НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ ІНСТИТУТ НАДТВЕРДИХ МАТЕРІАЛІВ ім. В. М. БАКУЛЯ

Que Z

КУЦАЙ ОЛЕКСАНДР МИХАЙЛОВИЧ

УДК 621.793:546.26

НАУКОВІ ОСНОВИ ФОРМУВАННЯ ВДОСКОНАЛЕНИХ ТА ВИСОКОЯКІСНИХ ВУГЛЕЦЕВИХ ПЛІВОК ФУНКЦІОНАЛЬНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ

05.02.01 – Матеріалознавство

Автореферат дисертації на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Інституті надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України, м. Київ

Науковий консультант	: доктор технічних наук, професор
	академік НАН України
	Новіков Микола Васильович,
	Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля
	НАН України, почесний директор,
	головний науковий співробітник лабораторії
	нанотестування матеріалів та досліджень при
	надвисоких тисках
Офіційні опоненти:	доктор технічних наук, професор
	Маслов Володимир Петрович,
	завідувач відділу фізико-технологічних основ
	сенсорного матеріалознавства,
	Інститут фізики напівпровідників
	ім. В. Є. Лашкарьова НАН України,
	доктор технічних наук, доцент,
	Боровицький Володимир Миколайович
	професор кафедри оптичних та оптико-електронних
	приладів приладобудівного факультету,
	Національний технічний університет України
	«Київський політехнічний інститут» МОН України
	доктор технічних наук, професор,
	Букетов Андрій Вікторович,
	проректор з міжнародних зв'язків,
	завідувач кафедри експлуатації енергетичних установок
	і загальної інженерної підготовки,
	Херсонська державна морська академія МОН України

Захист відбудеться <u>«17 » березня</u> 2016 р. о <u>13³⁰</u>годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.230.01 при Інституті надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України за адресою: 04074, м. Київ–74, вул. Автозаводська, 2.

З дисертацією можна ознайомитися в науковій бібліотеці Інституту надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля НАН України та на сайті інституту у розділі «Захист дисертацій» – «Спецрада Д 26.230.01».

Автореферат розісланий «<u>12 » лютого</u> 2016 р.

Вчений секретар спеціалізованої вченої ради Д 26.230.01 доктор технічних наук, професор

В. І. Лавріненко

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Бурхливий і стрімкий розвиток графенових технологій та вражаючі досягнення по вирощуванню великих кристалів алмазів, надавши відповідь на ряд науково-технічних питань вуглецевої електроніки, одночасно відкрили широке коло нових. Особливо важливим є питання створення контактних та ізоляційних шарів для алмазних та графенових елементів електронної техніки. Перспективним для цих цілей є використання вуглецевих плівок. Аналіз науково-періодичних видань та інформаційних Інтернет ресурсів достовірно засвідчує актуальність проблематики вивчення, отримання та плазмохімічної модифікації поверхонь вуглецевмісних плівкових та об'ємно-структурованих конденсатів. Вагомий вклад в дослідження цих питань зроблено Дерягіним Б. В., Спіциним Б. В., Аксьоновим І. І., Андрєєвим А. О., Стрельницьким В. С., Пузіковим В. М., Семеновим О. В., Новіковим М. В., Robertson J., Lifshitz Y., Lee S. T. та багатьма іншими вченими. Поєднання високих експлуатаційних характеристик та достатньо низької собівартості їх виробництва дозволяє розглядати і впроваджувати їх не тільки як контактні та ізоляційні шари, а також в якості перспективних конструкційних матеріалів при створенні оптичних та електродних матеріалів, біосумісних та антибактеріальних покриттів в медицині та захисних зносостійких функціональних шарів для промислового використання. На даний час в цьому напрямку досконало досліджено процеси осадження, стан структури та деякі фізико-механічні та хімічні властивості створюваних для вказаного використання вуглецевих плівкових матеріалів. Але недостатні відомості про процеси наноструктурування, плазмохімічної модифікації поверхні, імплантації іонів вуглецю в об'єм плівкових матеріалів не дозволяє широко використовувати вказані конструкційні матеріали. Одним із найбільш перспективних та сучасних методів модифікації поверхні вуглецевих плівкових структур є обробка низькотемпературною плазмою. Варіація плазмоутворюючого газового середовища та енергетичних характеристик розряду дозволяє в значних межах змінювати топографію поверхні, поверхневу енергію, кількісний та якісний склад функціональних груп на поверхні вуглецевих покриттів. При наявній плазмохімічній обробці трансформується нанорозмірний поверхневий шар оброблюваного матеріалу. При цьому основна маса вуглецевого покриття зберігає первинні механічні та фізикохімічні властивості вихідного матеріалу. Але всі ці процеси вивчено недостатньо повно, що не дозволяє науково обґрунтувати формування плівкових матеріалів із заданими властивостями. В даній роботі для ефективної, спрямованої та контрольованої модифікації структури і властивостей плівок намічено провести систематизовані експериментальні дослідження особливостей плазмохімічної модифікації різних типів вуглецевих плівок та виконати теоретичні кількісні розрахунки параметрів іонної взаємодії із поверхнею оброблюваних матеріалів.

Встановлення взаємозв'язку між умовами отримання і подальшої модифікації вуглецевих плівкових конденсатів отримуваних із плазмової фази та їх структурою, фізичними та іншими властивостями і експлуатаційними характеристиками дозволить розробити науково-методичні рекомендації по отриманню вдосконалених та високоякісних функціональних вуглецевих покриттів для оптики, електроніки та біомедицини.

програмами, Зв'язок роботи з науковими планами, темами. Відображені в дисертаційній роботі дослідження виконано в 1999-2014 роках у Інституті надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України за планами НДР по проблемі 1.3.3.1 «Утворення та ріст кристалів і плівок» у рамках наступних тем: 1.6.7.1337 «Дослідження напружено-деформованого стану діелектричних вуглецевих шарів з різною структурою та визначення їх адгезійної міцності в елементах інфрачервоної оптики» (№ д/р – (державної реєстрації) 0198U007084), 1.6.7.1338 «Формування плівкових багатошарових структур на основі алмазоподібного вуглецю і сполук рідкоземельних металів для створення оптичних та покриттів з підвищеними фізико-механічними властивостями» захисних (№ д/р 0100U004820), III-17-04 (1341) «Дослідження та спрямоване формування наноструктурних вуглецевмісних плівкових матеріалів для використання в оптичних, електродних та медичних системах» (№ д/р 0104U008125), III-83-08 (1344) «Дослідження структурних і хімічних процесів перебудови поверхні наноструктурних вуглецевих покриттів при плазмохімічній обробці» (№ д/р 0107U011359).

В ряді тем відпрацьовано спектроскопічні методики, що розроблялися та використовувалися в дисертації: 1.6.7. Д 102 «Системне забезпечення комплексної оцінки фізико-механічних властивостей надтвердих матеріалів з використанням найбільш ефективної діагностичної техніки та комп'ютеризованих методик» (№ д/р 0198U004578), 1.6.7.Д 103 «Дослідження та розробка відповідно до світових нормативів комп'ютеризованих методів ідентифікації твердих та експертизи сертифікації» надтвердих матеріалів процесі ïχ i В (№ д/р 0101U006258), 1.6.7.Д 104 «Модифікація та комп'ютеризація неруйнівних методів контролю основних характеристик твердих сплавів і надтвердих розробка нормативних документів для матеріалів та їх експертизи» (№ д/р 0104U007347), 1.6.7.Д 105 «Розробка алгоритму роботи, програмного забезпечення та створення науково-аналітичного центру із вивчення та застосування надтвердих матеріалів» (№ д/р 0104U006825), III-56-07 (1178) «Розвиток рентгеноструктурних під високим тиском та механічних методів досліджень надтвердих матеріалів, кераміки, твердих сплавів для комплексної експертної оцінки їх якості та сертифікації» (№ д/р 0107U000553).

Вагомий доробок по гідрогенізованих вуглецевих плівках отримано під час виконання проекту № 1356 УНТЦ «Інтерференційні покриття для оптичних елементів і плівкоутворюючі матеріали на основі вуглецевих сполук і сполук рідкісноземельних металів» в 2000–2003 рр.

Мета та задачі дослідження. Метою дисертаційної роботи є наукове обгрунтування закономірностей формування вуглецевих тонкоплівкових конденсатів із вдосконаленою структурою та високими оптичними, електричними та біомедичними характеристиками і надання рекомендацій практичного використання розроблених технологічних процесів та виробів. Для досягнення цієї мети необхідно було розв'язати наступні завдання:

1. Відпрацювати та вдосконалити ряд технологій одержання із газової чи твердотільної фази вуглецевих плівок, що мають прогнозовані та стабільно відтворювані характеристики.

2. Вивчити закономірності росту вуглецевих плівок в процесі плазмохімічного синтезу та іонного осадження, визначити основні особливості та рушійні фактори наноструктурних трансформацій при їх імплантації, розрахувати параметри зіткнень іонів та вуглецевих плівкових матеріалів при плазмохімічній обробці.

3. Дослідити структурні особливості та морфологію поверхні отримуваних покриттів, визначити функціональні характеристики вуглецевих плівок при використанні їх у багатошарових покриттях; виявити фактори, що забезпечують формування заданого фракційного складу вуглецевих плівкових конденсатів.

4. Встановити взаємозв'язок між умовами синтезу, структурою, фізичними та іншими властивостями вуглецевих плівок.

5. Провести класифікацію одержаних тонкоплівкових вуглецевих конденсатів по їх фізичних і структурних властивостях.

6. Розробити науково-методичні рекомендації по отриманню функціональних вуглецевих покриттів і цілеспрямованому формуванню обґрунтовано можливих властивостей плівок у процесі їх осадження та подальших технологічних обробок.

7. Провести промислову апробацію одержаних технологічних розробок та надати рекомендації по їх практичному застосуванню.

Об'єкт дослідження. Процеси осадження вуглецевих плівкових конденсатів, отриманих із вуглецеводневої та вуглецевої плазми, з різним вмістом sp³та sp²-гібридизованих структурних компонентів.

Предмет дослідження. Закономірності та особливості формування вуглецевих плівок, вплив технологічних умов одержання і подальших структурно трансформаційних обробок на властивості плівкових конденсатів при осадженні їх із плазмових потоків, визначення оптимальних процесів забезпечення вдосконалених структури та високих оптичних, електричних та біомедичних характеристик плівок різного функціонального призначення.

Методи дослідження. Вивчення властивостей та структурних характеристик вуглецевих конденсатів виконано із залученням раманівської та інфрачервоної коливальної, УФ-видимої, рентгенівської фотоелектронної та Оже спектроскопії і високороздільної просвічуючої електронної мікроскопії. Розрахунок твердості плівкових покриттів виконувався по розвантажувальнонавантажувальних кривих, отриманих із застосуванням індентора Берковича на вимірювальному комплексі для наноіндентування. Визначення поверхневих морфологічних характеристик і кількісного елементного складу вуглецевих плівок проводилось за допомогою атомно-силового, скануючого електронного мікроскопу та енергодисперсійного рентгенівського мікроаналізатора із каліброваними еталонами.

Наукова новизна отриманих результатів

1. Вперше запропоновано і показано, що використання в якості верхнього оптично функціонального та одночасно захисного вдосконаленого шару із аморфного гідрогенізованого алмазоподібного вуглецю в багатошарових просвітлюючих інфрачервоних покриттях збільшує комплексну нанотвердість від 0,3 до 8,0 ГПа.

2. Вперше розраховано і експериментально підтверджено, що в аморфних тетраедричних вуглецевих плівках при імплантації їх вуглецевими іонами критичним трансформаційним порогом для структурних змін, що забезпечують перетворення напівпровідникових вуглецевих плівок в високоякісні напівметалічні нанокомпозитні вуглецеві покриття є величина в 0,24 іона на атом плівки, що імплантується. Питомий опір при цьому змінюється від 10⁸ до 10⁻⁴ Ом·см.

3. Вперше показано, що початково неактивні аморфні тетраедричні вуглецеві плівки проявляють каталітичну електрохімічну активність після імплантаційних дозою 10¹⁶–10¹⁷ іон/см² та термічних (700–900 °C) обробок.

4. Вперше виявлено, що процес розтікання низькотемпературних рідин (вода, фізіологічний розчин та гліцерин) по поверхні плазмохімічно модифікованих вуглецевих плівкових конденсатів здійснюється практично до нульових кутів зі швидкістю на порядок вищою, ніж для вихідних поверхонь.

5. Вперше методом енергодисперсійного рентгеноспектрального аналізу за рахунок варіації глибини проникнення зондового електронного променя встановлено, що в залежності від способу осадження та технологічних чинників до складу вуглецевої плівки входить від 1 до 10 атомних процентів домішкового кисню і показано, що для забезпечення мінімального вмісту кисню (до 1 ат. %) необхідно використовувати фізичне осадження плівок із газової фази.

6. Вперше (з використанням швидкісної відеозйомки) встановлено, що швидкості розтікання при змочуванні твердої вуглецевої фази низькотемпературними рідинами та металевими розплавами (час процесу 10⁻²–10⁻³ с) близькі за значеннями, а розтікання здійснюються в інерційному режимі. На кінцевих стадіях для низькотемпературних рідин режим розтікання змінюється на в'язкий.

7. Вперше енергетичним картографуванням методом атомної силової спектроскопії встановлено, що плазмохімічна обробка а-С:Н та ta-С плівкових структур зменшує характерну величину сили розриву капілярного містка від 21 до 17 нН.

Практичне значення отриманих результатів. Застосування надтвердих алмазоподібних плівок в багатошарових композиціях функціональних покриттів значно покращує механічну міцність і стійкість оптичних елементів, не погіршуючи при цьому їх оптичні і експлуатаційні характеристики. Розроблене покриття дозволяє створювати оптичні елементи якісно нового рівня, що покращує експлуатаційні характеристики оптичних пристроїв. Оптичні елементи підвищеної механічної стійкості використовуються в тепловізорах, газо, вологоаналізаторах, лазерних системах, метрологічній апаратурі для оптичних вимірювань та в різнотипних оптоелектронних приладах. Потенційними спожи-

вачами такої апаратури є приладобудівництво, хімічна, газова промисловості, медицина та інші галузі народного господарства. Експорт такої продукції, у відповідності з рішеннями міжнародних комісій має певні обмеження при передачі з високорозвинутих у технологічному та технічному плані країнвиробників цієї продукції в інші країни, тому розвиток наукових основ для таких розробок дозволить в багатьох випадках замінити високотехнологічну імпортну продукцію вітчизняною.

За результатами відображених у дисертаційній роботі досліджень процесів осадження вуглецевих плівок різної природи в ІНМ ім. В. М. Бакуля НАН України розроблена і успішно експлуатується пілотна установка – плазмохімічний реактор діодного типу для осадження плівок аморфного гідрогенізованого вуглецю з вуглецеводневої плазми ВЧ-розряду. На основі отриманих результатів розроблено та спроектовано оптимальні конструкції багатошарових покриттів для спектральних діапазонів: 3–5 мкм та 8–12 мкм із покращеними експлуатаційними (оптичними та механічними) характеристиками за рахунок включення до їх складу просвітлювальних захисних шарів із вуглецевих плівкових конденсатів. Такі багатошарові покриття успішно пройшли дослідновиробничу перевірку в лабораторії оптичних покриттів Казенного підприємства спеціального приладобудування «Арсенал».

Матеріали дисертації використовуються в навчальних курсах «Оптичне матеріалознавство», «Оптична метрологія та стандартизація» та «Оптична діагностика напівпровідників» кафедри оптики фізичного факультету Київського національного університету імені Тараса Шевченка.

Особистий внесок здобувача полягає у формуванні наукових засад даного напрямку досліджень, обґрунтуванні наукових ідей та постановці задач дослідження, їх експериментальному виконанні і інтерпретації результатів у публікаціях отриманих одноосібно та на паритетних умовах із співавторами. Дисертаційна робота являє собою комплексне узагальнення результатів значного кола науково-дослідних робіт, висвітлених у представлених до захисту фахових публікаціях, основний обсяг яких виконано особисто автором, або при його визначальній участі.

Розробка експериментальних методик, отримання зразків методом фізичного осадження із газової фази та даних із використанням раманівської та інфрачервоної коливальної спектроскопії, УФ-видимої спектроскопії, атомно силової мікроскопії, рентгенівської фотоелектронної спектроскопії, постановка досліджень, їх виконання, обґрунтування висновків усіх розділів, загальні висновки дисертації і основні положення, що виносяться на захист та формулювання висновків дисертації є результатом самостійної роботи автора дисертації. В роботах [8–10, 14, 16, 21, 29] автору належать: підготовка і виконання основних експериментальних досліджень на самостійно осаджених та представлених співавторами зразках. При виконанні досліджень із співавторами робіт [5, 6, 13, 18–20, 22, 25, 32], на паритетних основах зроблено узагальнення отриманих результатів. У роботах [1–4, 7, 11, 29] здобувачем виконано експериментальні дослідження вуглецевих плівкових конденсатів методами коливальної та УФ-видимої спектроскопії. У роботі [12] автором виконано іонно-плазмову

обробку зразків представлених співавторами спільної публікації. Дисертантом опрацьовано експериментальний матеріал та сформульовано ряд висновків спільних досліджень в роботах [15, 17, 31].

Осадження гідрогенізованих вуглецевих плівок проводилось у співпраці із н.с. лаб. № 14/2 ІНМ Гороховим В. Ю., вимірювання нанотвердості таких плівок та багатошарових покриттів виконано спільно із пров.н.с. відділу № 11 ІНМ, д.т.н. Дубом С. М. Розрахунки оптичних характеристик гідрогенізованих вуглецевих плівок і багатошарових покриттів із алмазоподібними плівками та оцінки їх зносостійкості виконано у співпраці із с.н.с. лаб. № 14/2 ІНМ, к.т.н. Стариком С. П. Вивчення вуглецевих плівок методами атомно-силової мікроскопії проведено спільно із с.н.с. лаб. № 14/2 ІНМ, к.ф.-м.н. Єфремовим О.О. Контактні та кінетичні поверхневі характеристики досліджено разом із пров.н.с. лаб. № 14/1 ІНМ, д.х.н. Логіновою О.Б. Дослідження методом скануючої електронної мікроскопії та енергодисперсійного рентгенівського мікроаналізу проведено спільно із зав. лаб. № 14/2 ІНМ, д.ф.-м.н. Ткачом В. М. Електрофізичні характеристики гідрогенізованих вуглецевих плівок виміряно спільно із с.н.с. відділу № 14 ІНМ, к.т.н. Романко Л. О. Осадження плівок карбіду кремнію проведено спільно із зам. зав. відділу № 14 ІНМ Соколюком Д. В. Постановка ряду завдань та обговорення значної кількості результатів проведено спільно із пров.н.с. лаб. № 14/2 ІНМ, к.ф.-м.н. Гонтарем О.Г. Узагальнене обговорення результатів та їх прикладна інтерпретація, формулювання рекомендацій і висновків проводились спільно з науковим консультантом академіком НАН України, професором, д.т.н. Новіковим М. В.

Апробація результатів дисертації. Основні результати досліджень дисертаційної роботи, висновки та окремі положення доповідалися і обговорювалися на наступних наукових конференціях, семінарах та симпозіумах: 4-th International Symposium on Diamond Films and Related Materials - ISDF4 (Kharkov, Ukraine, 1999); 10-th European Conference on Diamond, Diamond-like Materials, Carbon Nanotubes, Nitrides and Silicon Carbide (Prague, Czech Republic, 1999); 7-th International Conference on the New Diamond Science and Technology -ICNDST-7 (Hong Kong, 2000); International Conference «Superhard Tool Materials on the Turn of the Centuries: Production, Properties, Applications - SHTM-2001» (Kyiv, Ukraine, 2001); 12-th European Conference on Diamond, Diamond-like Materials, Carbon Nanotubes, Nitrides and Silicon Carbide (Budapest, Hungary, 2001); 8-th International Conference New Diamond Science and Technology (ICNDST-8) (Melbourne, Australia, 2002); 2-nd Cross Strait Workshop on Nano Science and Technology (Hong Kong, CityU, 2002); The Applied Diamond Conference and Frontier Carbon Technology Joint Conference - ADC/FCT (Tsukuba, Japan, 2003); Diamond 2003 - 14-th European Conference on Diamond, Diamondlike Materials, Carbon Nanotubes, Nitrides and Silicon Carbide (Saltzburg, Austria, 2003); NATO Advanced Research Workshop «Innovative Superhard Materials and Sustainable Coatings» (Kiev, Ukraine, 2004); The IV International Conference on Amorphous and Microcrystalline Semiconductors (St.-Petersburg, Russia, A. F. Ioffe Physical-Technical Institute, 2004); 15-th European Conference on Diamond, Diamond-like Materials, Carbon Nanotubes, Nitrides and Silicon Carbides (Riva Del

Garda, Trentino, Italy, 2004); The II Summer School «Biomedical applications of carbon surfaces» (Wysowa, Poland, 2004); The Fifth international Young Scientists Conference Problems of Optics and High Technology Material Science - SPO 2004 (Kyiv, Ukraine, 2004); The 4-th Nanodiamond and Related Materials joint with 6th Diamond and Related Films (Zakopane, Poland, 2005); Nano-Technology Assembly (Kharkov, Ukraine, 2006); Diamond 2007 – 18-th European Conference on Diamond, Diamond-like Materials, Carbon Nanotubes, Nitrides and Silicon Carbide (Berlin, Germany, 2007); Х и XI Международных конференциях «Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения» (Крым, Украина, 2007 и 2008); 9-th International Young Scientists Conference Problems of Optics and High Technology Material Science - SPO 2008 (Kyiv, Ukraine, October 2008); Diamond 2009 - 20-th European Conference on Diamond, Diamond-like Materials, Carbon Nanotubes and Nitrides (Athens, Greece, 2009); XIII International Conference on Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems - ICPTTFN-XIII (Ivano-Frankivsk, Ukraine, 2011); The 12-th, 13-th, 14-th and 15-th International Young Scientists Conference Problems of Optics and High Technology Material Science - SPO 2011, SPO 2012, SPO 2013 and SPO 2014 (Kyiv, Ukraine, 2011, 2012, 2013 and 2014); Українській науково-технічній конференції «Авіакосмічне приладобудування» (Київ, 2014).

У повному обсязі дисертаційна робота доповідалася і підтримана на засіданні Виїзної Сесії Наукової Ради з проблем «Фізика напівпровідників та напівпровідникові пристрої» при ВФА НАН України в ДВНЗ Прикарпатському національному університеті ім. Василя Стефаника (2013 р.), спеціальному засіданні XVII Міжнародної конференції «Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения» (2014 р.) та науковому семінарі кафедри фізики функціональних матеріалів фізичного факультету Київського національного університету імені Тараса Шевченка (2015 р.).

Публікації. За темою дисертації опубліковано 35 наукових робіт: 21 – у виданнях, що входять до переліку міжнародних наукометричних баз (для них h-індекс – індекс Хірша дорівнює 7), 8 – із переліку ДАК МОН України, 5 – без співавторів, 3 доповіді на українській та міжнародних конференціях.

Структура та об'єм дисертації. Дисертація складається із вступу, семи розділів, висновків, переліку використаних джерел та додатків. Загальний обсяг роботи 407 сторінок, в тому числі 228 рисунків та 22 таблиці. Список цитованої літератури містить 283 найменування. Додатки займають 11 сторінок.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано доцільність виконання досліджень та актуальності даної роботи, сформульована мета та основні проблеми, що розв'язані в дисертації, представлена її наукова новизна та практична значимість одержаних результатів, наведено основні положення, які виносяться на захист, дані про апробацію та особистий внесок автора при виконанні роботи. У першому розділі розглядається загальний стан проблематики технологічних особливостей осадження, вивчення властивостей та практичного використання аморфних та полікристалічних вуглецевих плівкових конденсатів. В даний час осадження вуглецевих плівок проводиться за допомогою значної кількості методів. Відомі способи отримання вуглецевих плівок розділяються на дві принципові технологічні групи: хімічне осадження із газової фази (ХОГФ) – англомовний аналог CVD – (chemical vapor deposition), що активоване високочастотною (ВЧ) плазмою (PE CVD) і прекурсором є вуглецеводневий газ чи рідина та фізичне осадження із газової фази (ФОГФ) – англомовний аналог PVD – (physical vapor deposition) шляхом розпилення вуглецьвміщуючої мішені.

Тривалий час вуглецеві конденсати розглядались в якості небажаного технологічного забруднення. Реальне практичне застосування розпочалося в кінці минулого століття. Подальше використання функціональних вуглецевих покриттів в промислових технологіях оптики, електроніки та біомедицини неможливе без отримання високої відтворюваності фізичних властивостей осаджуваних плівок та отримання високоякісних функціональних шарів. При осадженні вуглецевих плівок із плазми ВЧ-розряду конструкція експериментальної установки повинна забезпечувати чіткий кількісний контроль за параметрами, що найбільше впливають на структурний склад, а отже і властивості плівок. Для визначення граничних умов експлуатації виробів оптики та електроніки із нанесеним вуглецевим покриттям необхідне дослідження стійкості властивостей захищених поверхонь до дії агресивних факторів зовнішнього середовища. Встановлення кореляції між параметрами синтезу та захисними властивостями осаджуваних плівок дозволить отримати покриття, що будуть поєднувати високі механічні властивості, оптичні, електрофізичні характеристики та необхідну стійкість до дії зовнішніх факторів.

Другий розділ присвячено методичному і технологічному вдосконаленню використаного у роботі модернізованого ВЧ-стимульованого ХОГФ методу. На основі детального аналізу особливостей конструктивно-технологічних способів реалізації цього методу розроблено схемотехнічні та конструкційні рішення для установки по осадженню гідрогенізованих вуглецевих плівок. Плівкові вуглецеві конденсати отримані методом фізичного осадження із газової фази та досліджені в дисертаційній роботі осаджувались на серійному та спеціально розробленому вакуумному обладнанні. Для визначення структурних характеристик і властивостей надтвердих вуглецевих плівкових конденсатів застосовувались загальновідомі методики досліджень та проводилась їх адаптація для ефективного вивчення вуглецевих алотропних матеріалів. Розроблено ряд оригінальних методик для визначення механічної зносостійкості та її кількісної оцінки, деструктивної дії факторів зовнішнього середовища, стійкості вуглецевих плівок до дії температури та її циклічної зміни, до деструктивної дії динамічного пилу, кінетичних характеристик змочування, спектрального картографування, оптичного контролю плазмохімічного травлення поверхні плівкових покриттів. Розглянуто результати модельних розрахунків колізійних параметрів взаємодії вуглецевих матеріалів із різнотипними іонними потоками з використанням програмного забезпечення на основі «Monte Carlo SRIM code», що дозволило

розробити власну методику плазмохімічної обробки вуглецевих алотропних матеріалів. Визначення стійкості вуглецевих плівок до дії руйнівних факторів необхідна умова їх промислового використання в елементах оптики, електроніки чи інших виробів, що мають у своєму складі багатофункціональні покриття на основі алмазоподібного вуглецю. Систематизоване вивчення та залучення широкого кола новітніх методів досліджень відкриває можливість встановити залежність оптичних, електрофізичних та захисних властивостей плівок від технологічних параметрів осадження, а, відповідно, і особливостей структурної будови.

Третій розділ роботи відображає здійснену модернізацію технології формування високоякісних аморфних гідрогенізованих вуглецевих (а-C:H) плівок та результати вивчення їх структурних характеристик і фізичних властивостей.

Для технології осадження аморфних гідрогенізованих вуглецевих плівок найбільше розповсюдженим, достатньо ефективним та різносторонньо апробованим є використання тліючого розряду низького тиску. Характерною особливістю цього методу є той факт, що температура молекул реакційного газу має в плазмовому розряді значення значно менші, ніж температура електронів. При реалізації певних конструктивних рішень, забезпечується осадження вуглецевих плівок в широкому інтервалі температур – від кімнатної і до декількох сотень °С. В таких умовах досягається досить висока міра дисоціації молекул вуглеводневої робочої газової суміші. Встановлено, що однорідність осаджуваних плівок безпосередньо залежить від однорідності плазми, потенціалу, частоти збудження плазми, геометрії плазмохімічного реактора і рівномірності температури підкладкотримача. Збільшення частоти збудження плазми разом зі зростанням міри дисоціації робочої газової суміші покращує однорідність осаджуваних вуглецевих покриттів. Можлива реалізація двох методів отримання плазми – в реакторах планарного типу, де енергія змінного електричного поля поступає в плазмовий об'єм безпосередньо через струмоввідні електроди, і в реакторах тунельного типу, в яких реалізується індуктивне збудження плазми і індуктор відокремлений від об'єму плазми діелектричними стінками. Проведені нами дослідження показали, що для осадження високоякісних алмазоподібних вуглецевих плівок переважним практично і доцільним технологічно є використання планарних плазмохімічних реакторів. У таких реакторах при відповідному підборі технологічних параметрів осаджуються вуглецеві плівки однорідні як по товщині, так і за властивостями, що досягається за рахунок знаходження підкладки під час осадження в однорідному електричному полі в порівнянні з тунельними реакторами. В цьому випадку реалізується точніший контроль і підтримка рівномірності температури підкладкотримача.

Структурно алмазоподобні плівки (АПП) або покриття (англомовний аналог – DLC) є sp³-координованою сіткою-матрицею, що складає собою алмазоподібну фракцію в яку «занурені» sp²-координовані нанорозмірні кластери. Алмазоподібна фракція обумовлює високу твердість АПП, яка залежно від способу осадження може досягати величини від 1 до 100 ГПа. Нанесення АПП є перспективним способом модифікації поверхні, який разом зі збільшенням поверхневої твердості і зносостійкості різних деталей, механізмів і конструкцій в машинобудуванні і приладобудуванні, також може виступати твердим мастильним матеріалом зважаючи на малий коефіцієнт тертя вуглецевих плівок. Висока твердість АПП у поєднанні з оптичною прозорістю може бути використана для зміцнення поверхонь скляних або пластикових елементів. АПП є перспективним покриттям, що перешкоджає появі подряпин. АПП ефективні для збільшення довговічності різального інструменту і штампів холодного штампування, в цілях хімічної пасивації поверхні, зокрема – як антикорозійні покриття.

За результатами багаторічних досліджень процесів осадження вуглецевих конденсатів різної природи в ІНМ ім. В. М. Бакуля НАН України розроблена і успішно експлуатується пілотна установка – плазмохімічний реактор для осадження плівок аморфного гідрогенізованого вуглецю з вуглецеводневої плазми ВЧ-розряду (рис. 1). Для контролю процесів осадження вуглецевих покриттів



Рис. 1. Загальний вигляд плазмохімічної установки для осадження а-С:Н плівок.

і отримання відтворюваних результатів необхідно вимірювати величину падаючої та відбитої ВЧ-потужності або іншого безпосередньо пов'язаного з нею параметра. Таким параметром є негативний потенціал ВЧ-електроду. Ця напруга автозміщення обумовлена істотною різницею в швидкостях іонів і електронів. Контроль його величини безпосередньо дозволяє оцінити середнє значення енергії електронів в плазмовому розряді. Таким чином досягається не лише хороша відтворюваність технологічних результатів, але також реалізується можливість виконання порівняльних оцінок фізичних властивостей вуглецевих покриттів отримуваних на інших установках. Регулюванням ВЧ-потужності, що підводиться, можлива варіація на-

пруги автозміщення в межах від -50 до -700 В. Перевищення значень напруги автозміщення вище 700 В є недоцільним. Це пов'язано як зі значним резистивним розігріванням плазмохімічного реактора, так і тим експериментально встановлений фактом, що процеси розпилення в цьому випадку, переважають над процесами формування плівкового покриття із іонів та радикалів.

Швидкість осадження вуглецевих плівок при фіксованому робочому тиску і швидкості напуску робочої газової суміші істотно залежить від величини напруги автозміщення і варіації складу газів, що підводяться. Зростання кон-

центрації вуглецьвмісного газу в робочій газовій суміші і абсолютної величини напруги автозміщення веде до зростання швидкості осадження плівкових покриттів. Це обумовлено збільшенням в зоні росту загальної кількості вуглецевої речовини – іонів і радикалів, які є будівельним матеріалом для осаджуваної плівки. Встановлено, що при варіації значення напруги автозміщення і концентрації робочої газової суміші швидкість осадження вуглецевих плівок в планарному реакторі змінюється в діапазоні від 10 до 200 нм/хв. (рис. 2).



Рис. 2. Залежність швидкості осадження а-С:Н плівок із плазми ВЧ-розряду від: *а* – напруги автозміщення та *б* – вмісту метану.

Досить добре відпрацьовані методики осадження алмазоподібних покриттів на підкладки з кремнію, германію, алмазу, арсеніду галію, кристалічного і плавленого кварцу, різних сортів скла, титану, нержавіючої сталі, молібдену, міді, алюмінію і нікелю, а також на різні види пластмас. На багато інших матеріалів можливе осадження АПП після нанесення додаткових адгезійнобуферних прошарків. Вивчення впливу температурних режимів підкладки на адгезійні характеристики показав, що при осадженні вуглецевих плівок на металеві підкладки максимальна адгезія плівкових покриттів досягається в діапазоні 200–300 °С.

Розроблена оригінальна пілотна плазмохімічна установка по осадженню алмазоподібних вуглецевих покриттів дозволяє осаджувати однорідні покриття з високою адгезією і унікальним набором функціональних властивостей. Товщина покриття при збереженні однорідності властивостей і структури плівкового матеріалу може зміняться в діапазоні від декількох нанометрів до одного мікрометру, а його площа визначається діаметром електродів реактора. Висока твердість плівок регулюється варіацією умов нанесення в інтервалі від 3 до 20 ГПа. Плівки досить еластичні і добре витримують багатократний вигин. Коефіцієнт тертя системи АПП – металева поверхня знаходиться в діапазоні 0,08–0,10. Покриття високостійкі до всіх неорганічних і органічних травників в широкому інтервалі температур, витримують тривале нагрівання до 300 °C на повітрі, а в середовищі без кисню – до 1200 °C. Питомий опір вуглецевих плівок після інкорпорації може змінюватися від 10¹⁴ Ом см до 10⁻⁴ Ом см. Загальні тенденції залежності внутрішніх напружень від технологічних чинників та

адгезійні характеристики, що притаманні аморфним вуглецевим плівкам показано на рис. 3 та 4.



Рис. 3. Величина внутрішніх напружень в вуглецевих плівках осаджених методом ХОГФ в залежності від: *а* – напруги автозміщення; *б* – вмісту метану.



Рис. 4. Оцінка адгезії по критичному навантаженню початку відшарування плівки при скрайбуванні алмазним індентором в залежності від: *а* – напруги автозміщення; *б* – вмісту метану.

Відносна діелектрична проникність гідрогенізованих вуглецевих плівок може варіюватися від 1,7 до 8,0. Для полімероподібних плівок з великим вмістом водню вона змінюється від 1,7 до 3,0. Такі величини характерні для більшості полімерних матеріалів. Відносна діелектрична проникність алмазоподібних вуглецевих плівок перекриває діапазон від 3 до 7, що характерно для алмазу і може служити додатковим підтвердженням наявності в них значної кількості тетраедрично координованих атомів. При додаванні в робочу газову суміш азоту отримують плівки, в яких відносна діелектрична проникність змінюється в діапазоні від 2 до 80. Це обумовлено формуванням в структурі плівки значної кількості дипольних комплексів обумовлених вуглецевими кільцями з непарною кількістю атомів.

Досліджено та детально визначено вплив варіації параметрів осадження на структурні, оптичні, електрофізичні і механічні властивості аморфних гідрогенізованих вуглецевих плівок, осаджених із вуглецеводневої плазми стимульованої високочастотним розрядом. Відзначено, що основним технологічним чинником впливу на оптичні константи та електрофізичні характеристики вуглецевих конденсатів є напруга автозміщення (V_{sb}), що фізично визначає середню енергію іонів (E_i) в розрядному проміжку плазмохімічного реактора (рис. 5). Встановлено, шо для плівок, осаджених при мінімальній потужності ВЧ-разряду, діелектричні властивості не залежать від концентрації метану в робочій газовій суміші. Основні електрофізичні властивості таких плівок визначаються їх полімерною структурою. В області високих температур збудження носіїв заряду відбувається із локалізованих станів, що діють як пастки для електронів, в зону рухливості, при цьому енергія активації залежить від температури (рис. 6). У ділянці кімнатних температур здійснюється перенесення носіїв заряду по локалізованих станах із використанням механізму перескоків (стрибкова провідність), що термоактивуються, через потенційний бар'єр між двома локалізованими станами.



Рис. 5. Залежність оптичної ширини забороненої зони E_{ont} (1) та термічної енергії активації E_A (2) для плівок осаджених із 100 об. % CH₄ в залежності від V_{sb}. Для порівняння показано лінію $E = \frac{1}{2} E_{ont}$ (3).



Рис. 6. Температурні залежності електропровідності а-С:Н плівок осаджених при E_i : 1 – 40 eB; 2 – 120 eB; 3 – 160 eB; 4 – 200 eB; 5 – 240 eB та 30 об. % CH₄.

Вивченням наноструктурних особливості морфології поверхні вуглецевих конденсатів методом атомної силової мікроскопії встановлено, що осадження полімероподібних і алмазоподібних вуглецевих плівок веде до зменшення шорсткості початкової поверхні підкладки. Для графітоподібних вуглецевих плівок характерна поява «кулеподібного» профілю ростовою поверхні. Отримані результати дослідження залежності структури та властивостей аморфних гідрогенізованих вуглецевих плівок від технологічних умов отримання склали наукову основу їх практичного використання в промисловості і в першу чергу в оптиці та електроніці. Домінуючими характеристиками перспективного використання цих вуглецевих конденсатів є їх зносостійкість та висока твердість в комбінації із пружністю. Це мотивує використання а-С:Н плівок в якості оптично та електрофізично функціональних і, одночасно, механічно захисних покриттів. У четверому розділі висвітлено окремі питання пов'язані із проблематикою характеризації вуглецевих плівкових покриттів отриманих методами фізичного осадження із газової фази (ФОГФ).

Одним з найбільш інформативних методів дослідження електронної структури та фракційного складу твердих тіл представлено метод рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (РФС). Проведені дослідження достовірно експериментально підтвердили, що вихідні аморфні тетраедричні вуглецеві плівки, у своєму складі містять фракцію, яка становить більше 80 % sp³-координованих вуглецевих атомів. Вони утворюють в структурі плівки тетраедрично координованих плівках фазу не утворюють. Подальша імплантаційна обробка ta-C вихідних плівкових покриттів призводить в першу чергу до збільшення sp²-координованих вуглецевих атомів, які із ростом імплантаційної дози утворюють в тетраедричній аморфній вуглецевій фазі нанокристалічні тригональні графеноподібні кластери. РФС достовірний метод детермінування структури вихідних та імплантаційно трансформованих вуглецевих конденсатів.

Проведені дослідження продемонстрували вплив атмосфери залишкових газів та поверхневої десорбції на елементний склад і структуру плівкових структур, отримуваних реактивним магнетронним розпиленням мішеней, спечених із порошків карбіду кремнію. Для плівки, осадженої в атмосфері аргону, характерний вміст неконтрольованих домішок кисню близько 20 ат. %. Розпилення мішені з карбіду кремнію в атмосфері залишкових газів призводить до формування плівкових конденсатів комплексного складу з карбіду кремнію та оксиду кремнію, інкорпорованих азотом. Висока твердість, оптична прозорість, енергоефективність процесу отримання свідчить про перспективу успішного застосовування таких плівкових конденсатів як захисних та декоративних інтерференційно забарвлених функціональних покриттів.

У п'ятому розділі дисертаційної роботи розглянуто особливості наноструктурування тетраедричних вуглецевих плівкових конденсатів при імплантації вуглецевими іонними потоками та результати теоретичних розрахунків колізійних характеристик алотропних вуглецевих матеріалів при плазмохімічній обробці в різних газових середовищах.

Осадження аморфних вуглецевих плівок за допомогою катодного дугового розпилення графітового електрода при використанні магнітоелектричної системи сепарації плазми дозволяє продукувати вуглецеві плівкові структури із значною фракцією тетраедричних вуглецевих зв'язків (>80 %) та густиною приблизно 3,3 г/см³. Ця алотропна вуглецева сполука, яка тому і називається тетраедричним аморфним вуглецем (ta-C), може досягати високої твердості (~70 ГПа) і мати достатньо широку заборонену зону (~3,5 еВ), що є більше половини від величини яка притаманна навіть алмазу (5,47 еВ). Таким чином ta-C плівки мають первинно у своєму складі менше ніж 30 % sp²-гібридизованих вуглецевих атомів у тетраедричній вуглецевій матриці.

Порівняння раманівських спектрів вихідної та імплантованих з використанням металічного випаровуючого вакумно-дугового іонного джерела ta-C плівок показують (рис. 7), що зразки, які імплантовані дозами вуглецевих іонів меншими за 3×10^{15} іон/см² демонструють схожі спектральні характеристики із двома добре визначеними компонентами. Перша із них — це достатнью симетричний G пік при ~1580 см⁻¹, який має достатнью добре ідентифіковану природу, що пов'язана із коливаннями графітоподібних sp²-гібридизованих вуглецевих кілець у базисній площині. Друга

компонента – це пік поблизу ~970 см⁻¹, який пов'язаний із підкладкою на яку осаджено плівку. ідентифікується Він ЯК другий порядок власних коливань кремнієвої гратки. Його наявність у раманівському спектрі цих 100 нм ta-C плівок демонструє їх високу оптичну прозорість на частоті лазерного випромінювання 514,5 нм (2,4 eB) і відповідно підтверджує те, що у вихідних плівок ширина забороненої зони значно більша 2 еВ. Апроксимаційні параметри G піку згідно залежності Брейта-Вігнера-Фано (BFW) не мають значних відмінностей у випадку імплантації



Рис. 7. Раманівські спектри вихідної та імплантованих різними дозами ta-C плівок при E_i = 25 кеВ.

дозами меншими за 3×10¹⁵ іон/см². Це означає, що sp³-матриця не зазнає структурних змін при імплантації низькими дозами вуглецевих іонів. Однак при зростанні іонних доз вище 3×1015 іон/см² G пік стає значно ширшим та асиметричним, що однозначно вказує на початок процесу графітизації. Подальша імплантація вищими дозами в діапазоні від 3×10¹⁶ до 3×10¹⁷ іон/см² демонструє значні структурні зміни в матеріалі ta-С плівки, що наочно підтверджується змінами раманівських спектрів. Прецизійне розкладання цих спектрів виконано в комбінуванні залежності BWF для розширеного та асиметричного G піку в поєднанні із апроксимованим лоренціаном D піком, який підтверджує появу у структурі імплантаційно трансформованої аморфної тетраедричної плівки нанометрово розмірних sp²-гібридизованих вуглецевих кластерів. Максимум BWF залежності використано для визначення положення G піку та розрахунку співвідношення інтенсивностей раманівського розсіяння для D та G піків (I_D/I_G). Співвідношення I_D/I_G становило 0,54 та 2,10 для доз 3×10¹⁶ та 3×10¹⁷ іон/см² відповідно. Високочастотний зсув G піку підтверджував збільшення величини sp²-гібридизованої вуглецевої фракції та вказував на появу в ній певної структурної орієнтації. Збільшення співвідношення І_D/І_G пов'язане із зростанням розмірів графітових кластерів і також вказувало на структурні зміни sp²-фракції у імплантованих плівках.

Раманівський спектр із більш вузькими і добре розділеними D та G піками було отримано для обох типів плівок – вихідних та імплантованих і в подальшому відпалених у вакуумі (рис. 8). Ці спектральні особливості вказують

на відмінності в механізмах трансформації вуглецевих зв'язків sp³- в sp²-конфігурацію. Термально індукована графітизація первинно осадженої тетраедричної вуглецевої плівки починається із процесу збільшення sp²-координованих графітних доменів, що початково існували в ta-C матриці. В той же час, графітизація імплантованої плівки ініціюється в первинній тетраедричній ta-C



Рис. 8. Раманівські спектри вихідних, імплантованих та відпалених ta-C плівок.

матриці імплантуючими іонами в довільному місці цієї матриці. Як результат, імплантована плівка демонструє широку результуючу смугу перекриття дуже широких D та G піків. Ця спектральна особливість свідчить про наявність в імплантованій плівці графітних нанокластерів великого діапазону значень їх просторових розмірів і одночасно вказує на наявність сильної дезорієнтації цих зв'язків.

Аналогічні висновки підтверджуються результатами досліджень методом просвічуючої електронної мікроскопії високої роздільної здатності (HRTEM) та трансмісійним електронно дифракційним (TED) аналізом імплан-

тованих ta-C плівок. Якщо початково ta-C плівки були аморфні при імплантації дозами меншими за 3×10^{15} іон/см², то HRTEM зображення демонструє появу певної орієнтації графітових базисних площин вздовж іонних треків для плівок імплантованих дозами вищими за 3×10^{16} іон/см². Електронна дифракція також підтверджує цю трансформацію. Так наприклад, TED записана для плівки імплантованої вуглецевими іонами із $E_i = 25$ кеВ дозою 3×10^{16} іон/см² показана на рис. 9. TED плівок імплантованих дозами вищими за 3×10^{16} іон/см² демонстрували тільки дифузні кола, що ідентифікувало аморфну структуру. На відміну від них, TED плівок імплантованих дозами вищими за 3×10^{16} іон/см² демонстрували наявність орієнтованих структур. У поєднанні із добре видимою дифракційною картиною від кремнієвої підкладки наявність двох симетричних півкіл поряд із центральним колом від кремнію на TED зображенні (див. рис. 9) вказує на появу орієнтованої структури із міжплощинними *d* відстанями ~3.5 Å, що відповідає {002} площині, яка фіксується у монокристалічному графіті із *d* 3.354 Å.

Проведені дослідження дозволяють зробити наступні висновки. В початково аморфних тетраедричних вуглецевих (ta-C) плівках із вмістом sp³-вуглецевих зв'язків більше 80 % під впливом іонного бомбардування відбувається зміна локального порядку, ріст та кластеризація sp²-орієнтованих вуглецевих атомів. Аналіз структури плівок на атомарному рівні вказує на формування наноструктур із значним рівнем упорядкованості. Графітові базові площини орієнтуються, як початково було встановлено, вздовж іонних треків і перпендикулярно до підкладки на яку осаджена плівка. Розрахунки показали, що критичним пороговим рівнем при якому починаються структурні трансформації є величина 0,24 зміщення на атом імплантованої плівки. Питомий опір при наноструктурних перебудовах змінюється від 10⁸ до 10⁻⁴ Ом см.



Рис. 9. ТЕД зображення (зліва направо) отримані при імплантації нормально до поверхні, під кутом в 45° до поверхні плівки та при імплантації полімероподібної вуглецевої плівки без внутрішніх напружень.

З метою визначення реальних причин і технологічних чинників, що формують вищеописані структурні трансформації, імплантацію було проведено під кутом в 45° між іонним пучком та поверхнею плівки. Аналіз отриманих трансмісійно електронно дифракційних зображень показав, що вони не відрізняються від зображень структур отриманих при імплантації виконаній під прямим кутом до поверхні плівки. В той же час, імплантована полімероподібна вуглецева плівка характеризувалась тільки наявністю аморфних гало.

Таким чином, імплантація вуглецевими іонами із дозами вищими наведеної порогової величини формує нанокомпозитні матеріали із переважною орієнтацією графітних базальних площин паралельно нормалі до поверхні в sp³ матриці ta-C плівки, що обумовлено наявністю в первинній ta-C плівці біаксіальних внутрішніх напружень та їх послідуючою релаксацією.

Виконано модельні розрахунки фізико-технологічних параметрів процесу іонного (для гелію, аргону та азоту) та реактивного іонного (для водню) травлення для оцінки можливих фізичних взаємодій при плазмохімічній обробці алотропних вуглецевих матеріалів. Розраховано гальмівний шлях, повздовжній розподіл імплантованих іонів та інші колізійні параметри. Встановлено, що найбільш деструктивним для поверхні вуглецевого матеріалу є травлення іонами аргону. Передбачувано мінімально деструктивним є іонне травлення гелієм та реактивно іонне травлення воднем. Теоретичні розрахунки по методу Монте-Карло показують, що при взаємодії низькоенергетичних іонних пучків (E_i < 100 eV) із різнотипними аморфними вуглецевими плівковими покриттями, графітом та алмазом зона пружної (бездефектної) взаємодії зменшується від 1,6 нм (для іонів водню) до 0,1 нм (для іонів аргону). Втрати енергії низькоенергетичних іонних пучків відбуваються виключно за рахунок іонізації поверхневих шарів, при цьому із зростанням атомної маси іона зона іонізації зменшується. Тобто, низькоенергетичні пучки аргону взаємодіють тільки з поверхневими функціональними шарами без утворення дефектів в вуглецевих матеріалах.

Початково осаджені ta-С характеризуються шорсткістю поверхні на рівні кількох нанометрів (рис. 10). Збереження відповідних поверхневих морфологічних характеристик після проведення іонних обробок (рис. 11) виступає додатковим підтвердженням можливості їх практичного застосування в якості ізоляційних та зносостійких функціональних матеріалів.





Рис. 10. З-D АСМ зображення морфо- Рис. 11. З-D АСМ зображення морфолотетраедричної вуглецевої плівки (ta-C).

логії поверхні первинно осадженої гії поверхні імплантованої Е_і = 50 кеВ дозою 3×10^{17} ioн/см² ta-C.

Як видно із результатів поверхневого атомно силового мікроскопічного (АСМ) аналізу наведеного на рис. 10 та 11 при загальному діапазоні зміни висот на площі в один квадратний мікрометр в 11 нм, середньоквадратичне значення шорсткості поверхні імплантованої іонами із $E_i = 50$ кеВ дозою 3×10^{17} іон/см² тетраедричної вуглецевої плівки становить величину 0,9 нм, що навіть менше середніх значень близько 1-2 нм характерних для вихідних плівкових покриттів. Головною мотивацією проведених досліджень є встановлення механізмів модифікаційних процесів в ta-С матриці на основі аналізу структурнотрансформаційних процесів та вивчення фізичних властивостей новоствореного матеріалу. Із огляду на знаходження шляхів можливого застосування, потрібно підсумувати і виділити наступне – початково непровідна ta-С може бути прецизійно структурована за рахунок використання відповідним та належним чином варіативно підібраних значень енергій іонів в ході імплантаційної обробки і в результаті трансформована в новоутворені наноструктури із високою електропровідністю.

В результаті оригінально притаманного високого електричного опору, ta-C, як відомо, можуть добре слугувати як ізоляційний матеріал чи пасиваційний шар між першим та другим металізаційними рівнями в електронних приладах та схемах. Виконане в подальшому експонування таких шарів фокусованими іонними пучками може створювати провідні канали в ізоляційній ta-C матриці для проведення, наприклад, контактних з'єднань між металізаційними рівнями.

Шостий розділ роботи присвячено порівняльним дослідженням структурних характеристик та властивостей вуглецевих плівкових конденсатів різнотипних способів отримання.

Особливості елементного складу різнотипних вуглецевих конденсатів визначено із застосуванням енергодисперсійного рентгенівського мікроаналізатора нового покоління у розширеному діапазоні детектованих елементів з використанням каліброваних еталонів на растровому електронному мікроскопі високої роздільної здатності. Аналіз результатів рентгеноспектрального аналізу при варіації глибини проникнення зондового електронного променя за рахунок зміни прискорюючої напруги показав, що для аморфних вуглецевих плівкових покриттів характерна наявність в структурі плівки чи на границі розділу плівки та підкладки кисню в кількості від одного до десяти атомних процентів. Джерелом кисню вважається залишкова атмосфера у вакуумній камері, наявність парів води в газових прекурсорах та залишки природних окисних шарів на поверхні підкладок на які осаджувались плівки. Для вуглецевих плівок осаджуваних із робочих вуглецеводневих сумішей із додаванням азоту спостерігається входження в структуру плівки до 7 ат. % азоту в залежності від умов осадження.

Оптимальна комбінація екстремальних властивостей притаманних алмазу нанорозмірної кристалічної структури впевнено дозволяє розглядати та наноалмазні плівки в якості перспективних технологічних матеріалів широкого спектру застосування. Особливо варто відзначити цікавий в практичному аспекті факт можливості створення ізотропних на макро- та мікрорівні структур на основі анізотропних алмазних нанорозмірних компонентів. Сьогодні достатньо успішно розвивається технологія вирощування алмазних плівок із застосуванням на етапі початкового кристалоутворення зміщуючих напруг прикладених до підкладок на які проводиться осадження плівкових покриттів. Застосування такої технології в методах ХОГФ дозволяє реалізувати дуже високу густину центрів кристалізації на підкладці. При відповідному виборі технологічних режимів для вирощування наноалмазних плівок відстань між центрами нуклеації складає величину від 10 до 20 нм. Достовірно встановлено та вивчено дуже важливу роль інертних газів, котрі добавляються в процесі синтезу до вуглецеводневої робочої газової суміші. Іони інертних газів перешкоджають збільшенню розмірів алмазних кристалітів під час росту вуглецевого конденсату і таким чином дозволяють отримувати нанокристалічні алмазні структури. Особливо актуальним є вибір відповідних технологічних параметрів для того, щоб завадити утворенню значної кількості тригональних вуглецевих зв'язків в структурі плівки. Питання практичного застосування наноалмазних плівок вимагає всебічного дослідження структурних характеристик та фізико-хімичних, а також технологічних властивостей вуглецевих нанокристалічних конденсатів. Аналіз коливальних раманівських спектрів розглянутих в даній роботі нанокристалічних алмазних плівок дозволяє достатньо добре ідентифікувати їх як наноалмазні по наявності виразно проявленого піку в області 1150 см⁻¹. Являючись характерним тільки для даного типу вуглецевих конденсатів, цей пік пов'язується із трансполіацетиленовими С-Н зв'язками. Також характерним положенням спектральних особливостей на схилі інтенсивного люмінісцентного плеча раманівського спектру наноалмазної плівки осадженої методом мікрохвильового (MX) ХОГФ підтверджується наявність в її структурі аморфного гідрогенізованого вуглецю (рис. 12). Відсутність люмінісценції, значна інтенсивність типової для багатьох вуглецевих конденсатів, так званої «дезорієнтаційної» D смуги поблизу 1350 см⁻¹ по відношенню до добре відомої графітної G смуги в області 1580 см⁻¹ вказують на наявність в складі наноалмазної плівки осадженої методом гарячої нитки (ГН) ХОГФ значної кількості тригонально зв'язаних структурних елементів. Встановлено, що досліджені наноалмазні плівки маючи різну структуру міжзеренних границь, значно відмінні по характеру зносостійкості в той же час демонструють співрозмірні значення твердості близько 30 ГПа (рис. 13).



Рис. 12. Коливальні раманівські спектри наноалмазних плівок осаджених МХ та ГН ХОГФ методами.



Рис. 13. Залежність твердості наноалмазних плівок від глибини індентування.

Таке достатньо високе значення твердості обумовлено наявністю в їх структурі нанокристалічних алмазних зерен нанометрових розмірів. Але, маючи схожі значення твердості, ці наноалмазні плівки значно відрізняються по зносостійкості та провідності. Багатозначність можливих технологічних запитів до властивостей конструкційних матеріалів дозволяє передбачувати потенціальний інтерес до обох типів наноалмазних плівок. Для зносостійких діелектричних покриттів із високою твердістю передбачається застосування МХ ХОГФ наноалмазних плівок. У випадку конструкційного запиту необхідності наявності у покриття доброї провідності в поєднанні із високою твердістю можливе застосування ГН ХОГФ наноалмазних плівок.

Для аморфних вуглецевих плівок загальна величина крайових кутів змочування дистильованою водою та фізіологічними розчинами становить 45–65° для всіх об'ємних структур природно окислених гідрогенізованих (а-C:H), тетраедричних (ta-C) плівок та імплантованих плівкових структур на їх основі. Середні кутові значення для ta-C фіксуються вищими ніж для a-C:H, що пояснюється субплантаційним характером росту ta-C конденсатів. Для безпосередньо осадженої a-C:H плівки фіксувався крайовий кут близько 40°, в той же час витримка плівок у звичайному атмосферному середовищі на протязі 7 днів збільшує його до 50°, завдяки зміні функціонального покрову поверхні.

Проведені дослідження дозволяють стверджувати, що детермінуючим чинником, який визначає капілярні характеристики досліджуваних покриттів є їх функціональний поверхневий шар. Отримані експериментальні результати показали, що плазмохімічна обробка поверхні плівки за допомогою варіації технологічних параметрів дозволяє отримувати як гідрофільні, так і гідрофобні функціональні поверхневі шари. Підтверджено, що послідуюча витримка плазмомодифікованих гідрофільних шарів в нормальних умовах за рахунок природної оксидизації призводить до зростання гідрофобності досліджуваних поверхонь. Визначено, що робота адгезії в системі плівкова поверхня – фізіологічний розчин не перевищує величину 100 мДж/м². Порівняльний аналіз теоретичних розрахунків імплантаційних характеристик плазмохімічних процесів та експериментально виміряних крайових кутів показав, що до зменшення величини крайових кутів призводить мінімізація радіаційних дефектів в ході плазмохімічних обробок.

Макро- та наноскопічні вимірювання капілярних сил та ефектів змочування проведено на поверхнях аморфних вуглецевих алмазоподібних плівок, алмазу, алотропних модифікацій вуглецю, а також для порівняння залучено результати вимірювання на зразках із монокристалічного германію, що зазнали впливу різноманітних плазмохімічних обробок. Всі досліджені матеріали мали різну величину шорсткості поверхні, що інтегрально характеризується величиною середньоквадратичного відхилення висоти рельєфу від середньої площини поверхні. Остання мінялася в широкому діапазоні значень від 1 до 30 нм. Це дозволило отримати відповідну експериментальну залежність сили розриву капілярного містка від шорсткості поверхні – середньоквадратичного відхилення (рис. 14). Видно, що для всього набору досліджених матеріалів має місце однозначна залежність – чим менша шорсткість, тим більша капілярна сила. Зокрема, для алмазоподібної плівки після її обробки в Ar+-плазмі середньоквадратична шорсткість збільшується в два рази (з 1,2 до 2,6 нм), що призводить до майже до двократного зменшення сили розриву капілярного містка. Геометричний рельєф якісно та достатньо виразно відрізнявся для розглянутого набору зразків (рис. 15). Зокрема, він добре розвинений для алмазу і має явно виражену високочастотну компоненту. В той же час, оброблена алмазоподібна плівка демонстрували рельєф іншого роду, що добре видно на рис. 15. В даному випадку характерними локальними конфігураціями геометричного рельєфу поверхні є досить щільні групи виступів, що включають від чотирьох до шести вищих піків, оточених дрібними супутниками. Крім того, самі групи розташовані на поверхні не хаотично, а у вигляді дугоподібних ланцюгів. Слід звернути увагу на те, що геометричний рельєф алмазоподібної плівки до проведення плазмохімічної обробки практично позбавлений високочастотної компоненти. Це обумовлено наявністю адсорбату на її поверхні та розвиненого функціонального покрову. Можна передбачити, що в цьому випадку плазмохімічна обробка видаляє адсорбований поверхневий шар, оголюючи вихідні нанорозмірні западини рельєфу, та стимулює їх утворення за рахунок флуктуацій густини іонного потоку на поверхні плівкового покриття.

Досліджено кінетичні закономірності контактної взаємодії вуглецевих плівкових покриттів інкорпорованих міддю осаджених методом вакуумного дугового розряду. Встановлено, що початково, для покриттів даного типу характерно наявність гідрофобних властивостей із значеннями контактних кутів більше 100°. Такі капілярні характеристики обумовлено нанокластерним типом морфології поверхні вуглецевої плівки при інкорпорації її міддю, що встановлено по результатах растрової електронної та атомно-силової мікроскопії. Визначення залежності контактних кутів від часу взаємодії при змочуванні дистильованою водою та розчинами електролітів продемонстрували значне їх зменшення із часом, що обумовлено хімічною взаємодією рідкого середовища та мідної фракції композитної плівки. Проведені дослідження термостійкості інкорпорованих вуглецевих плівок показали їх стійкість при температурах до 700 °C у відкритій атмосфері та 1200 °C при відпалі в умовах інертної атмосфери та високого вакууму.





Рис. 14. Кореляція величини сили розриву капілярного містка і шорсткості поверхні для різних матеріалів: 1 – вихідна АПП; 2, 3 – германій; 4 – плазмохімічно оброблена АПП; 5 – алмаз; 7 – монокристалічний графіт; 6, 8 – скловуглець.

Рис. 15. Залежність висоти геометричного рельєфу для різних зразків вздовж довільного напрямку: 1 – алмаз; 2 – германій; 3 – вихідна та 4 – плазмохімічно оброблена алмазоподібна плівка.

Детальний аналіз ряду існуючих сьогодні класифікаторів показує, що достатньо складно вибрати чи то структурний компонент, чи то складовий елемент по якому можна провести послідовну і однозначно логічну класифікацію тонкоплівкових вуглецевих структур. Нами запропоновано узагальнений та оптимізований класифікатор, який достатньо корисний для унаочнення і наведено в таблиці. Особливо необхідно відзначити, що метод ХОГФ дозволяє осаджувати виключно гідрогенізовані аморфні вуглецеві плівкові конденсати, а метод ФОГФ реалізує можливість отримання як негідрогенізованих, так і гідрогенізованих вуглецевих плівок.

Таблиця

Переважний тип зв'язків	sp ²	sp ² або sp ³	sp ³	sp ³	sp ³
Назва плівки	Аморфна вуглецева	Аморфна гідроге- нізована вуглецева	Тетраед- рична аморфна вуглецева	Наноал- мазна	Полі- кристалічна алмазна
Абревіатура	a-C	a-C:H	ta-C		
Товщина плівки	~ 1 мкм	~ 1 мкм	~ 100 нм	~ 1 мкм	~1 мм

Базовий структурний класифікатор вуглецевих плівкових конденсатів

У сьомому розділі розглянуто практичні аспекти застосування вуглецевих плівкових матеріалів в оптиці, електроніці та біомедицині.

Для визначення оптимальних технологічних параметрів осадження a-C:H плівок розглянуто результати систематизованих досліджень їх основних механічних та оптичних властивостей. В результаті одержаних даних по вимірю-

ванню нанотвердості вуглецевих конденсатів було виділено області параметрів, які забезпеодержання чують полімеро-, графіто-, і алмазоподібних покриттів. На рис. 16 показано діаграмно-графічну залежність вмісту тетраедричних та тригональних зв'язків і вмісту водню, як структурних складових розглядуваних вуглецевих плівок від базових технологічних чинників, а саме, від напруги автозміщення, яка детермінує середню енергію іонів у плазмовому розряді. Виміряна ваговим густина методом вуглецевих плівкових покриттів співставля-

ється із значеннями їх показника заломлення (рис. 17). Розглянута залежність дозволяє коректно визначати фізично обґрунтовані технологічні параметри плазмохімічного процесу для отримування запитуваних структурних характеристик плівкових покриттів для використання в якості як одношарових просвітлюючих покриттів для кремнієвих сонячних елементів в оптоелектроніці,

так і в якості захисних та прочверть світлюючих хвильових покриттів для германієвих оптичних вікон, що застосовуються в приладах нічного бачення. У цілому нанесення алмазоподібної а-С:Н плівки для захисту оптичного покриття значно підвищує його стійкість до мікроподряпин, виникнення яких має місце при експлуатації оптичних елементів. Дослідження особливостей механічних характеристик вуглецевих плівок у складі багаінфрачервоних тошарових П0криттів за допомогою атомного силового мікроскопу із алмазним



Рис. 16. Загальна залежність структури вуглецевих плівок отримуваних методом ХОГФ від енергетичних характеристик плазмо-хімічного процесу.



Рис. 17. Залежність густини та показника заломлення а-С:Н плівок від середньої енергії іонів в розрядному проміжку плазмохімічного реактора.

вістрям підтверджують їх захисну дію. Результати проведеного «скретч» тестування показали, що нанесення вуглецевої плівки зменшує глибину занурення алмазного індентора в багатошарове покриття в 10 разів.

Для практичного використання вуглецевих плівок як захисного поверхневого шару у багатошарових просвітлюючих покриттях для інфрачервоного (ІЧ) діапазону необхідною умовою є не лише відсутність погіршення оптичних характеристик виробу, але і стійкість оптичної системи до дії зовнішніх чинників. Проведені дослідження підтвердили високу стійкість вуглецевих покриттів на різнотипних підкладках до дії кліматичних чинників і різних зовнішніх дій. Також підтверджено збільшення стійкості до зовнішніх дій ІЧ багатошарових покриттів (БШП), після нанесення АПП. БШП із алмазоподібними плівками піддавалися дії підвищеної вологості, кип'ячінню, дії органічних розчинників: ацетону, толуолу, чотирьоххлористого вуглецю та ізопропілового спирту як в парах, так і при кип'ячінні. Встановлено, що захисні алмазоподібні вуглецеві плівки не погіршили стійкість системи до дії жодного з кліматичних чинників або зовнішніх дій і істотно поліпшили механічні характеристики просвітлюючого покриття при збереженні оптичних характеристик. Таким чином, підтверджена перспективність використання вуглецевих покриттів в якості поверхневого захисного шару оптичних покриттів і матеріалів, які використовуються в ІЧ діапазоні.

Алмазоподібні вуглецеві плівки маючи високі механічні властивості (рис. 18) та демонструючи високу зносостійкість (рис. 19), зберігають високий клас чистоти поверхні виробу, а в певних умовах навіть значно зменшують початкову шорсткість БШП (рис. 20 та 21). Проведені систематизовані дослідження показали, що оптимальними по фізико-хімічним властивостям та високим експлуатаційним показникам є АПП осаджені при напругах автозміщення від –200 до –300 В, які відповідають діапазону середніх енергій іонів в розрядному проміжку плазмохімічного реактора від 80 до 120 еВ, що корелює із значенням порогу дефектоутворення в алмазі (~90 еВ) та із робочих газових сумішей, що містять від 30 до 70 % об. СН4. Для багатошарових просвітлюючих ІЧ покриттів комплексна нанотвердість збільшується із 0,3 ГПа до 8,0 ГПа на глибині занурення індентора 50 нм після нанесення вдосконалених та високоякісних АПП. Розроблені БШП з АПП для 3–5 та 8–12 мкм ІЧ діапазонів успішно пройшли дослідно-виробничу перевірку в лабораторії оптичних покриттів Казенного підприємства спеціального приладобудування «Арсенал».

З метою апробації та оцінки можливостей перспективного застосування вуглецевих покриттів у якості біосумісних шарів для контактних лінз, проведено дослідження біосумісності різних вуглецевих плівок шляхом колонізації їх поверхонь бактеріями типу патогенних грамнегативних паличок родини Escherichia coli. Отримані результати дозволили встановити і підтвердити антибактеріальні властивості певних типів вуглецевих плівок. Результати колонізації патогенними організмами поверхні досліджуваних плівок. Результати добре виражену кількісну залежність від структурних характеристик вуглецевого конденсату. Для гідрогенізованих вуглецевих плівок відзначено сильні антибактеріальні властивості в першу чергу для зразків, що структурно відносяться до графітоподібного типу із мінімальним ступенем гідрогенізації та такими, що характеризуються найбільшою шорсткістю поверхні та полімероподібні гідрогенізовані вуглецеві плівки. Також сильні антибактеріальні властивості продемонстрували аморфні тетраедричні вуглецеві плівки отримані вакумнодуговим методом і які в подальшому були імплантовані вуглецевими іонами. Структурні дослідження таких плівок показують, що вони мають у своєму складі близько 70 % графітоподібних вуглецевих зв'язків.



Рис. 18. Наноіндентування вихідних Рис. 19. БШП та БШП із АПП.



зносостійкості Дослідження згідно ОСТ-3-1901-85.



0.2 0.4 0.6

БШП покриття (z – 100 нм/поділка).

Рис. 20. АСМ зображення вихідного Рис. 21. АСМ зображення БШП покриття після осадження АПП (z – 100 нм/поділка).

Вивчено електрохімічні характеристики вихідних, імплантаційно наноструктурованих та оброблених високотемпературним вакуумним відпалом тетраедричних вуглецевих плівок. Отримані спектри імпедансу в розчині 2,5 М H₂SO₄ та виміряні кінетичні характеристики реакцій в окислювально-відновлювальній системі $Fe(CN)_6^{3-/4-}$ для тонкоплівкових електродів із тетраедричного аморфного вуглецю (ta-C) показують, що відпал їх у вакуумі 10⁻⁴ Па при 700– 900 °C та імплантація іонами вуглецю C⁺ дозами 10¹⁵–10¹⁷ іон/см² надають початково неактивним тетраедричним вуглецевим плівкам ta-C електрохімічну активність, що пояснюється збільшенням тригонально орієнтованої компоненти в тетраедричній вуглецевій матриці. Таким чином, вищенаведені технологічні обробки діють на каталітично неактивну ta-C аналогічно дії інкорпорованих в гідрогенізовану вуглецеву плівку a-C:H іонів платини чи азоту. Встановлено, що в цілому, при забезпеченні порівняно однакових каталітичних характеристик, імплантовані плівки продемонстрували значно вищі механічні характеристики та значну корозійну стійкість у порівнянні із плівками, що були термічно відпалені.

Таким чином, розроблені при виконанні роботи технологічні рекомендації, що базувалися на всебічному вивченні властивостей вуглецевих плівкових конденсатів дозволили показати шляхи та розробити науково обґрунтовану концепцію практичного застосування таких покриттів в оптиці і електроніці та сформулювати засади їх біомедичного використання.

ОСНОВНІ ВИСНОВКИ ТА РЕЗУЛЬТАТИ РОБОТИ

Шляхом залучення широкого кола традиційних та новітніх методів дослідження і визначення фізико-механічних характеристик тонкоплівкових вуглецевих структур вирішена важлива науково-технічна проблема по встановленню взаємозв'язку між умовами отримання і подальшої модифікації вуглецевих плівкових конденсатів та їх структурою, властивостями і експлуатаційними характеристиками для ефективного практичного використання в промисловості.

1. Встановлено, що первинно збагачена sp³-вуглецевими зв'язками тетраедрична вуглецева (ta-C) плівка трансформується в графітоподібну під впливом іонного бомбардування. Відбувається зміна локального порядку, ріст та кластеризація sp²-орієнтованих вуглецевих атомів. Формування наноструктур характеризується значним рівнем упорядкованності. Графітові базові площини орієнтуються вздовж іонних треків і перпендикулярно до підкладки на яку осаджена плівка. Початково аморфна ta-C плівка, може бути наноструктурована із появою дальнього порядку при використанні відповідних величин іонних доз та енергій. Розрахунки показали, що критичним пороговим рівнем при якому починаються структурні трансформації є величина 0,24 зміщення на атом імплантованої плівки. Проведення імплантаційного експерименту в умовах коли кут між іонним пучком та поверхнею оброблюваного матеріалу складав 45°, дозволило встановити, що орієнтація базальних площин паралельно нормалі до поверхні досліджуваного зразка пов'язана не із напрямком іонного потоку, а обумовлена процесами релаксації біаксіальних внутрішніх напружень.

2. За рахунок варіації глибини проникнення зондового електронного променя шляхом зміни величини прискорюючої напруги в діапазоні від 2 до 25 кВ проведено дослідження елементного складу вуглецевих плівкових конден-

сатів різноманітних структурних типів. Результати енергодисперсійного рентгеноспектрального аналізу показали, що для звичайних та наноструктурованих вуглецевих плівкових матеріалів характерна наявність домішкового кисню в кількості від одного до десяти атомних процентів в складі як самої плівки, так і на границі розділу плівки та підкладки. Визначено, що для вуглецевих плівок осаджуваних із робочих вуглецеводневих сумішей із додаванням азоту спостерігається входження в структуру плівки до 7 ат. % азоту.

3. Вперше досліджено кінетичні закономірності контактної взаємодії вуглецевих плівкових покриттів інкорпорованих міддю. Встановлено, що початково, для покриттів даного типу характерно наявність гідрофобних властивостей із значеннями контактних кутів більше 100°. Дослідження залежності контактних кутів від часу взаємодії при змочуванні дистильованою водою та розчинами електролітів продемонстрували значне їх зменшення, що обумовлено хімічною взаємодією рідкого середовища із мідною фракцією такої композитної плівки.

4. Вивчено антибактеріальні властивості різнотипних вуглецевих плівок. Отримані результати показують їх добре виражену кількісну залежність від структурних характеристик вуглецевого конденсату. Для гідрогенізованих вуглецевих плівок спостерігаються сильні антибактеріальні властивості для зразків отриманих при середній енергія іонів у плазмі близько 150 еВ. Аналогічні антибактеріальні властивості продемонстрували аморфні тетраедричні вуглецеві плівки отримані вакумнодуговим методом та імплантовані вуглецевими іонами. Загальний аналіз залежності кількості прищеплених бактерій Escherichia соli на поверхні гідрогенізованих вуглецевих плівок показав, що найбільше колонізувались бактеріями плівки алмазоподібного типу отримані при середній енергії іонів у плазмі близько 60 еВ.

5. Для оцінки перспективності застосування в якості оптичних захисних та біосумісних покриттів досліджено змочуваність плівкових структур а-С:Н і ta-С типів водними та фізіологічними розчинами. Вивчено особливості морфології поверхні досліджуваних покриттів методами атомної силової мікроскопії та їх кореляцію із капілярними властивостями. Встановлено, що детермінуючим чинником, який визначає капілярні характеристики досліджуваних покриттів є їх функціональний поверхневий шар. Отримані експериментальні результати показали, що плазмохімічна обробка поверхні плівки за допомогою варіації технологічних параметрів дозволяє отримувати як гідрофільні так і гідрофобні функціональні поверхневі шари. Підтверджено, що витримка плазмомодифікованих гідрофільних шарів в нормальних умовах за рахунок природної оксидизації призводить до зростання їх гідрофобності. Порівняльний аналіз теоретичних розрахунків імплантаційних характеристик плазмохімічних процесів та експериментально виміряних крайових кутів показав, що до зменшення величини крайових кутів призводить мінімізація радіаційних дефектів в ході плазмохімічних обробок.

6. Вперше зіставлені результати вимірів капілярних сил між зондом скануючого силового мікроскопу і реальною поверхнею із результатами макроскопічних вимірів кута змочування для вихідних і плазмохімічно оброблених

зразків різних алмазоподібних матеріалів та алотропних модифікацій вуглецю. Встановлено, що для досліджених матеріалів зміна рельєфу поверхні на нанорівні при різних обробках не робить вирішального впливу на зміну макроскопічного кута змочування. Кількісні значення величини макроскопічного кута змочування залежать лише від величини поверхневої енергії досліджуваного зразка, а нанокапілярні сили проявляють чутливість як до рельєфу поверхні, так і до локального кута змочування. У тих випадках, коли перебудова рельєфу відіграє другорядну роль, дані макро- і нановимірів виявилися в хорошому узгодженні між собою.

7. Досліджено методами атомно-силової спектроскопії особливості характеристик морфології поверхні традиційних плівкоутворюючих матеріалів після осадження на них вдосконалених та високоякісних шарів алмазоподібного вуглецю. Вимірювання механічних характеристик ІЧ просвітлюючих багатошарових покриттів після нанесення алмазоподібних шарів продемонстрували зростання комплексної нанотвердості із 0,3 до 8,0 ГПа. Визначено оптичні константи покриттів аморфного вуглецю (а-С:Н) за даними еліпсометричних вимірювань та оптичної спектрофотометрії в залежності від технологічних умов осадження. На основі отриманих результатів розроблено та спроектовано оптимальні конструкції багатошарових покриттів для спектральних діапазонів 3-5 мкм та 8-12 мкм із покращеними експлуатаційними (оптичними та механічними) характеристиками за рахунок включення до їх складу оптично функціональних захисних шарів із вуглецевих плівкових конденсатів. Створені в ІНМ ім. В. М. Бакуля НАН України багатошарові покриття із вуглецевими алмазоподібними плівками успішно пройшли дослідно-виробничу перевірку в лабораторії оптичних покриттів Казенного підприємства спеціального приладобудування «Арсенал».

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Міжнародні наукометричні видання

- Vasin A. V. Mechanical stresses in the a-C:H/Si system / A. V. Vasin, A. G. Gontar, L. A. Matveeva, E. V. Rengevich, A. M. Kutsai, S. I. Khandozhko // Functional materials. – 1999. – V. 6, N 3. – C. 535–538. Автор виконав експериментальні дослідження плівок методом УФ-видимої спектроскопії.
- Васин А. В. Анализ края фундаментального поглощения в пленках аморфного гидрогенизированного углерода / А. В. Васин, Л. А. Матвеева, А. М. Куцай // Письма в ЖТФ. – 1999. – Т. 25, Вып. 24. – С. 83–87. Експериментальні дослідження плівок методом УФ-видимої спектроскопії.
- Васин А. В. Влияние остаточной атмосферы на формирование структуры пленок a-SiC при осаждении с помощью магнетронного распыления / А. В. Васин, Е. Ф. Венгер, Л. А. Матвеева, А. Г. Гонтарь, А. М. Куцай, И. А. Косско // Сверхтвердые материалы. – 1999. – № 3. – С. 18–25. Експериментальні дослідження плівок методами коливальної та УФ-видимої спектроскопії.

- Vasin A. V. Correlation of deposition parameters, film thickness and mechanical stresses in a-C:H films on silicon substrates / A. V. Vasin, S. I. Khandozhko, L. A. Matveeva, A. G. Gontar, A. M. Kutsay // Functional materials. – 2000. – Vol. 7, N 1. – P. 173–175. Експериментальні дослідження плівок методом УФ-видимої спектроскопії.
- 5. Гонтарь А. Г. Наноструктурные особенности морфологии поверхности а-С:Н пленок, осажденных из углеводородной плазмы / А. Г. Гонтарь, А. М. Куцай, С. И. Хандожко, П. М. Литвин, В. Ю. Горохов, Г. М. Белицкий // Сверх-твердые материалы. 2000. № 6. С. 35–39. Структурні дослідження методами коливальної спектроскопії та узагальнення результатів.
- Novikov N. V. Protective diamond-like coatings for optical materials and electronic devices / N. V. Novikov, A. G. Gontar, S. I. Khandozhko, A. M. Kutsay, V. N. Tkach, V. Yu. Gorokhov, G. M. Belitsky, A. V. Vasin // Diamond and Related Materials. – 2000. – Vol. 9, Iss. 3–6. – P. 792–795. Експериментальні дослідження плівок методами коливальної та УФ-видимої спектроскопії.
- Романко Л. А. Особенности переноса носителей заряда в а-С:Н пленках / Л. А. Романко, А. Г. Гонтарь, С. И. Хандожко, А. М. Куцай, В. Ю. Горохов // Сверхтвердые материалы. – 2001. – № 1. – С. 54–63. Експериментальні дослідження плівок методом УФ-видимої спектроскопії.
- Kutsay O. M. Diamond-like carbon films in multilayered interference coatings for IR optical elements O. M. Kutsay, A. G. Gontar, N. V. Novikov, S. N. Dub, V. N. Tkach, B. A. Gorshtein, O. M. Mozkova // Diamond and Related Materials. – 2001. – Vol. 10, Iss. 9–10. – P. 1846–1849. Вимірювання оптичних характеристик плівок методами IЧ-спектроскопії, розробка конструкції багатошарового покриття та узагальнення результатів.
- Kutsay O. Nanostructuring of tetrahedral carbon films by carbon ion implantation / O. Kutsay, I. Bello, Y. Lifshitz, C. W. Lam, W. Y. Luk, S. T. Lee X. Meng, V. Kremnican // Diamond and Related Materials. – Vol. 12, Iss. 10–11. – 2003. – P. 2051–2056. Автором особисто осаджені вихідні плівки, проведена їх імплантація та досліджено структурні характеристики.
- 10. Luk W. Y. Transformation of semiconducting tetrahedral carbon films to semimetal nanocomposite materials by ion implantation / W. Y. Luk, **O. Kutsay**, I. Bello, Y. Lifshitz, C. W. Lam, X. Meng, S. T. Lee // Diamond and Related Materials. 2004. Vol. 13, Iss. 4–8. Р. 1427–1432. Автором отримано вихідні, відпалені та імплантовані вуглецеві плівки та вивчено їх властивості.
- Васин А. В. Сравнительный анализ тонких пленок гидрогенизированного и негидрогенизированного аморфного карбида кремния / А. В. Васин, А. В. Русавский, С. П. Старик, В. И. Кушниренко, А. М. Куцай, А. Н. Назаров, В. С. Лысенко, А. В. Семенов, В. М. Пузиков, А. Г. Гонтарь, С. Н. Дуб // Сверхтвердые материалы. – 2004. – № 3. – С. 36–46. Експериментальні дослідження плівок методами коливальної та УФ-видимої спектроскопії.
- 12. Wanga H. Perpendicular domains in poly(styrene-b-methyl methacrylate) 3 block copolymer films on preferential surfaces / H. Wanga, A. B. Djurisic, M. H. Xiea,

W. K. Chanb, **O. Kutsay** // Thin Solid Films. – 2005. – Vol. 488, N 1–2. – Р. 329– 336. *Іонно-плазмова обробка зразків та узагальнення результатів*.

- 13. Evstefeeva Yu. E. Electrode Properties of Tetrahedral Amorphous Carbon / Yu. E. Evstefeeva, Yu. V. Pleskov, A. M. Kutsay, I. Bello // Russian Journal of Electrochemistry. 2005. Vol. 41, N 7. P. 772–777. Автором отримано вихідні, відпалені та імплантовані вуглецеві плівки.
- Kutsay O. M. Wettability of as-deposited and implanted tetrahedral carbon films / O. M. Kutsay, O. I. Kaplunenko, A. G. Gontar, O. B. Loginova, V. M. Perevertailo, N. V. Novikov, W. Y. Luk, Y. Lifshitz, I. Bello, S. T. Lee // Engineering of Biomaterials. – 2005. – Vol. VIII, N 43–44. – P. 74–75. Автором отримано зразки і виміряні контактні кути.
- 15. Старик С. П. Багатошарові просвітлюючі інтерференційні покриття з захисною алмазоподібною плівкою для діапазону довжин хвиль 8–14 мкм / С. П. Старик, О. Г. Гонтар, Б. А. Горштейн, В. Ю. Горохов, С. М. Дуб, О. М. Куцай // Сверхтвердые материалы. 2006. № 2. С. 37–42. Дослідження плівок методами коливальної спектроскопії та узагальнення результатів визначення механічних характеристик.
- 16. **Kutsay O.** Surface properties of amorphous carbon films / **O. Kutsay**, O. Loginova, A. Gontar, V. Perevertailo, O. Zanevskyy, A. Katrusha, S. Ivakhnenko, V. Gorokhov, S. Starik, V. Tkach, N. Novikov // Diamond and Related Materials. – 2008. – V. 17, Iss. 7–10. – Р. 1689–1691. *Автору належить iдея дослідження, розрахунок та вибір параметрів плазмохімічної обробки*.
- 17. Старик С. П. Методика розв'язку обернених задач синтезу і аналізу оптичних шаруватих покриттів із захисною плівкою / С. П. Старик, О. Г. Гонтар, О. М. Куцай // Сверхтвердые материалы. 2009. № 5. С. 50–62. Автору належить постановка завдання та узагальнення результатів.
- Fodchuk I. M. Distribution in angular mismatching between crystallites in diamond films grown by microwave plasma / I. M. Fodchuk, V. M. Tkach, V. G. Ralchenko, A. P. Bolshakov, E. E. Ashkinazi, Ya. D. Garabazhiv, S. V. Balovsyak, S. V. Tkach, O. M. Kutsay // Diamond and Related Materials. – 2010. – Vol. 19, Iss. 5–6. – P. 409–412. Аналіз зразків методом коливальної спектроскопії.
- 19. Перевертайло В. М. Вивчення кінетики розтікання води по твердих фазах вуглецевих алотропних матеріалів / В. М. Перевертайло, О. Г. Гонтар, С. П. Старик, О. Б. Логінова, **О. М. Куцай** // Сверхтвердые материалы. – 2011. – № 5. – С. 23–31. Автором розраховано параметри плазмохімічної обробки та узагальнено результати.
- Сфремов А. А. Макро- и наноскопические капиллярные эффекты на наноструктурированных реальных поверхностях / А. А. Ефремов, П. М. Литвин, А. Г. Гонтарь, С. П. Старик, В. М. Перевертайло, И. В. Прокопенко, А. М. Куцай, О. Б. Логинова // Сверхтвердые материалы. 2012. № 2. С. 10–28. Автором розраховано параметри плазмохімічної обробки та проведено узагальнення результатів.
- 21. Bello I. Materials with extreme properties: Their structuring and applications / I. Bello, Y. M. Chong, Q. Ye, Y. Yang, B. He, **O. Kutsay**, H. E. Wang, C. Yan,

S. K. Jha, J. A. Zapien, W. J. Zhang // Vacuum. – 2012. – Vol. 86, Iss. 1–2. – Р. 575–585. Автору належать результати по визначенню структурних характеристик полікристалічних алмазних плівок.

Фахові видання

- Гонтарь А. Г. Плазмохимическое осаждение алмазоподобных углеродных пленок / А. Г. Гонтарь, А. М. Куцай, В. Ю. Горохов, С. П. Старик // Синтез, спекание и свойства сверхтвердых материалов: Сб. научн. труд. / Отв. ред. Н. В. Новиков; НАН Украины, Ин-т сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля. – К., 2005. – С. 108–112. Експериментальні дослідження методами коливальної та УФ-видимої спектроскопії.
- 23. Куцай А. М. Элементный анализ аморфных углеродных пленок / А. М. Куцай // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. научн. труд. / Ин-т сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины. – К., 2007. – Вып. 10. – С. 270–273.
- 24. Куцай А. М. Сравнительное тестирование механических характеристик наноалмазных пленок / А. М. Куцай // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. научн. труд. / Ин-т сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины. – К., 2007. – Вып. 10. – С. 293–296.
- 25. Грицкевич Р. Н. Физико-механические характеристики аморфных углеродных пленок, полученных из паров бензола / Р. Н. Грицкевич, А. М. Куцай, С. Н. Дуб, Е. П. Шпак, А. Г. Гонтарь // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент техника и технология его изготовления и применения: Сб. научн. труд. / Ин-т сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины. К., 2008. Вып. 11. С. 250–254. Автором виконано експериментальні дослідження плівок методами коливальної ІЧ-спектроскопії та узагальнено отримані результати.
- 26. Куцай О. М. Визначення фракційного складу вуглецевих плівкових конденсатів методом рентгенівської фотоелектронної спектроскопії / О. М. Куцай // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент техника и технология его изготовления и применения: Сб. научн. труд. / Ин-т сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины. К., 2011. Вып. 14. С. 415–416.
- 27. Куцай О. М. Особливості структурної будови та властивостей наноалмазних плівкових покриттів / О. М. Куцай // Синтез, спекание и свойства сверхтвердых материалов: Сб. научн. труд. (Сер. Материаловедение) / Отв. ред. Н. В. Новиков, А. А. Шульженко; НАН Украины, Ин-т сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля. К., 2011. С. 184–187.
- 28. Куцай О. М. Лінійне спектральне картографування полікристалічних алмазних плівок / О. М. Куцай // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент техника и технология его изготовления и применения. К., 2012. Вып. 15. С. 370–376.
- 29. Куцай О. М. Особливості використання алмазоподібних вуглецевих плівок як просвітлюючих та захисних покриттів / О. М. Куцай, С. П. Старик,

О. Г. Гонтар, В. В. Гаращенко, В. М. Ткач, Т. М. Бєляєва, В. Ю. Горохов // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения. – К., 2014. – Вып. 17. – С. 331–335. Автором виміряно оптичні характеристики та узагальнено результати.

Праці апробаційного характеру

- Romanko L. A. Dielectric properties of RF plasma deposited a-C:H and a-C:H:N films / L. A. Romanko, A. G. Gontar, A. M. Kutsay, S. I. Khandozhko, V. Yu. Gorokhov // Diamond and Related Materials. 2000. Vol. 9, Iss. 3–6. P. 801–804. Автором виконано експериментальні дослідження плівок методами УФ-видимої спектроскопії.
- 31. Новиков Н. В. Структурно-морфологические характеристики строения И элементный состав композиционных компактов кубонита и порошков из них физико-технического синтеза / Н. В. Новиков, полученных методом Ю. И. Никитин, В. Г. Полторацкий, А. Г. Гонтар, Г. П. Богатырева, В. Н. Ткач, А. М. Куцай // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. научн. труд. / Ин-т сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины. – К., 2008. – Вып. 11. – С. 109–114. Автором виконано інтерпретацію та узагальнення результатів скануючої електронної мікроскопії та енергодисперсійного рентгенівського мікроаналізу.
- 32. Соколюк Д. В. Елементний склад та структурні характеристики плівкових структур на основі карбіду кремнію, отриманих методом магнетронного розпилення / Д. В. Соколюк; О. М. Куцай, С. П. Старик, В. М. Ткач, О. О. Стаценко, В. В. Білорусець // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент техника и технология его изготовления и применения. К., 2014. Вып. 17. С. 336–339. Дослідження плівок методом коливальної ІЧ-спектроскопії та узагальнення результатів енергодисперсійного рентгенівського мікроаналізу.

Праці Української та Міжнародних конференцій

- 33. Kutsay O. M. Scientific basis of deposition and practical use of the carbon vapour condensates in the optics and electronics / O. M. Kutsay // Scientific works of 14-th Int. Young Scientists Conf. «Optics and High Technology Material Science» (SPO 2013, 24-27.10.2013), Kyiv, Ukraine. P. 33.
- 34. **Kutsay O. M.** From carbon to silicon carbon vapour condensates: structural and elemental analysis / **O. M. Kutsay**, S. P. Starik, S. V. Tkach // Scientific works of 15-th Int. Young Scientists Conf. «Optics and High Technology Material Science» (SPO 2014, 23–26.10.2014), Kyiv, Ukraine. P. 20–21. Автором виміряно оптичні характеристики, узагальнено результати та зроблено доповідь.
- 35. Куцай О. М. Алмазоподібні гідрогенізовані вуглецеві плівки для просвітлюючих та захисних покриттів / О. М. Куцай, С. П. Старик, О. Г. Гонтар, В. Ю. Горохов, В. М. Ткач // Тези доповідей. Українська науково-технічна конференція «Авіакосмічне приладобудування», 10–11 грудня 2014 р., Київ. С. 106–108. Автором виміряні оптичні характеристики, узагальнено результати та зроблено доповідь.

АНОТАЦІЯ

Куцай О. М. Наукові основи формування вдосконалених та високоякісних вуглецевих плівок функціонального призначення. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.02.01 – «Матеріалознавство». Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України, Київ, 2015.

Дисертація присвячена встановленню взаємозв'язку між технологічними умовами осадження та структурними характеристиками і властивостями вуглецевих плівок отримуваних методами хімічного та фізичного осадження із газової фази. Визначено робочі параметри областей осадження полімероподібних, алмазоподібних і графітоподібних плівок та фактори, що детермінують їх фізико-хімічні характеристики. Проведені систематизовані дослідження показали, що оптимальними по фізико-хімічним властивостях та високих експлуатаційних показниках вуглецеві плівки осаджуються при середніх енергіях іонів від 80 до 120 еВ. Цей діапазон обумовлений порогом дефектоутворення в алмазі (~90 еВ).

Розраховано та експериментально підтверджено особливості наноструктурних трансформацій аморфних тетраедричних вуглецевих плівок при імплантації їх вуглецевими іонами. Встановлено, що критичним пороговим рівнем при якому починаються структурні трансформації є величина 0,24 зміщення на атом імплантованої плівки.

Практичним результатом проведених досліджень показано розроблені конструкції багатошарових покриттів із покращеними експлуатаційними характеристиками для інфрачервоного спектрального діапазону із традиційних плівкоутворюючих матеріалів та захисних і одночасно функціонально просвітлювальних оптичних шарів алмазоподібного вуглецю, при цьому комплексна нанотвердість зростає від 0,3 до 8,0 ГПа.

Ключові слова: формування плівок, хімічне осадження із газової фази, фізичне осадження із газової фази, алмазоподібні вуглецеві плівки, наноструктурування, імплантація, просвітлювальні покриття.

АННОТАЦИЯ

Куцай А. М. Научные основы формирования усовершенствованных и высококачественных углеродных пленок функционального назначения. – Рукопись.

Диссертация на соискание научной степени доктора технических наук по специальности 05.02.01 – «Материаловедение». Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины, Киев, 2015.

Диссертация посвящена установлению взаимосвязи между технологическими условиями осаждения, структурными характеристиками и свойствами углеродных пленок полученных методом химического и физического осаждения из газовой фазы. Определены рабочие параметры областей осаждения полимероподобных, алмазоподобных и графитоподобных пленок, а также факторы, которые детерминируют их физико-химические характеристики. Проведенные систематизированные исследования показали, что оптимальными по физикохимическим свойствам и высоким эксплуатационным показателям углеродные пленки осаждаются при средних энергиях ионов от 80 до 120 эВ. Этот диапазон обусловлен порогом дефектообразования в алмазе (~90 еВ).

Рассчитаны и экспериментально подтверждены особенности наноструктурных трансформаций аморфных тетраэдрических углеродных пленок при имплантации их углеродными ионами. Установлено, что критическим пороговым уровнем, при котором начинаются структурные трансформации, является величина 0,24 смещения на атом имплантированной пленки.

Практическим результатом проведенных исследований представлены разработанные конструкции многослойных покрытий с улучшенными эксплуатационными характеристиками для инфракрасного спектрального диапазона из традиционных пленкообразующих материалов и защитных, а также одновременно функциональных просветляющих оптических слоев из алмазоподобного углерода, при этом комплексная нанотвердость возрастает от 0,3 до 8,0 ГПа.

Ключевые слова: формирование пленок, химическое осаждение из газовой фазы, физическое осаждения из газовой фазы, алмазоподобные углеродные пленки, наноструктурирование, имплантация, просветляющие покрытия.

ABSTRACT

Kutsay O. M. The scientific basis of forming of improved and high-quality functional purpose carbon films. – Manuscript.

The thesis for Doctor Sci. (Eng.) degree in specialty 05.02.01 – «Material Science». V. N. Bakul Institute for the Superhard Materials of the National Academy of Science of Ukraine, Kyiv, 2015.

The thesis is devoted to the relationship between process conditions and parameters for carbon condensates of different origins, their structural characteristics and properties. The carbon film condensates obtained by chemical vapor deposition method and physical vapor deposition have been investigated. It was defined areas of the operating parameters for deposition of polimer-like, diamond-like and graphite-like carbon condensates, as well as the factors which determine their physical properties by the basis of the obtained results. The systematic studies have shown that the optimal physical properties and high operating performance have carbon films deposited at an average ion energies from 80 to 120 eV. This range is due to the threshold of defect in diamond (~90 eV).

The formation of nanostructures in the matrix of tetrahedral carbon (ta-C) films induced by ion beam implantation at high doses has been studied by high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM), transmission electron diffraction (TED) and Raman spectroscopy. The ta-C films were deposited by a filtered cathodic vacuum arc (FCVA) and subsequently implanted by carbon ion beams extracted from a metal vapor vacuum arc (MEVVA) ion source. The carbon ions were implanted to doses ranging from 3×10^{16} to 3×10^{17} ions/cm⁻². In accord with the thickness of ta-C films and ion ranges required the ion energy was determined to be within a range of 25 to

50 keV. The analysis of Raman spectra indicates that originally abundant sp^3 carbon atomic bonding of ta-C is gradually converted to a graphitic phase during the course of ion bombardment. The local order, growth and clustering the sp^2 bonded carbon atoms in the ta-C films by ion implantation is also indicated by Raman spectroscopy. However, the analysis of implanted amorphous carbon films on an atomic scale shows the formation of structure with the higher degree of order. The graphitic basal planes are formed preferably along the ion tracks. The results are discussed in the context of previously reported studies of implanted ta-C films and glassy carbon. It has been shown a critical damage level of 0.24 displacements per atom when the onset of the transformation occurs and demonstrated that the initially amorphous phase with short ordered sp³ bonding configuration can be nanostructured to the higher degree of an ordered structure using proper ion energies and doses.

The sessile-drop experiment was conducted to analyze the wetting characteristics of the different amorphous carbon films before and after the plasma treatment. Initially in the carbon film-distilled water system the average contact angles have been measured within the values range from 50° to 70°. The plasma treatment of different allotropic carbon forms by low energetic ions increases very strongly the solid/liquid surface energy and reduces the contact angle down to 0°.

Kinetics of water spreading on the surface of solid phases of various carbon materials has been first studied with the use of high-speed video filming (up to 1200 frames per second). It has been found that rates of low-temperature liquid and metal melts spreading and wetting the surface of solid phases are close in time (the process length is $10^{-2}-10^{-3}$ s) and in both the cases the spreading occurs in an inert mode. It has been shown that at the final stages the spreading of low-temperature liquids occurs at a viscous mode (10–30 min) caused by the presence of an adsorbed layer (coat) on the solid phase surface due to the environment.

The measurements of capillary forces on different diamond-like materials and carbon allotropic modifications taken using a scanning force microscope have been discussed. The amplitude-frequency characteristics of the nanorelief surfaces studied have been widely varied by plasma chemical treatments. The measurements of capillary forces have been compared with the macroscopic values of a wetting angle. It has been shown that a macroscopic wetting angle depends on the averaged surface energy only and is slightly dependent on the nanorelief characteristics, and nanocapillary forces correlate with both surface relief parameters and the local angle of wetting. Criteria for multimeniscus mode of capillary forces measurement in the surface force spectroscopy and the prospects of this procedure application for mapping the real surface energy have been considered in detail.

Impedance spectra in a 2.5 M H_2SO_4 solution and kinetic characteristics of reactions in the $Fe(CN)_6^{3-/4-}$ redox system are measured for thin-film electrodes of tetrahedral amorphous carbon (ta-C). After an anneal in a vacuum at 700 to 900 °C or implantation of C⁺ ions (10¹⁵ to 10¹⁷ ion/cm²), ta-C films acquire electrochemical activity, which can be explained by an increased content of sp² oriented carbon bonds.

In the majority of modern infrared spectral (IR) interference multilayer coatings (MLC), conventional film-forming materials (FFM) of fluoride and chalcogenide types are used. Such coatings are characterized by relatively low mechanical strength

and stability against enhanced humidity and, therefore, require surface protection. Our present results support the view that mechanical strength of these MLCs can be improved by applying a diamond-like carbon (DLC) film as an external layer. Nanoindentation measurements show that the addition of a DLC film to ZnSe/BaF₂/Y₂O₃ IR antireflection MLC increases the combined hardness of the coatings from 0.5 to 5.0 GPa. The formation of an indent on the upper and subsequent layers of MLC has been studied by SEM and X-ray spectrum microanalysis. The resistance of DLC films applied onto MLC against light irradiation, organic solvents as well as against environmental factors was also studied. Atomic force microscopy (AFM) was used to study variations of the surface morphology of the initial MLC components before and after DLC film deposition. The practical result of studies have been made by the design of multilayer coatings with improved performance for the IR range from traditional FFM and both protective, as well as optical by functional antireflective layers of diamond-like carbon, wherein the complex nanohardness increases from 0.3 to 8.0 GPa.

Key words: film forming, chemical vapour deposition, physical vapour deposition, diamond-like carbon, nanostructuring, implantation, antireflective coatings.

Підписано до друку 5.01.2016 р. Формат 60х90/16. Папір офсет № 1. Друк офсет. Ум. друк. арк. 2,25. Обл.-вид. арк. 1,9. Тираж 100. Зам. 3027.

Друк «ІВЦ АЛКОН»

04074, м. Київ, вул. Автозаводська, 2, тел./факс: (044) 430-82-47 Свідоцтво про внесення суб'єкта видавничої справи до Державного реєстру суб'єктів видавничої справи ДК № 987 від 22.07.2002 р.