

УДК 669.14.018.8: 621.45.038.72

РАЗМЕРНЫЕ ЭФФЕКТЫ В НАНОРАЗМЕРНЫХ ДВУХСЛОЙНЫХ ПОКРЫТИЯХ ТИТАН-УГЛЕРОД. 2. ЗАВИСИМОСТЬ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ОТ ТОЛЩИНЫ УГЛЕРОДНОГО СЛОЯ

Чжоу Бин^{1,2}, А.В. Рогачёв¹, Д.Г. Пилипцов¹, А.С. Руденков¹,
Н.Н. Федосенко¹, Цзян Сяохун², И Бин²

¹Гомельский государственный университет им. Ф. Скорины, Гомель, Беларусь

²Нанкинский университет науки и технологии, Нанкин, Китай

SIZE EFFECT IN THE BILAYER COATINGS OF TITANIUM-CARBON. 2. THE DEPENDENCE OF STRUCTURE AND PROPERTIES ON THE THICKNESS OF CARBON LAYER

Zhou Bing^{1,2}, A.V. Rogachev¹, D.G. Piliptsov¹, A.S. Rudenkov¹,
N.N. Fedosenko¹, Jiang Xiaohong², Ye Bing²

¹F. Scorina Gomel State University, Gomel, Belarus

²Nanjing University of Science and Technology, Nanjing, China

Определены зависимости фазового состава, механических свойств углеродных слоев, нанесенных на наноподслой титана от их толщины. Установлено, что каталитическое влияние подложки наиболее сильно проявляется при толщине углеродного слоя менее 90 нм. В более толстых слоях характер размерных зависимостей структуры и фазового состава аналогичен зависимостям, характерным для покрытий углерода, осажденных без подслоя. Показано, что размерные зависимости оптических свойств, проявляющиеся в повышении прозрачности и изменении ширины запрещенной зоны с ростом толщины углеродного слоя, связаны с протеканием процессов диффузии на границе раздела фаз.

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

The dependence of the phase composition and mechanical properties of carbon layers deposited on titanium nano-interlayer on their thickness has been determined. It is found that the catalytic effect of the substrate is most pronounced in the carbon layer with a thickness of less than 90 nm. In thicker layers the character of size effect on the structure and phase composition is similar to that of the carbon coatings without interlayer. It is shown that the size dependence of optical properties manifested in improving the transparency and changing the band gap with increasing the thickness of carbon layer is associated with the occurrence of diffusion process at the interphase.

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

Введение

Многослойные покрытия на основе металлов и углерода в сравнении с однокомпонентными пленочными материалами характеризуются более высокими прочностью адгезионного соединения, триботехническими свойствами и относительно низким уровнем внутренних механических напряжений [1]–[4]. При использовании в качестве элементов покрытия металлических наноразмерных слоев, свойства которых определяются размером [3], [4], следует ожидать проявление специфических структурных эффектов, зависимость параметров покрытия от толщины таких элементов. В [5] показано, что для металл-углеродного покрытия, которое характеризуется высокой гетерогенностью и представляет собой систему преимущественно из наноразмерных частиц с графитоподобными sp^2 или алмазоподобными sp^3 связями, такая зависимость проявляется в изменении размера и степени упорядоченности Csp^2 кластеров, их распределения в слое и определяется в

значительной степени каталитической активностью металлической поверхности, диффузией и процессами химического взаимодействия, протекающими на границе раздела фаз [6], [7]. При формировании многослойных систем из наноразмерных элементов проявляется их взаимное влияние, которое и определяет макроскопические свойства покрытия в целом. Изучение фазового, структурного состояния, механических свойств таких систем, проявляющихся в них размерных эффектов, представляет не только практический интерес, но и значительно расширяет представления о механизме процессов структурообразования, межфазного взаимодействия в наноматериалах.

Основной целью настоящей работы является установление зависимости фазового состава, структуры углеродного слоя в бислойных покрытиях (Ti/C), содержащих наноподслой титана, от толщины слоя углерода и влияния на нее термообработки.

1 Методика эксперимента

Для получения двухслойных покрытий титан-углерод использовалась установка вакуумного напыления УВНИПА-1-001, содержащая газовый ионный источник, с помощью которого производится очистка и нагрев подложек, источник плазмы 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. Подслой титана наносился электродуговым испарением титанового катода при токе дуги 90 А с использованием сепарации летучих частиц в магнитном поле. Толщина слоя титана составляла 20 нм, при которой, по данным работы [6], проявляется наиболее активно каталитическое влияние титана на процессы структурообразования. Нанесение покрытия производилось при остаточном давлении в камере $\sim 4 \cdot 10^{-3}$ Па.

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

Измерения микротвердости проводились при постоянной нагрузке на индентор с помощью микротвердомера Leica VMHT MOT (Кноор). Для оценки напряжений в покрытии использовался рентгеновский дифракционный анализ [8].

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

Изучение морфологии покрытий осуществляли методом атомно-силовой микроскопии (NT-MDT, Solver-PRO P47) в режимах измерения топографии и фазового контраста.

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

Из представленных на рисунке 2.1 спектров КР следует, что интенсивность локализованного при волновом числе 1560 см^{-1} пика комбинационного рассеяния покрытия Ti/C, определяющего концентрацию углеродных связей sp^2 - и sp^3 -гибридизации [5], [9], [10], немонотонно изменяется с увеличением толщины углеродного слоя, что свидетельствует о сложном характере распределения фаз в граничном слое. Отметим, что при осаждении углеродного покрытия на кремний без подслоя такая зависимость является монотонной (рисунок 2.1, в). При этом в двухслойном покрытии в сравнении с однослойным при толщине углеродного слоя менее 12 нм интенсивность пика значительно ниже, что объясняется химическим взаимодействием углерода с титаном и уменьшением, таким образом, их участия в образовании связей между собой. Анализ представленных спектров показывает, что при толщине слоя более 80 нм доля атомов углерода с sp^2 - и sp^3 -гибридизацией, оцениваемая как отношение высоты пика к толщине слоя, существенно снижается, что является результатом более интенсивного образования аморфных структур.

На основании разложения широкого пика рассеяния с помощью двух кривых Гаусса с центром в 1360 см^{-1} (D-пик) и 1570 см^{-1} (G-пик) проведен анализ изменения фазового состава углеродного слоя при увеличении его толщины (рисунок 2.2).

При увеличении толщины углеродного слоя, нанесенного на подслоя титана толщиной до 30 нм, отношение I_D/I_G возрастает, а ширина G-пика снижается и его максимум смещается в область меньших значений волновых чисел. С ростом слоя углерода от 30 нм до 106 нм отношение I_D/I_G уменьшается, а ширина G-пика увеличивается и положение его максимума возрастает. При дальнейшем повышении толщины слоя углерода характер зависимостей меняется на противоположный.

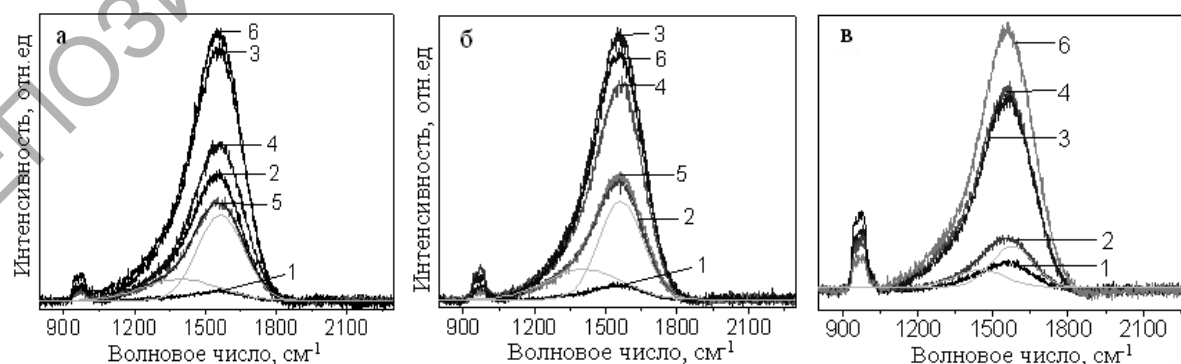


Рисунок 2.1 – Спектры КР покрытий типа Ti/C (а, б) и углеродного покрытия на кремнии (в), 1 – толщина углеродного слоя 12 нм; 2 – 30 нм; 3 – 65 нм; 4 – 80 нм; 5 – 135 нм; 6 – 170 нм
а – без отжига; б – отжиг при 500°C в вакууме

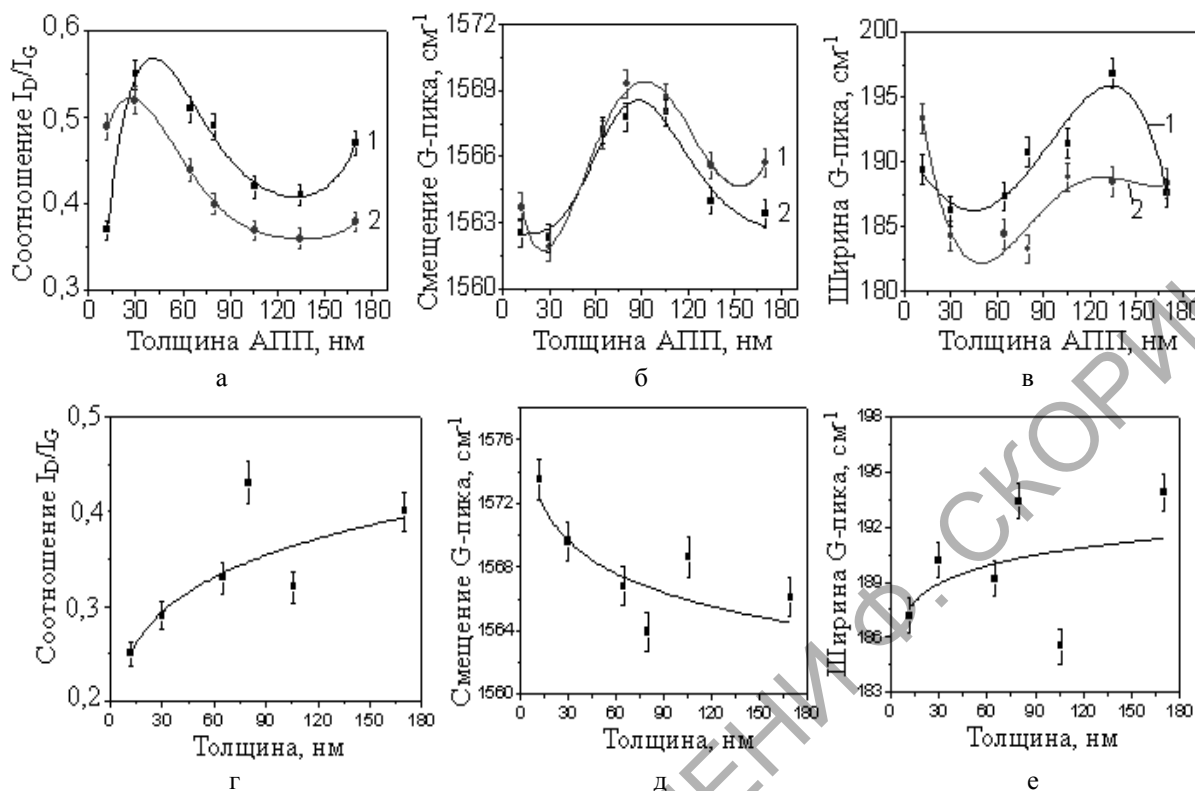


Рисунок 2.2 – Зависимость отношения I_D/I_G (а, г), смещения координаты максимума G-пика (б, д) и его ширина (в, е) от толщины углеродного слоя, нанесенного на наноподслой титана (а, б, в), кремний (г, д, е): 1 – без отжига; 2 – отжиг при 500°C в вакууме

Отметим, что наблюдаемые экстремальные зависимости характерны при осаждении на подслой титана, при формировании же углеродного покрытия на кремневую подложку без подслоя наблюдаются монотонные зависимости (рисунок 2.2, г, д, е): с ростом толщины покрытия отношение I_D/I_G возрастает, ширина G-пика снижается и его положение смещается в область больших значений волнового числа.

Если размер углеродного кластера Csp^2 превышает 2 нм, то, в соответствии с [11], отношение I_D/I_G растет при увеличении степени разупорядоченности или при уменьшении размера Csp^2 -кластеров. В углеродном слое при увеличении его толщины до 30 нм снижается размер Csp^2 -кластеров, количества тетраэдрических связей ($\text{Csp}^2 - \text{Csp}^3$ или $\text{Csp}^3 - \text{Csp}^3$) и возрастает доля атомов с Csp^3 связями. При дальнейшем росте покрытия до 90 нм в слое углерода формируется мелкодисперсная структура. Смещение G-пика в область больших частот и относительно невысокие значения его ширины указывают на увеличение числа атомов углерода с sp^2 -гибридизацией [5], [12]. В слоях углерода (толщина более 90 нм) характер зависимостей параметров спектров КР от толщины свидетельствует об увеличении доли атомов с Csp^3 связями. Отжиг покрытий не оказывает заметного влияния на

характер изменения параметров спектров КР и, соответственно, распределение фаз в наноразмерном слое углерода.

Из представленных на рисунке 2.2 данных следует, что при осаждении углеродного покрытия на кремний с увеличением его толщины образуется больше разупорядоченных Csp^2 -кластеров и растет число атомов с Csp^3 -конфигурацией.

Как следствие фазовых и структурных изменений при увеличении толщины углеродного слоя следует рассматривать и приведенные на рисунке 2.3 размерные зависимости микротвердости и внутренних напряжений.

Твердость Ti/C покрытия возрастает с увеличением толщины слоя углерода до 90...100 нм, а затем уменьшается с ростом толщины вследствие формирования, как уже отмечалось, мелкодисперсной структуры и повышения доли атомов углерода с Csp^2 -конфигурацией. Сжимающие механические напряжения возрастают с увеличением толщины углеродного слоя, что может быть связано с уменьшением влияния подслоя на релаксацию напряжений.

Толщина углеродного слоя оказывает влияние и на оптические свойства двуслойных покрытий Ti/C (рисунок 2.4 и 2.5).

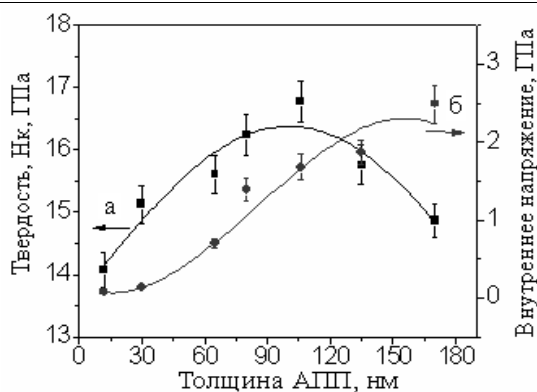


Рисунок 2.3 – Зависимость микротвердости (а) и внутренних напряжений (б) от толщины углеродного слоя в покрытии Ti/C

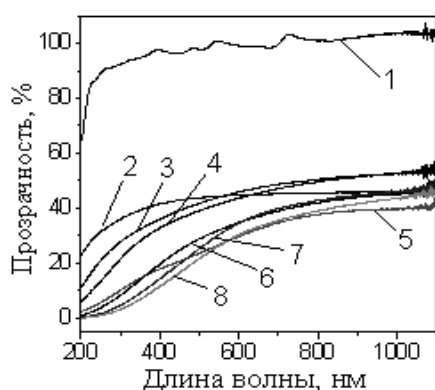


Рисунок 2.4 – УФ – Вид спектры пропускания бислоев Ti/C (1 – кварцевое стекло; 2 – 12 нм; 3 – 30 нм; 4 – 65 нм; 5 – 80 нм; 6 – 106 нм; 7 – 142 нм; 8 – 170 нм)

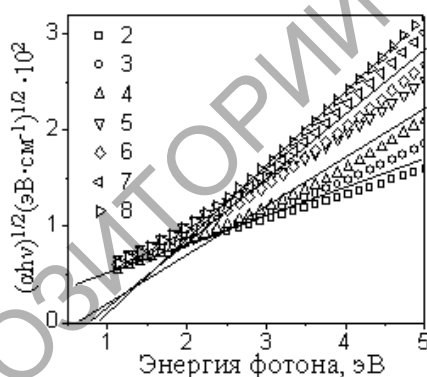


Рисунок 2.5 – Зависимость $(\alpha h\nu)^{1/2}$ от энергии фотонов покрытий Ti/C (1 – кварцевое стекло; 2 – 12 нм; 3 – 30 нм; 4 – 65 нм; 5 – 80 нм; 6 – 106 нм; 7 – 142 нм; 8 – 170 нм)

Из рисунка 2.4 следует, что прозрачность систем типа Ti/C в диапазоне длин волн 400...1100 нм из-за влияния подслоя титана составляет около 30–40%, что меньше, если сравнивать с пропусканием однокомпонентных покрытий углерода. Отметим, что с увеличением

толщины слоя углерода до 65 нм прозрачность слоистых систем увеличивается, а при большей толщине – практически не изменяется. Данный эффект может быть объяснен перераспределением диффундирующих атомов титана в граничном слое и, в результате этого, снижением их концентрации, что и определило повышение прозрачности слоя. При этом толщину слоя равную 50...60 нм можно рассматривать как размер диффузионной зоны, влияющей, как отмечалось, на характер структурного размерного эффекта. Данный вывод согласуется с результатами изучения диффузионных процессов, приведенных в [6].

Значение ширины запрещенной зоны (E_g) двухслойных покрытий, определяемое экстраполяцией линейной части кривой зависимости $(\alpha h\nu)^{1/2}$ (α – коэффициент поглощения материала; $h\nu$ – энергия фотона) от энергии фотона [13] (рисунок 2.5), составляет 0,2...0,87 эВ и несколько возрастает с увеличением толщины углеродного слоя до 65 нм, оставаясь при этом ниже значения, характерного для углеродного покрытия без подслоя.

Выводы

Определены закономерности изменения фазового состава, структуры и механических свойств двухслойных покрытий Ti/C при увеличении толщины углеродного слоя. Установлено, что каталитическое влияние подложки наиболее сильно проявляется при толщине углеродного слоя менее 90 нм; при толщине углеродного слоя менее 30 нм снижается размер Csp^2 -кластеров, и возрастает доля атомов с Csp^3 связями. При дальнейшем росте покрытия до 90 нм в слое углерода формируется мелкодисперсная структура, определяющая относительно высокие значения микротвердости покрытия. В более толстых слоях углерода (более 90 нм), с увеличением их толщины, возрастает доля атомов с Csp^3 связями. Отжиг покрытий не оказывает заметного влияния на характер изменения фазового состава и структуры покрытий при увеличении толщины углеродного слоя. Показано, что размерные зависимости оптических свойств, проявляющиеся в повышении прозрачности и изменении ширины запрещенной зоны с ростом толщины углеродного слоя, связаны с протеканием процессов взаимной диффузии в межфазной зоне.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Multilayers of amorphous carbon prepared by cathodic arc deposition* / S. Anders [et al.] // Surf. Coat. Technol. – 1997. – Vol. 94–95. – P. 189–193.
2. *Studies of nanostructured copper / hydrogenated amorphous carbon multilayer films* / N. Dwivedi [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2011. – Vol. 509. – P. 1285–1293.

3. *On the influence of a TiN interlayer on DLC coatings produced by pulsed vacuum arc discharge: Compositional and morphological study* / B. Segura-Giraldo [et al.] // *Appl. Surf. Sci.* – 2009. – Vol. 256. – P. 136–141.

4. *The effect of deposition parameters on the properties of gradient α -C:H/Ti layers* / D. Batory [et al.] // *J. Achieve, Mater. Manuf. Eng.* – 2009. – Vol. 37. – P. 381–386.

5. *Robertson, J. Diamond-like amorphous carbon* / J. Robertson // *Materials Science and Engineering R.* – Vol. 37 (4–6). – P. 129–281.

6. *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.

7. *Structure and mechanical properties of diamond-like carbon films with copper functional layer by cathode arc evaporation* / Bing Zhou [et al.] // *Surface and Coatings Technology.* – 2012. – Vol. 208. – P. 101 – 108.

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

9. *Thickness dependence of the structure of diamond-like carbon films by Raman spectroscopy* / F.X. Liu [et al.] // *Surf. Coat. Technol.* – 2009. – Vol. 203. – P. 1829–1832.

10. *Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon* / A.C. Ferrari [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 2000. – Vol. 61. – P. 14095–14107.

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

12. *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.

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

Поступила в редакцию 29.01.14.