

**Е. А. Кулеш, А. В. Рогачев, Д. Г. Пилипцов**  
УО «Гомельский государственный университет  
имени Франциска Скорины», Гомель, Беларусь

## **ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ТЕРМООБРАБОТКИ НА МОРФОЛОГИЮ И СТРУКТУРУ ГРАДИЕНТНЫХ АЛЮМИНИЙ-УГЛЕРОДНЫХ ПОКРЫТИЙ**

### **Введение**

Градиентные покрытия, характеризующиеся оптимальным структурно-размерным распределением по толщине слоев карбидов, нитридов и боридов переходных металлов, в большой степени адаптиро-

ваны к условиям и режимам эксплуатации и их формирование, изучение структуры и свойств представляет научный и практический интерес. Так, покрытия на основе а-С, металлов, MoS<sub>2</sub> имеют высокую твёрдость, сохраняя при этом большую ударную вязкость, низкий коэффициент трения [1]. При этом выбор конструкции покрытия, материала, порядка размещения и геометрических параметров слоев наряду с технологическими режимами формирования являются факторами, которые в значительной степени определяют их свойства. Для осаждения покрытий с заданным распределением элементов по толщине слоя применяют различные технологические приемы и широко используются карбидообразующие металлы (W, Ti, Cr, Zr) [1–3]. Также для формирования композиционных металл-углеродных покрытий применяют медь и алюминий, которые являются химически нейтральными по отношению к углероду, но активно взаимодействуют с кислородом [4].

Одним из важнейших технологических требований формирования многослойных покрытий является обеспечение условий и режимов наиболее высокого межфазного взаимодействия, формирование переходных диффузионных структур между отдельными слоями. Для получения таких структур используют совмещение газовых потоков при осаждении слоев, ионную имплантацию, термообработку покрытия, как на стадии формирования, так и после ее проведения. Последний метод является более технологичным и, что особенно важно, при нагреве инициируются процессы химического взаимодействия, имеет место релаксация механических напряжений и в итоге происходит формирование покрытий с заданными свойствами [5].

Целью настоящей работы является изучение влияния параметров термообработки на изменение морфологии и фазового состава углеродных покрытий, содержащих алюминий с неоднородным его распределением по толщине покрытия.

## **1. Методика нанесения покрытий**

Градиентные металл-углеродные покрытия получали из совмещенных потоков плазмы металла и углерода. В качестве металлического наполнителя использовали алюминий. Режим работы дугового испарителя, предназначенного для формирования металлической компоненты покрытия, был стабилизирован и обеспечивал равномерное поступление ионов металла на подложку. Концентрация углерода по толщине покрытия изменялась за счет увеличения частоты разрядных импульсов от 5 Гц до 20 Гц. После осаждения была выполнена

термообработка покрытий течение 1 часа в воздушной среде при температурах 150°, 250° и 350°C. Морфология поверхности покрытий исследована методом атомно-силовой микроскопии (Solver Pro 47 (НТ МДТ, Россия). Микроструктура покрытий изучалась методом спектроскопии комбинационного рассеивания с помощью КР микроскопа Senterra (Bruker).

## 2. Результаты и их обсуждение

На рисунке 1 представлены результаты исследований поверхности покрытий, полученные методом атомно-силовой микроскопии.

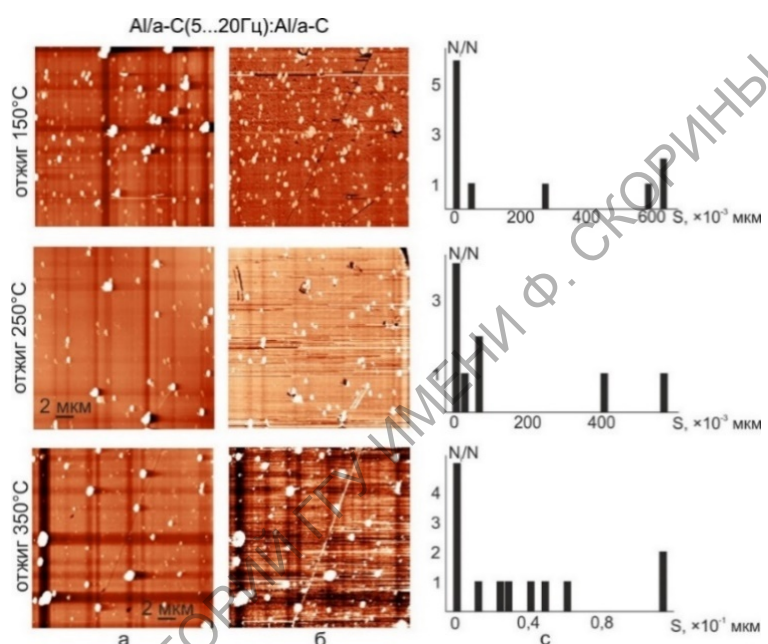


Рисунок 1 – АСМ изображение поверхности Al/a-C(5...20 Гц): Al/a-C покрытий после проведения отжига при 150°, 250° и 350°C:  
 а) топография, б) фазовый контраст, в) распределение частиц по поверхности

Установлено, что поверхностная структурная неоднородность Al/a-C(5...20 Гц):Al/a-C покрытия не зависит от температуры отжига, а определяется концентрацией в испаренном потоке микрочастиц алюминия, что связано с низкой, в сравнении с катодами, выполненными из титана и хрома, температурой плавления. Как видно из таблицы 1, шероховатость Al/a-C(5...20 Гц):Al/a-C покрытия практически не изменяется с ростом температуры отжига, и при высокой температуре отжига их средний размер снижается, что можно объяснить образованием на поверхности оксида алюминия и частичным окислением графитовых зерен.

Таблица 1 – Параметры морфологии Al/a-C(5...20 Гц):Al/a-C покрытий

Температура термообработки	Ra, нм	Средний диаметр зерна d, нм
150°C	8,5	50,1
250°C	8,9	32,1
350°C	8,4	35,2

При последующем увеличении температуры отжига (выше 600°C) наблюдается увеличение поверхностной шероховатости из-за графитизации углеродного слоя и роста оксидной компоненты.

На рисунке 2 представлены спектры комбинационного рассеивания градиентных металл-углеродных покрытий после проведения отжига при различных температурах.

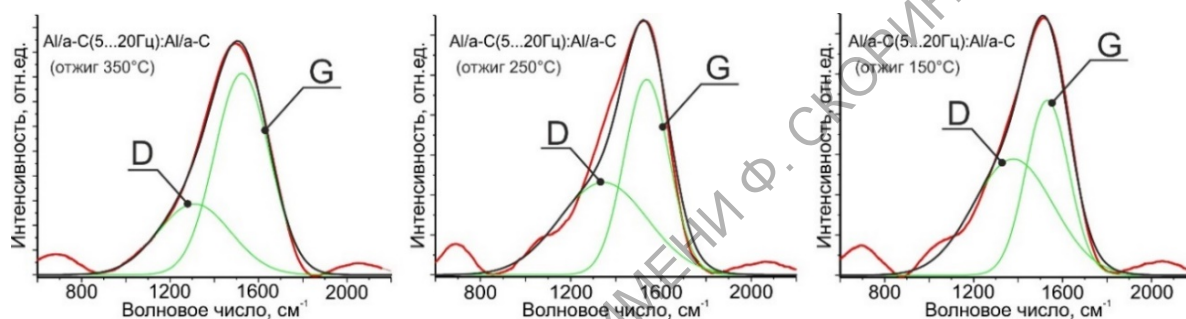


Рисунок 2 – КР спектры Al/a-C(5...20 Гц):Al/a-C покрытий после проведения отжига при 150°, 250° и 350°C

Для всех спектров характерно наличие широкого ассиметричного пика в области 800–2200 см<sup>-1</sup>. Данные спектры с использованием функций Лоренца-Гаусса были разложены на две компоненты с центрами, локализованными при 1370 и 1580 см<sup>-1</sup>.

Таблица 2 – Результаты анализа КР спектров Al/a-C(5...20 Гц):Al/a-C покрытий

Температура термообработки	I <sub>D</sub> /I <sub>G</sub>	G пик положение, см <sup>-1</sup>	Ширина G пика, см <sup>-1</sup>
150°C	1,24	1531	227
250°C	0,93	1537	234
350°C	0,47	1544	291

Анализ данных КР спектроскопии (таблица 2) показал, что отношение I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub>, положение G-пика и его ширина зависят от температуры отжига. Так, для Al/a-C(5...20 Гц):Al/a-C покрытия с ростом температуры отжига происходит снижение I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> отношения с 1,24 до 0,47 с одновременным уширением G пика и его смещением в область более

высоких волновых чисел, что определяется увеличением количества ароматических колец в  $Csp^2$  кластере, а также снижением доли групп, образующих линейные  $-C=C-$  цепи. При этом согласно [6], происходит уменьшение размера и степени упорядоченности  $Csp^2$  кластеров углерода. Также в работе [7] установлено, что с ростом температуры отжига происходит образование оксида алюминия  $Al_2O_3$ .

### **Заключение**

Установлено, что с ростом температуры отжига происходит уменьшение размера зерна, при этом шероховатость покрытия остается постоянной. Методом спектроскопии комбинационного рассеивания установлены особенности трансформации структуры покрытия в зависимости от температуры термообработки. Показано, что уменьшение значения  $I_D/I_G$ , характерное для  $Al/\alpha-C(5...20 \text{ Гц}):Al/\alpha-C$  покрытия, определяется увеличением количества ароматических колец в  $Csp^2$  кластере, а также снижением доли групп, образующих линейные  $-C=C-$  цепи. Смещение G-пика в область высоких волновых чисел с одновременным его уширением при повышении температуры свидетельствует об уменьшении размера и степени упорядоченности  $Csp^2$  кластеров углерода.

### **Литература**

1. Композиционные углеродные покрытия, осажденные из импульсной катодной плазмы / Д. Г. Пилипцов [и др.]. – 2020. – М.: Радиотехника. – 283 с.
2. Liu, X. Silicon and aluminum doping effects on the microstructure and properties of polymeric amorphous carbon films / X. Liu, J. Hao, Y. Xie // Applied Surface Science. – 2016. – Vol. 379. – P. 358–366.
3. Growth and characteristics of metal-containing diamond-like carbon using a self-assembled process / W. Y. Wu [et al.] // Carbon. – 2006. – Vol. 44. – P. 1210–1217.
4. Tailoring microstructure and phase segregation for low friction carbon-based nanocomposite coatings / J. Kim [et al.] // J. Mater. Chem. – 2012. – Vol. 22. – P. 15782–15792.
5. Annealing effect on the structural, mechanical and electrical properties of titanium-doped diamond-like carbon films / Y.-H. Lin [et al.] // Thin Solid Films. – 2009. – Vol. 518. – P. 1503–1507.

6. Ferrari, A. C. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon / A. C. Ferrari, J. Robertson // Physical Review B. – 2000. – Vol. 61. – P. 14095–14107.

7. Effect of substrate temperature on the growth of ternary Al–C–N thin films by reactive magnetron sputtering / A. L. Ji [et al.] // Journal of Crystal Growth. – 2005. – Vol. 279. – P. 420–424.