

PACS numbers: 07.35.+k, 62.20.Qr, 68.60.Bs, 78.30.-j, 81.05.uj, 81.40.Tv, 81.70.Bt

Исследование алмазоподобных углеродных плёнок методами комбинационного рассеяния света и наноиנדентирования

А. Н. Кириченко^{*}, В. Н. Денисов^{*,**}, В. Д. Бланк^{*,**}, Б. Н. Маврин^{*,**},
Е. А. Виноградов^{**}, К. В. Гоголинский^{*}, А. С. Усейнов^{*},
Вели-Матти Тиайнен^{***}, Антти Соининен^{***}, Юрё Конттинен^{****}

^{*}Технологический институт сверхтвёрдых и новых углеродных материалов,
ул. Центральная, 7^а,

142190 Троицк, Московская область, Российская Федерация

^{**}Институт спектроскопии РАН,

ул. Физическая, 5,

142190 Троицк, Московская область, Россия

^{***}ORTON Research Institute,

Tenholantie 10

FI-00280 Helsinki, Finland

^{****}Department of Medicine, Invärtes Medicin,

Institute of Clinical Medicine, Biomedicum,

Haartmaninkatu 8,

FI-00290 Helsinki, Finland

Методами комбинационного рассеяния света (КРС) и наноиנדентирования изучены алмазоподобные углеродные плёнки (DLC) и гибридные плёнки алмазоподобного углерода с органическим полимером (DLC-*p-h*). По данным КРС алмазоподобные углеродные плёнки представляют собой тетраэдрический аморфный углерод (*ta-C*), а гибридное покрытие можно отнести к гидрированному тетраэдрическому аморфному углероду (*ta-C:H*). В соответствии с данными, полученными при возбуждении светом с длиной волны 257 нм (УФ-КРС), доля sp^3 -связей в алмазоподобных углеродных плёнках составляла от 40 до 50% в зависимости от образца. В гибридной плёнке доля sp^3 -связей составила $\cong 20\%$. Эти данные хорошо согласуются с измеренной твёрдостью и модулем Юнга.

Методами комбінаційного розсіяння світла (КРС) та наноиנדентування вивчено діамантоподібні вуглецеві плівки (DLC) та гібридні плівки діамантоподібного вуглецю з органічним полімером (DLC-*p-h*). За даними КРС діамантоподібні вуглецеві плівки представляють собою тетраедричний аморфний вуглець (*ta-C*), а гібридне покриття можна віднести до гідровано-

го тетраэдричного аморфного вуглецю ($ta-C:H$). За даними, яких одержано при збудженні світлом з довжиною хвилі 257 нм (УФ-КРС), частка sp^3 -зв'язків у діамантоподібних вуглецевих плівках складала $\cong 20\%$. Ці дані добре узгоджуються з виміряною твердістю та Юнговим модулем.

Diamond-like carbon (DLC) films and hybrid films of diamond-like carbon with organic polymers (DLC- $p-h$) are studied by the methods of Raman light scattering (RLS) and nanoindentation. According to RLS data, diamond-like carbon films are tetrahedral amorphous carbon ($ta-C$), and hybrid coating may be assigned to hydrated tetrahedral amorphous carbon ($ta-C:H$). For the case of excitation by the light with 257 nm wavelength (UV-RLS), the percentage of sp^3 bonds in diamond-like carbon films comprises from 40% to 50%, depending on a sample. In hybrid films, the share of sp^3 bonds is $\cong 20\%$. These data are in a good agreement with measured hardness and Young's modulus.

Ключевые слова: алмазоподобные плёнки, комбинационное рассеяние, наноиндентирование.

(Получено 18 ноября 2010 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Гидрофобные покрытия очень важны для производства солнечных батарей, автомобильных стекол и т.д. Одним из коммерческих покрытий для автомобильных окон является полидиметилсилоксан (PDMS). Но это соединение недостаточно долговечно. В качестве защитных и незагрязняющихся покрытий могут рассматриваться гибридные пленки алмазоподобного углерода с органическим полимером (DLC- $p-h$).

В данной работе мы представляем сопоставление результатов исследований алмазоподобных углеродных пленок (DLC) и гибридных пленок алмазоподобного углерода с органическим полимером (DLC- $p-h$), полученных методами КРС и наноиндентирования.

2. ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТА

Образцы гибридных пленок алмазоподобного углерода с органическим полимером (DLC- $p-h$) и не содержащие водорода алмазоподобные углеродные пленки (DLC) были получены методом осаждения из фильтрованной вакуумно-дуговой плазмы. Шероховатость поверхности и толщина покрытий контролировалась с помощью профилометра. Гидрофобность покрытий определялась посредством измерения углов контакта и скольжения.

Спектры КРС возбуждались двумя длинами волн: 514 и 257 нм. Для получения спектров КРС использовался спектрометр TRIAX

552 с набором корректирующих линз и отрезающих фильтров. При этом использовался микроскоп, позволивший получать возбуждающий лазерный пучок микронного масштаба и обеспечивающий большой угол сбора рассеянного света. Спектральное разрешение составляло около 3 см^{-1} .

Механические свойства, поверхностную топографию и шероховатость исследовали с помощью сканирующего нанотвердомера «НаноСкан» [1–3]. Главной особенностью «НаноСкан» является использование пьезокерамического датчика-кантилевера с крайне высокой изгибной жесткостью (порядка 20 кН/м). На свободном конце консоли установлен алмазный наконечник. Особенности строения прибора дают возможность получать изображение топографии поверхности высокого качества, сравнимого с качеством атомно-силового микроскопа, и в то же время позволяют производить индентирование и царапание исследуемой поверхности. Твердость и модуль упругости были измерены методом динамического наноиндентирования (в соответствии с международным стандартом ISO 14577). Тест на царапание [1, 3] был предложен для определения твердости и условий отслоения покрытия. Тест на царапание, после которого было получено изображение поверхности, использовался также для определения толщины покрытий.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

3.1 Твердость

В таблице приведены механические свойства образцов, полученные методом наноиндентирования.

Тест на царапание, после которого было получено изображение поверхности, использовался также для определения толщины покрытий. Этот метод показал хорошую адгезию для самых тонких образцов DLC-1 и DLC-PDMS, тогда как более толстые образцы DLC-2 и DLC-3 легче отслаивались с большей площади вокруг царапины.

3.2 КРС исследования

Спектры КРС пленок при возбуждении лазером с длиной волны 257 и 514 нм представлены на рисунке 1. При возбуждении 514 нм в спектрах преобладает *G*-линия (рис. 1, *a*). Ее положение зависит от состава материала. Так, для образца PDMS *G*-линию наблюдали в области 1512 см^{-1} , а для образцов DLC-1, DLC-2 и DLC-3 — в области 1550 см^{-1} . В спектре образца PDMS так же присутствует линия в области 1350 см^{-1} (*D*-линия). Обе эти линии, *D* и *G*, связаны с наличием графитовой связи (атомы углерода находятся в состоянии sp^2 -гибри-

дизации) и их положение и полуширина могут использоваться для определения параметров осаждения пленок, а так же их свойств и структуры. Следует отметить, что использование возбуждения 514 нм при исследовании пленок имело сильное ограничение из-за того, что даже небольшое содержание sp^2 -связанных атомов углерода давало преобладающий вклад в спектры, перекрывая составляющую, связанную с sp^3 -гибридизованными атомами углерода. Это явление хорошо известно, и связано с тем, что в видимом диапазоне сечение захвата sp^2 -связанных атомов углерода значительно выше.

УФ–КРС спектр образца PDMS (рис. 1, б) состоит из широкой линии G в области 1584 см^{-1} , D -линия видна как плечо с области 1350 см^{-1} . Этот спектр сходен со спектром гидрированного, тетраэдрического, аморфного углерода ($ta\text{-C:H}$).

Спектры УФ–КРС не содержащих водорода образцов DLC-1, DLC-2 и DLC-3 (рис. 1, б) сходны со спектром тетраэдрического аморфного углерода ($ta\text{-C}$). Они состоят из T -линии в области 1100 см^{-1} , объясняющейся наличием атомов углерода с sp^3 -связями, и G -линией в области 1630 (DLC-1), 1662 (DLC-2) и 1654 см^{-1} (DLC-3), положение которой определяется концентрацией sp^3 -гибридизованных атомов углерода. Отношение интенсивностей T и G линий зачастую используется для вычисления этой концентрации, хотя лучше использовать дисперсию G -линии при возбуждении лазером в видимом и УФ-диапазонах спектра [4, 5].

В соответствии с полученными данными, в образце DLC-1 содержится примерно 30% sp^3 -гибридизованных атомов углерода, в образце DLC-2 — примерно 40% sp^3 , в образце DLC-3 — примерно 37% sp^3 , а образец PDMS содержит около 20% sp^3 . Эти концентрации хо-

ТАБЛИЦА 1. Твердость и модуль упругости, полученные при пиковом нагружении 5 мкН.*

Образец	H_{NI} , GPa	H_{Ser} , GPa	E_{NI} , GPa	R , %	t_c , нм	Шероховатость R_a , нм	Угол скольжения (20 мкл), град.	Контактный угол, град.
DLC-1	20	23	175	85	180	11	45	67
DLC-2	28	25	190	75	430	54	35	69
DLC-3	32	20	250	95	890	43	50	65
DLC-PDMS	11	8	120	60	180	6	2-3	100

* H_{NI} , E_{NI} и R — соответственно твердость, модуль упругости и степень упругого восстановления, измеренные с помощью метода динамического наноиндентирования (в соответствии с международным стандартом ISO 14577). H_{Ser} — величина твердости, полученная с помощью метода царапания. t_c — толщина покрытия, измеренная после отслоения пленки при ее царапании.

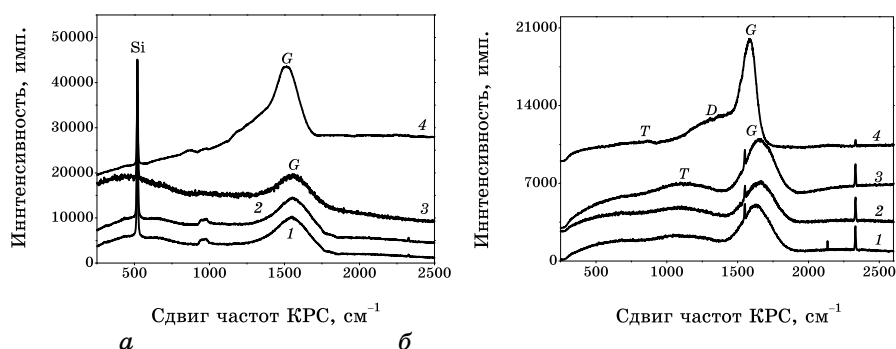


Рис. 1. Спектры КРС образцов при возбуждении лазером с длиной волны *a* — 514 нм и *б* — 257 нм.

рошо согласуются с результатами наноиндентирования.

4. ВЫВОДЫ

По данным КРС, алмазоподобные углеродные пленки представляют собой тетраэдрический аморфный углерод (*ta-C*), а гибридное покрытие можно отнести к гидрированному тетраэдрическому аморфному углероду (*ta-C:H*). Наблюдающийся в УФ–КРС сдвиг *G*-пика связан с различным содержанием sp^3 -гибридизованных атомов углерода. В соответствии с полученными данными, доля sp^3 -связей в алмазоподобных углеродных пленках составляла от 40 до 50%, в зависимости от образца. В гибридной пленке доля sp^3 -связей составила $\cong 20\%$. Эти данные хорошо согласуются с результатами измерений методом наноиндентирования.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. V. D. Blank et al., *J. Mater. Res.*, **12**, No. 11: 3110 (1997).
2. K. V. Gogolinski, Z. Ya. Kosakovskaya, A. S. Useinov, and I. A. Chaban, *Acoustical Physics*, **50**, No. 6: 664 (2004).
3. A. Useinov, K. Gogolinskiy, and V. Reshetov, *International Journal of Materials Research*, **2009**, No. 7: 968 (2009).
4. K. W. R. Gilkes, H. S. Sands, D. N. Batchelder, J. Robertson, and W. I. Milne, *Appl. Phys. Lett.*, **70**, No. 15: 1980 (1997).
5. A. C. Ferrari and J. Robertson, *Phil. Trans. R. Soc. London. A*, **362**: 2477 (2004).