

Waldemar MRÓZ, Sylwia BURDYŃSKA, Artur PROKOPIUK
Instytut Optoelektroniki, Wojskowa Akademia Techniczna
Tadeusz WIERZCHOŃ
Wydział Inżynierii Materiałowej, Politechnika Warszawska

CHARAKTERYSTYKA WARSTW Z WĘGLA AMORFICZNEGO OSADZANYCH NA PODŁOŻU ZE STALI CHIRURGICZNEJ 316L METODĄ LASEROWEJ ABLACJI LASERA ArF ($\lambda = 193 \text{ nm}$) W RÓŻNYCH TEMPERATURACH

Słowa kluczowe

Laserowa ablacja, warstwy z węgla amorficznego.

Streszczenie

Warstwy diamentopodobne osadzano na powierzchni stali austenitycznej 316L na układzie lasera ekscymerowego typu ArF ($\lambda = 193 \text{ nm}$). Proces wytwarzania warstwy azotowanej oraz warstw z węgla amorficznego następował dwuetapowo w jednej komorze eksperymentalnej. Przeprowadzone badania miały na celu osadzenie warstw diamentopodobnych z możliwie dużą zawartością fazy sp^3 . Określenie struktury fazowej osadzonych warstw wykonano za pomocą spektrometru fourierowskiego w podczerwieni (FTIR), a struktura powierzchniowa została zwizualizowana na mikroskopie sił atomowych (AFM).

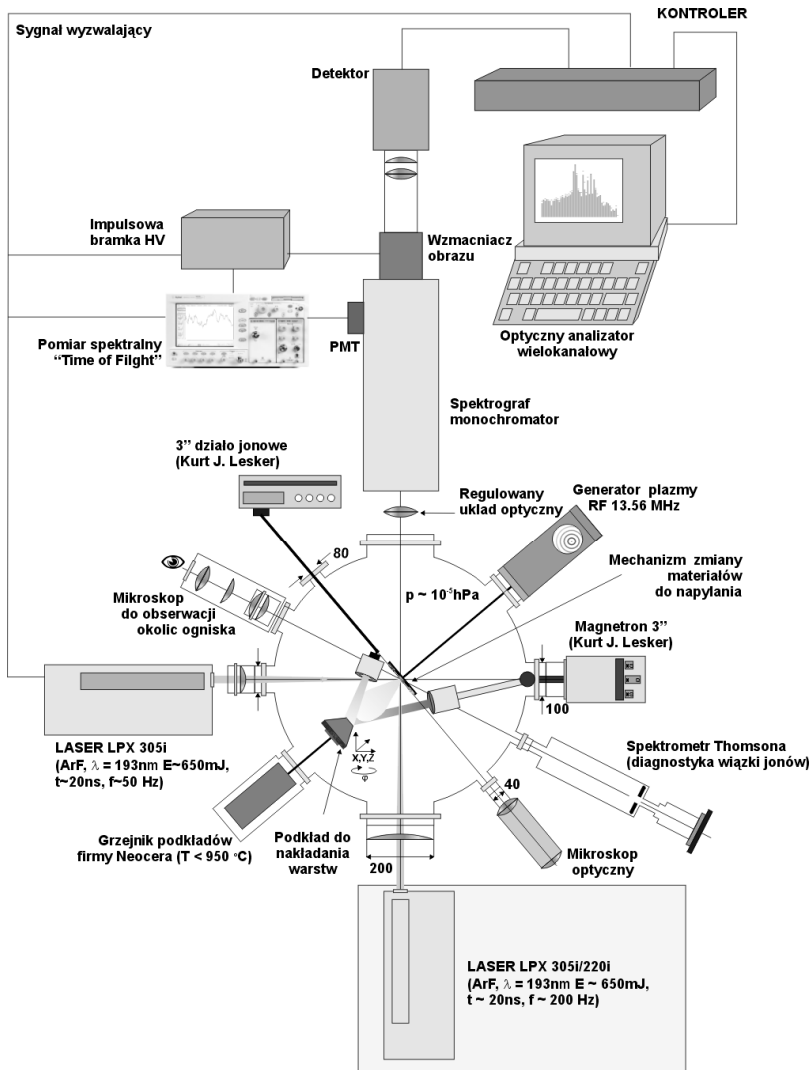
Wprowadzenie

Warstwy z węgla amorficznego osadzane w postaci cienkich warstw (grubości osadzonych warstw są rzędu kilkuset nanometrów $\sim 200 \text{ nm}$) charakteryzują się interesującymi własnościami, które predysponują je do coraz szerszych

aplikacji, np. jako warstwy ochronne na panewki stawów biodrowych, śruby kostne oraz komory zastawek sztucznego serca [1].

Warstwy z węgla amorficznego w zależności od przebiegu procesu osadzania oraz termodynamiki procesu mogą przyjmować po osadzeniu strukturę grafitopodobną i/lub diamentopodobną.

1. Układ eksperymentalny



Rys. 1. Schemat układu eksperymentalnego

Warstwy z węgla amorficznego osadzono na podłożach ze stali 316L. Do nanoszenia warstw został wykorzystany laser ekscymerowy firmy Lambda Physics (typ LPX 305i) ($t \sim 15, 20$ ns, $\lambda = 193$ nm), pracujący z częstotliwością $f = 5$ Hz. Zogniskowane promieniowanie laserowe padające na powierzchnię próbki pod kątem 45° prowadziło do ablacji materiału tarczy i ekspansji powstałej w ten sposób plazmy w kierunku próbek, na których były osadzane warstwy. Odległość tarcza–podłoże próbki wynosiła 8 cm. Do podgrzewania podłoża był wykorzystany został piecyk oporowy firmy Neocera, umożliwiający grzanie do temperatury 950°C w atmosferze tlenu. Do wytworzenia próżni w komorze eksperymentalnej wykorzystano pompę turbomolekularną na łożyskach magnetycznych – TMU 521, firmy Pfeiffer. Osadzane materiały były umieszczane na sterowanej komputerowo tarczy o czterech stopniach swobody – x, y, z, ϕ . Ruchomy mechanizm tarczy umożliwia całkowitą automatyzację procesu nanoszenia warstw.

Początkowe osadzanie warstw typu DLC w laboratorium wykonywane było na podłożach o temperaturze pokojowej $T_s \cong 20^\circ\text{C}$. Uzyskane wyniki badań fazowych wykonanych spektrometrem w podczerwieni potwierdzają wyraźnie zaznaczoną obecność fazy diamentopodobnej w osadzonych warstwach [2]. Chcąc zbadać wpływ wzrostu temperatury podłoża na zmianę struktury fazowej w osadzanych warstwach z węgla amorficznego postanowiono przeprowadzić procesy nanoszenia warstw na grzane podłoża. Osadzając warstwy z węgla amorficznego na podłożach o różnej temperaturze starano się również dokonać oceny jak wpływa temperatura na stosunek ilości udziału faz sp^3/sp^2 w osadzonych strukturach. Kolejnym celem była chęć relaksacji naprężeń własnych w warstwach powstających w trakcie procesu osadzania.

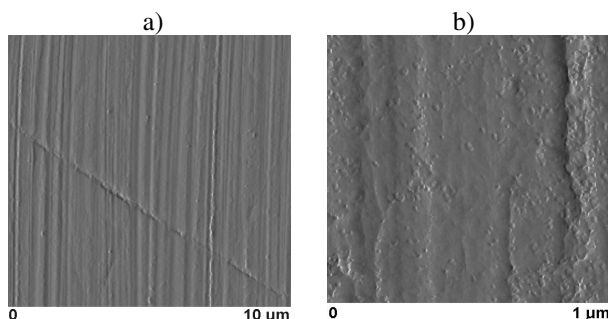
W pierwszym procesie osadzania warstw z węgla amorficznego, warstwy nanoszono bezpośrednio na podłoże stali 316L bez żadnej warstwy przejściowej. Podłoże stali było podgrzane do temperatury $T_s \cong 100^\circ\text{C}$, fluencja promieniowania laserowego podczas nanoszenia tej warstwy wynosiła $F \cong 5,8$ J/cm², a ciśnienie w komorze eksperymentalnej wynosiło $p \cong 9 \times 10^{-4}$ mbar.

Druga seria warstw z węgla amorficznego została naniesiona na podłoża uprzednio poddane procesowi azotowania. Oba te procesy technologiczne następowały w jednej komorze eksperymentalnej w temperaturze $T_s \cong 350^\circ\text{C}$. W tym przypadku fluencja promieniowania laserowego wynosiła $7,5$ J/cm², przy próżni rzędu $p \cong 1,5 \times 10^{-4}$ mbar.

Nanoszone warstwy wytwarzano z udziałem generatora plazmy typu RF 13.56 MHz. Generator wywarzał pole elektromagnetyczne skierowane prostopadle do powierzchni próbki powodując jej ujemną polaryzację (w granicach 600–1000 V).

2. Dyskusja wyników

Charakterystykę osadzonych warstw przeprowadzono na podstawie analiz struktur powierzchniowych wykonanych na mikroskopie sił atomowych (AFM), oraz w oparciu o analizy widm wykonanych fourierowskim spektrometrem w podczerwieni (FTIR).



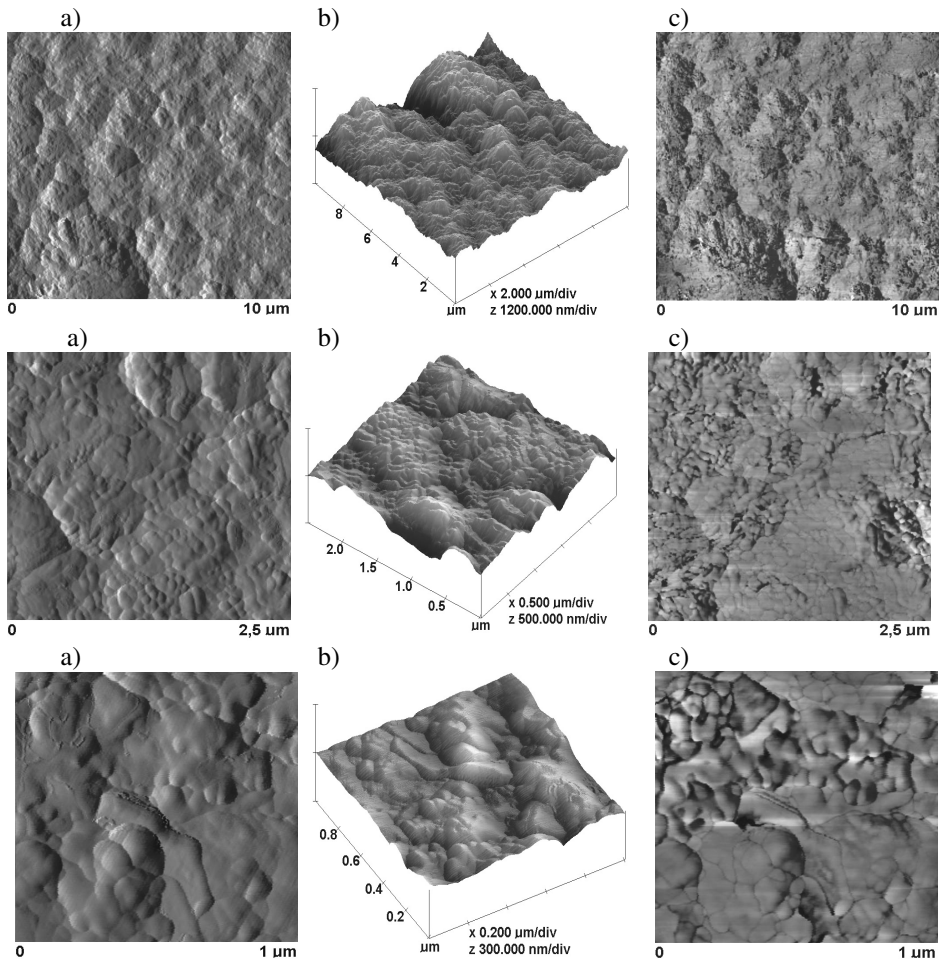
Rys. 2. Topografie powierzchni „czystej” stali 316L

Przedstawiona warstwa typu DLC (rys. 3) posiada rozwiniętą strukturę. Zastosowane parametry termodynamiczne, tj. fluencja promieniowania laserowego ($F 5,8 \text{ J/cm}^2$) oraz wystąpienie lokalnego wzrostu temperatury ($T_s \cong 100^\circ\text{C}$) na powierzchni próbki, a także zastosowanie w tym przypadku generatora plazmy RF przyczyniło się do intensyfikacji procesów krystalizacji na powierzchni próbki [3].

Warstwy zostały zwizualizowane za pomocą mikroskopu sił atomowych (AFM), na którym przeprowadzono także badanie powierzchni w trybie *Phase-Imaging*, dzięki któremu wykazano występowanie na powierzchni mieszaniny różnych faz z węgla amorficznego (rys. 3c). Na obrazie fazowym z mikroskopu AFM zróżnicowanie fazowe rejestrowane jest poprzez różne odcienie szarości (lub różne kolory) powiązane z własnościami fizycznymi rejestrowanych faz materiałowych [4].

W celu określenia rodzaju wiązań w otrzymanych strukturach wykonano badania analizy fazowej na fourierowskim spektrometrze podczerwieni (FTIR). Badania spektrometryczne warstw w podczerwieni pozwoliły na określenie charakterystycznych wiązań w strukturze, a tym samym identyfikację faz krystalicznych w osadzonej warstwie.

Widma warstw zostały zarejestrowane w skali absorbancji. Udział badanych faz materiałowych w osadzonych warstwach identyfikuje się na podstawie charakterystycznych dla danych faz pików absorpcyjnych na zarejestrowanych widmach.



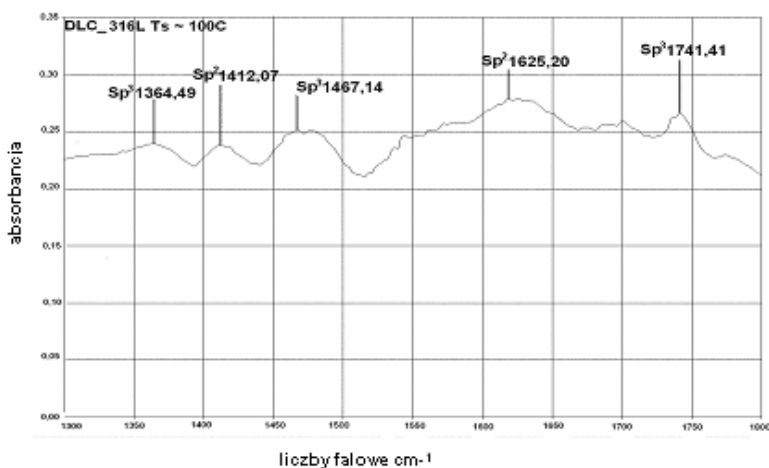
Rys. 3. a) i b) 2D i 3D topografie powierzchni warstw węgla amorficznego na podłożu stali 316L osadzonych w temperaturze $T_s \cong 100^\circ\text{C}$ c) analiza fazowa powierzchni warstwy

Teoretyczny zakres występowania pików absorpcyjnych od fazy z wiązaniami o hybrydyzacji sp^3 na widmie z FTIR zawiera się w kilku zakresach liczb falowych $\sim 880\text{ cm}^{-1}$, $1375\div 1480\text{ cm}^{-1}$, 1750 cm^{-1} oraz $2855\div 2875\text{ cm}^{-1}$ (tab. 1) [5, 6], jednak na przedstawionych widmach zakresy potencjalnego występowania fazy sp^3 są przesunięte w stosunku do wartości teoretycznych na skutek występowania w osadzonych warstwach naprężeń własnych. Naprężenia własne występujące w warstwach po osadzeniu powodują zmianę parametrów sieci komórek elementarnych. Prowadzi to do zmiany położenia pików na widmach absorpcyjnych [7].

Tabela 1. Liczby falowe charakterystyczne dla typowych wiązań występujących w warstwach węgla amorficznego [5]

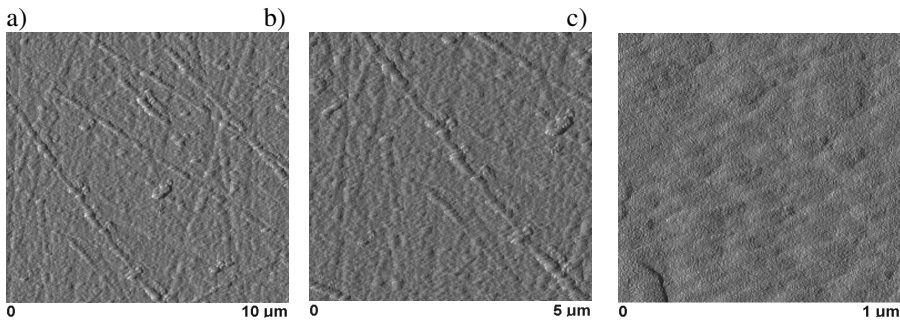
Wiązania diamentopodobne typu Sp ³		Wiązania grafitopodobne typu Sp ²	
Dane teoretyczne	<u>Dane zmierzone</u>	Dane teoretyczne	<u>Dane zmierzone</u>
880 cm ⁻¹	-	760 cm ⁻¹	-
1375 cm ⁻¹	<u>1364.49 cm⁻¹</u>	840 cm ⁻¹	-
1398 cm ⁻¹	-	1415 cm ⁻¹	<u>1412.07 cm⁻¹</u>
1450 cm ⁻¹	<u>1467.14 cm⁻¹</u>	1430 cm ⁻¹	-
1480 cm ⁻¹		1580 cm ⁻¹	-
2855 cm ⁻¹	-	1640 cm ⁻¹	<u>1625.20 cm⁻¹</u>

Na podstawie analizy widma podczerwieni wykonanego dla warstwy osadzonej w temperaturze $T_s \cong 100^\circ\text{C}$ (rys. 4) można stwierdzić obecność obu faz węglowych.



Rys. 4. Widmo FTIR dla warstwy z węgla amorficznego osadzonego na podłożu ze stali 316L w temperaturze $T_s \cong 100^\circ\text{C}$

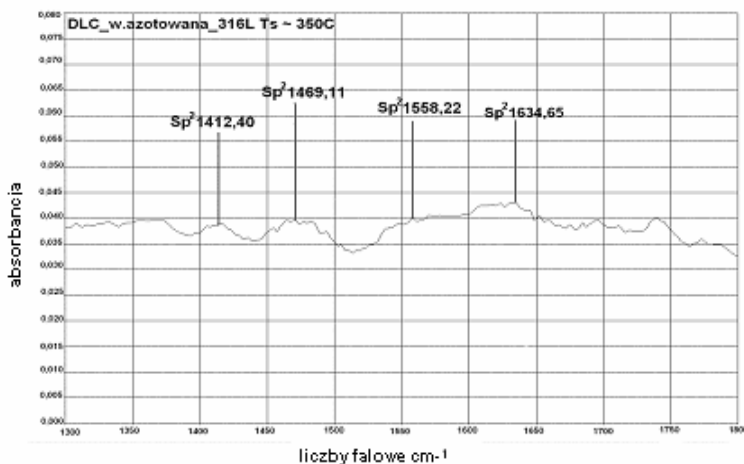
Drugi proces osadzania warstwy z węgla amorficznego prowadzono dwuetapowo. Pierwszym procesem było azotowanie próbek ze stali 316L w temperaturze 350°C w atmosferze azotu (przepływ azotu $5,3 \text{ cm}^3/\text{min}$) o ciśnieniu 2,5 mbar (rys. 5). Proces azotowania trwał 3 h. Podczas procesu azotowania był wykorzystywany generator plazmy typu RF o mocy 40 W.



Rys. 5. Topografie warstwy azotowanej na powierzchni stali 316L

Bezpośrednio po zakończeniu procesu azotowania zostało przeprowadzone osadzanie warstw z węgla amorficznego. Do nanoszenia warstw na tym etapie został wykorzystany laser typu ArF. Temperatura w komorze eksperymentalnej w dalszym ciągu została utrzymana na poziomie 350°C , ciśnienie wynosiło $1,5 \times 10^{-4}$ mbar, a fluencja promieniowania laserowego $7,5 \text{ J/cm}^2$, moc generatora RF wynosiła około $p \cong 25\text{W}$.

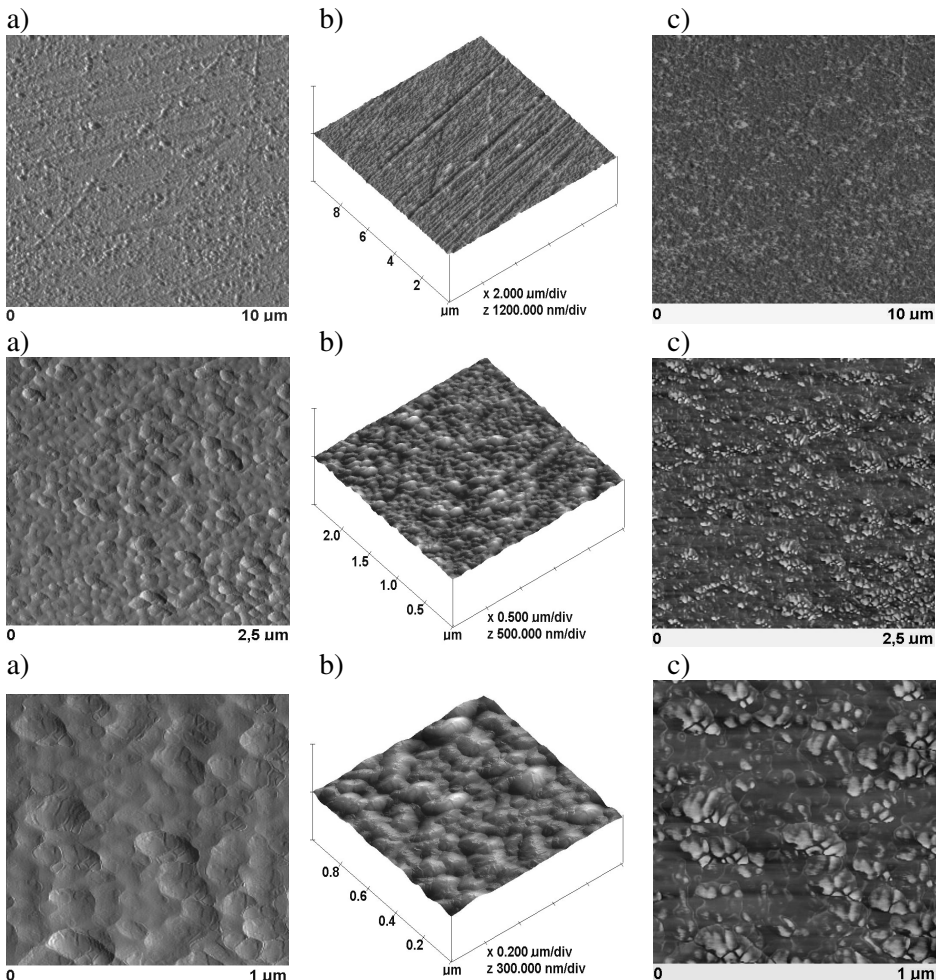
Na rys. 6 przedstawiono widmo podczerwieni wykonane dla warstwy osadzonej w temperaturze $T_s \cong 350^{\circ}\text{C}$ z zaznaczonymi pikami pochodzącymi od miękkich faz węgla amorficznego – faz grafitopodobnych. Możliwy obszar występowania faz o hybrydyzacji wiązań został zaznaczony w zakresie liczb falowych $1400\div 1650 \text{ cm}^{-1}$ [5] (rys. 6). Teoretyczny zakres temperaturowy powstawania struktur diamentopodobnych jest zawarty w granicach (20°C – 400°C), jednakże po analizie zarejestrowanego widma można stwierdzić, iż temperatura osadzania $T_s \cong 350^{\circ}\text{C}$ była zbyt wysoka do osadzania struktur diamentopodobnych.



Rys. 6. Widmo FTIR dla warstw węgla amorficznego osadzonego na podłożu ze stali 316L
 $T_s \cong 350^{\circ}\text{C}$

Najprawdopodobniej chcąc uzyskać struktury diamentopodobne w tak wysokiej temperaturze osadzania, należy również odpowiednio dobierać inne parametry osadzania, tj. ciśnienie podczas nanoszenia warstw, a także fluencję promieniowania laserowego. Z doniesień literaturowych wiadomo, że podczas osadzania w temperaturach powyżej 200°C warstwy z węgla amorficznego mają większą tendencję do wzrostu w strukturach grafitopodobnych.

Możliwy obszar występowania miękkich faz z węgla amorficznego – faz grafitopodobnych został zaznaczony w zakresie liczb falowych 1400÷1635 cm^{-1} . Na rys. 7 zostały przedstawione topografie warstw z węgla amorficznego osadzonych na podłożu azotowanym.



Rys. 7. a) i b) 2D i 3D topografie powierzchni warstw węgla amorficznego na podłożu azotowanej stali 316L temperatura osadzania warstw $T_s \cong 350^\circ\text{C}$, c) analiza fazowa powierzchni warstwy

Podsumowanie

W pracy zostały przedstawione warstwy z węgla amorficznego osadzone metodą laserowej ablacji. W zależności od temperatury podłoża naniesione warstwy posiadały różną strukturę fazową. Nanokrystaliczną warstwę diamentopodobną typu DLC uzyskano osadzając warstwy na podłożu podgrzany do temperatury 100°C. Na widmie fourierowskim w podczerwieni zostały zidentyfikowane piki identyfikujące obecność nanokrystalitów fazy diamentopodobnej. W odniesieniu do wcześniejszych publikacji można stwierdzić, iż zakres temperatur 20–150°C [2, 9, 10] sprzyja osadzaniu struktur diamentopodobnych o hybrydyzacji wiązań typu sp³.

Z wykonanych badań wynika, iż podwyższenie temperatury podłoża do ($T_s \cong 100^\circ\text{C}$) nie wpływa w znaczący sposób na zmianę struktury fazowej osadzanych warstw w odniesieniu do warstw osadzanych w temperaturze pokojowej. Opierając się na widmach ze spektrometru FTIR można stwierdzić, że obie struktury posiadają zbliżoną zawartość fazy diamentopodobnej.

Osadzanie warstw na podłożach o wyższych temperaturach miało na celu określenie, jak zmiana temperatury wpływa na stosunek ilości wiązań typu sp³/sp² w strukturze. Okazało się, że temperatura 350°C jest zdecydowanie za wysoka do uzyskania warstw o nanodiamentopodobnej strukturze. Korzyścią płynącą z przeprowadzenia procesu osadzania warstw w temperaturze 350°C było przeprowadzenie obu procesów technologicznych w jednej komorze eksperymentalnej. Operacja taka pozwoliła na skrócenie całego procesu technologicznego, a także ograniczenie negatywnego wpływu czynników zewnętrznych na proces osadzania struktur wielowarstwowych podczas podróży próbek pomiędzy laboratoriami. Przeprowadzenie obu procesów w jednej komorze eksperymentalnej pozwoliło nam również na pełniejszą kontrolę parametrów osadzania, lepszego wpływu na ich mikrostrukturę, grubość oraz adhezję. Wyniki badań wielu prac eksperymentalnych wskazują na fakt, że zastosowanie podwyższonej temperatury sprzyja relaksacji naprężeń w osadzanych warstwach, a zatem powoduje zwiększenie ich trwałości [7].

Praca naukowa finansowana ze środków Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego, wykonana w ramach realizacji Programu Wieloletniego pn. „Doskonalenie systemów rozwoju innowacyjności w produkcji i eksploatacji w latach 2004–2008”.

Bibliografia

1. Voevodin A., Walck S., Zabinski J.: Architecture of multilayer nanocomposite coatings with super-hard diamond like carbon layers for wear protection at high contact load *Wear* 203–204 (1997), 516–527.
2. Mróz W., Burdyńska S., Kasuya K., Prokopiuk A., Wierzchoń T.: Wpływ temperatury podłoża (stali 316L) na strukturę fazową warstw typu DLC (diamond like carbon) osadzanych metodą laserowej ablacji na układzie lasera ArF *Inżynieria Materiałowa* 5 (153) Wyd. Sigma Not 2006.

3. Chowdhury S., Laugier M., Rahman I.: Characterization of DLC coatings deposited by rf magnetron sputtering *Journal Of Materials Processing Technology* 153–154 (2004), 804–810.
4. Ahn H., Chizhik S., Dubravin A., Kazachenko V., Popov V.: Application of phase contrast imaging atomic force microscopy to tribofilms od DLC coatings *Wear* 249 (2001), 617–625.
5. Patterson M.: Energy depend structure changes in ion beam deposited a-C:H *Diamond and Related Materials* 5 (1996), 1407–1413.
6. Mousinho A., Mansano R., Massi M., Zambom L.: High plasma chemical vapour deposition of diamond like carbon films *Microelectronics Journal* 43 (2003), 627–629.
7. Peng X., Clyne T.: Mechanical stability of DLC films on metallic substrates: Film structure and residual stress levels *Thin Solid Films* 312 (1998), 207–218.
8. Hellgren N., Johanson M., Broitman E., Sandstrom P., Hultman L., Sundgren J.: Effect of chemical sputtering on the growth and structural evolution of magnetron sputtered CNx thin films *Thin Solid Films* 382 (2001), 146–152.
9. Mróz W., Burdyńska S., Jelinek M., Kocourek T., Major B., Prokopiuk A., Sakai Y., Suda Y., Wierzchoń T.: Estimation of a content of sp³ hybridization in DLC films deposited with KrF laser by using Raman spectroscopy.
10. Mróz W., Burdyńska S., Jelinek M., Kocourek T., Major B., Prokopiuk A., Sakai Y., Sobiecki J.R., Suda Y., Wierzchoń T., Woźniak M.: Osadzanie cienkich warstw typu DLC metodą ablacji laserowej *Inżynieria Materiałowa* 3 (151) Wyd Sigma Not 2006.

Recenzent:

Tadeusz BURAKOWSKI

Characterization of amorphous carbon films deposited in varied temperatures onto surgical 316L stainless steel by pulsed laser deposition using an ArF ($\lambda = 193$ nm)

Key words

Laser ablation, amorphous carbon films.

Summary

The amorphous carbon films were deposited onto 316L stainless steel by using the laser excimer ($\lambda = 193$ nm). Deposition of nitrated layers and amorphous carbon films was executed in two stages in one experimental chamber. The aim of the experimental investigations was to obtain diamond like carbon films with a high quantity of sp³ phase. Phase analysis of deposited films was made by using a Fourier transform infrared spectrometry (FTIR). The surface topography was investigated and vizualized by atomic force microscopy (AFM).