

ВЛИЯНИЕ ИОННОЙ БОМБАРДИРОВКИ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА а-С:Н ТОНКИХ ПЛЕНОК

С.Н. Дуб, Н.В. Новиков

Институт сверхтвердых материалов НАН Украины, Киев, 04074 Украина,
sergey_dub@ukrpost.net

Исследовано влияние давления в камере осаждения на механические свойства полимероподобных а-С:Н тонких пленок. Установлено, что при давлении в камере около 10 Торр происходило осаждение обычных полимероподобных а-С:Н пленок. Для таких пленок характерны низкая твердость и износостойкость, вязкоупругость. Уменьшение давления в камере осаждения вызывало резкое повышение твердости, модуля упругости и износостойкости полимероподобных а-С:Н пленок. Улучшение механических свойств плазмополимерного покрытия при уменьшении давления в камере осаждения вызвано повышением энергии ионов, бомбардирующих поверхность растущей пленки. Упрочненные ионной бомбардировкой полимероподобные а-С:Н пленки по своим механическим свойствам занимают промежуточное положение между полимероподобными и алмазоподобными а-С:Н пленками.

Введение

Структура и свойства аморфных гидроуглеродных пленок, получаемых осаждением из плазмы, в значительной степени определяются кинетической энергией ионов, ударяющих по поверхности растущей пленки [1, 2]. Осаждение алмазоподобных а-С:Н пленок происходит при энергиях ионов выше нескольких десятков эВ. При более низких значениях энергии ионов происходит осаждение полимероподобных а-С:Н пленок [3]. В данной работе было исследовано изменение нанотвердости и износостойкости полимероподобных а-С:Н пленок в зависимости от давления в камере осаждения.

Экспериментальная часть

а-С:Н пленки осаждались на полимерную (полиэтилентерефталат) подложку при разложении бутана в плазме тлеющего разряда. Применялась схема осаждения с двумя электрическими разрядами [4,5]. Тлеющий разряд для активации бутана создавался приложением напряжения от 700 до 1000 В частотой 50 Гц между двумя металлическими электродами. Поток ионов на подложку, расположенную на третьем электроде контролировался вторым разрядом (разряд осаждения) частотой 250 кГц. Размер образца был около 300 см². Время осаждения - 30 мин.

При испытании гидроуглеродных пленок на твердость наблюдается значительное упругое восстановление размеров отпечатка после разгрузки индентора. Поэтому в данной работе твердость измерялась по глубине отпечатка под нагрузкой [6]. Испытания проводились на нанотвердомере Nano Indenter-II, MTS Systems. Этот прибор с высокой точностью регистрирует зависимость перемещения индентора Берковича от нагрузки. При испытаниях на нанотвердость каждый отпечаток нагружался дважды. Максимальная глубина отпечатка была равна 200 нм. Скорость внедрения была равна 15 нм/с. На каждом образце наносилось по пять отпечатков.

Износостойкость а-С:Н пленок оценивалась по методу Тэйбера.

Результаты

В результате осаждения были получены прозрачные а-С:Н пленки желто-коричневого цвета толщиной от 3 до 8 мкм. Установлено, что

при высоком давлении в камере (10 Торр) и низкой температуре подложки происходит осаждение полимероподобной а-С:Н пленки. Для таких пленок характерны низкая твердость и износостойкость, высокая скорость осаждения (Рис.1, 2). На полимерную природу полученных пленок указывает и диаграмма внедрения индентора Берковича (рис.2), для которой наблюдается образование гистерезиса при повторном нагружении индентора. Образование петли гистерезиса при повторном нагружении индентора типично для полимерных материалов и вызвано их вязкоупругостью.

При уменьшении давления в камере осаждения ниже 5 Торр наблюдается резкое повышение твердости до 2.8 ГПа (рис. 1). Для пленок, полу-

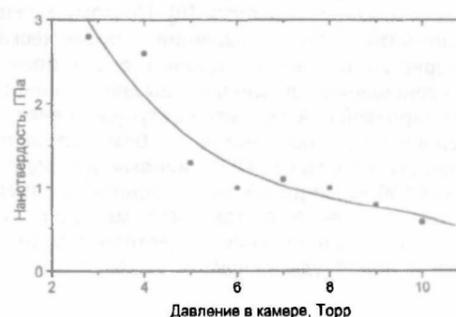


Рис. 1. Зависимость нанотвердости а-С:Н пленок от давления в камере осаждения

ченных при давлениях ниже 5 Торр наблюдается также резкое повышение их износостойкости. Причем стальной образец с нанотвердостью 4.3 ГПа показал намного более низкую износостойкость, чем а-С:Н пленка с нанотвердостью 2.8 ГПа. Поэтому повышение износостойкости полученных при низком давлении а-С:Н пленок нельзя объяснить только повышением их твердости. Вероятно, повышенная износостойкость таких пленок связана с их необычным поведением при локальном нагружении. Для пленок, осажденных при давлении ниже 5 Торр наблюдается аномально высокое упругое

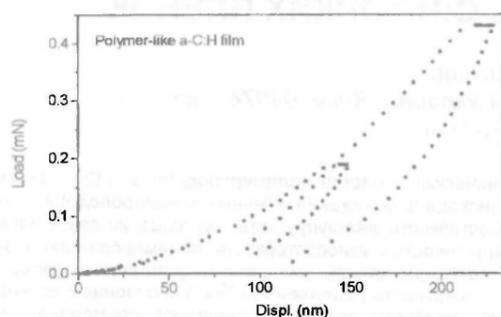


Рис. 2. Кривая нагружения индентора для мягкой полимероподобной а-С:Н пленки

восстановление глубины отпечатка при разгрузке индентора. Около 90% от всего перемещения индентора при нанесении отпечатка связано с упругой деформацией образца (рис.3), тогда как для стали этот показатель не превышает 12% (рис.4). При движении абразивной частицы по поверхности образца с высоким упругим восстановлением имеют место в основном, упругие деформации. Это обстоятельство и вызывает повышенную относительно их твердости износостойкость а-С:Н пленок, осажденных при низких давлениях.

При понижении давления в камере увеличивается средняя кинетическая энергия ионов, ударяющих по поверхности растущей пленки. Известно, что ионная бомбардировка поверхности полимеров приводит к резкому повышению их твердости и износостойкости [8]. Поэтому можно предположить, что повышение механических характеристик полимероподобных а-С:Н пленок при уменьшении давления вызвано ионной бомбардировкой поверхности растущей пленки.

Эксперимент по ионной бомбардировке поверхности полимера (ПЭТ) ионами углерода с энергией 150 кэВ и дозой 10^{15} ионов/см² подтвердил предположение о том, что механические свойства плазмополимеров существенно зависят от энергии ионов, ударяющих по поверхности

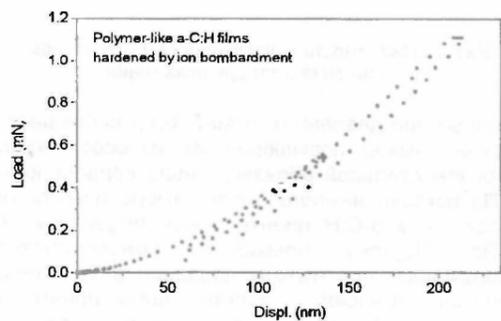


Рис. 3. Диаграмма внедрения индентора для упрочненной ионной бомбардировкой полимероподобной а-С:Н пленки

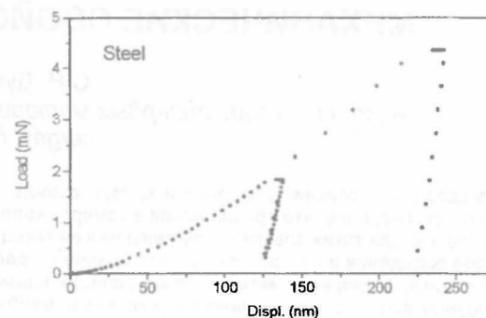


Рис.4. Диаграмма внедрения индентора для стали

растущей пленки. В результате высокоэнергетической ионной бомбардировки твердость полимера увеличилась в пять раз, резко увеличилось упругое восстановление глубины отпечатка при разгрузке индентора (рис.5), поверхность полимера окрасилась в желто-коричневый цвет.

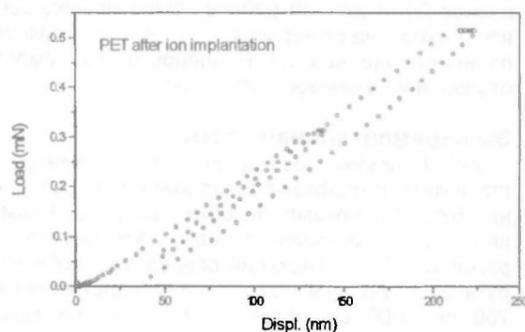


Рис. 5. Диаграмма внедрения для поверхности полимера (ПЭТ) после ионной бомбардировки

Упрочненные ионной бомбардировкой полимероподобные пленки по своим

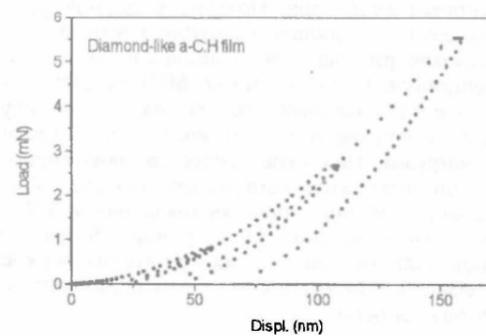


Рис. 6. Диаграмма внедрения для алмазоподобной а-С:Н пленки

механическим свойствам заметно отличаются от алмазоподобных а-С:Н пленок. Нанотвердость алмазоподобных а-С:Н пленок находится, обычно, в пределах от 5 до 20 ГПа, упругое восстановление глубины отпечатка равно приблизительно 60% [2, 7-10] (Рис.6).

Применение метода наноиндентирования оказалось очень удачным для изучения механических свойств углеродных и гидроуглеродных пленок. Оказалось, что каждый вид а-С:Н пленки имеет свою, только этому виду присущую диаграмму внедрения индентора.

Заклучение

а-С:Н пленки осаждались на полимерную подложку при разложении бутана в плазме тлеющего разряда. При давлении 10 Торр происходило осаждение мягких полимероподобных а-С:Н пленок. По мере снижения давления в камере наблюдалось повышение механических свойств полимероподобных а-С:Н пленок из-за ионной бомбардировки поверхности растущей пленки и при давлении ниже 5 Торр были получены полимероподобные а-С:Н пленки упрочненные ионной бомбардировкой. Благодаря высокой износостойкости и прочности сцепления с полимерной подложкой, возможности осаждения на подложки большой площади при температурах не выше 100 °С, упрочненные ионной бомбардировкой полимероподобные а-С:Н пленки являются перспективным защитным материалом для полимеров.

Благодарности

Авторы благодарят Ключа Н.И. за проведение эксперимента по ионной бомбардировке поверхности полимера и Маслюка Б.А. за подготовку образцов а-С:Н пленок.

Список литературы

1. Vandentop G.M., Kawasaki M., Nix R.M., Brown I.G., Salmeron M. and Somorjai G.A. // *Phys. Rev. B.* - 1990. - V. 41. - P.3200.
2. Raveh A., Martinu L., Gujrathi S.C., Klemberg-Sapieha J.E. and Wertheimer M.R. // *Surf. Coat. Technol.* - 1992. - V. 53. - P.275.
3. Angus J.C., Wang Y., and Hoffman R.W. // *New Diamond Science and Technology*, ed. by Messier R., Glass J.T., Butler J.E. and Roy R., Pittsburg. MRS, - 1991. - P. 11.
4. Fedoseev D.V., Tolmachov Yu. N., Varshavskaya I.G. and Bukhovets V.L. // *Diamond and Relat. Mater.* - 1996. - V.5. - P. 429.
5. Novikov N.V., Voronkin M.A., Dub S.N., Lupich I.N., Malogolovets V.G., Maslyuk B.A., Podzyarey G.A. // *Diamond and Relat. Mater.* - 1997. - V. 6. - No 5-7. - P.574.
6. Oliver W.C. and Pharr G.M. // *J. Mater. Res.* - 1992. - V. 7. - P.1564.
7. McCabe A.R., Jones A.M. and Bull S.J. // *Diamond and Relat. Mater.* - 1994. - V. 3. - P.205.
8. Pethica J.B., Koidl P., Gobrecht J. and Schuler C. // *J. Vac. Sci. Technol.* - 1985. - V. A3. - P.2391.
9. Jiang X., Zou J.W., Reichelt K. and Grunberg P. // *J. Appl. Phys.* - 1989. - V. 66. - P.4729.
10. Knight J.C., Whitehead A.J. and Page T.F. // *J. Mater. Sci.* - 1992. - V. 27. - P.3939.

THE EFFECT OF ION BOMBARDMENT ON THE MECHANICAL PROPERTIES OF a-C:H THIN FILMS

S.N. Dub, N.V. Novikov

Institute for Superhard Materials of the NAS of Ukraine, Kiev-74, 04074, Ukraine

Amorphous hydrogenated carbon (a-C:H) films were deposited on polymeric substrates by glow-discharge decomposition of butane. For a set of samples, produced at different pressures, such mechanical properties as nanohardness and wear resistance were investigated. It has been found that mechanical properties of a-C:H films are strongly dependent on the pressure in the reactor. At the pressure in the reactor of about 10 Torr, the deposition of polymer-like a-C:H films occurs. Such films are characterized by low hardness and wear resistance and visco-elastic behaviour at indent reloading. At the reduction of the pressure in the reactor, the improvement of mechanical properties of polymer-like a-C:H films was observed due to an ion bombardment. Ion bombardment of the polymer (PET) surface with 150-keV C⁺ ions has confirmed this assumption. The ion bombardment of the growing a-C:H film surface caused drastic increases of its hardness, value of elastic recovery of indent depth after unloading and wear resistance. Ion bombardment is a well-known method to improve mechanical properties of a polymer surface. But the thickness of a modified layer is usually much less than 1 micron. Ion bombarding during film deposition allows us to obtain ion-hardened polymer-like a-C:H films with a much higher thickness (> 4 micron). With respect to the mechanical properties, polymer-like a-C:H films hardened by ion bombardment occupy a position between polymer-like and diamond-like a-C:H films. A high wear resistance and adhesion to a polymeric substrate, as well as the possibility to be deposited on substrates with a large area at temperatures below 100 °C make polymer-like a-C:H films, hardened by ion bombardment, a promising protective coating for polymeric materials.