

## МОРФОЛОГИЯ ПОВЕРХНОСТИ И ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НИКЕЛЬ-УГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИТНЫХ ПЛЕНОК, СФОРМИРОВАННЫХ МЕТОДОМ МИКРОВОЛНОВОГО ПЛАЗМО-УСИЛЕННОГО ХИМИЧЕСКОГО ВАКУУМНОГО ОСАЖДЕНИЯ ИЗ АРГОН-АЦЕТИЛЕНОВОЙ ГАЗОВОЙ СМЕСИ

М.В. Асташинская<sup>1)</sup>, W. Wójcik<sup>2)</sup>, С. Kozak<sup>2)</sup>, P. Tarkowski<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> Белорусский государственный университет, 220050 Минск, Пр. Независимости, 5, тел. (375-17) 2095512, e-mail: uqlov@bsu.by

<sup>2)</sup> Lublin Technical university, Lublin, Poland

Исследовано изменение морфологии поверхности и трибологических свойств гидрогенизированных аморфных никель-углеродных композитных (Ni/a-C:H) пленок, полученных методом микроволнового плазмо-усиленного химического вакуумного осаждения, в зависимости от содержания C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> в смеси газов. Установлено, что концентрации углерода в пленке увеличивается пропорционально от 0 до 95 % с ростом содержания C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> в реактивной газовой смеси от 0 до 100 %. Метод атомно-силовой микроскопии позволил выявить на поверхности Ni/a-C:H композитов никельсодержащие образования. Обнаружено, что концентрация данных образований и их размер на поверхности пленок зависят от содержания C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> в смеси реактивных газов. Изменение трибологических свойств происходит также в зависимости от содержания C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> в газовой смеси, при этом наименьшим значением начального коэффициента трения (~ 0,04) и наибольшей износостойкостью обладают пленки, сформированные в смеси газов с содержанием C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 60 %.

### Введение

В настоящее время интенсивно исследуются физические свойства композиционных металл-углеродных материалов. Это обусловлено тем, что физические свойства металл-углеродных композитов модифицируются в широких пределах в зависимости от степени легирования металлом, концентрации водорода, уровня остаточных механических напряжений, состояния поверхности [1,2]. Наиболее детальное исследование морфологии поверхности металл-углеродных тонких пленок с высокой степенью гладкости можно получить с помощью метода атомно-силовой микроскопии (АСМ). Изображения топографии и фазового контраста, полученные этим методом, несут информацию как о структуре, так и о локальных механических свойствах поверхности [3-5].

Целью данной работы являлось изучить состояние морфологии поверхности и трибологические свойства композиционных никель-углеродных (Ni/a-C:H) тонкопленочных материалов, полученных методом плазмо-усиленного химического вакуумного осаждения с помощью метода атомно-силовой микроскопии в зависимости от содержания углерода в пленках.

### Методика эксперимента

Для нанесения композитных Ni/a-C:H пленок на подложки монокристаллического кремния с кристаллографической ориентацией (110) использовался плазменный реактор, основанный на распределенном микроволновом газовом разряде [4,6]. Осаждение Ni/a-C:H композитных пленок состоит из комбинации двух микроволновых плазмо-ассистированных процессов осаждения: плазмо-усиленного химического вакуумного осаждения (PECVD) углерода из аргон-ацетиленовой (Ar-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>) газовой смеси и одновременном физическом распылении никелевой мишени.

Топография поверхности образцов исследовалась с помощью сканирующего зондового микроскопа «Solver P47 - PRO» в полуконтактном ре-

жиме. Использовались кремниевые кантилеверы серии NSG 10 без покрытия и с проводящим покрытием W<sub>2</sub>C толщиной 25 нм (коэффициент жесткости кантилеверов 11,5 Н/м, резонансная частота 242 кГц). Радиус закругления зонда без покрытия составляет 10 нм, радиус закругления зонда с проводящим покрытием 35 нм. Исследование топографии поверхности проводилось методом постоянной силы, определение локальных электрических свойств поверхности — методом электросилового микроскопии [7]. При проведении измерений по методу электростатической силовой микроскопии (ЭСМ) образец устанавливается на подложку с пружинным контактом. Расстояние от зонда до поверхности на втором проходе составляло dZ = 20 нм (напряжение смещения U<sub>0</sub>=1 В).

Фрикционные испытания Ni/a-C:H пленок по методу "палец-поверхность" проводились на трибометре ТАУ-1М в условиях сухого трения. Трибологические характеристики определялись при возвратно-поступательном скольжении, выполненном при комнатной температуре (22±1 °С) и относительной влажности (50±5%). Скорость движения столика с образцом составляла 4 мм/с, индентор, радиус закругления которого составляет 0,2 мм, был выполнен из твердого сплава ВК8, нагрузка при испытаниях составляла 0,1 Н, все фрикционные испытания проводились в течение 30 минут. Морфология треков износа пленок исследовалась с помощью оптического микроскопа.

### Результаты и обсуждение

Концентрация атомов никеля, углерода, водорода (C/(Ni+C), Ni/(Ni+C) и H/C) в Ni/a-C:H пленках в зависимости от содержания C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> в смеси газов была определена с использованием метода резерфордского обратного рассеяния (РОР). Зависимость концентрации углерода в пленке увеличивается пропорционально от 0 до 95 % с ростом содержания C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> в реактивной газовой смеси от 0 до 100 %. Одновременно происходит про-

порциональное уменьшение содержания никеля в пленке от 100 до 5 %. Средняя концентрация водорода (Н/С) составляет приблизительно 20–30 %.

Согласно данным рентгеноструктурного анализа и комбинационного рассеяния, представленным в работе [8], Ni/a-C:H композиты обладают структурно-фазовыми особенностями в широком диапазоне концентраций никеля и углерода. Для детального выявления поверхностных особенностей никель-углеродных композитов был использован метод атомно-силовой микроскопии (АСМ), в рамках которого используя методику электростатической силовой микроскопии (ЭСМ) определялось распределение электрического поля вблизи поверхности. Использование ЭСМ связано с тем, что углеродная и металлическая компонента, входящая в состав покрытия, обладает различной проводимостью. На рисунке 1 представлены данные по топографии поверхности и распределению электростатических сил для плёнок, полученных в газовой смеси с различным содержанием  $C_2H_2$ . Метод атомно-силовой микроскопии позволил выявить на поверхности Ni/a-C:H композитов никельсодержащие образования, соответствующие светлым областям на изображениях топографии поверхности и темным областям на ЭСМ изображениях. Обнаружено, что концентрация данных образований и размер на поверхности плёнок зависит от содержания  $C_2H_2$  в смеси реактивных газов.

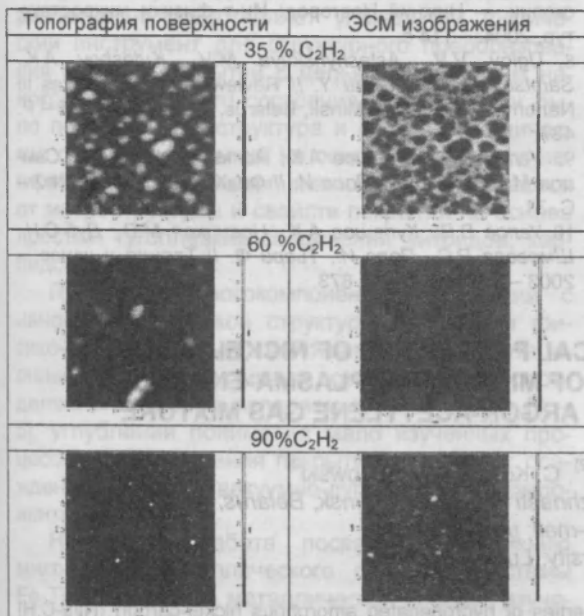


Рис. 1. АСМ изображения рельефа и ЭСМ изображения распределения электрических сил Ni/a-C:H плёнок, сформированных из  $Ar-C_2H_2$  газовой смеси различного состава.

Ni/a-C:H пленки, осажденные в смеси газов с содержанием  $C_2H_2$  до 35%, характеризуются наличием достаточного количества проводящих никельсодержащих образований, средний размер которых изменяется от 83 до 165 нм. При увеличении содержания  $C_2H_2$  в газовой фазе более 40% рельеф становится менее развитым, а количество и размер никельсодержащих образований

уменьшается до 35 нм для Ni/a-C:H плёнок, сформированных при содержании  $C_2H_2$  90 %.

С увеличением содержания  $C_2H_2$  до 90 % средняя шероховатость для Ni/a-C:H композитов уменьшается до 0,6 нм, что свидетельствует о сглаживании поверхности плёнок при высоких содержаниях  $C_2H_2$ .

Фрикционные испытания гидрогенизированных аморфных никель-углеродных композитных (Ni/a-C:H) плёнок, сформированных на кремниевой подложке в газовой фазе с различным содержанием  $C_2H_2$ , представлены на рис. 2.

Коэффициент трения Ni/a-C:H плёнок сформированных в газовой фазе с концентрацией  $C_2H_2$  35 % линейно растёт с увеличением пути трения от 0 до 1 м (Рис. 2а). Это связано с изменением фазового состояния, а именно с переходом кристаллического состояния в аморфное, понижением твёрдости плёнок до 6 ГПа [9], а также повышением шероховатости пленки до 5 нм. Далее наблюдаются сильные флуктуации коэффициента трения, обусловленные разрушением индентором кремниевой подложки и увеличением абразивного износа.

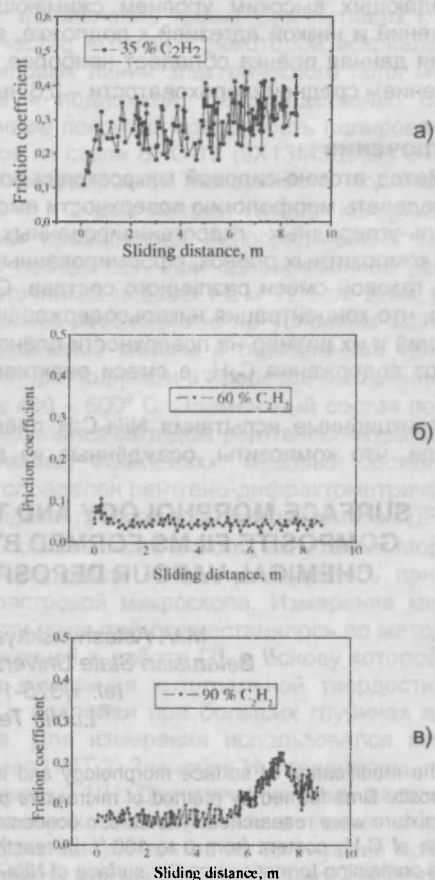


Рис. 2. Зависимость коэффициента трения от пути трения Ni/a-C:H композитов, сформированных из  $Ar-C_2H_2$  газовой смеси различного состава.

При выбранных условиях фрикционных испытаний с большой достоверностью можно сказать, что твёрдость плёнки, адгезионное взаимодействие в местах контакта, предел прочности на сдвиг плёнки являются постоянными величинами [10].

Таким образом, длина пути трения, соответствующая области линейного возрастания значения коэффициента трения, т.е. область постепенного внедрения индентора вглубь плёнки является относительной мерой износостойкости пленки в данных условиях трибологических испытаний.

При увеличении концентрации  $C_2H_2$  в газовой фазе до 60 % происходит улучшение трибологических характеристик: коэффициент трения достигает 0,04 и износостойкостью повышается (Рис. 2б). При этом шероховатость пленки составляет 3 нм. Для данной плёнки были проведены дополнительные фрикционные испытания с увеличенной нагрузкой 0,2 и 0,5 Н, которые показали, повышенные адгезии и износостойкости пленки.

Для Ni/a-C:H плёнки, сформированной при концентрации  $C_2H_2$  90 %, происходит изменение характера поведения коэффициента трения (Рис. 2в).

Оптические исследования треков износа данной плёнки показали, что индентор после более чем 8 метров пути трения не внедрился в кремний, но в то же время происходит растрескивание плёнки в процессе истирания индентором, что характерно при износе твердых и хрупких пленок, обладающих высоким уровнем сжимающих напряжений и низкой адгезией к подложке, в то же время данная плёнка обладает наиболее низким значением средней шероховатости ~ 0,6 нм.

### Заключение

Метод атомно-силовой микроскопии позволил исследовать морфологию поверхности аморфных никель-углеродных гидрогенизированных (Ni/a-C:H) композитных плёнок, сформированных из Ar- $C_2H_2$  газовой смеси различного состава. Обнаружено, что концентрация никельсодержащих образований и их размер на поверхности плёнок зависят от содержания  $C_2H_2$  в смеси реактивных газов.

Фрикционные испытания Ni/a-C:H плёнок показали, что композиты, осаждённые из газовой

смеси с содержанием  $C_2H_2$  60 %, обладают наилучшими трибологическими характеристиками: наименьшим значением начального коэффициента трения (~ 0,04) и наибольшей износостойкостью, при этом значение средней шероховатости ~ 3 нм.

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда фундаментальных исследований в рамках проекта "Структура и механические свойства тонкоплёночных металл-углеродных композитов, сформированных методом плазмо-усиленного химического вакуумного осаждения" № Ф06М-192.

### Список литературы

1. Feng B., Cao D.M., Meng W.G., Rehn L.E., Baldo M.E., Doll G.L. // *Thin Solid Films*. – 2001 – vol. 398-399. – P. 210.
2. Zeng X.T., Zhang S., Ding X.Z., Teer D.G. // *Thin Solid Films*. – 2002. – vol. 420-421. – P. 366.
3. Асташинская М.В., Поло И., Кулешов А.К., Кузнецова Т.А., Чижик С.А. // Взаимод. излучений с твердым телом: Материалы VI Международной конференции. - Мн, 2005. – С. 164.
4. Uglov V.V., Kuleshov A.K., Astashynskaya M.V., Anishchik V.M., Dub S.N., Thiery F., Pauleau Y. // *Composites Science and Technology*. – 2005. – vol. 65, Issue 5. – P. 785.
5. Whangbo M.-H., Magonov S.N., Bengel H. // *Probe Microsc.* – 1997. – vol. 1. – P.23.
6. Pauleau Y., Thiery F., Uglov V.V., Kuleshov A.K., Dub S.N., Samtsov M.P. // *Adv. Mater. Sci.* – 2003. – N 4. – P.1.
7. Миронов В.Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии. — Нижний Новгород: Ин-т физики микроструктур, 2004. – 114 с.
8. Uglov V.V., Astashynskaya M.V., Kuleshov A.K., Samtsov M.P., Pauleau Y. // *Reviews and shot notes to Nanomeeting* – 2007, Minsk, Belarus, 22-25 May 2005 – P. 487.
9. Углов В.В., Кулешов А.К., Асташинская М.В., Самцов М.П., Дуб С.Н., Поло И. // *ФизХОМ*. – 2006. – №2 – С. 31.
10. Углов В.В., Кулешов А.К., Новицкая М.В., Дуб С.Н., Шмегера Р.С., Поло И., Тьерри Ф. // *Трение и износ* – 2003 – Т. 24, № 6 – С. 673.

## SURFACE MORPHOLOGY AND TRIBOLOGICAL PROPERTIES OF NICKEL-CARBON COMPOSITE FILMS FORMED BY METHOD OF MICROWAVE PLASMA-ENHANCED CHEMICAL VAPOUR DEPOSITION FROM ARGON-ACETYLENE GAS MIXTURE

M.V. Astashynskaya<sup>1</sup>, W. Wojcik<sup>2</sup>, C. Kozak<sup>2</sup>, P. Tarkowski<sup>2</sup>

<sup>1</sup> *Belarusian State University, 4 Nezalezhnasti Pr., 220050 Minsk, Belarus,*

*tel. +(375-17) 2095512, e-mail: uglov@bsu.by*

<sup>2</sup> *Lublin Technical university, Lublin, Poland*

The modification of surface morphology and tribological properties of hydrogenated amorphous nickel-carbon (Ni/a-C:H) composite films formed by method of microwave plasma-enhanced chemical vapour deposition depending on  $C_2H_2$  content in gas mixture were researched. The carbon concentration in film was established to increase from 0 to 95 % proportionally to the growth of  $C_2H_2$  content from 0 to 100 % in reactive gas mixture. The method of atomic-force microscopy allowed to reveal nickel-containing formations on the surface of Ni/a-C:H composites. The concentration and size of these formations were found out to depend on  $C_2H_2$  content in gas mixture. The modification of tribological properties takes place also depending on  $C_2H_2$  content in gas phase, at the same time the films formed in gas mixture with  $C_2H_2$  concentration of 60 % possess the lowest value of friction coefficient (~ 0,04) and the maximal wear resistant.