

NAPRĘŻENIA WŁASNE W WARSTWACH WĘGLOWYCH OSADZANYCH NA PODŁOŻU TYTANOWYM

RAFAL RACZKOWSKI, MARIUSZ DUDEK*

POLITECHNIKA ŁÓDZKA, INSTYTUT INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ,
UL. STEFANOWSKIEGO 1/15, 90-924 ŁÓDŹ

* E-MAIL: MARDUDEK@P.LODZ.PL

Streszczenie

Wysokie naprężenia ściskające występujące w warstwach węglowych znacząco ograniczają ich grubość, gdyż prowadzą do jej delaminacji. W prezentowanej pracy zbadano wpływ ujemnego potencjału autopolaryzacji na wartość naprężeń występujących w warstwach węglowych wytworzonych na tytanowym podłożu podczas procesu RF PECVD. Otrzymane wyniki pokazują, że metoda pomiaru naprężeń oparta na zależności Stoney'a pozwala na dokładne pomiary naprężeń w przypadku warstw osadzanych na wybranym podłożu. Maksimum naprężeń ściskających jest obserwowane dla małych wartości potencjału autopolaryzacji (-300 V) i stale maleje wraz ze wzrostem napięcia. W przedziale od -500 V do -600 V mierzone naprężenia zmieniają się z naprężeń ściskających na rozciągające. Po zmianie znaku naprężenia w warstwie wzrastają wraz z wartością potencjału autopolaryzacji. Wpływ mikrostruktury na naprężenia wewnętrzne w warstwach był analizowany przy użyciu spektroskopii Ramana.

Słowa kluczowe: RF PECVD, warstwy węglowe, naprężenia

[Inżynieria Biomateriałów, 93, (2010), 19-24]

Wprowadzenie

Niski moduł Younga, dobra biokompatybilność, wysoka odporność na korozję tytanu oraz jego stopów, w porównaniu do bardziej konwencjonalnych materiałów takich jak stale austenityczne oraz stopy na bazie kobaltu, w ostatnich dekadach wpłynęło na wzrost ich wykorzystania jako biomateriałów [1]. W wielu sytuacjach powierzchnię tytanu i jego stopów należy poddać dodatkowemu procesowi poprawiającemu ich właściwości użytkowe. Proces ten może być realizowany poprzez mechaniczne [2] lub dyfuzyjne utwardzenie [3]. Niemniej jednak, pokrycie ich powierzchni cienką diamentopodobną warstwą węglową (DLC - diamond-like carbon) o dobrej adhezji do podłoża poprawia najlepiej ich właściwości i żywotność w zastosowaniach medycznych [4-7]. Istnieje wiele różnych technik wytwarzania warstw DLC. Zaliczamy do nich chemiczne osadzania z fazy gazowej (CVD - chemical vapor deposition), rozpylanie magnetonowe, osadzanie przy użyciu wiązek jonów [8-12].

W zależności od metod i parametrów wytwarzania warstw DLC - quasi-amorficznych, metastabilnych, czasami uwodnorodnionych materiałów zawierających mieszaninę atomów węgla o hybrydyzacji sp^3 , sp^2 i czasami sp^1 , ich właściwości użytkowe mogą się zmieniać w bardzo szerokim zakresie. W wielu przypadkach bombardowanie energetycznymi jonami w trakcie wzrostu warstwy jest niezbędne, aby otrzymać diamentopodobną strukturę. Tym samym w warstwie powstają wysokie naprężenia własne, na które składają się

THE RESIDUAL STRESS IN CARBON FILMS DEPOSITED ON TITANIUM SUBSTRATES

RAFAL RACZKOWSKI, MARIUSZ DUDEK *

TECHNICAL UNIVERSITY OF LODZ,
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING,
STEFANOWSKIEGO 1/15, 90-924 LODZ, POLAND

* E-MAIL: MARDUDEK@P.LODZ.PL

Abstract

High compressive stress present in carbon films significantly limits their thickness because of delamination. In this work, the effect of substrate bias on the amount of stress in carbon films deposited on titanium substrate by the RF PECVD technique was investigated. The results obtained show that the Stoney formula provides a very convenient and accurate way to measure the stress in the case of films deposited on selected substrates. The maximum of compressive stress is observed at low bias voltage (-300 V) and it steadily decreases with the increasing value of this voltage. In the range from -500 V to -600 V the measured stress changes from compressive to tensile and it continuously increases with further bias increase. The effects of the film microstructure on the film's internal stress were also studied using Raman spectroscopy.

Keywords: RF PECVD, carbon film, stress

[Engineering of Biomaterials, 93, (2010), 19-24]

Introduction

Due to their lower modulus, superior biocompatibility and enhanced corrosion resistance, an increasing use of titanium and titanium alloys as biomaterials, when compared to more conventional materials like stainless steel or cobalt-based alloys, has been taking place for the last decades [1]. In more cases surface of titanium and its alloys have to be treated. This process can be realized by mechanical [2] and diffusion hardening [3]. However, coating titanium components with well adhering thin diamond-like carbon (DLC) films could significantly improve their performance and lifetime as biomaterials [4-7]. Various deposition techniques have been employed to produce of DLC films; this includes chemical vapor deposition (CVD), magnetron sputtering and ion beam sputtering [8-12].

Depending on method and parameters of deposition of DLC films – quasicrystalline, in most cases hydrogenated and metastable materials, containing a mixture of sp^3 , sp^2 and sometimes even sp^1 coordinated carbon atoms, its utilize properties can change in wide range. In most cases a bombardment by energetic species during the growth of a film is necessary in order to obtain the DLC structure, thereby high residual stress is formed in that film. Residual stress is composed of intrinsic stress, induced during the film growth, and extrinsic stress caused by the differences in thermal expansion coefficients between the film and the substrate.

The residual stress has significant influence on mechanical properties of coat detail, among other things on its temporary and fatigue strength, in particular for relatively

naprężenia wewnętrzne powstałe podczas wzrostu warstwy oraz zewnętrzne spowodowane różnicą w wartościach współczynnika rozszerzalności cieplnej warstwy i podłoża.

Naprężenia własne mają znaczący wpływ na właściwości mechaniczne pokrytych detali, między innymi na ich wytrzymałość doraźną i zmęczeniową, w szczególności dla relatywnie grubych warstw naprężenia skumulowane w warstwie prowadzą do jej odwarstwienia od podłoża [11, 13, 14]. Celowa staje się zatem dokładna znajomość naprężeń w wytwarzanych warstwach oraz ich właściwe kształtowanie, polegające między innymi na wytworzeniu w warstwie stanu naprężeń wzdłużnych ściskających [15, 16].

Specyficzna budowa warstw DLC nastręcza wiele problemów przy wyznaczaniu naprężeń. Między innymi stosowanie metody „sin²Ψ” bazującej na dyfrakcji promieni rentgenowskich uniemożliwia quasi-amorficzna struktura tych warstw. Z tego powodu Knight i White [17] bazując na analizie widm Ramana, zaproponowali nową metodę pomiaru naprężeń w warstwach węglowych. Polega ona na określeniu przesunięcia położenia w widmie pasma pochodzącego od diamentu obecnego w warstwie (tzw. pasma diamentowego) względem pasma dla diamentu pozostającego w stanie wolnym od naprężeń (1332 cm⁻¹). W przypadku przesunięcia pasma diamentowego w stronę wyższych wartości liczby falowej (dodatnie przesunięcie) w warstwie DLC występują naprężenia ściskające, natomiast ujemna wartość przesunięcia (położenie pasma przesuwają się w stronę wartości niższych) jest wynikiem obecności naprężeń rozciągających. Stosowalność tej metody jest ograniczona do warstw węglowych wytwarzanych w procesach CVD wspomaganych plazmą mikrofalową (MW PECVD - microwaves plasma enhanced CVD) oraz w procesach CVD z gorącym żarnikiem (HF CVD – hot filament CVD). W przypadku warstw wytwarzanych w procesie plazmochemicznym z elektrodą wysokiej częstotliwości (RF PECVD - radio frequency plasma enhanced CVD) w otrzymywanych widmach Ramana nie można w sposób jednoznaczny zidentyfikować pasma diamentowego [18-20], tym samym jedyną metodą umożliwiającą wyznaczenie naprężenia w tych warstwach jest metoda bazująca na równaniu Stoney'a [21]:

$$\sigma_f = \frac{1}{6} \frac{E_s}{1-\nu_s} \frac{h_s^2}{h_f} \left(\frac{1}{R_c} - \frac{1}{R_s} \right) \quad (1)$$

gdzie E_s oznacza moduł Younga podłoża, ν_s - współczynnik Poissona podłoża, h_s - grubość podłoża, h_f - grubość warstwy, R_s - promień krzywizny próbki przed depozycją, R_c - promień krzywizny próbki po depozycji. Dodatkową zaletą tej metody jest możliwość wyznaczenia naprężeń bez znajomości wartości modułu Younga warstwy, przy czym wartość ta nie powinna być zbliżona do wartości modułu Younga podłoża [22, 23].

W prezentowanej pracy warstwy węglowe były osadzone na podłożu z tytanu przy użyciu metody RF PECVD, w której wartość potencjału autopolaryzacji jest dominującym czynnikiem wpływającym na strukturę i właściwości wytwarzanych warstw. Wartość potencjału autopolaryzacji podniesiona do kwadratu dla danego reaktora plazmochemicznego jest wprost proporcjonalna do mocy dostarczonej z generatora RF, a odwrotnie proporcjonalna do ciśnienia w reaktorze [13, 24]. Różna wartość potencjału autopolaryzacji nie tylko wpływa na zjawiska zachodzące na powierzchni wzrastającej warstwy, ale także na zjawiska rozkładu molekuł prekursora w plazmie [25]. Dla warstw wytwarzanych w procesie RF PECVD wartość naprężeń własnych jest bezpośrednio związana z ilością atomów węgla w konfiguracji sp³, która zależy od zewnętrznie kontrolowanych parametrów procesu osadzania [13, 26]. Wpływ mikrostruktury na naprężenia własne w warstwach badany był przy użyciu spektroskopii Ramana.

thick films the stress cumulated in films leading to detached from substrate [11, 13, 14]. Thus, it's necessary to know the stresses in deposited films, and their proper forming, among other things on consists in creation of longitudinal compressive stresses in films [15, 16].

The specific structures of DLC films offer difficulties in calculate of stresses. Among other things lack in XRD spectra diffraction peaks make impossible apply the sin²Ψ technique to stress determination. For this reason Knight and White [17] based on analyses of Raman spectra proposed new method of stress measurement in carbon films. This method consists in determination of diamond peak shift in given sample in comparison of diamond peak in free stress sample. In the case of shift of diamond peak into higher frequency (positive shift) in DLC film occur compressive stress, however negative value of shift (peak shift into lower frequency) is results existence of tensile stress. Applicability of this method is limited to carbon films deposited in CVD process assisted by microwaves plasma (MW PECVD) and CVD process with hot filament (HF CVD). In the case of films deposited in plasma chemical process with radio frequency electrode (RF PECVD) in received Raman spectra diamond peak is difficult to identification [18-20], thereby the only one method enable to stress measurement of this films is method based on Stoney formula [21]:

$$\sigma_f = \frac{1}{6} \frac{E_s}{1-\nu_s} \frac{h_s^2}{h_f} \left(\frac{1}{R_c} - \frac{1}{R_s} \right) \quad (1)$$

where E_s denotes Young's modulus of substrate, ν_s - Poisson's ratio of substrate, h_s - thickness of the substrate, h_f - thickness of carbon film, R_s - radius of curvature before deposition, R_c - composite radius of curvature of a film coated substrate. The additional advantage of this method is possibility of stress calculation without information about Young's modulus of film, however this value shouldn't be close to Young's modulus of substrate [22, 23].

In this work, DLC films have been deposited on titanium substrates by the radio frequency plasma enhanced chemical vapor deposition (RF PECVD) method, in which self-bias voltage of the substrate constitutes a dominant factor determining the structure and properties of fabricated films. The value of that voltage in a specific reactor is proportional to the RF power and inversely proportional to the pressure in the system [13, 24]. Varying bias of the substrate does not only affect the phenomena taking place on the surface of the growing film but it also influences the fragmentation of the precursor molecules in the plasma [25]. For films fabricated using the RF PECVD technique, the value of intrinsic stresses is directly correlated with the fraction of sp³ carbon atoms, which in turns is affected by a combination of deposition parameters [13, 26]. The effects of the film microstructure on the film internal stress were also studied using Raman spectroscopy.

Experimental setup

The carbon films were prepared on titanium substrate with the help of radio frequency (13.56 MHz) plasma discharge in the vacuum system described in detail elsewhere [8, 10]. The substrates were in the form of rectangle cut from thin titanium sheets (35×25×0.43 mm). Prior to the deposition process substrates were ultrasonically cleaned and washed in acetone. Further cleaning was obtained by ion sputtering in a high intensity RF plasma discharge for 20 min at 1000 V and 5 Pa of residual pressure. The deposition processes were performed at 80 Pa pressure using pure CH₄ atmosphere and various values of the negative self-bias voltage (from 300 to 700 V).

Materiały i metody

Warstwy węglowe zostały osadzone na podłożu z tytanu z użyciem plazmy wyładowania o częstotliwości radiowej (13,56 MHz) na stanowisku próżniowym opisanym w pracach [8,10]. Podłoże było w postaci prostokąta wyciętego z cienkiego arkusza tytanowej blachy (35×25×0,43 mm). Przed procesem osadzania podłoże zostało umyte w myjce ultradźwiękowej w kąpeli acetonowej. Następnie przeprowadzone zostało czyszczenie poprzez rozpylanie jonowe w intensywnym wyładowaniu RF trwającym 20 min przy -1000 V i 5 Pa resztkowego ciśnienia. Procesy osadzania przeprowadzone zostały w atmosferze czystego CH₄ przy ciśnieniu 80 Pa i różnych wartościach ujemnego potencjału autopolaryzacji (od 300 do 700 V).

Wartość naprężeń w warstwach wyznaczona została w oparciu o równania Stoneya (1). Promienie krzywizny tytanowego podłoża przed i po procesie osadzania mierzone były za pomocą profilometru Hammel Tester T1000. Profilometr ten został także użyty do pomiaru grubości warstw.

Skład fazowy warstw był badany przy użyciu spektroskopu Ramana firmy Jobin-Yvon typu T-64000 wyposażonego w laser Ar⁺ ($\lambda = 514$ nm). Moc lasera dochodziła do 200 mW przy średnicy plamki 1 μ m. Wyniki wstecznie rozproszonego światła były zbierane dla liczby falowej z zakresu od 899 cm⁻¹ do 1899 cm⁻¹. Wszystkie pomiary zostały przeprowadzone w temperaturze pokojowej przy ciśnieniu atmosferycznym.

Wyniki i dyskusja

Właściwości warstw węglowych wytworzonych w procesie RF PECVD z prekursorem w postaci metanu mogą być kontrolowane przy użyciu dwóch zewnętrznych parametrów procesu: ciśnienia i mocy dostarczonej do elektrody RF. Tym samym, zakładając stałość ciśnienia w reaktorze, może być badany wpływ potencjału autopolaryzacji (wprost proporcjonalny do pierwiastka z mocy). Jak pokazał Tachibana i współautorzy [27], wyższy potencjał autopolaryzacji prowadzi do wyższego współczynnika osadzania warstwy w wyniku wzrostu dysocjacji metanu w plazmie. Jednakże, jak pokazuje RYS. 1 współczynnik osadzania wzrastał dla potencjału z przedziału od -300 V do -500 V a następnie gwałtownie spadał. Maksimum to, wcześniej obserwowane przez Itoh i współautorów [28], można wyjaśnić jako wynik rywalizacji pomiędzy procesem wzrostu a trawienia warstwy [29,30].

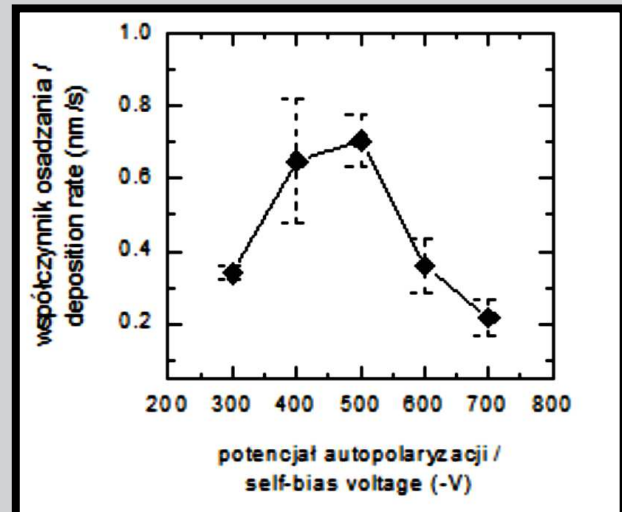
Na podstawie uzyskanych wyników z pomiarów promienia krzywizny oraz grubości warstwy w oparciu o równanie Stoney'a (1) dla $E_s = 110$ GPa i $\nu_s = 0,32$ zostały wyznaczone naprężenia występujące w wytworzonych warstwach węglowych (RYS. 2). Dla niskich wartości potencjału autopolaryzacji naprężenia w warstwie są wysokie (9,40 GPa) i mają charakter naprężeń ściskających. Następnie stale maleją wraz ze wzrastającym potencjałem i osiągają wartość bliską zero dla potencjału autopolaryzacji bliskiego -500 V. W tym obszarze znak naprężeń się zmienia i z dalszym wzrostem potencjału autopolaryzacji obserwujemy wzrost naprężeń rozciągających. Wynik ten jest sprzeczny z wcześniejszymi pracami prezentującymi wysokie naprężenia ściskające w warstwach węglowych. Pojawienie się naprężeń rozciągających może być wyjaśnione wzrostem energii jonów docierających do podłoża, a tym samym jego temperatury wraz z podwyższeniem potencjału autopolaryzacji. Według Keudell'a i współautorów [29,30], w przypadku plazmy metanowej wyższa temperatura podłoża prowadzi do procesu trawienia warstwy, co wyjaśnia niski współczynnik osadzania dla tych wartości potencjału autopolaryzacji. Jednakże niski

The values of film stresses were calculated from the curvature of titanium substrates, measured before and after deposition with the help of a Hammel Tester T1000 profilometer, using the Stoney formula (1). This profilometer was also used to measurement of films thickness.

The microstructures of the films were investigated using the Jobin-Yvon T64000 Raman spectrometer equipped with an Ar⁺ ion laser ($\lambda = 514$ nm). The power of the laser was up to 200 mW with a 1 μ m spot diameter. The data backscattered light was collected for wavenumber in the ranged from 899 cm⁻¹ to 1899 cm⁻¹. All measurements were carried out at room temperature and in air atmosphere.

Results and Discussions

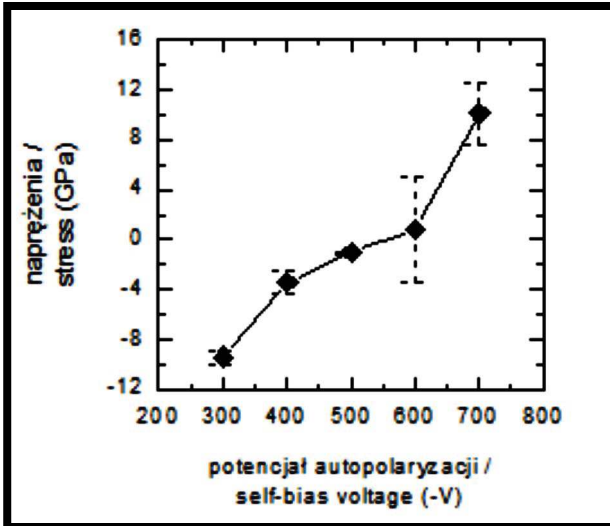
The properties of carbon films fabricated by RF PECVD method can be controlled using two deposition parameters, namely power supplied to the electrode and system pressure. At constant pressure, the effect of the RF power on the substrate bias voltage can be examined. As Tachibana et al. have noted, an increase of the substrate bias voltage induces a higher deposition rate caused by the higher rate of methane decomposition in plasma [27]. However, FIG. 1 shows that the deposition rate increases for self-bias voltage in the range from 300 V to 500 V and next suddenly decreases. This maximum, prior observed by Itoh et al. [28], can be explained as a result of the competition between deposition and etching processes, characterized by different rates in different ranges of self-bias voltage [29,30].



RYS. 1. Współczynnik osadzania warstwy węglowej w funkcji potencjału autopolaryzacji.

FIG. 1. Deposition rate of carbon films deposited at different bias voltage.

Based on obtained results of measurements of curvature radius and films thickness using the Stoney formula (1) for $E_s = 110$ GPa and $\nu_s = 0.32$ was calculated the stress occur in deposited carbon films (FIG. 2). For low substrate bias, stress is high (9.40 GPa) and of a compressive character. Then it decreases steadily with an increasing bias only to reach nearly zero for approximately 500 V. In this area the sign of measured stress changes from compressive to tensile and then continuously increases with a bias. This result remains in an opposition to the prior ones, which showed high compressive stress in carbon films. The appearance of tensile stress can be explained on a basis of high substrate bias leading to an increase of ion energy and surface temperature. According to Keudell et al. [29,30], in the case of methane plasma higher substrate temperature promotes



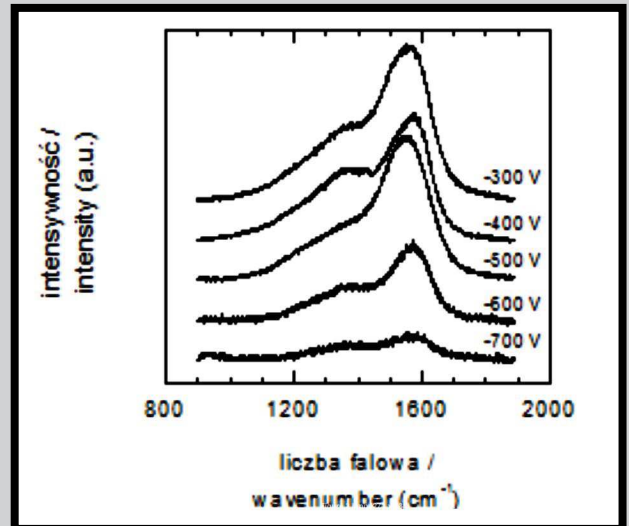
RYS. 2. Naprężenia własne w funkcji potencjału autopolaryzacji.
FIG. 2. Internal stress as a function of self-bias voltage.

współczynnik osadzania może być wynikiem dyfuzji atomów węgla z warstw węglowych do tytanowego podłoża będącej wynikiem bombardowania powierzchni energetycznymi jonami. Potwierdzeniem tej interpretacji obecności naprężeń rozciągających w warstwach węglowych wytwarzanych przy wysokich wartościach potencjału autopolaryzacji jest zmiana promieni krzywizny tytanowych próbek przed i po bombardowaniu jonami ich powierzchni podczas procesu trawienia w plazmie, która jest identyczna do tej obserwowanej po procesie osadzania warstwy węglowej.

Wzrost energii jonów bombardujących powierzchnie dla potencjału autopolaryzacji z przedziału od -300 V do -500 V prowadzi do intensyfikacji lokalnego grzania. W konsekwencji naprężenia ściskające ulegają zmniejszeniu w wyniku zachodzącej relaksacji termicznej struktury warstwy węglowej. Wynik ten jest podobny do przedstawionego przez Peng'a i współautorów [31].

Widma Ramana warstw węglowych osadzonych na podłożu z tytanu przy różnych wartościach potencjału autopolaryzacji zostały przedstawione na RYS. 3. Porównując te widma można zaobserwować duże podobieństwo kształtów poszczególnych widm. Na wszystkich są widoczne dwie główne cechy - szerokie pasmo G oraz pasmo D. Pasma G z maksimum w przedziale 1580-1600 cm^{-1} jest przypisane rozpraszaniu na wiązaniach sp^2 atomów węgla związanym z grafitem. Pasma D w pobliżu 1350 cm^{-1} związane jest z istniejącym nieuporządkowaniem wynikającym z tworzenia się wiązań sp^3 atomów węgla pomiędzy przylegającymi płaszczyznami grafitu [32,33]. Aby przeprowadzić szczegółową analizę otrzymanych widm zostały one opisane przy użyciu dwóch krzywych Gaussa. RYS. 4 pokazuje przykład tej analizy.

Stosunek intensywności pasma D do G (I_D/I_G) warstwy DLC jest używany do wyznaczenia liniowych rozmiarów krystalitów (L_a) klastrów grafitu [34]. Stosunek I_D/I_G (RYS. 5) zmienia się od 0,58 do 0,77, a odpowiadające im rozmiary klastrów zmieniają się od 7,6 do 5,7 nm. W przeciwieństwie do naprężeń w warstwie (RYS. 2), korelacja pomiędzy potencjałem autopolaryzacji a rozmiarami klastrów nie była obserwowana. Jednakże minimum naprężeń zostało osiągnięte dla maksymalnej wartości $L_a = 7,6$ nm ($I_D/I_G = 0,58$). Oznacza to, iż bardziej energetyczny proces osadzania prowadzi do wzrostu ilości wiązań sp^2 , a tym samym do redukcji naprężeń ściskających w warstwie.



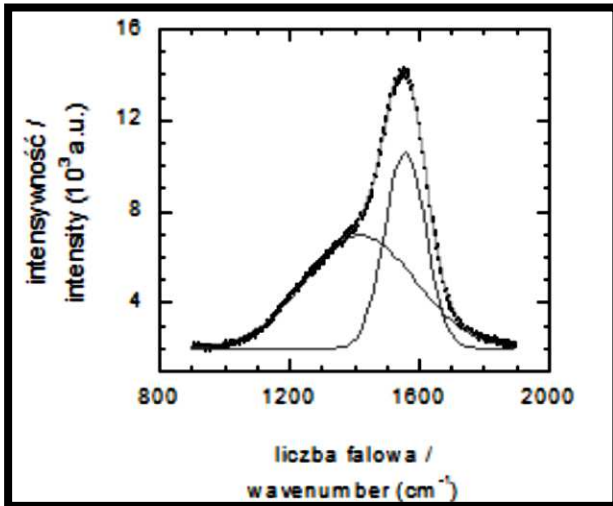
RYS. 3. Widma Ramana warstw DLC osadzonych na podłożu z tytanu dla różnych wartości potencjału autopolaryzacji.
FIG. 3. Raman spectra of DLC films prepared on titanium substrate at various self-bias voltages.

etching process, what explains low deposition rate observed at this value of bias. However, low deposition rate can also be a consequence of the diffusion of carbon atoms from the film to titanium substrate as a result of ion bombardment. A confirmation of this interpretation comes from an observed tendency of Ti sheet curvature change before and after ion bombardment during the pretreatment process. This change is similar to this measured for the carbon films deposited at higher bias.

An increase of the ion bombardment energies at the self-bias voltage between -300 V and -500 V leads to an intensive local heating (thermal spike). In consequence, the compressive stress is reduced as the structure undergoes thermal relaxation. These results are similar to those reported by Peng et al. [31].

FIG. 3 shows a series of Raman spectra of carbon films deposited on titanium substrate at various self-bias voltages. Comprise of these spectra we can observe large similarity of shape of individual spectrum. All the spectra of carbon films obtained in this work display two main features, the broad G peak as well as D peak. The G peak with maximum at around 1580-1600 cm^{-1} has been assigned to the scattering by sp^2 bonded carbon associated with graphite. The D peak at around 1350 cm^{-1} is associated with the disorder due to the formation of sp^3 bonded graphite adjacent planes [32,33]. In order to carry out detail analysis of obtained spectra all of them were deconvoluted into two peaks using double Gaussian distribution peak fit. FIG. 4 shows example of this analysis.

The intensity ratio of the D peaks and G peaks (I_D/I_G) is used to characterize the in-plane crystal size L_a of graphite cluster [34]. FIG. 5 shows this ratio as a function of self-bias voltage. The I_D/I_G ratio ranges from 0.58 to 0.77 corresponding to the graphite clusters' sizes from 7.6 nm to 5.7 nm respectively. In contrast to the films' stress (FIG. 2), no correlation between the graphite clusters and the self-bias voltage has been observed. However the minimum of stress is attained for the maximal graphite cluster $L_a = 7.6$ nm ($I_D/I_G = 0.58$). This means that a high energetic deposition leads to increasing of the sp^2 content and thus reduces the compressive stress.



RYS. 4. Przykład widma Ramana dla warstwy węglowej opisanego przy pomocy dwóch linii Gaussa. Wartość potencjału autopolaryzacji podczas procesu osadzania była równa -500 V.
FIG. 4. Raman spectra of the film deposited at -500 V self-bias deconvoluted into two peaks using multiple Gaussian distribution peak fit.

Dokładna znajomość położenia pasma G (ω_G) warstw węglowych o podobnej strukturze dostarcza informacji na temat związku pomiędzy widmem Ramana a naprężeniami w warstwie. Wyższe wartości liczby falowej opisującej położenie pasma G jakie uzyskano w powyższych badaniach (RYS. 5) nie wynikają z obecności makroskopowych naprężeń ściskających jak sugerują to inne prace [35,36]. Najmniejsza wartość liczby falowej dla pasma G została otrzymana dla potencjału autopolaryzacji -500 V i następnie rośnie niezależnie od znaku wyznaczonych wartości naprężeń (RYS. 2).

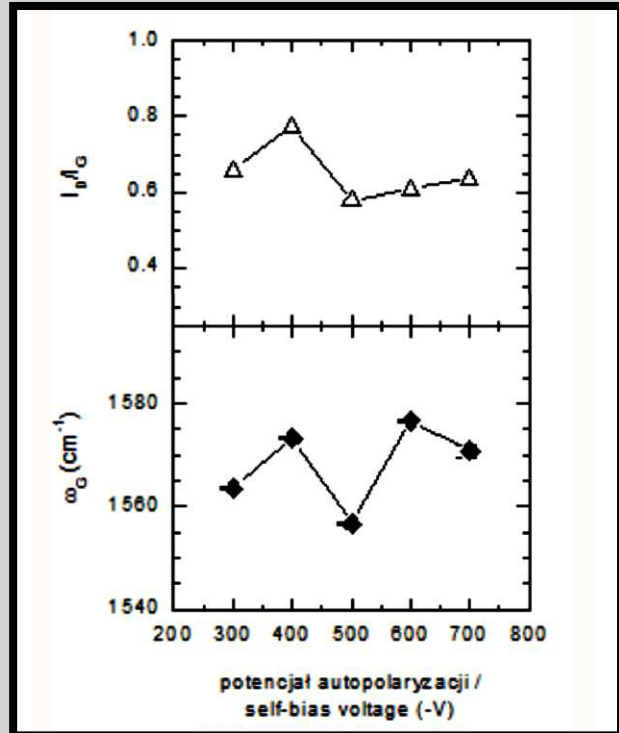
Podsumowanie

W przedstawionej pracy badano naprężenia obecne w warstwach węglowych wytworzonych na podłożu tytanowym w urządzeniu RF PECVD. Dla przyjętych wartości potencjału autopolaryzacji, maksimum naprężeń ściskających jest obserwowane dla niskich wartości i stale maleje wraz ze wzrostem potencjału autopolaryzacji. Przy wartościach z przedziału od -500 V do -600 V znak mierzonych naprężeń zmienia się i następuje przejście od naprężeń ściskających do rozciągających, których wartość ciągle wzrasta wraz z potencjałem autopolaryzacji.

Minimalna wartość naprężeń (wartość bezwzględna) została otrzymana dla najniższej wartości położenia pasma G w widmie Ramana, kiedy rozmiary liniowe klastrow grafitowych są największe. Jednakże, wyniki z analizy widm Ramana nie pozwalają w pełni na jednoznaczną ocenę wpływu struktury warstwy na wartość naprężeń pozostałych próbek, wytworzonych przy innych wartościach potencjału autopolaryzacji.

Podziękowania

Autorzy pracy dziękują prof. Stanisławowi Miturze i dr Piotrowi Niedzielskiemu (Politechnika Łódzka, Instytut Inżynierii Materiałowej) za stymulującą dyskusję oraz dr Marcinowi Kozaneckiemu (Politechnika Łódzka, Katedra Fizyki Molekularnej) za dostęp do spektrometru Ramana. Praca była finansowana przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego (Grant Nr 3T08C06129).



RYS. 5. Stosunek intensywności I_D/I_G oraz położenie pasma G w funkcji potencjału autopolaryzacji.
FIG. 5. I_D/I_G intensity ratio and G band peak position as function of self-bias voltage.

The exact position of the G (ω_G) peaks provides the link between Raman data and the residual stress in similarly structured carbon films. In this study, the high frequency of the G peak in carbon films (FIG. 5) is not due to its high compressive macroscopic stress as it has been suggested [35,36]. The lowest frequency of G peak is observed at -500 V of the substrate bias and it increases in both directions even though the measured stress is compressive for lower and tensile for higher values of bias (FIG. 2).

Summary

In this paper, the stresses presented in carbon films prepared on titanium substrate using the RF PECVD deposition system, were investigated. For considered range of self-bias voltage, the maximum of compressive stress is observed at low value and it steadily decreases with an increasing bias. In the range from -500 V to -600 V the sign of measured stress changes and it pass from compressive to tensile, which value then continuously increases with bias.

The minimum of stress (absolute value) was obtained for the samples with the lowest frequency of G peak in their Raman spectra, when graphite cluster have the maximal value. However, no general correlation between the film microstructure, studied by Raman spectroscopy, and the film stress has been observed for the remaining samples, deposited at another values of self-bias voltage.

Acknowledgments

We thank to Prof. Stanislaw Mitura and dr Piotr Niedzielski (Technical University of Lodz, Institute of Materials Science and Engineering) for stimulating discussions and dr Marcin Kozanecki (Technical University of Lodz, Department of Molecular Physics) for an access to the Raman spectrometer. This work was financed by Polish Ministry of Science and Higher Education (Grant No 3T08C06129).

Piśmiennictwo

- [1] D. Dowson, Friction and Wear of Medical Implants and Prosthetic Devices, ASM Handbook, Vol. 18, ASM International, 1992, p. 656-664.
- [2] V. Fridrici, S. Fouvry, Ph. Kapsa, Effect of shot peening on the fretting wear of Ti-6Al-4V, *Wear* 250 (2001), 642
- [3] M. Dudek, S. Fouvry, B. Wendler, Ph. Kapsa, T. Liskiewicz, The effect of diffusion treatments in a glow-discharge plasma in Ar+O₂ atmosphere on friction and wear of Ti-6Al-4V alloy, *Vacuum* 70 (2003), 187.
- [4] E. Mitura, S. Mitura, P. Niedzielski, Z. Has, R. Wolowicz, A. Jakubowski, J. Szmidt, A. Sokolowska, P. Louda, J. Marciniak, B. Koczy, Diamond-like carbon coatings for biomedical applications, *Diamond and Related Materials* 3 (1994), 896.
- [5] S. Mitura, A. Mitura, P. Niedzielski, P. Couvrat, Nanocrystalline diamond coatings, *Chaos, Solitons and Fractals* 10 (1999), 2165.
- [6] D. Bociąga, J. Grabarczyk, P. Niedzielski, M. Krakus, K. Mitura, Zastosowanie biomateriałów z warstwami węglowymi do przekuwania ciała, *Inżynieria Biomateriałów* 43-44 (2005), 66.
- [7] B. Burnat, W. Kaczorowski, G. Bogusławski, T. Błaszczuk, H. Scholl, Corrosive features of Ti with nanocrystalline diamond layers obtained by means radio frequency and microwave/radio frequency plasma chemical vapor deposition methods, *Inżynieria Biomateriałów* 56-57 (2006), 34.
- [8] S. Aisenberg, R. Chabot, Ion-Beam Deposition of Thin Films of Diamondlike Carbon, *Journal of Applied Physics* 42 (1971), 2953.
- [9] Z. Has, S. Mitura, M. Clapa, J. Szmidt, Electrical properties of thin carbon films obtained by r. F. Methane decomposition on an R. F. -powered negatively self-biased electrode, *Thin Solid Films* 136 (1986), 161.
- [10] S. Mitura, Z. Has, V.I. Gorokhovskiy, System for depositing hard diamond-like films onto complex-shaped machine elements in an r.f. arc plasma, *Surface and Coatings Technology* 47 (1991), 106.
- [11] P.C.T. Ha, D.R. McKenzie, M.M.M. Bilek, E.D. Doyle, D.G. McCulloch, P.K. Chu, Control of stress and delamination in single and multi-layer carbon thin films prepared by cathodic arc and RF plasma deposition and implantation, *Surface and Coatings Technology* 200 (2006), 6405.
- [12] Y. Lifshitz, Hydrogen-free amorphous carbon films: correlation between growth conditions and properties, *Diamond and Related Materials* 5 (1996), 388.
- [13] A. Grill, Plasma-deposited diamondlike carbon and related Materials, *IBM Journal of Research and Development* 43 (1999), 147.
- [14] J. Sawicki, M. Dudek, Modelowanie metodą elementów skończonych naprężeń własnych w warstwach węglowych osadzanych na stali medycznej, *Inżynieria Materiałowa* 6 (2008), 854.
- [15] S.G. Malhotra, Z.U. Rek, S.M. Yalisowe, J.C. Bilello, Analysis of thin films stress, *Thin Solid Films* 301 (1997), 45.
- [16] A. Perry, J.A. Sue, P.J. Martin, Practical measurements of the residual stress in coatings *Surface and Coatings Technology* 81 (1996), 17.
- [17] D.S. Knight, W.B. While, Characterization of diamond films by Raman spectroscopy, *Journal of Materials Research* 4 (1989), 385.
- [18] M. Clapa, S. Mitura, P. Niedzielski, A. Karczewska, J. Hassard, Colour carbon coatings, *Diamond and Related Materials* 10 (2001) 112.

References

- [19] W. Okrój, M. Kamińska, L. Klimek, W. Szymański B. Walkowiak, Blood platelets in contact with nanocrystalline diamond surfaces, *Diamond and Related Materials* 15 (2006), 1535.
- [20] A. Kluba, D. Bociąga, M. Dudek, Hydrogenated amorphous carbon films deposited on 316L stainless steel, *Diamond and Related Materials* 19 (2010), 533.
- [21] M. Ohring, *The Materials Science of Thin Films*, Plenum Press, New York, 1992, p. 418, 552.
- [22] H. Windischmann, K.J. Gray, Stress measurement of CVD diamond films, *Diamond and Related Materials* 4 (1995), 837.
- [23] J.G. Kim, J. Yu, Comparative study of residual stress measurement methods on CVD diamond films, *Scripta Materialia* 39 (1998), 807.
- [24] Y. Catherine, in *Diamond and Diamondlike Films and Coatings*, NATO-ASI Series B: Physics, R. E. Clausing, L.L. Horton, J.C. Angus, and P. Koidl, Eds., Plenum Publishing Co., New York, 1991, p. 193
- [25] S. Mitura, Nucleation of Diamond Powder Particles in an RF Methane Plasma, *Journal of Crystal Growth* 80 (1987), 417.
- [26] M.A. Tamor, W.C. Vassell, K.R. Carduner, Atomic constraint in hydrogenated "diamond-like" carbon, *Applied Physics Letters* 58 (1991), 592.
- [27] K. Tachibana, M. Nishida, H. Harima, Y. Urano, Diagnostics and modelling of a methane plasma used in the chemical vapour deposition of amorphous carbon films, *Journal of Physics D: Applied Physics* 17 (1984), 1727.
- [28] T. Itoh, N. Mutsukura, Mechanical properties of a-C:H thin films deposited by r.f. PECVD method, *Vacuum* 77 (2004), 11.
- [29] A. von Keudell, W. Jacob, Growth and erosion of hydrocarbon films investigated by in situ ellipsometry, *Journal of Applied Physics* 79 (1996), 1092.
- [30] A. von Keudell, Surface processes during thin-film growth, *Plasma Sources Science and Technology* 9 (2000), 455.
- [31] X.L. Peng, T.W. Clyne, Residual stress and debonding of DLC films on metallic substrates, *Diamond and Related Materials* 7 (1998), 944.
- [32] R.O. Dillon, J.A. Woollam, V. Katkanant, Use of Raman-Scattering to Investigate Disorder And Crystallite Formation in As-Deposited and Annealed Carbon-Films, *Physical Review B* 29 (1984), 3482.
- [33] H.C. Tsai, D.B. Bogy, Critical Review: Characterization of diamondlike carbon films and their application as overcoats on thin-film media for magnetic recording, *Journal of Vacuum Science and Technology A* 5 (1987), 3287.
- [34] F. Tuinstra, J.L. Koenig, Raman spectrum of graphite, *Journal of Chemical Physics* 53 (1970), 1126.
- [35] J. Schwan, S. Ulrich, V. Bathori, H. Ehrhardt, S.R.P. Silva, Raman spectroscopy on amorphous carbon films, *Journal of Applied Physics* 80 (1996), 440.
- [36] S. Ager, S. Anders, A. Anders, I.G. Brown, Effect of intrinsic growth stress on the Raman spectra of vacuum-arc-deposited amorphous carbon films, *Applied Physics Letters* 66 (1995), 3444.