

ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И СТРУКТУРА МНОГОСЛОЙНЫХ НАНОРАЗМЕРНЫХ МЕТАЛЛ-УГЛЕРОДНЫХ ПОКРЫТИЙ

Д.Г. Пилипцов¹, А.А. Рогачев¹, С.А. Чижик²,
А.С. Руденков¹, Е.А. Кулеш¹, Н.Н. Федосенко¹

¹Гомельский государственный университет им. Ф. Скорины

²Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН Беларуси, Минск

PHASE COMPOSITION AND STRUCTURE OF MULTILAYER NANOSIZED METAL-CARBON COATINGS

D.G. Pilipstov¹, A.A. Rogachev¹, S.A. Chizik²,
A.S. Rudenkov¹, E.A. Kulesh¹, N.N. Fedosenko¹

¹F. Scorina Gomel State University

²A.V. Lykov Heat and Mass Transfer Institute of the NAS of Belarus, Minsk

Методами КР спектроскопии и атомно-силовой микроскопии определено влияние подслоев различной природы на фазовый состав и морфологию однокомпонентных и композиционных углеродных покрытий. Показано, что при осаждении легированного титаном углеродного покрытия на подслое титана образуются более дисперсные Csp^2 кластеры. При этом легированные углеродные покрытия характеризуются меньшими шероховатостью и размером зерна.

Ключевые слова: углеродные покрытия, легирование, титан, кластер, фазовый состав, морфология.

The influence of sublayers of various nature on the phase composition and morphology of one-component and composite carbon coatings is determined by the methods of Raman spectroscopy and atomic force microscopy. It is shown that when depositing titanium-doped carbon coating on a titanium sublayer, more dispersed Csp^2 clusters are formed. At the same time, doped carbon coatings are characterized by lower roughness and grain size.

Keywords: carbon coatings, alloying, titanium, cluster, phase composition, morphology.

Введение

Основными недостатками углеродных покрытий (УП) являются низкая термостойкость и высокий уровень внутренних механических напряжений [1]–[3]. На практике используются два основных технологических приема снижения степени их проявления: легирование покрытий металлами, азотом и формирование многослойных систем металл-углерод [1], [4]. При формировании таких покрытий значительное влияние на их свойства оказывают структура и химический состав межфазных слоев, природа возникающих химических связей. Введение в состав покрытия металла или азота осуществляется, как правило, одновременно с осаждением на поверхности атомов углерода, при этом легирующие элементы оказывают каталитическое или ингибирующее воздействие на образование углеродных кластеров, их размер и соотношение фаз с sp^2 и sp^3 конфигурацией углерода [5]. Степень влияния металлического наполнителя на фазовое состояние углеродного слоя и его каталитическая активность в значительной степени зависят не только от природы, но и от дисперсности, особенно, если используются наноразмерные кластеры. В свою очередь, многослойные покрытия, состоящие из чередующихся слоев двух типов (мягких и жестких слоев) представляют собой

интерес из-за наличия многочисленных интерфейсов, которые влияют на фазовые свойства покрытий [6], [7]. При этом каталитическая активность слоев металла значительно возрастает при уменьшении их толщины до нескольких нанометров [7]. По этой причине изучение данных процессов, установление закономерностей межфазного взаимодействия, структуры граничных слоев, образующихся при формировании легированных углеродных слоев и многослойных систем на их основе, представляет особый интерес при определении наиболее эффективных технологических приемов улучшения свойств таких материалов.

Основной целью настоящей работы является определение влияния наноразмерных слоев титана и его нитрида на фазовый состав и структуру однокомпонентных и композиционных покрытий на основе аморфного углерода.

1 Методика эксперимента

Многослойные металл-углеродные покрытия осаждали на модернизированной установке вакуумного напыления УВНИПА-1-001. Для осаждения промежуточного слоя металла и его нитрида использовался титан марки ВТ-100. Испарение Ti осуществляли с помощью электродугового разряда с магнитной сепарацией плазменного

потока. При этом на стол с образцами подавали отрицательный потенциал смещения, равный 150÷200 В. Ток электродугового испарения металла составлял 70 А. При осаждении слоев нитрида титана и при легировании азотом углеродных слоев в камере создавалось давление газа 0,1 Па. Толщина подслоев составляла 50±10 нм.

Графитовая мишень химической чистоты 99,5% была использована в качестве одного из электродов импульсного катодно-дугового испарителя. Углеродные покрытия толщиной 250±10 нм наносились при следующих режимах: напряжение разряда 250÷300 В, энергия частиц углеродной плазмы ~ 100 эВ. Частоту и число импульсов выбирали в диапазоне 3÷20 Гц и 370÷3000 соответственно в зависимости от конструкции покрытия. Данные режимы выбирались согласно полученным ранее рекомендациям [8].

С использованием данной методики осаждали покрытия типа $(\text{Ti} / \text{a-C})_n$, $(\text{TiN} / \text{a-C})_n$, $(\text{Ti} / \text{TiN} / \text{a-C})_n$. В качестве подложек использовали кристаллическую пластину из n-Si, вырезанную параллельно кристаллографической плоскости (111). В целях удаления оксидного слоя с поверхности подложки проводили её травление ионами аргона в течение 15 минут. Энергия ионов Ar^+ и плотность ионного тока были равны 4 кэВ и ~ 25 А/м² соответственно.

Морфологию поверхности покрытий изучали методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) в режимах измерения топографии и фазового контраста (площадь сканирования 20×20 мкм) с использованием Solver-PRO P47 (NT-MDT) по методике, описанной в руководстве по эксплуатации. Для анализа полученных результатов использовали программу Gwyddion, позволяющую рассчитать параметры шероховатости R_a поверхности покрытий и определить размер зерна.

Спектры комбинационного рассеивания регистрировались с помощью КР-микроскопа Sentera (Bruker). Регистрация спектров проводилась в спектральном диапазоне 600÷2500 см⁻¹. Спектры возбуждали излучением длиной волны 532 нм и мощностью 20 мВт.

2 Результаты и их обсуждение

Методом КР спектроскопии установлено, что фазовый состав осажденных покрытий зависит от природы подслоя и химического состава углеродного покрытия. Для всех спектров характерно наличие широкого асимметричного пика в области 1000÷2000 см⁻¹ (рисунок 2.1). Полученные спектры с высокой точностью можно описать двумя пиками D и G с центрами вблизи 1370 см⁻¹ и 1580 см⁻¹ соответственно, изменяющимися в зависимости от отношения количества атомов углерода с sp^2 и sp^3 гибридизацией связей атомов углерода.

Форма спектра зависит как от наличия подслоев титана, нитрида титана, так и от природы

легирующих элементов углеродного покрытия. Для покрытий, содержащих внешний композиционный углеродный слой а-C:Ti или а-C:Ti:N, характерно наличие пика D с интенсивностью более высокой, чем интенсивность пика G.

Результаты математической обработки полученных спектров с использованием функций Гаусса приведены в таблице 2.1. В качестве анализируемых параметров использовали отношение интегральных интенсивностей D и G пиков, положение и ширину G пика.

Из таблицы 2.1 видно, что отношение I_D / I_G , координата и ширина G пика для покрытий с внешним а-C слоем изменяется незначительно. Химический состав подслоев легированных титаном или титаном и азотом, не влияет на процессы структурообразования углеродного слоя. Это возможно, если толщина диффузионного слоя (в котором наиболее выражены изменения микроструктуры покрытий, приводящие к искажению связей в слоях углеродной матрицы) намного меньше, чем толщина углеродного слоя.

Координата G пика в КР спектрах Ti/a-C:Ti:N покрытий находится в области меньших волновых чисел по сравнению с Ti/a-C:Ti:N/a-C покрытиями, что указывает на уменьшение концентрации связей типа $\text{Csp}^2\text{-Csp}^3$ или $\text{Csp}^3\text{-Csp}^3$ в покрытии.

Увеличение интенсивности D пика, а, следовательно, и рост отношения I_D / I_G является признаком увеличения содержания sp^2 -фазы и объединения атомов с sp^2 -связями в более дисперсные графитовые кластеры [9]. Таким образом, увеличение отношения I_D / I_G при введении в структуру покрытия атомов титана или азота приводит к увеличению графитоподобной компоненты с последующим объединением в Csp^2 кластеры. Смещение G пика в область высоких волновых чисел указывает на рост Csp^2 кластеров.

Большой интерес представляют результаты анализа данных КР спектроскопии покрытий с внешним а-C:Ti слоем. Покрытия, нанесенные на подслои Ti, характеризуются более высоким отношением I_D / I_G (3,96), чем покрытия, осажденные на подслои TiN (2,28). Уменьшение размера Csp^2 кластеров при осаждении на подслои титана можно связать с его более высокой в сравнении с нитридом титана химической активностью, снижением на такой поверхности подвижности адсорбированных атомов углерода и участием их в процессах образования карбида титана.

Повышение размера Csp^2 кластеров при осаждении покрытия на подслои TiN подтверждается данными атомно-силовой микроскопии (таблица 2.1). Как видно, на поверхности внешнего слоя присутствуют отдельные графитовые включения, образующиеся при распылении графитовой мишени импульсным электрическим разрядом.

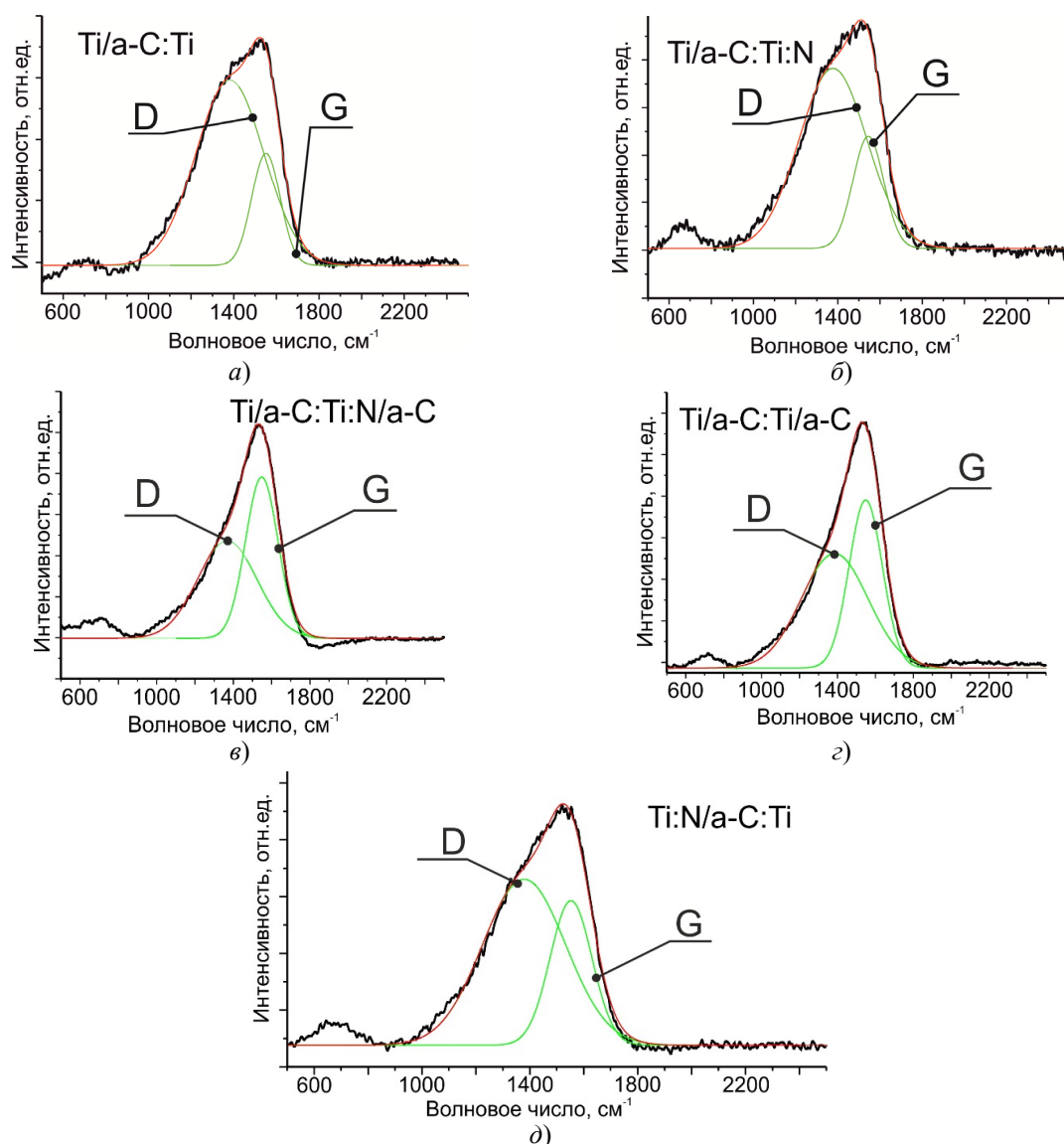


Рисунок 2.1 – КР спектры многослойных покрытий: а) Ti/ a-C:Ti; б) Ti/ a-C:Ti:N; в) Ti/a-C:Ti:N/a-C; г) КР спектр Ti/a-C:Ti/a-C; д) Ti:N /a-C:Ti

Таблица 2.1 – Параметры КР спектров и морфологии покрытий

Образец	I_D / I_G	Положение G пика, см^{-1}	Ширина G пика, см^{-1}	Ra, нм	Диаметра зерна d, нм
Ti/a-C:Ti	3,96	1551,2	133,2	4,9	6,8
Ti/a-C:Ti/a-C	1,26	1549,0	175,8	6,9	7,7
Ti/a-C:Ti:N	3,54	1544,5	145,6	4,4	9,5
TiN/a-C:Ti	2,28	1559,4	155,3	3,9	6,9
Ti/a-C:Ti:N/a-C	1,11	1548,4	179,7	4,1	7,6

Анализ полученных изображений показывает, что наличие подслоя TiN приводит к снижению шероховатости покрытия до значений $Ra = 3,9$ нм (таблица 2.1). Снижение шероховатости покрытий, содержащих в своем составе нитридные фазы TiN или CN, обусловлено особенностями осаждения и роста таких покрытий. В

таких слоях процессы диффузии затруднены и интенсивное образование шероховатости за счет интенсивного структурообразования не происходит. Как показано в работе [10], возникновение аморфной структуры с высокой степенью разориентации (подтверждается данными спектроскопии комбинационного рассеивания) может

определяться дипольным моментом систем Ti–N или Ti–C.

Для многослойных покрытий, содержащих верхний нелегированный слой аморфного углерода, характерно увеличение размера зерна до 7,7 нм. Для покрытий, легированных азотом и титаном, характерно наличие зерен большего размера (9,5 нм), которые по данным КР спектроскопии представляют агломерацию частиц с преобладанием графитовой компоненты.

Выводы

Определено о влияние подслоев титана и нитрида титана на фазовый состав и морфологию однокомпонентных и композиционных покрытий на основе аморфного углерода. Показано, что при осаждении а-C:Ti покрытия на подслое титана в сравнении с подслоем нитрида титана происходит формирование углеродного покрытия с меньшим размером Csp^2 кластеров. При этом легированные углеродные покрытия характеризуются меньшими шероховатостью и размером зерна.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Рогачев, А.В.* Триботехнические свойства композиционных покрытий, осаждаемых вакуумно-плазменными методами / А.В. Рогачев // Трение и износ. – 2008. – Т. 29, № 3. – С. 285–292.
2. *Erdemir, A.* Superlubricity / A. Erdemir, J.R. Martin. – Amsterdam: Elsevier Science, 2007. – 512 p.
3. *Donnet, C.* Tribology of Diamond-like Carbon Films: Fundamentals and Applications / C. Donnet, A. Erdemir. – Springer Science & Business Media, 2007. – 680 p.
4. *Механические, свойства и структура композиционных углеродных покрытий* / А.В. Рогачев, А.Н. Попов, В.П. Казаченко, С.С. Сидорский // Материалы, технологии, инструмент. – 2001. – Т. 5, № 2. – С. 77–80.
5. *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.
6. *Review of multicomponent and multilayer coatings for tribological applications* / C. Subramanian [et al.] // Wear. – 1993. – Vol. 165. – P. 85–98.
7. *Размерные эффекты в бислойных покрытиях титан углерод. 1. Влияние толщины подслоя титана на структуру и свойства углеродного слоя* / Б. Чжоу, А.В. Рогачев, С. Цзян, Д.Г. Пилипцов, Н.Н. Федосенко, А.С. Руденков // Проблемы физики, математики и техники. – 2013. – № 4 (17). – С. 38–43.
8. *Влияние природы и концентрации легирующих элементов на морфологию зоны трения углеродных покрытий* / А.В. Рогачев [и др.] // Известия Гомельского государственного университета им. Ф. Скорины. – 2009. – № 5 (56). – С. 100–103.
9. *Casiraghi, C.* Raman spectroscopy of hydrogenated amorphous carbons / C. Casiraghi, A.C. Ferrari, J. Robertson // Physical Review B. – 2005. – Vol. 72. – P. 85401–085414.
10. *Тюменцев, А.Н.* Высокодефектные структурные состояния, поля локальных внутренних напряжений и кооперативные механизмы мезоуровня деформации и переориентации кристалла в наноструктурных металлических материалах / А.Н. Тюменцев, А.Д. Коротаев, Ю.П. Пинжин // Физическая мезомеханика. – 2004. – Т. 7, вып. 4. – С. 35–53.

Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований в рамках договора № Т17КИГ-009 «Разработка технологических приемов управления структурой и механическими свойствами нанокмпозиционных многослойных покрытий для узлов трения на основе аморфного углерода».

Поступила в редакцию 27.03.18.