны. При увеличении толщины подслоя внутренние напряжения монотонно снижаются и при толщине большей 40 нм не изменяются.

**Ключевые слова:** алмазоподобный углерод, бислойное покрытие, структура, морфология, твердость, внутренние напряжения, оптические свойства.

The influence regularities of the thickness of titanium interlayer on the phase composition and mechanical properties of titanium-carbon bilayer coatings have been determined. The strongest catalytic effect of titanium interlayer is presented in its thickness up to 30-45 nm. At the thickness range the bilayer coatings possess the highest concentration of  $sp^3$ -hybridization carbon, microhardness, transparency and optical bandgap. As the thickness of the interlayer increases the internal stress monotonically decreases and, it is not changed when the thickness exceeds 40 nm.

**Keywords:** diamond-like carbon, bilayer coating, structure, morphology, hardness, internal stress, optical properties.

### Введение

Алмазоподобные углеродные покрытия (АПП) привлекают особое внимание и имеют широкое практическое применение благодаря их таким свойствам, как высокие твердость и теплопроводность, триботехнические и электрофизические свойства, оптическая прозрачность, химическая инертность, прекрасная биосовместимость [1]–[3]. АПП, как правило, является гетерогенной метастабильной формой углерода преимущественно со смесью графитоподобных  $sp^2$  и алмазоподобных  $sp^3$  связей [1]. При этом свойства покрытий определяются не только относительной долей этих связей, но и размером и степенью упорядоченности  $Csp^2$  и  $Csp^3$  кластеров, их распределением в слое и т.д. В случае формирования нанокпозиционных, легированных АПП, определяющее влияние на их свойства оказывают структура и химический состав межфазных слоев, природа возникающих химических связей. Так как введение в состав

покрытия, например, металла, азота осуществляется, как правило, одновременно с осаждением на поверхности атомов углерода, то легирующие элементы проявляют каталитическое либо ингибирующее воздействие на синтез углеродных кластеров, их размер и соотношение фаз с  $sp^2$  и  $sp^3$  конфигурацией углерода [4]. При многокомпонентном легировании АПП характер влияния становится значительно более сложным, особенно если в слое протекают процессы химического взаимодействия между легирующими элементами и углеродом. Отметим, что в общем случае каталитическая активность, влияние твердой поверхности на кинетику и характер структурных, химических процессов значительно возрастают при введении в реакцию среду наноразмерных частиц [5]. В связи с этим научный и практический интерес представляет изучение размерных эффектов при формировании двухслойных тонкопленочных систем металл-углерод.

Основной целью настоящей работы является установление закономерностей влияния толщины тонких подслоев титана в бислойных углеродосодержащих покрытиях (Ti/C), их термообработки на фазовое, структурное состояние и свойства углеродного слоя.

### 1 Методика эксперимента

Для получения бислойных покрытий титан-углерод использовалась установка вакуумного напыления УВНИПА-1-001, содержащая газовый ионный источник, с помощью которого производится очистка и нагрев подложек, источник плазмы стационарного катодно-дугового разряда с металлическим (титановым) катодом, источник плазмы импульсного катодно-дугового разряда с катодом из графита, используемым для нанесения углеродных покрытий. Углеродные покрытия наносились при напряжении разряда 250–300 В и частоте импульсов от 1 до 35 Гц. Данные режимы выбирались согласно полученным ранее рекомендациям [6]. Для очистки и нагрева подложек, в качестве которых использовались пластины монокристаллического кремния, применялась обработка их поверхности ионами металла с энергией 1,5–2,5 КэВ или ионами азота (аргона) с энергией  $\leq 4$  КэВ и плотностью ионного тока  $\approx 25$  А/м<sup>2</sup>. Нанесение покрытия производилось при давлении в камере  $\sim 4 \cdot 10^{-3}$  Па. Отрицательный потенциал смещения, подаваемый на образец,  $\approx 110$  В.

Термообработка покрытий осуществлялась в вакууме в течение 30 минут при температуре 500 °С.

В качестве основных характеристик, определяющих механические свойства покрытий, были выбраны значения микротвердости, внутренних механических напряжений. Измерения микротвердости проводились при постоянной

нагрузке на индентор с помощью микротвердомера Leica VMHT MOT (Knoop). Для оценки напряжений в покрытии использовался рентгеновский дифракционный анализ [7].

Толщина покрытия контролировалась с помощью устройства Ambios Technology XP-2 и не превышала 200 нм. Сравнительному анализу подвергались покрытия с одинаковым значением эффективной толщины.

Химический состав и структура связей углеродных слоев оценивали методами РФЭС (РН Quanter) и КР спектроскопии (длина волны возбуждающего излучения 514,6 нм и мощность 20 мВт) (Renishaw).

Спектроскопические исследования в оптическом диапазоне и определение ширины запрещенной зоны покрытий проводили с помощью УФ-Вид-Ближнего ИК спектрофотометра (Varian, Cary-50).

### 2 Результаты и их обсуждение

На рисунке 2.1 представлены КР спектры бислоя Ti/C с различной толщиной слоя Ti до и после отжига. Как видно, с увеличением толщины слоя Ti форма широкого пика, расположенного в области 1100–1800 см<sup>-1</sup>, практически сохраняется. Однако его интенсивность, определяемая количеством C–C-связей [8], немонотонно изменяется с ростом толщины. С увеличением толщины слоя титана до 45 нм интенсивность пика возрастает и затем резко снижается при осаждении углерода на более толстые слои Ti. Это может быть объяснено более интенсивной диффузией атомов металла в углеродный слой толщиной более 45 нм и их химическим взаимодействием с атомами углерода. Термообработка бислойного покрытия практически не изменила характер размерной зависимости интенсивности интегрального пика.

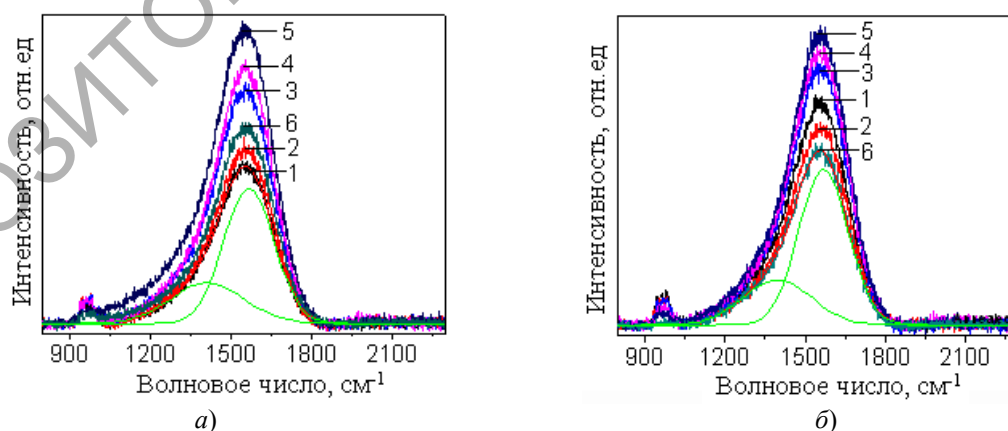


Рисунок 2.1 – КР спектры покрытий Ti/C с разной толщиной подслоя Ti (1 – 7 нм; 2 – 12 нм; 3 – 15 нм; 4 – 20 нм; 5 – 45 нм; 6 – 60 нм; а) – без отжига; б) – отжиг при 500°С в вакууме). Толщина слоя АПП – 80 нм

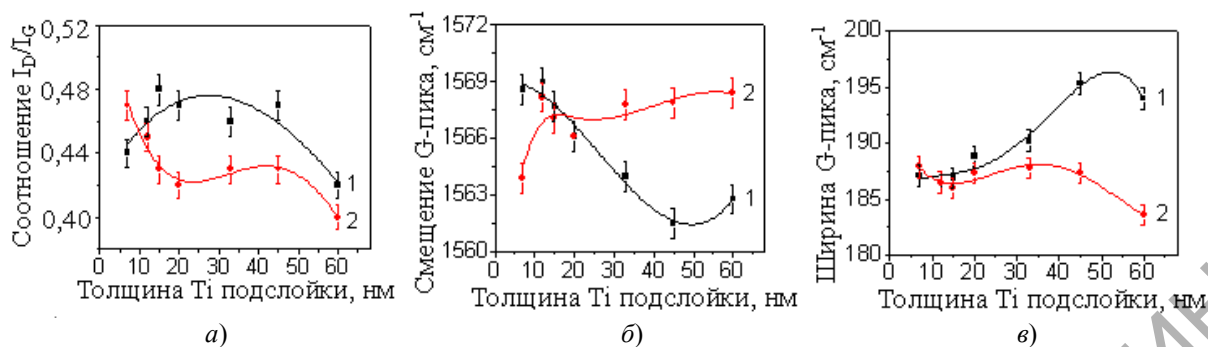


Рисунок 2.2 – Зависимость отношения  $I_D/I_G$  (а), смещения положения G-пика (б) и его ширины (в) покрытий Ti/C от толщины слоя Ti до и после отжига (1 – без отжига; 2 – отжиг при 500°C в вакууме)

Отметим только, что при использовании толстого слоя титана количество C–C-связей более резко снижается (интенсивность пика для покрытия титана толщиной 60 нм минимальная в сравнении с интенсивностью других пиков (рисунок 2.1, б)), что согласуется с предположением о значительном влиянии диффузионных процессов на состояние углеродного слоя. Результаты обработки полученных КР спектров с целью определения параметров G- и D- пиков приведены на рисунке 2.2.

Установлено, что отношение  $I_D/I_G$  имеет достаточно высокие значения при толщине подслоя Ti до 45 нм. В соответствии с [9], более высокие значения  $I_D/I_G$  при малой толщине подслоя титана указывают на уменьшение размеров и количества  $Csp^2$ -кластеров, что можно связывать со снижением концентрации углерод-углеродных связей, а также формированием TiC фаз во время осаждения покрытия [1], [4].

Изменения координаты и ширины G-пика также свидетельствуют о влиянии химического воздействия между атомами Ti и C на фазовый состав. При увеличении толщины Ti-подслоя от 20 нм до 45 нм положение G-пика смещается в направлении меньших волновых чисел, а его ширина возрастает, что является признаком увеличения содержания  $Csp^3$  связей и степени разупорядоченности  $Csp^2$ -кластеров [1]. Установлено, что при увеличении толщины Ti-подслоя с 45 нм до 60 нм отношение  $I_D/I_G$ , ширина G-пика уменьшаются, а его координата смещается в направлении больших волновых чисел. Эти результаты свидетельствуют об увеличении размеров и степени упорядочения  $Csp^2$ -кластеров в таких покрытиях.

Характер влияния толщины титанового подслоя несколько меняется при проведении отжига покрытия. Видно, что после отжига отношение  $I_D/I_G$  заметно снижается, G-пик практически монотонно смещается в направлении больших волновых чисел, а его ширина уменьшается. Эти результаты обусловлены интенсивной межслойной диффузией при отжиге, протеканием процессов химического взаимодействия титана и

углеродом, имеющим преимущественно  $sp^2$  конфигурацию, что сопровождается уменьшением размеров  $Csp^2$ -кластеров и увеличением степени их разупорядочения.

Изучено влияние толщины подслоя титана на твердость и внутренние напряжения бислойных покрытий Ti/C (рисунок 2.3).

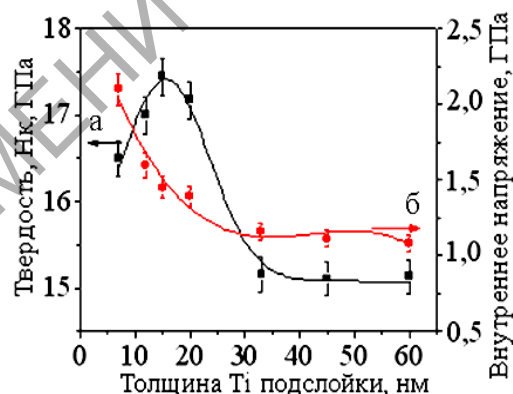


Рисунок 2.3 – Зависимость механических свойств покрытий Ti/C от толщины подслоя титана (а – микротвердость; б – внутренние напряжения)

Видно, что твердость бислоев возрастает при увеличении толщины Ti-подслоя до 15 нм, что, по-видимому, обусловлено образованием твердой фазы карбида в результате химического взаимодействия атомов углерода с атомами титана. Отметим, что в соответствии с [5] при такой толщине подслоя наблюдается его полное диспергирование вследствие диффузии. При дальнейшем увеличении толщины Ti-подслоя твердость снижается за счет влияния мягкой титановой компоненты двухслойного покрытия, а затем, при толщине подслоя большей 30 нм, практически не изменяется.

Если снижение твердости происходит на 12...14% при увеличении толщины Ti-подслоя до 40 нм, то сжимающие напряжения монотонно снижаются почти в 2 раза (рисунок 2.3). Наличие достаточно толстого пластичного титанового

подслоя в таких покрытиях, по-видимому, способствует релаксации механических напряжений.

Установлено, что толщина титанового подслоя оказывает значительное влияние и на оптические свойства бислойных покрытий Ti/C (рисунки 2.4, 2.5).

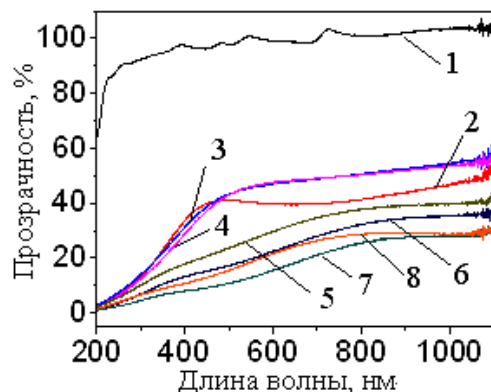


Рисунок 2.4 – Спектры пропускания бислойных покрытий Ti/C с разной толщиной подслоя Ti (1 – кварцевое стекло; 2 – 8 нм; 3 – 12 нм; 4 – 15 нм; 5 – 20 нм; 6 – 33 нм; 7 – 45 нм; 8 – 60 нм)

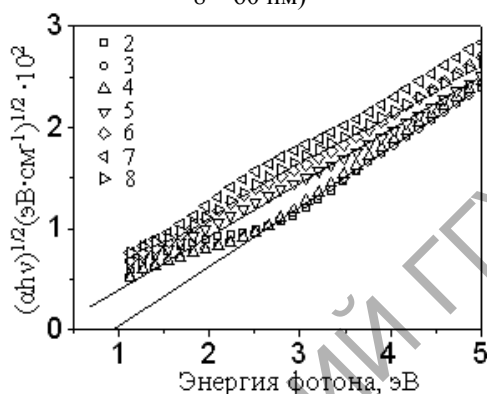


Рисунок 2.5 – Зависимость  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  от энергии фотонов покрытий Ti/C с разной толщиной подслоя Ti (1 – кварцевое стекло; 2 – 8 нм; 3 – 12 нм; 4 – 15 нм; 5 – 20 нм; 6 – 33 нм; 7 – 45 нм; 8 – 60 нм)

Прозрачность бислойных покрытий в оптическом диапазоне увеличивается при возрастании толщины Ti-подслоя до 15 нм, оставаясь близкой к прозрачности чистого углеродного монослоя. При дальнейшем увеличении толщины Ti-подслоя она снижается на 30%. Отметим, что регистрируемые на рисунке 2.4 различия в форме зависимостей прозрачности покрытий от толщины подслоя Ti являются следствием размерного структурного эффекта в покрытиях Ti/C, результатом изменения его состояния вследствие диффузии титана в слой углерода. На основании представленных данных можно сделать вывод, что критическая толщина Ti-подслоя, при которой достигается диффузионное нарушение

целостности слоя титана составляет 15...20 нм. Этот вывод согласуется с результатами непосредственного определения толщины диффузионных слоев, результаты которого приведены в [5].

Оптическая ширина запрещенной зоны ( $E_g$ ) бислойных покрытий Ti/АПП, определяемая экстраполяцией линейной части кривой зависимости  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  ( $\alpha$  – коэффициент поглощения материала;  $h\nu$  – энергия фотона) от энергии фотона [10] (рисунок 2.5), при толщине Ti-подслоя менее 20 нм незначительно уменьшается и составляет 0,98...0,96 эВ. Если же толщина Ti-подслоя превышает 20 нм, то ширина запрещенной зоны  $E_g$  бислойных покрытий снижается с увеличением толщины Ti-подслоя в связи с формированием сплошного металлического Ti-подслоя.

### Выводы

Определены фазовый состав, механические и оптические свойства бислойных покрытий титан-углерод, содержащих подслои титана различной толщины. Показано, что с увеличением толщины Ti-подслоя до 45 нм возрастает концентрация атомов углерода с  $sp^3$ -гибридизацией, а при толщине от 45 нм до 60 нм – размер и степень упорядочения  $Csp^2$ -кластеров. При отжиге доля  $Csp^2$ -кластеров в углеродном слое возрастает, что объясняется взаимной диффузией Ti и C и протеканием химического взаимодействия титана с углеродом преимущественно с  $sp^2$  конфигурацией. При толщине подслоя титана до 30...45 нм покрытие имеет более высокие микротвердость, прозрачность в оптическом диапазоне и ширину запрещенной зоны. Внутренние напряжения при увеличении толщины подслоя монотонно снижаются и при толщине большей 40 нм не изменяются.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Robertson, J. Diamond-like amorphous carbon / J. Robertson // Materials Science and Engineering R. – Vol. 37 (4–6). – P. 129–281.
2. Evaluation of microstructures and mechanical properties of diamond-like carbon films deposited by filtered cathodic arc plasma / P.C. Tsai [et al.] // Thin Solid Films. – 2008. – Vol. 516. – P. 5440–5444.
3. Studies of nanostructured copper/hydrogenated amorphous carbon multilayer films / N. Dwivedi [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2011. – Vol. 509. – P. 1285–1293.
4. A perspective on the optimisation of hard carbon and related coatings for engineering applications / S. Neuville [et al.] // Thin Solid Films. – 2007. – Vol. 515. – P. 6619–6653.
5. Growth and characteristics of diamond-like carbon films with titanium and titanium nitride functional layers by cathode arc plasma / Bing Zhou [et al.] // Surface and Coatings Technology. – 2013. – Vol. 223 – P. 17–23.

6. Влияние природы и концентрации легирующих элементов на морфологию зоны трения углеродных покрытий / А.В. Рогачёв [и др.] // Известия Гомельского государственного университета имени Ф. Скорины. – 2009. – № 5 (56). – С. 100–103.

7. *Micromechanical properties of amorphous carbon coatings deposited by different deposition techniques* / В.К. Gupta [et al.] // *Thin Solid Films*. – 1995. – Vol. 270 – P. 391–398.

8. *Stress, microstructure and mechanical properties of graded multilayer tetrahedral amorphous carbon films* / X. Han [et al.] // *Applied Physics A*. – 2008. – Vol. 91. – P. 529–533.

9. *Raman spectrum of graphite* / F. Tuinstra [et al.] // *Journal of Physics Chemistry*. – 1970. – Vol. 53. – P. 1126–1130.

10. *Optical properties and electronic structure of amorphous germanium* / J. Tauc [et al.] // *Phys. Status Solidi*. – 1966. – Vol. 15. – P. 627–637.

Поступила в редакцию 19.09.13.