

07

## Микроструктура, химические связи и фрикционные свойства нанокристаллических алмазных пленок, сформированных в различных газовых средах

© N. Kumar<sup>1</sup>, A.T. Козаков<sup>2</sup>, S. Dash<sup>1</sup>, A.K. Tyagi<sup>1</sup>, I.N. Lin<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Центр атомных исследований им. Индиры Ганди, Кальпакам, Тамилнаду, Индия

<sup>2</sup> Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета, Ростов-на-Дону, Россия

<sup>3</sup> Тамканский университет, Тамсуи, Тайвань

E-mail: kozakov\_a@mail.ru

(Поступила в Редакцию 7 ноября 2012 г.)

Методом химического осаждения из газовой фазы при активировании микроволновой плазмой (МPECVD) получены нанокристаллические пленки, свойства которых зависят от состава газовой среды. Для пленки, созданной в плазменной среде состава Ar/CH<sub>4</sub>, наблюдаются высокий коэффициент кристалличности, малый размер зерна и большая доля *sp*<sup>2</sup>/аморфного углерода, что приводит к повышенным твердости и модулю упругости. Низкое значение коэффициента трения этой пленки обусловлено малым размером зерна и высокой долей граничной фазы *sp*<sup>2</sup>/аморфного углерода, которая обеспечивает легкое скольжение. Угол смачивания пленки был малым (гидрофильные свойства) в случае, если плазма состояла из смеси Ar/CH<sub>4</sub>. Показано, что смачивающие свойства пленок обусловлены тонким слоем карбоксильных и гидроксильных функциональных групп, пассивирующих оборванные связи на поверхности, обеспечивающих граничный механизм смазки. Было также найдено, что коэффициент трения этих пленок обратно пропорционален контактному давлению, зависящему от диаметра пробного шара. Работа выполнена по инициативной тематике в научно-исследовательском институте Южного федерального университета.

### 1. Введение

Тонкие пленки на углеродной основе имеют широкую область прикладных применений, включая исключительные трибологические эксплуатационные качества в широкой области рабочих сред [1–4]. В этих пленках наиболее критическими композиционными переменными являются распределение гибридных состояний углерода и содержание водорода [5]. Имеются различные классы важных для трибологии материалов, основанных на углероде исключительно в форме алмазоподобных углеродных и микро/нанокристаллических алмазных пленок [4–7]. Алмазоподобные пленки обнаруживают низкий коэффициент трения только в специфических трибологических условиях испытания [6]. Микроструктурные алмазные пленки в большинстве случаев не обладают улучшенными трибологическими свойствами. Наоборот, они обладают высоким коэффициентом трения, который приводит к большому абразивному износу при работе [7]. Однако уникальные физические и химические свойства нанокристаллических алмазных пленок (NCD) очень полезны в узлах трения, в которых необходимы одновременно низкий коэффициент трения и высокое сопротивление износу [1,2,8]. С увеличением отношения количества атомов на поверхности к объемным отчетливо наблюдаются изменения в физических и химических свойствах пленок [1]. Эти изменения обнаруживают уникальные механические свойства бла-

годаря малым размерам нанокристаллитов. Целый ряд публикаций свидетельствуют о высоких фрикционных и износных характеристиках нанокристаллических алмазных пленок [9,10]. Причиной этого является высокая объемная доля алмазных зерен с *sp*<sup>3</sup> гибридной связью по отношению к смазочной граничной фазе аморфного углерода и сети атомов углерода с *sp*<sup>2</sup> гибридными орбиталями [4]. Оптимизация газовой среды является одним из основных требований при формировании межзеренных границ, которые обеспечивают механизм низкого трения нанокристаллических пленок в технических устройствах.

Настоящая работа посвящена исследованию трибологических свойств нанокристаллических алмазных пленок, выращенных методом химического осаждения из газовой фазы при активировании микроволновой плазмой в двух разных газовых средах таких, как Ar/CH<sub>4</sub> и Ar/2%Н<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>. Полученные трибологические характеристики пленок сопоставлены с морфологией и химическим строением этих пленок. Механизм трения этих пленок объяснен на основе данных о микроструктуре, химической связи и поверхностной энергии пленок.

### 2. Эксперимент

Для получения нанокристаллических алмазных пленок методом химического осаждения из газовой фазы при активировании микроволновой плазмой была

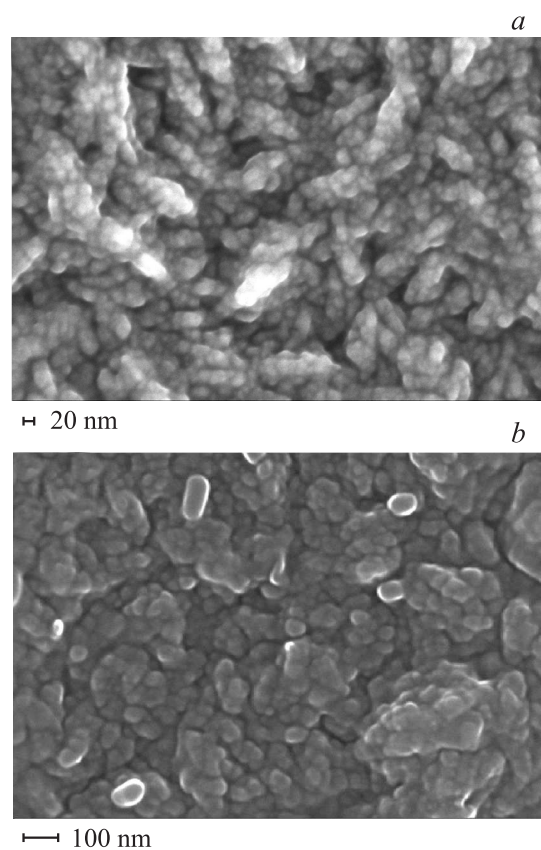
использована система IPLAS-Cyranus (2.45 GHz). Эти пленки были выращены на кремниевых подложках при использовании газовых фаз двух разных составов. Время осаждения составляло 2 h при температуре подложки 650°C. Условия выращивания первой пленки составляли: состав газовой фазы поддерживался в отношении  $\text{Ar}/\text{CH}_4 = 99/1$ , при этом микроволновая мощность и давление были постоянными и равными 1200 W и 120 Torr соответственно. При выращивании второй пленки в  $\text{Ar}/\text{CH}_4$  газовую среду вводился  $\text{H}_2$  (так что поддерживался состав  $\text{Ar}/\text{H}_2/\text{CH}_4 = 97/2/1$ ) при микроволновой мощности и давлении газовой фазы 1200 W и 110 Torr соответственно. Введем обозначения для пленки, выращенной в газовой фазе состава  $\text{Ar}/\text{CH}_4$ —NCD(I) (NCD — nanocrystalline diamond film), а для пленки, выращенной в газовой фазе состава 2%  $\text{H}_2$  в  $\text{Ar}/\text{CH}_4$ —NCD(II). Толщина пленок измерялась с помощью профилометра Dektak 6M (фирма Veeco, USA) при нагрузке 5 mg и скорости сканирования 30  $\mu\text{m}/\text{s}$ . Тонкий конец алмазного зонда с радиусом кривизны 12.5  $\mu\text{m}$  перемещался поперек закрытой области кремниевой подложки к пленке. Морфология поверхности пленки исследовалась с помощью сканирующего электронного микроскопа с полевой эмиссией (FESEM, Carl Zeiss supra 55). Рамановские спектры на поверхности пленок записывались в геометрии обратного рассеяния используя линию с длиной волны 325 nm аргонового лазера с помощью спектрометра Renishaw micro-Raman (Model INVIA). Рентгеновские фотоэлектронные спектры (РЭФС) получались с помощью системы анализа поверхности ESCALAB 250. Система обладает монохроматором. Энергетическое разрешение, измеренное на линии  $\text{Ag}_3d_{5/2}$ , составляло 0.6 eV. Диаметр рентгеновского зонда — 500  $\mu\text{m}$ . Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии были проведены исследования на поверхности алмазных пленок и внутри следа изнашивания, сформированного после трибологических испытаний. Основной целью этого эксперимента являлось изучение разницы в химических связях на поверхности пленок и внутри следа износа.

Краевой угол смачивания измерялся методом покоящейся капли с помощью прибора фирмы Крусс Изидроп (EasyDrop DSA 100). Объем водяной капельки составлял 1  $\mu\text{L}$ . Прибор эксплуатировался при комнатной температуре и атмосферном давлении с относительной влажностью  $\sim 50\%$ . Ошибка измерения краевого угла составляла, как правило,  $\pm 2^\circ$ . Смачиваемость поверхности пленки оценивалась по измерению статического угла смачивания для воды. Для исследования твердости и модуля упругости проводилось наноиндентирование. Для определения твердости пленки применялся нанотестер фирмы CSM (Швейцария) при контактной нагрузке 10 mN с алмазным индентором по Берковичу. Генерировалась кривая зависимости смещения от нагрузки, а затем для получения значений твердости и модуля упругости образцов анализировалась результирующая кривая по методу Оливера и Пфарра [11]. На каж-

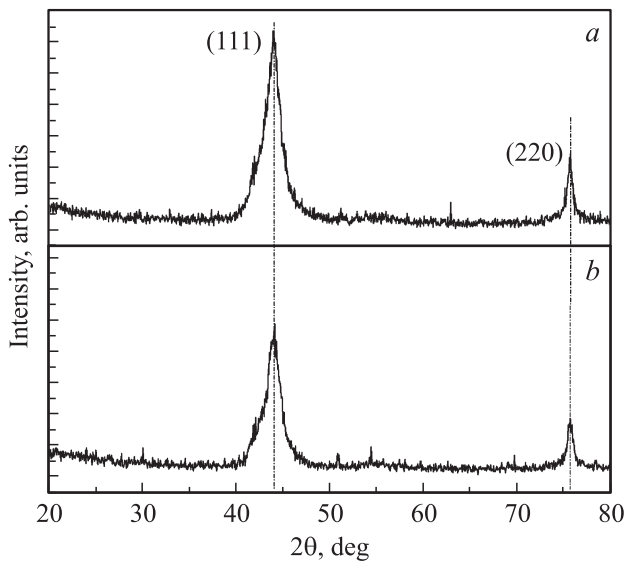
дом образце проводилось по четыре измерения, после этого рассчитывались среднее отклонение и ошибки определения прочности и модуля упругости. При проведении трибологических исследований использовался режим вращения шара по диску нанотрибометра NTR<sup>2</sup>, TRB (фирма CSM Instruments, Швейцария). Нагрузка и скорость скольжения составляли 50  $\mu\text{N}$  и 0.5 cm/s соответственно. В качестве контртел использовались шары из стали марки 100Cr6 диаметром 1.0, 1.5 и 2 mm, скользившие по неподвижной нанокристаллической алмазной пленке. Общая длина пробега при каждом эксперименте составляла 1.5 метра. Трибологические эксперименты проводились при комнатной температуре и условий атмосферы окружающей среды с относительной влажностью 58%.

### 3. Обсуждение результатов

3.1. Микроструктура, кристаллическое строение и химические связи в алмазоподобных пленках. На рис. 1 и 2 представлены изображения, полученные с помощью электронного микроскопа с полевой эмиссией изображения поверхности алмазоподобных пленок NCD(I) (рис. 1, *a*) и NCD(II) (рис. 1, *b*). Видно, что размер зерен пленки NCD(I) со-



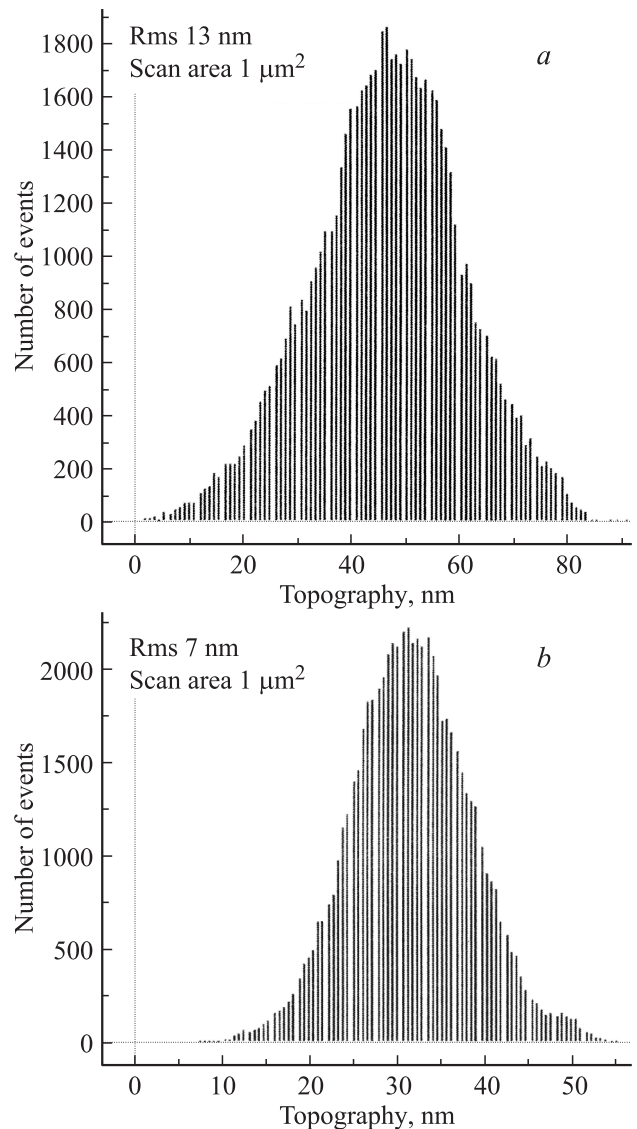
**Рис. 1.** Изображения участков нанокристаллических алмазных пленок с помощью растрового электронного микроскопа: (*a*) NCD(I); (*b*) NCD(II).



**Рис. 2.** Дифрактограммы нанокристаллических алмазных пленок: (a) NCD(I); (b) NCD(II).

ставляет 7–12 nm, в то время как зерна пленки NCD(II) несколько больше и имеют размер в среднем 10–15 nm. Более точно, размеры зерен пленок и параметры кристаллической структуры пленок были изучены методом рентгеноструктурного анализа. Было показано (рис. 2), что полученные алмазные пленки обладают кубической гранцентрированной кристаллической решеткой. Два пика на дифрактограммах рис. 2, *a* и *b*, имеющие положение 43.92 и 75.47  $2\theta^\circ$  соответственно, отвечают (111) и (220) направлениям в решетке. Интенсивности пиков (111) и (220) направлений уменьшаются в пленке NCD(II), что говорит о меньшем коэффициенте кристалличности в этой пленке. Это согласуется с большими размерами микрокристаллитов в пленке и дефектов из-за формирования сетевой структуры связей водорода с атомами углерода, что приводит к разупорядочению тетраэдрических связей в решетке алмаза [12,13]. Сужение дифракционных пиков на дифрактограмме, относящейся к пленке NCD(II), также указывает на увеличение размеров микрокристаллитов (зерен) в этой пленке. Размеры микрокристаллитов рассчитывались по формуле Шеррера с использованием наиболее интенсивного пика, отвечающего (111) направлению. Согласно расчетным данным, размер зерна в пленке NCD(I) составляет 9 nm (рис. 2, *a*), который увеличивается до 14 nm в пленке NCD(II) (рис. 2, *b*). Рост зерна согласуется с увеличением плотности центров кристаллизации тетраэдрического кристалла с  $sp^3$ -гибридизацией, в то время как центры с  $sp^2$ -гибридизацией вытравливаются при вводе в пленку водорода [12]. Таким образом, важно отметить, что на уширение дифракционного пика сильно влияет плотность дефектов кристалла. Из рис. 3 также следует, что размер зерна коррелирует с шероховатостью поверх-

ности. В пленке NCD(I) (рис. 3, *a*) она составляет около 7 nm, в то время как в пленке NCD(II) она вырастает до 13 nm (рис. 3, *b*). На рис. 4 представлены данные исследований методом рамановской спектроскопии, характеризующие химические связи в алмазных пленках. Рамановские спектры нанокристаллических алмазных пленок, будучи чувствительными к структурным характеристикам пленок, позволяют исследовать неалмазные фазы, расположенные по межзеренным границам, которые имеют большую плотность в пленках. Эти спектры хорошо интерполируются отрезком фона прямой линией, при использовании лоренцевых кривых для компонентов спектров, отвечающих полосам  $\nu_1$ ,  $D^*$  и  $\nu_3$ , а также гауссовых кривых для  $\nu_1$ ,  $D$  и  $G$  полос. Такая обработка позволяет выделить в рамановских спектрах пленок, представленных на рис. 4, *a* [NCD(I) пленка] и рис. 4, *b* [NCD(II)-пленка] шесть пиков. Пики, имеющие



**Рис. 3.** Неровность поверхности нанокристаллических алмазных пленок: (a) NCD(I); (b) NCD(II).

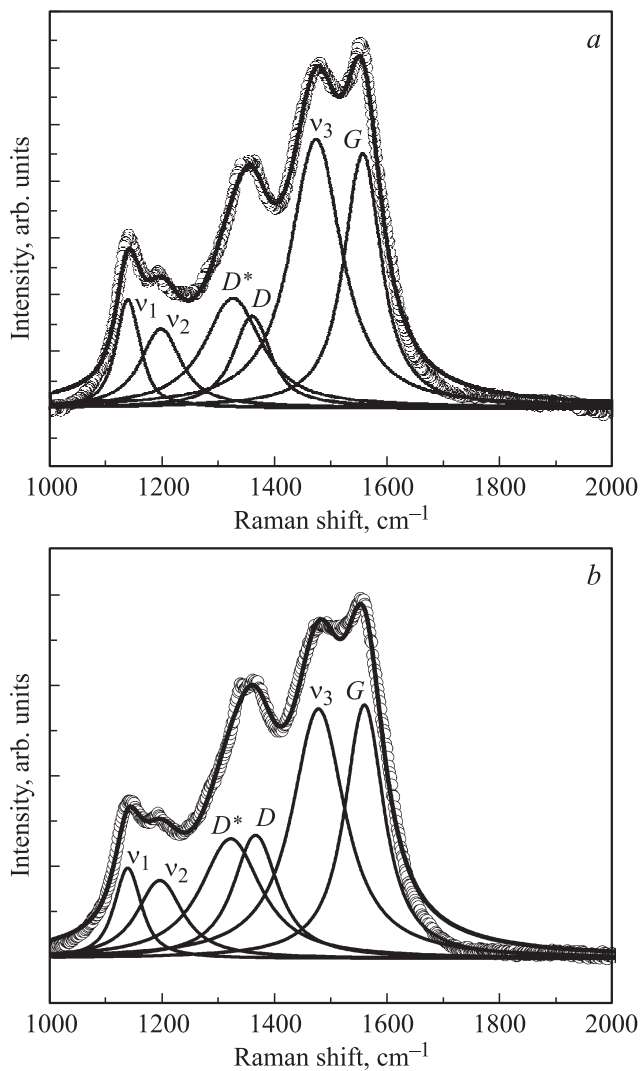


Рис. 4. Рамановские спектры нанокристаллических алмазных пленок: (a) NCD(I); (b) NCD(II).

энергию  $1133$ ,  $1191$  и  $1463 \text{ cm}^{-1}$  соответствуют полосам  $\nu_1$ ,  $\nu_2$  и  $\nu_3$  соответственно, их называют трансполиацетиленовыми пиками (ТРА) [14–16]. Пик  $D^*$  с энергией  $1332 \text{ cm}^{-1}$  относится к нанокристаллической алмазной фазе [14], чье наличие подтверждается также данными рентгеноструктурного анализа. Две спектральные особенности, такие как  $D$  и  $G$  полосы, расположенные в местах около  $1363 \text{ cm}^{-1}$  и  $1557 \text{ cm}^{-1}$  имеют своим происхождением разупорядоченные неалмазные фазы. Они относятся к  $sp^2$ -связям графитовой сетки, а именно к точкам края зоны, имеющим  $A_{1g}$  и  $E_{2g}$  симметрию, соответственно [15,16]. Эти фазы присутствуют на границах зерен алмазных пленок. Наличие в спектре  $\nu_1$  и  $\nu_2$  полос, сопровождаемых пиком, обозначенным на рис. 4 как  $\nu_3$ , означает присутствие в пленках на границах зерен другой неалмазной фазы, имеющий трансполиацетиленовое состояние [15,17]. Отношение  $I(D)/I(G)$  характеризует долю фазы на межзеренных границах, относящуюся к сети  $sp^2$ -связей углерода.

В пленке NCD(I) отношение  $I(D)/I(G)$  равно  $0.36$ , которое в пленке NCD(II) увеличивается до  $0.48$ . Это означает, что доля межзеренной неалмазной фазы, представляющей собой сетку из  $sp^2$ -связей углерода увеличена в пленке NCD(I) по сравнению с пленкой NCD(II). Этому значению  $sp^2/sp^3$ -доли соответствует отношение площадей компонент  $I(D^*)/I(D)$ , равное  $2.3$  и  $2.0$  для пленок NCD(I) и NCD(II) соответственно. Обычно полоса  $D^*$  имеет положение центра, равное  $1323 \text{ cm}^{-1}$ , в спектре пленки NCD(II) она сдвинута в высокочастотную сторону до положения  $1331 \text{ cm}^{-1}$  благодаря ослаблению деформации решетки.

Краевой угол смачивания обычно измеряется для определения поверхностной энергии (поверхностное натяжение или свободная энергия Гиббса), которая характеризует гидрофобные или гидрофильные свойства поверхности. Краевой угол выше для поверхности с малой энергией. Эта поверхность называется более гидрофобной. В пленке NCD(I) краевой угол меньше и равен  $127^\circ$  по сравнению с  $152^\circ$  для пленки NCD(II), как это показано на рис. 5, a и b соответственно. Это означает, что характеристики смачивания поверхности пленки NCD(I) выше благодаря наличию на ней активированных оборванных связей. Такая поверхность эффективно адсорбирует молекулы воды, если краевой угол смачивания низкий, из-за достаточно большой величины

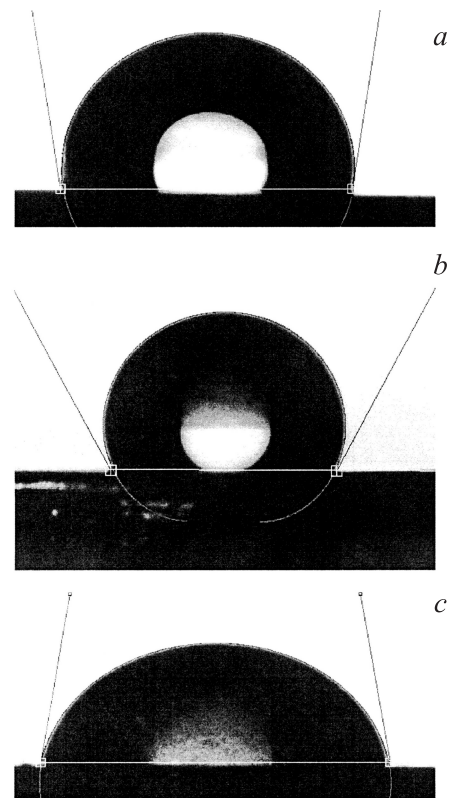
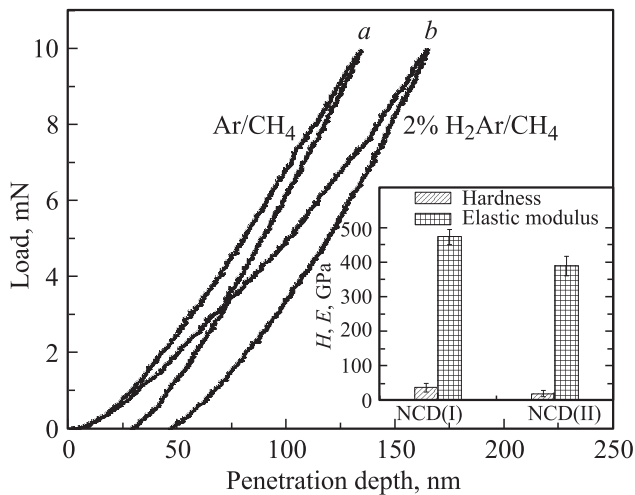


Рис. 5. Углы смачивания нанокристаллических алмазных пленок: (a) NCD(I); (b) NCD(II). (c) угол смачивания кремниевой подложки.



**Рис. 6.** Твердость нанокристаллических алмазных пленок, определенная методом наноиндентирования: (a) NCD(I); (b) NCD(II).

поверхностного натяжения. Краевой угол смачивания кремниевой подложки меньше  $82^\circ$  (рис. 5, c). Имеется большое число физических и химических факторов, влияющих на величину контактного угла смачивания на данной поверхности. В случае алмазных пленок границы зерен содержат разупорядочения и дефекты такие как аморфный углерод, трансполиацетиленовые цепи и примеси, которые могут влиять на контактный угол смачивания поверхности. Контактный угол смачивания углеродных материалов чувствителен к отношению  $sp^2/sp^3$ -гибридных связей, ионизации, дипольному моменту и наличию оборванных связей [18,19]. Изменение химического поведения поверхности, происходящее при насыщении оборванных связей является одной из значительных причин увеличения краевого угла смачивания в пленке NCD(II). Морфология поверхности и наличие на ней самоорганизованных фрактальных структур приводят к увеличению краевого угла смачивания. На увеличение гидрофобных свойств алмазных пленок влияет адсорбция водорода на поверхности пленки, в частности, бывает, что количество  $H_2$  в пленке сразу же после ее создания увеличено [20]. В результате хемосорбции водорода, при насыщении оборванных связей углерода происходит образование C–H-связей, ведущих к слабому взаимодействию пленка–вода, имеющему гидрофобный характер. Поверхностные дипольные моменты также уменьшаются благодаря формированию дипольных слоев при образовании гетерополярных C–H<sup>+</sup>-связей, что приводит к ослаблению взаимодействия между поляризованной молекулой воды и поверхностью пленки.

**3.2. Наноиндентирование тонких пленок.** Типичные кривые зависимости смещения от нагрузки эксперимента по наноиндентированию приведены на рис. 6. Там же на вставке к рисунку сопоставлены модули упругости и твердости для обеих пленок NCD(I) и NCD(II). При данной пиковой нагрузке глубина

проникновения в пленку NCD(I), обусловленная нагрузкой, меньше по сравнению с таковой для пленки NCD(II). Отношение глубин проникновения в пленки NCD(I)/NCD(II) составляет 0.78. Однако отношение глубины проникновения в пленке NCD(I) к оставшейся глубине составляет 2.66, в то время как для пленки NCD(II) это отношение возрастает до 4.5, что объясняется более высокой твердостью, равной 38.2 GPa пленки NCD(I) (рис. 6, кривая a). Это выше по сравнению с твердостью 21.8 GPa, которая была получена в случае пленки NCD(II) (рис. 6, кривая b). Тенденция в твердости согласуется с законом Холла–Петча. Закон Холла–Петча связывает увеличение твердости пленки с уменьшением размеров зерен. С уменьшением размеров зерен, уменьшается воздействие на дислокации на границах зерен. Поэтому требуется приложение большей силы для распространения дислокаций в глубь материала. Высокая глубина проникновения свидетельствует о мягкости пленки, обусловленной добавкой водорода, который разрушает  $sp^3$ -гибридизацию атомов углерода, упорядоченных в тетраэдрическую сеть. Это факт следует из данных рентгеновской дифракции и рамановской спектроскопии. Величина упругих микронапряжений выше в пленке NCD(I) (рис. 6, кривая a) по сравнению с пленкой NCD(II) (рис. 6, кривая b). Последнее согласуется со сдвигом рамановской линии  $D^*$  полосы в низкочастотную сторону, как это видно на рис. 4. Микронапряжения возникают, благодаря малым размерам микрокристаллитов и их взаимодействию с граничной фазой  $sp^2$ -сетки атомов углерода. Микронапряжение можно рассматривать как параметр, пригодный для оценки жесткости пленки, что следует из анализа энергии рассеиваемой в процессе индентирования [21–23]. В процессе индентирования работа преобразуется в энергию упругого напряжения  $U_{el}$ , энергию раскалывания  $U_{fr}$ , компоненту  $U_{pl}$  пластической деформации и тепловую энергию  $U_{th}$ . Энергетический баланс в процессе упругопластической деформации можно записать в виде  $W = U_{el} + U_{fr} + U_{pl} + U_{th}$ . Упругое напряжение обратимо, в то время как другие вклады необратимы. Тепловой энергией, рассеиваемой в процессе индентирования можно пренебречь из-за ее малости. Количество энергии, рассеиваемой в течение полного цикла нагрузка/разгрузка, равное  $W_{irr} = U_{fr} + U_{pl}$  представляет собой необратимую энергию. Отношение необратимой энергии к обратимой  $W_{irr}[NCD(I)]/W_{irr}[NCD(II)]$  равно 0.68. Это значение соответствует достаточно большому модулю упругости, равному 472 GPa для пленки NCD(I). Однако это отношение меньше в пленке NCD(II), что соответствует меньшему значению модуля упругости, равному 388 GPa. Модуль упругости связан с адгезией, энергией связи, средним межатомным расстоянием и коэффициентами пропорциональности, имеющими отношение к упругопластическим напряжениям, инициации трещины и формированию новых поверхностей [24]. Вышеупомянутые величины определяют силу связи, модуль упругости и сдвига и свободную энергию по-

верхности. Для конденсированной среды, деформация сильно ковалентных связей нормально проявляется в высоких значениях модуля упругости, как это имеет место для случая пленки NCD(I). В основном сетка из  $sp^3$ -связей влияет на такие механические свойства как твердость и жесткость алмазных пленок [25]. Граничная фаза, расположенная случайным образом, мягче, чем эквивалентный кристалл, несмотря на наличие в ней аналогичных связей. Это происходит из-за наличия межграницной потенциальной энергии и вакансий, обусловленных дислокациями. Межграницная потенциальная энергия обусловлена взаимодействиями на границах зерен и между зернами. Ее источником являются химические связи и плотности электронных состояний на межзеренных границах. В алмазоподобных тонких пленках равномерность распределения  $sp^3$ - и  $sp^2$ -связей лежит в основе вышеупомянутой твердости. Поэтому, твердость пленок зависит от доли  $sp^3$ -фазы в матрице. Твердость и модуль упругости алмазных пленок зависит от локальной конфигурации связей в них, силы C—C-связи и среднего координационного числа, преобладающего в сетке. В противоположность этому добавление  $H_2$  в плазму  $Ar/CH_4$  приводит к образованию сеток низкой плотности, которые обладают открытой структурой, подобно пустотам, длинным цепям и большим кольцам с огромным количеством C—H мест.

3.3. Фрикционные свойства наноалмазных пленок. Фрикционные характеристики наноалмазных пленок исследовались с использованием контртел в виде шара с тремя различными диаметрами 1.0, 1.5 и 2.0 mm. Эти кривые приведены на рис. 7, *a*, *b*. Для каждой кривой коэффициент трения измерялся пять раз и среднее значение вместе с величиной ошибки измерения представлено на рис. 8. Из рис. 8 видно, что коэффициент трения обеих пленок уменьшается с увеличением диаметра пробного шара. Было также получено, что коэффициент трения пленки NCD(I) (рис. 7, *a*) меньше коэффициента трения пленки NCD(II) (рис. 7, *b*) при любом диаметре пробного шара. Обсудим механизм трения, который внешне связан с размерами шара, в то время как фактически он определяется на наноуровне структурой алмазных пленок, т.е. наличием на поверхности  $sp^2$ ,  $sp^3$  и оборванных связей. Размер шара обуславливает контактную нагрузку и деформационное поведение. Для описания соотношения между упругой и упругопластичной модельными составляющими процесса трения может быть предложен следующий механизм. Вначале рассмотрим связь коэффициента трения с размерами шара. С увеличением размеров шара увеличивается область контакта контртела с образцом, которая обратно пропорциональна нагрузке. Пленка меньше деформируется в процессе скольжения шара, если контактная нагрузка на границе раздела шар—образец меньше. С уменьшением нагрузки доминирует вклад упругой составляющей трения, что является одним из основных необходимых условий получения низкого коэффициента трения. Однако при высокой нагрузке, которая имеет место при малых

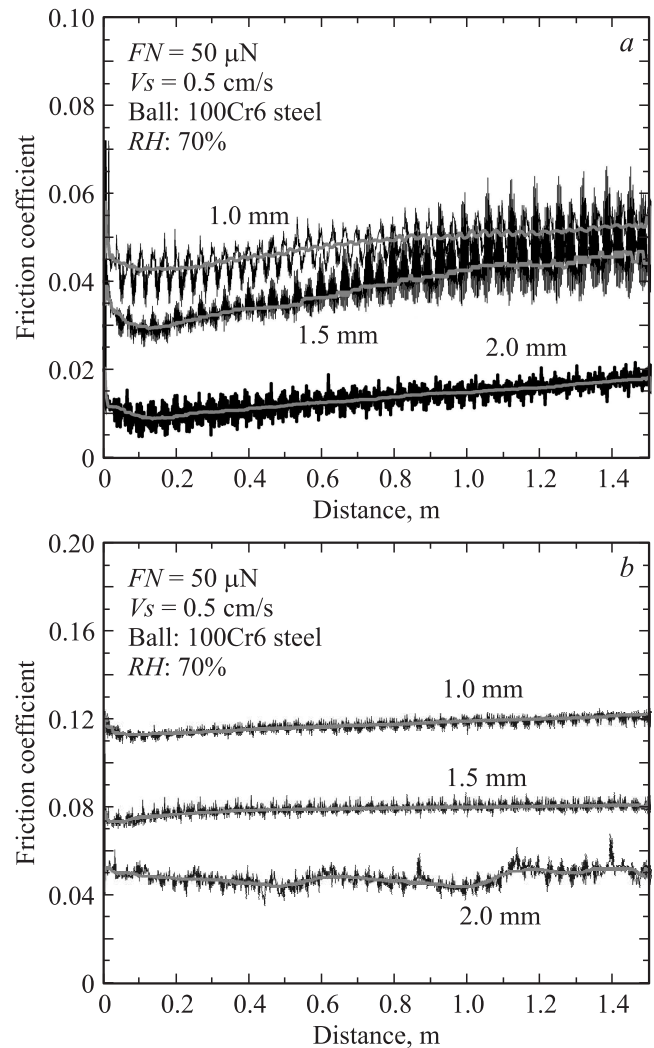
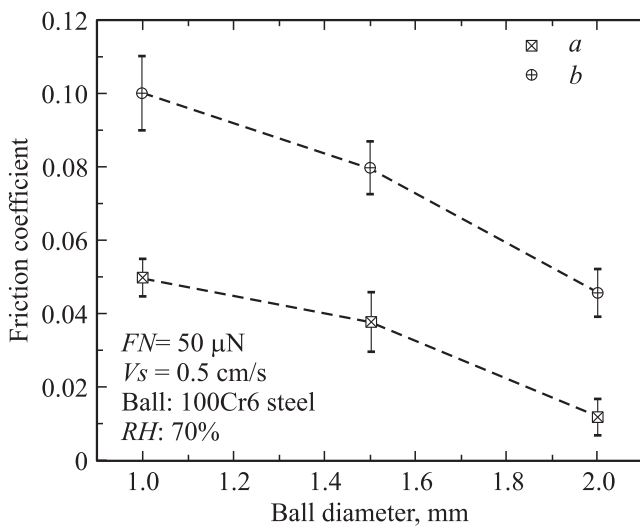


Рис. 7. Коэффициент трения нанокристаллических алмазных пленок: (а) NCD (I); (b) NCD (II).

размерах шара, доминирует упругопластичная составляющая трения [26–28]. В этом случае благодаря деформированию пленки происходит генерирование высокоактивных оборванных связей на поверхности (ковалентные  $\sigma$ -связи), взаимодействующих с поверхностью контртела, что приводит к увеличению адгезии и трения скользящих тел. При этом подразумевается, что деформация поверхности приводит к появлению микроскопических плоскостей разрушения в решетке, которое является причиной появления ковалентных  $\sigma$ -связей [29]. Кроме того, различие в коэффициентах трения, зависящее от химического состава плазмы, обусловлено и микростроением химических связей и морфологии поверхности этих пленок. Твердость и модуль упругости пленки, полученной с помощью плазмы состава  $Ar/CH_4$ , выше по сравнению с пленкой, полученной в плазме состава  $Ar/2\%H_2/CH_4$ , как это следует из наноиндентационных измерений. Этот факт означает, что величина деформации при скольжении меньше в пленке NCD(I). Для пони-



**Рис. 8.** Коэффициент трения нанокристаллических алмазных пленок с указанием ошибок измерений: (a) NCD(I); (b) NCD(II).

мания этой разницы были рассчитаны скорости износа пленок и шаров в двух различных системах скольжения алмазная пленка/стальной шар, т.е. NCD(I)/сталь и NCD(II)/сталь. Величина объема износа  $V$  шара была рассчитана по методу, предложенному Q. Liang et al. [30]

$$V = \pi t^2(3r - t)/3. \tag{1}$$

Здесь,  $t$  представляет собой толщину пленки переноса после одного акта скольжения,  $r$  — радиус шара, а  $d$  — диаметр пленки переноса, который берется равным ширине следа износа пленки.  $d$  определяется по следующей формуле

$$t = R - \sqrt{R^2 - \left(\frac{d}{2}\right)^2}. \tag{2}$$

Если объем износа известен, скорость износа рассчитывается с использованием следующего уравнения

$$k = V/(F \times S). \tag{3}$$

Здесь  $F$  и  $S$  — сила, действующая перпендикулярно поверхности пленки, и расстояние пробега при скольжении соответственно. Оказалось, что твердость стали

**Таблица 1.** Скорость износа пленки NCD(1) шара из стали 100Cr6

Диаметр шара, mm	$K_{\text{film}}, \text{mm}^3/\text{Nm}$	$K_{\text{ball}}, \text{mm}^3/\text{Nm}$
1.0	$1.4 \cdot 10^{-9}$	$4.2 \cdot 10^{-7}$
1.5	$4.6 \cdot 10^{-10}$	$4.0 \cdot 10^{-7}$
2.0	$2.3 \cdot 10^{-11}$	$1.2 \cdot 10^{-7}$

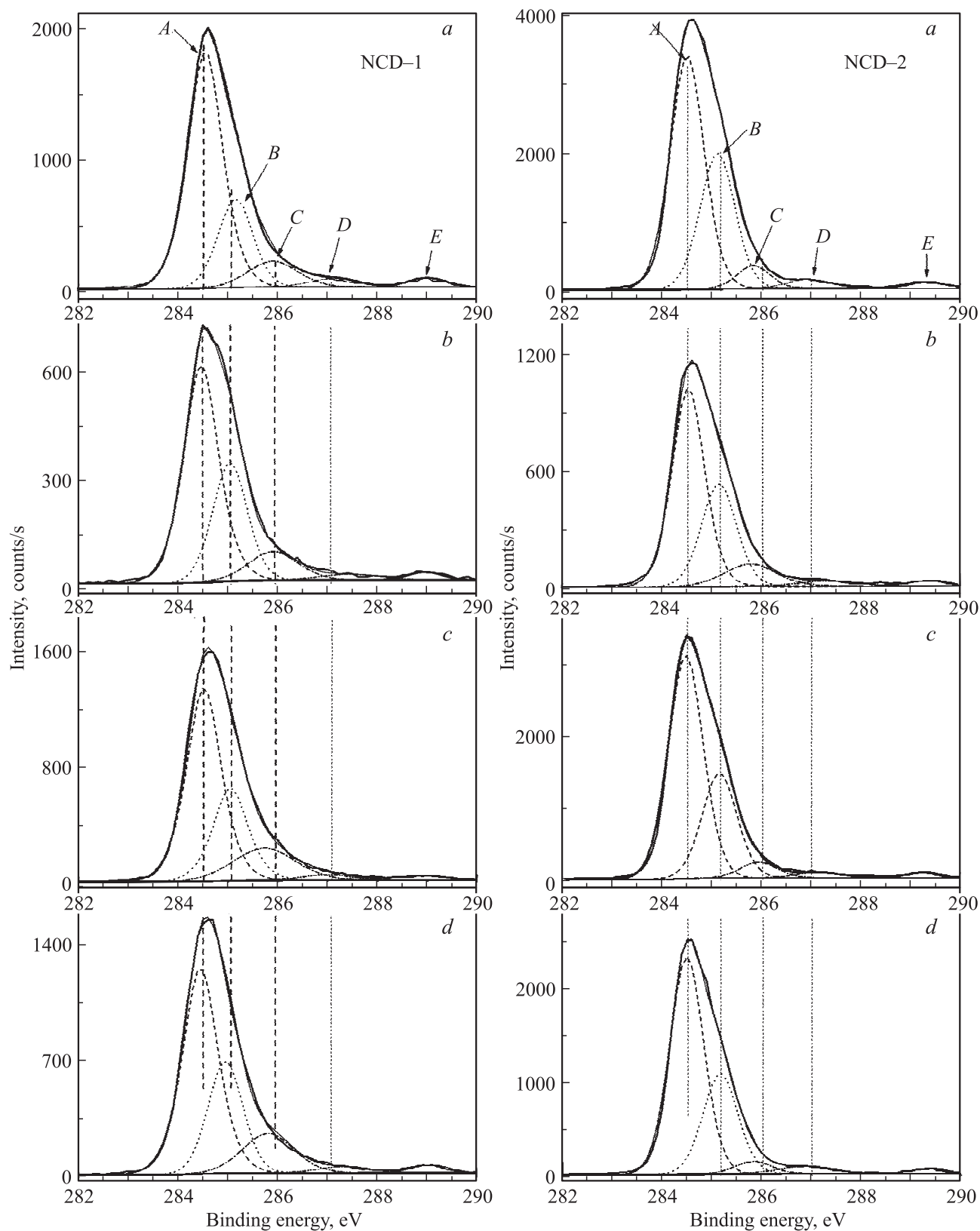
Примечание.  $K_{\text{film}}$  и  $K_{\text{ball}}$  — скорости износа пленки и шара соответственно.

**Таблица 2.** Скорость износа пленки NCD(II) и шара из стали 100Cr6

Диаметр шара, mm	$K_{\text{film}}, \text{mm}^3/\text{Nm}$	$K_{\text{ball}}, \text{mm}^3/\text{Nm}$
1.0	$6.0 \cdot 10^{-9}$	$6.2 \cdot 10^{-6}$
1.5	$1.8 \cdot 10^{-9}$	$2.3 \cdot 10^{-6}$
2.0	$7.8 \cdot 10^{-10}$	$7.8 \cdot 10^{-7}$

Примечание.  $K_{\text{film}}$  и  $K_{\text{ball}}$  — скорости износа пленки и шара соответственно.

контртела меньше, чем пленки (см. табл. 1 и 2). Это может быть следствием пластической деформации шара контртела во время скольжения по пленке. Как правило, в обеих пленках NCD(I) и NCD(II) скорость износа уменьшалась с увеличением диаметра шара, как это следует из табл. 1 и 2 соответственно. Скорость износа пленки NCD(I) меньше, что коррелирует с твердостью и величиной модуля упругости пленки, которые выше в пленке NCD(I). В общем случае при увеличении твердости скорость износа пленки уменьшается. Износ стального шара, скользящего по пленке NCD(I), меньше чем у шара, скользящего по пленке NCD(II). Меньшие скорости износа и пленки и шара прямо связаны с низким коэффициентом трения пленки NCD(I). Этот результат свидетельствует о том, что степень деформации при скольжении меньше у пленки NCD(I). При меньшей величине пластической деформации разрушение пленки также меньше, что реализуется в меньшем коэффициенте трения. Остаточная поверхностная энергия была найдена меньшей в пленке NCD(I) по сравнению с пленкой NCD(II), как это следует из измерений контактного угла смачивания. Обычно трение слабее, если контактный угол смачивания высокий благодаря низкой поверхностной энергии. Однако мы получили низкое значение для коэффициента трения пленки NCD(I), которая имеет малый контактный угол (т.е. высокую поверхностную энергию). Установленное противоречивое соотношение между величиной контактного угла и трением означает, что остаточная поверхностная энергия не доминирует во влиянии на трение. В случае небольшого контактного угла в пленке NCD(I) молекулы влаги, смачивающие поверхность, формируют карбоксильные и гидроксильные функциональные группы, которые, во-первых, являются причиной пассивации оборванных связей, а во-вторых, эти функциональные группы смазывают снаружи скользящую поверхность формируя на ней тонкий слой [31]. Тонкий слой функциональных групп обеспечивает механизм граничного трения на скользящей поверхности. Это соображение подтверждается данными рис. 9 и табл. 3, которые показывают, что отношение компонент  $C/B$  для пленки NCD(I) (характеризующей долю карбоксильных групп в пленке) для всех диаметров пробных шаров и на поверхности, не испытывавшей нагрузки, практически всегда больше, чем для пленки NCD(II).



**Рис. 9.** C1s — рентгеновские фотоэлектронные спектры пленок: NCD(I) (левая панель) и NCD(II) (правая панель). *a* — диаметр пятна 1 мм; *b* — диаметр пятна 1.5 мм; *c* — диаметр пятна 2 мм; *d* — участок пленки без взаимодействия с контртелом.



**Таблица 3.** Отношение долей  $sp^2/sp^3$  и  $C-COO(CH_3COH)/sp^3$  (карбоксильных гидроксильных групп к алмазным связям) в пленках NCD(I) и NCD(II)

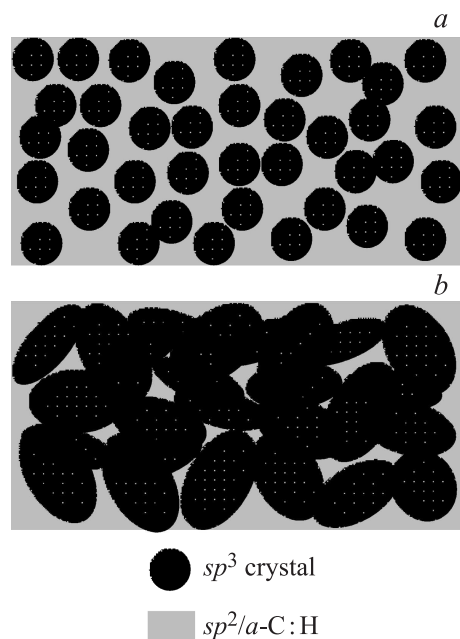
Место анализа	NCD(I)		NCD(II)
	$A/B$ $sp^2/sp^3$		
1 mm	$A/B$ $sp^2/sp^3$	2.8	1.7
	$C/B$ $CH_3COH/sp^3$ $C-COO/sp^3$	0.4	0.2
1.5 mm	$A/B$ $sp^2/sp^3$	1.9	1.8
	$C/B$ $CH_3COH/sp^3$ $C-COO/sp^3$	0.4	0.3
2 mm	$A/B$ $sp^2/sp^3$	2.1	2.1
	$C/B$ $CH_3COH/sp^3$ $C-COO/sp^3$	0.6	0.2
Без нагрузки	$A/B$ $sp^2/sp^3$	2.2	2.1
	$C/B$ $CH_3COH/sp^3$ $C-COO/sp^3$	0.5	0.1

Характер химических связей в пленках является существенным для понимания разницы в коэффициентах трения. Как это следует из данных электронной микроскопии и дифракционных исследований в пленке NCD(I), размер зерна меньше по сравнению с размером зерна в пленке NCD(II). Пленка представляет собой расположенные с высокой плотностью алмазные зерна с  $sp^3$ -связями и большую по объему долю аморфного углерода с  $sp^2$ -связями, расположенного на границах зерен. Схематически это представлено на рис. 10, *a*. Когда некоторое количество водорода вводится в плазму состава  $Ar/CH_4$ , размер зерна увеличивается, а объемная доля межзеренных границ уменьшается (рис. 10, *b*). В этом случае количества  $sp^2$ -связей и гидрогенизированного аморфного углерода, оставшегося на межзеренных границах, становится недостаточно для пассивации оборванных  $\sigma$ -связей, что приводит к большим величинам адгезии и деформации [29,31]. Количество оборванных  $\sigma$ -связей непрерывно растет, если происходит деформация, что приводит к увеличению трения и износа. Однако в случае пленки NCD(I) доля межзеренных границ высока. Она состоит из тонких слоев атомов углерода, соединенных гибридными  $sp^2$ -связями и аморфного гидрогенизированного углерода, что приводит к уменьшению коэффициента трения. Как будет показано

ниже, наличие в пленке NCD(I) достаточно большой межзеренной доли карбоксильных связей еще более благоприятствует снижению коэффициента трения.

Для детального понимания влияния химических связей на поверхности алмазных пленок на коэффициент трения были проведены рентгеновские фотоэлектронные исследования на поверхности и соответствующих следах износа обеих пленок. На рис. 9 представлены  $C1s$ -рентгеновские фотоэлектронные спектры, полученные с четырех участков поверхности пленок NCD(I), NCD(II), в которых шаровыми индентерами измерялся коэффициент трения. Шары имели диаметры 1, 1.5 и 2 mm. При взаимодействии шаров с поверхностью пленок на ней образовывались видимые в оптике прибора круги соответствующего диаметра, в которых проводилась регистрация спектров. Кроме того, несколько измерений проводилось в местах пленки, не испытывавших взаимодействия с шарами. Один из  $C1s$ -спектров, полученных с мест, не взаимодействующих с шарами, также представлен на рис. 9. Полученные  $C1s$ -спектры раскладывались на компоненты, обозначенные на рис. 9 буквами *A*, *B*, *C*, *D* и *E*, соответствующие определенным химическим связям в алмазных пленках. Компоненту *A* с энергией связи около 284.5 eV мы относим к связи  $C-C$  ( $sp^2$ ), типичной для графита. Компоненту *B* (энергия связи около 285 eV) мы также относим к связи  $C-C$  ( $sp^3$ ), но соответствующей алмазу. На диапазон энергий компоненты *C* (285.6–285.8 eV) приходится энергии связи углерода в карбоксильной группе  $C-COO$  (первый атом в группе) и углерода в группе  $CH_3COH$ , содержащей гидроксильную группу OH. Поэтому присутствие в спектре компоненты *C* означает наличие на поверхности слоя из карбоксильных и гидроксильных групп. Компоненту *D* (энергия связи в диапазоне 286.7–287.0 eV) мы относим к связи  $CH_2-O$ . Группа  $CH_2$  наблюдалась в спектрах комбинационного рассеяния, рассмотренных выше. Соответствующие этой группе компоненты рамановских спектров обозначались нами символами  $\nu_1$ ,  $\nu_2$  и  $\nu_3$ . Компоненту *E* (энергия связи в диапазоне 288.8–289 V) мы относим к связи  $-C=O$ . При такой классификации использовались данные [32–34]. В табл. 3 представлены отношения площадей компонент  $A/B$  (соответствует отношению долей фракций  $sp^2/sp^3$ ) и  $C/B$  (соответствует отношению доли карбоксильных и гидроксильных групп к доле алмазных  $sp^3$ -связей). Из табл. 3 видно, что в пленке NCD(I) отношение  $sp^2/sp^3$  и отношение карбоксильных групп к  $sp^3$ -связям (алмаз) практически во всех случаях больше, чем в пленке NCD(II), что качественно согласуется с вышеприведенными данными по рамановскому рассеянию.

Отношение долей  $sp^2/sp^3$  и  $C-COO(CH_3COH)/sp^3$  также высоко в области следов износа, соответствующих разным диаметрам шаров контртел, скользящих по поверхности пленки NCD(I). Отношение суммарной доли карбоксильных и гидроксильных групп к алмазным  $C-COO(CH_3COH)/sp^3$  в области следа износа,



**Рис. 10.** *a* — алмазные зерна в пленке с  $sp^3$ -связями (кружки черного цвета); аморфный углерод с  $sp^2$ -связями, расположенный на границах зерен (фон). *b* — увеличение зерна с  $sp^3$ -связями в пленке (овалы черного цвета), уменьшение объемной доли межзеренных границ (фон), сопровождающие ввод водорода в плазму состава  $Ag/CH_4$ .

сформированного шаром с диаметром 1 mm, самое высокое и равное 0.6 на поверхности пленки NCD(I), имеющей самый низкий коэффициент трения (рис. 7, *c*). Можно полагать, что такой низкий коэффициент трения обусловлен эффективной химической пассивацией ковалентных оборванных углеродных связей, формирующих  $CH_2-O$ ,  $C-OH$  и  $C=O$  связи на поверхности пленки NCD(I). Измеренный в аналогичных условиях на пленке NCD(II) коэффициент трения достаточно высок. При этом отношение  $C-COO(CH_3COH)/sp^3$  мало, что подразумевает наличие на поверхности пленки большой доли нескомпенсированных ковалентных связей углерода, которые взаимодействуют между собой в плоскости поверхности и формируют ковалентные связи, которые блокируют на поверхности скольжения активные центры и поэтому приводят к увеличению коэффициента трения. При трении в условиях влажной среды вполне вероятно насыщение оборванных связей кислородом или водородом, содержащихся в группах  $-H$ ,  $-OH$  или даже  $-COOH$ , что может привести к уменьшению коэффициента трения [35]. Из спектров на рис. 9 и табл. 3 не видно ясной тенденции к преобразованию  $sp^3$ -связей в  $sp^2$  с изменением диаметров шаров контртел, хотя большое изменение отношения  $sp^2/sp^3$  наблюдается для пленки NCD(I) в случае, когда шар диаметром 1.0 mm скользит по пленке. Достаточная величина химических изменений на поверхности должна соответствовать определенной величине контактных напряжений. Однако в пленке NCD(II) отношение  $sp^2/sp^3$  уменьшается при прове-

дении эксперимента в тех же условиях трения, что и для пленки NCD(I). Это происходит, благодаря наличию в пленке водорода, который стабилизирует долю  $sp^3$ -связей на поверхности, в частности, даже в условиях высокого давления. В то же время увеличение отношения  $sp^2/sp^3$  в пленке NCD(I) не приводит к уменьшению коэффициента трения. Это означает, что пассивация поверхности благодаря формированию на поверхности  $C-COO$ ,  $CH_3COH$ ,  $CH_2-O$  и  $C=O$ -связей, как это видно из данных рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, является основным механизмом уменьшения коэффициента трения [29,36].

На окисленных алмазных поверхностях формируются области (домены) с оконечными  $C-O$  и  $C=O$ -группами связей, которые происходят от дальнейшего процесса деструкции адсорбированных гидроксильных фрагментов. Активационная энергия достаточная для протекания таких процессов возникает в результате преобразования механической энергии в ходе трибологического процесса. Ковалентные углеродные связи насыщаются благодаря формированию  $C-O$  и  $C=O$ -связей в процессе трения [37,38]. Интересно, что в случае пленки NCD(II) была получена сравнительно большая величина коэффициента трения при уменьшении диаметра шара контртела (рис. 7, *b*). Это обусловлено малой долей скользкой  $sp^2-C-C$ -фазы в соответствующем следе износа. Поверхностная энергия пленки NCD(II) мала, как это следует из большого значения величины угла смачивания, равного  $152^\circ$ , что говорит о сверхгидрофобной природе поверхности. Сверхгидрофобная природа поверхности не позволяет молекуле воды адсорбироваться на ней по любому из механизмов физической адсорбции или хемосорбции, что и приводит к меньшей химической пассивации поверхности.

В этом отношении, влияние на состояние поверхности пленки окружающей атмосферы также важно для понимания механизма трения в исследуемых пленках. В пленке NCD(II) ее способность адсорбировать молекулу  $H_2O$  меньше из-за малой величины поверхностной энергии, как это уже обсуждалось выше. В этих условиях механизм пассивации поверхности в процессе трибологического эксперимента ограничивается, если адсорбция молекулы  $H_2O$  энергетически невыгодна. В этом случае, затрудняются диссоциация молекулы воды и образование  $C-H$  и  $C-OH$ -связей, которые становятся недостаточно активными для химической пассивации нескомпенсированных валентных электронов  $C-C$ -связей [29]. Было показано, что основной эффект адсорбции на поверхности алмазоподобных пленок заключается в предотвращении формирования ковалентных  $C-C$ -связей в плоскости поверхности. Способность поверхности „самосмазываться“ при адсорбции молекул воды на алмазной поверхности может уменьшать коэффициент трения.

Этот механизм эффективно действует в случае пленки NCD(I), где адсорбция молекул воды энергетически выгодна, из-за высокой поверхностной энергии (малый угол смачивания, равный  $127^\circ$ ). Таким образом, молекулы воды из окружающей среды и адсорбционная

способность поверхности представляют собой основные составные части процесса, в результате которого происходит непрерывное насыщение оборванных углеродных связей на поверхности нанокристаллитных алмазных пленок, приводящих к образованию поверхности скольжения.

#### 4. Заключение

Методом химического осаждения из газовой фазы были получены две алмазные пленки с различными свойствами. Пленка, полученная в плазме состава Ar/CH<sub>4</sub>, имела размер микрокристаллитов 7–12 nm, в то время как микрокристаллиты в пленке, полученной в плазме состава Ar/2%Н<sub>2</sub>/СН<sub>4</sub> были больше и имели размер 13–16 nm. Твердость и модуль упругости пленки, полученный в плазме состава Ar/СН<sub>4</sub>, составляли 38.2 GPa и 472 GPa соответственно. Однако твердость и модуль упругости пленки, напыленной в плазменной среде состава Ar/2%Н<sub>2</sub>/СН<sub>4</sub> были меньше и составляли 21.8 GPa и 388 GPa соответственно. Пленка, напыленная в газовой среде Ar/СН<sub>4</sub> обладала низким коэффициентом трения. Было также получено, что в обеих пленках коэффициент трения уменьшался по мере увеличения размеров шара, служащего в качестве контртела. Различия между пленками в твердости, модулях упругости и фрикционных характеристиках объяснено на основе данных о микроструктуре, кристаллическом строении и химических связях в пленках.

Авторы хотели бы искренне поблагодарить Т.Р. Равиндран за данные по спектроскопии комбинационного рассеяния, С.Р. Полаки за данные FESEM, Рагхаван Сувашири за данные по величинам контактных углов, С. Чакраварти за данные дифракционных исследований, К. Панда за измерения шероховатости поверхности с помощью сканирующего туннельного микроскопа (СТМ).

#### Список литературы

- [1] A.V. Sumant, D.S. Grierson, J.E. Gerbi, J.A. Carlisle, O. Auciello, R.W. Carpick. *Phys. Rev. B* **76**, 235 429 (2007).
- [2] S.J. Askari, G.C. Chen, F. Akhtar, F.X. Lu. *Diamond Relat. Mater.* **17**, 294 (2008).
- [3] C.S. Wang, H.C. Chen, H.F. Chen, I.N. Lin. *Diamond Relat. Mater.* **18**, 136 (2009).
- [4] N. Kumar, N. Sharma, S. Dash, C. Popov, W. Kulisch, J.P. Reithmaier, G. Favaro, A.K. Tyagi, B. Raj. *Tribol. Int.* **44**, 2042 (2011).
- [5] C. Popov, W. Kulisch, M. Jelinek, A. Bock, J. Strnad. *Thin Solid Films* **494**, 92 (2006).
- [6] A. Erdemir, C. Donnet. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **39**, 311 (2006).
- [7] P. Hollman, O. Wanstrand, S. Hogmark. *Diamond Relat. Mater.* **7**, 1471 (1998).
- [8] S.Y. Luo, J.K. Kuo, B. Yeh, J.C. Sung, C.W. Dai, T.J. Tsai. *Mater. Chem. Phys.* **72**, 133 (2001).
- [9] S.E. Grillo, J.E. Field, F.M. Van Bouwelen. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **33**, 985 (2000).
- [10] L. Pastewka, S. Moser, P. Gumbsch, M. Moseler. *Nature Mater.* **10**, 34 (2011).
- [11] W.C. Oliver, G.M. Pharr. *J. Mater. Res.* **7**, 1564 (1992).
- [12] F. Silva, F. Benedic, P. Bruno, A. Gicquel. *Diamond Relat. Mater.* **14**, 398 (2005).
- [13] H. Sung-Pill, H. Yoshikawa, K. Wazumi, Y. Koga. *Diamond Relat. Mater.* **11**, 877 (2002).
- [14] J. Birrell, J.E. Gerbi, O. Auciello, J.M. Gibson, J. Johnson, J.A. Carlisle. *Diamond Relat. Mater.* **14**, 86 (2005).
- [15] A.C. Ferrari, J. Robertson. *Phys. Rev. B* **63**, 121 405 (2001).
- [16] A.C. Ferrari, J. Robertson. *Phys. Rev. B* **64**, 75 414 (2001).
- [17] H. Kuzmany, R. Pfeiffer, B. Salk, B. Günther. *Carbon* **42**, 911 (2004).
- [18] L.Y. Ostrovskaya, A.P. Dementiev, I.I. Kulakova, V.G. Ralchenko. *Diamond Relat. Mater.* **14**, 486 (2005).
- [19] A.F. Azevedo, J.T. Matsushima, F.C. Vicentin, M.R. Baldan, N.G. Ferreira. *Appl. Surf. Sci.* **255**, 6565 (2009).
- [20] T. Xu, S. Yang, J. Lu, Q. Xue, J. Li, W. Guo, Y. Sun. *Diamond Relat. Mater.* **10**, 1441 (2001).
- [21] X.D. Li, D. Daio, B. Bhushan. *Acta Mater.* **45**, 4453 (1997).
- [22] J. Malzbender, J.M.J. den Toonder, A.R. Balkenende. *Mater. Sci. Eng. R* **36**, 47 (2002).
- [23] Ю.И. Головин. *ФТТ* **50**, 2113 (2008).
- [24] C.A. Charitidis. *Int. J. Refr. Met. Hard Mater.* **28**, 51 (2010).
- [25] A.C. Ferrari, J. Robertson, R. Pastorelli, M.G. Beghi, C.E. Bottani. *Appl. Phys. Lett.* **75**, 1893 (1999).
- [26] L. Sirghi. *Appl. Phys. Lett.* **82**, 3755 (2003).
- [27] X. Ma, M. Rooij, D. Schipper. *Wear* **269**, 790 (2010).
- [28] D.M. Mulvihill, M.E. Kartal, D. Nowell, D.A. Hills. *Tribol. Inter.* **44**, 1679 (2011).
- [29] G. Zilibotti, M.C. Righi, M. Ferrario. *Phys. Rev. B* **79**, 75 420 (2009).
- [30] L. Qi, A. Stanishevsky, Y.K. Vohra. *Thin Solid Films* **517**, 800 (2008).
- [31] N. Sharma, N. Kumar, B. Sundaravel, K. Panda, W. David, M. Kamarrudin, S. Dash, B.K. Panigrahi, A.K. Tyagi, I.N. Lin, B. Raj. *Tribol. Int.* **44**, 980 (2011).
- [32] J.F. Watts, J. Wolstenholme. *An introduction to surface analysis by XPS and AES.* John Wiley & Sons Ltd, Chichester, West Sussecs, England (2003). P. 212.
- [33] *Practical Surface Analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy* / Ed. D. Briggs, M.P. Seach. John Wiley & Sons Ltd, Chichester (1983). P. 533.
- [34] В.И. Нефедов. *Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений.* Справочник. Химия, М. (1984). 256 с.
- [35] N. Kumar, N. Sharma, S. Dash, C. Popov, W. Kulisch, J.P. Reithmaier, G. Favaro, A.K. Tyagi, BaldevRaj. *Tribol. Int.* **44**, 2042 (2011).
- [36] A. Erdemir, C. Donnet. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **39**, 311 (2006).
- [37] A.R. Konicek, D.S. Grierson, P.U.P.A. Gilbert, W.G. Sawyer, A.V. Sumant, R.W. Carpick. *Phys. Rev. Lett.* **100**, 235 502 (2008).
- [38] A.R. Konicek, D.S. Grierson, A.V. Sumant, T.A. Friedmann, J.P. Sullivan, P.U.P.A. Gilbert, W.G. Sawyer, R.W. Carpick. *Phys. Rev. B* **85**, 155 448 (2012).