

Исследование влияния параметров процесса ионно-лучевого осаждения на структуру и состав алмазоподобных пленок

С. А. Ерёмин, Е. А. Митрофанов, О. Ю. Кудряшов,
В. Н. Аникин, А. М. Колесникова, В. В. Левина, А. И. Лукашин

В работе проводили исследование по влиянию параметров ионно-лучевого осаждения, а также состава прекурсора на структуру образующейся углеродной пленки.

Ключевые слова:

CVD, источник ионов, ионно-лучевая технология, углеродсодержащее покрытие, алмазоподобная пленка

УДК 620.18 | ВАК 2.6.17

DOI: 10.22184/2499-9407.2023.30.1.48.51

Алмазоподобные пленки (DLC – Diamond-Like Carbon) вследствие уникальных свойств широко применяются в медицине, машиностроении и других отраслях промышленности как защитные упрочняющие [1, 2], антикоррозионные [3], антифрикционные биосовместимые покрытия [4, 5].

В промышленности для получения алмазоподобных пленок чаще всего применяют химическое и физическое осаждение в вакууме. Одним из процессов является процесс физического распыления графита в вакуумной камере при помощи источника дугового разряда с сепаратором. Таким способом получают сверхтвердые пленки с микротвердостью 38,9–41,5 ГПа и низким коэффициентом трения скольжения. Недостатки покрытия – недостаточно хорошая адгезия к подложке, напряжение в пленках, нет взаимодействия между пленкой и подложкой [6]. Недостатки технологии – громоздкое, дорогое, достаточно сложное в обслуживании оборудование.

В ООО «Специальные технологии» разработана технология нанесения углеродных алмазоподобных покрытий [7]. Она сводится к плазменному импульсному распылению лучом лазера графита в вакуумной камере и осаждению (PVD – Physical Vacuum Deposition) ионов углерода с достаточно большой энергией на поверхность изделия, например, металлообрабатывающий режущий инструмент.

В результате такого напыления углерода образуется аморфное покрытие, состоящее из атомов углерода, как с алмазными, так и с графитоподобными связями. Возможно нанесение покрытий на широкий ассортимент материалов при температурах вплоть до комнатной. Толщина наносимого покрытия

составляет 1,0–1,5 мкм. Недостаток технологии – дорогое и сложное в обслуживании оборудование.

Особую эффективность покрытие показало при нанесении на инструмент, которым обрабатывают вязкие металлы, такие как медь, алюминий и их сплавы. При использовании таких покрытий нет необходимости применять смазывающие жидкости, потому что покрытие работает как твердая нестекающая смазка.

Выделяют два основных типа углеродных алмазоподобных пленок:

- гидрогенизированный или водородсодержащий алмазоподобный углерод (a-C:H, ta-C:H) [8];
- алмазоподобный углерод, не содержащий водород (a-C, ta-C) [9].

При преобладании атомов с sp²-связями графита, пленки обладают низкой твердостью и при сравнительно большой толщине обладают низкой прозрачностью.

В работе [10] представлены результаты исследований водородсодержащих алмазоподобных (a-C:H) пленок, полученных в плазме газового разряда смеси ацетилена с аргоном и азотом. Увеличение напряжения разряда от $U = 50$ до $U = 300$ В приводит к улучшению прочностных свойств и уменьшению внутренних напряжений.

В работе [11] представлены данные об упрочняющих покрытиях для деревообрабатывающего инструмента. Отмечаются прочностные свойства покрытий (ta-C), наносимых посредством дуговой технологии, а также DLC-покрытия. Микротвердость (ta-C) покрытия 3 000–7 000 HV, а коэффициент

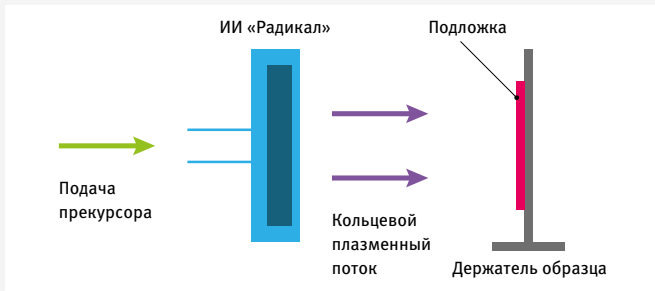


Рис. 1. Схема проведения эксперимента

трения от 0,02 до 0,1. Подрезные пилы по характеристикам наиболее приближены к алмазному инструменту; микротвердость 6000–7000 HV, против 10000 HV у алмазных пил или 2000 HV у твердосплавных пил [11]. Причем цена пил с покрытием DLC в несколько раз ниже алмазных и обычно не более, чем на 20–30% превышает цену обычных твердосплавных пил.

В данной работе проведено исследование влияния параметров осаждения углеродных пленок из паров ацетона и циклогексана на их структуру.

Методы и материалы

Работу выполняли на установке ионно-лучевой обработки (ИЛО), оснащенной источником ионов с холодным катодом ИИ-4,0–0,15 («Радикал»). Источник ионов был установлен в один из портов вакуумной технологической камеры. Внутренний объем камеры откачивался турбомолекулярным насосом 01-АВ-1500-004 и механическим насосом НВР-16Д. Покрытия на подложках формировали осаждением непосредственно из пучка ускоренных углеродсодержащих ионов, образовавшихся в разрядной зоне источника ионов вследствие диссоциации и ионизации электронным ударом молекул углеродсодержащих соединений. В качестве рабочих веществ, подаваемых в разрядную зону источника ионов, применяли ацетон и циклогексан.

В качестве подложек для формирования покрытий применяли монокристаллический полированный кремний, поверхность предварительно обезжиривали изопропиловым спиртом. Перед осаждением покрытий проводили травление подложки ионами аргона (99,99%) в течение 30 мин, осаждение углеродных пленок осуществлялось в течение 40 мин.

На рис. 1 представлена принципиальная схема проведения экспериментов.

Свойства покрытий исследовали с использованием рамановского микроскопа фирмы Renishaw (модель inVia с излучением лазера длиной волны $\lambda_2 = 514$ нм). Поверхность полученных пленок изучали на сканирующем электронном микроскопе Carl Zeiss MA10.

Результаты и обсуждение

На рис. 2 представлен внешний вид поверхности углеродных пленок, полученных при разных режимах и прекурсорах.

На рис. 2а видны две области; темная и светлая. Светлая область является исходной поверхностью кремния, углерод лучше проводит ток, и на изображениях СЭМ пленка из углерода темнее. Ввиду низкого анодного тока (150 мА), подаваемого на ИИ «Радикал», область и плотность ионного потока низки, ввиду чего идет избирательное осаждение пленки. Также низкая плотность ионного потока указывает на низкую концентрацию продукта реакции, поэтому можно предположить, что в данном случае образуется пленка толщиной менее 1 мкм. На поверхности (рис. 2б) видны отдельные чешуйки пленки, которые образовались в результате резки образца при подготовке к исследованиям на СЭМ – по сути, это осколки покрытия. Толщина чешуйки позволяет предположить, что толщина данного покрытия составляет 1 мкм. Стоит отметить, что поверхность покрытия

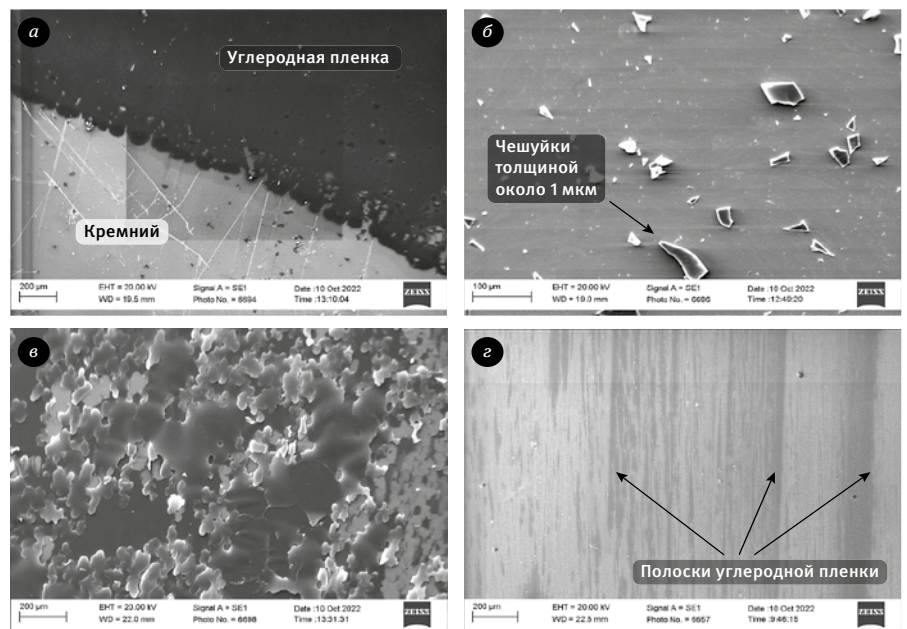


Рис. 2. СЭМ изображения поверхности углеродных пленок; а – изображение покрытия, полученное из циклогексана при токе $150 \text{ мА} \cdot 10^{-2} \text{ Па}$; б – изображение покрытия, полученного из циклогексана при токе 350 мА при давлении $2 \cdot 10^{-2} \text{ Па}$; в – изображение покрытия, полученного из ацетона при токе 350 мА при давлении $2 \cdot 10^{-2} \text{ Па}$; г – изображение покрытия, полученного при давлении $2 \cdot 10^{-1} \text{ Па}$

гладкая и повторяет шероховатость кремниевой пластины (подложки). При переходе на ацетон в качестве источника углерода идет изменение структуры образующейся пленки, что показано на рис. 2в. Пленка вздулась и отслоилась от поверхности кремния. В отличие от циклогексана ацетон в своем составе имеет кислород, таким образом, в процессе ряда плазмохимических реакций может идти образование паров воды, которые адсорбируются на подложке, а также встраиваются в растущую пленку, приводя к ее вздутию и отслаиванию от кремния. На рис. 2г представлена структура углеродной пленки, полученной при давлении 0,2 Па. Покрытие фрагментировано и представлено тонкими темными полосками. При увеличении давления в камере присутствует достаточно большое количество остаточных газов, в частности наличие кислорода приводит к активному окислению углерода до CO и CO_2 . Таким образом, ионный поток, содержащий углерод и соответствующие радикалы для роста углеродной пленки, имеют низкую концентрацию, в результате скорость роста пленки значительно снижается.

Для определения типа образовавшейся аллотропной модификации углерода были получены спектры комбинационного

рассеяния. На рис. 3 представлены спектры, полученные с экспериментальных образцов.

Согласно спектру комбинационного рассеяния, приведенному на рис. 3а, находятся пики G (Graphite-like) и D (Disordered), максимумы которых лежат в области 1560 и 1360 см^{-1} , при этом пик D практически не выделяется, что характерно для аморфного углерода с гидрогенизированной поверхностью (a-C:H) [12]. Высокий пик на величине 500 см^{-1} указывает на кремний (подложку). Таким образом, ввиду того, что аморфная пленка тонкая и при снятии спектра лазер просвечивает пленку, на спектре присутствует пик кремния. Спектр подтверждает ранее выдвинутое предположение при рассмотрении изображений СЭМ. На рис. 3б спектр соответствует также аморфному углероду с гидрогенизированной поверхностью (a-C:H), отсутствие пика от поверхности кремния указывает на большую, чем в случае на рис. 3а, толщину пленки. На рис. 3в представлен спектр, полученный из ацетона. Спектр визуально отличается от полученных ранее, основным отличием является высокая интенсивность линии D, это вызвано тем, что отсутствует водород на поверхности аморфной углеродной пленки (a-C) [13].

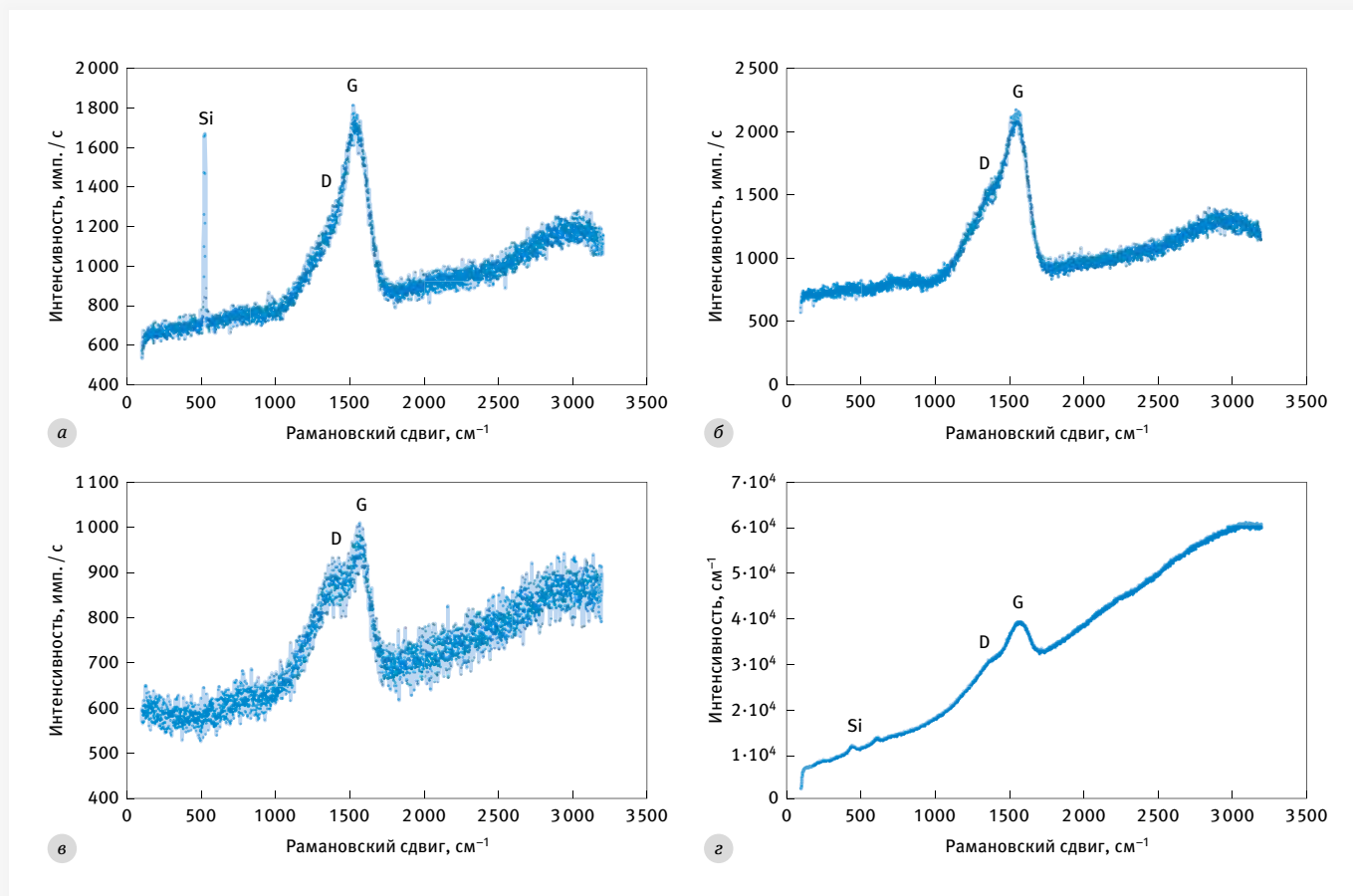


Рис. 3. Спектры комбинационного рассеяния: а – спектр с покрытия, полученного из циклогексана при токе 150 мА и давлении $2 \cdot 10^{-2}$ Па; б – спектр с покрытия, полученного из циклогексана при токе 350 мА и давлении $2 \cdot 10^{-2}$ Па; в – спектр с покрытия, полученного из ацетона при токе 350 мА и давлении $2 \cdot 10^{-2}$ Па; г – спектр с покрытия, полученного при давлении $2 \cdot 10^{-1}$ Па

Отсутствие водорода вызвано тем, что кислород из ацетона взаимодействует с водородом, и образуются пары воды, которые удаляются вакуумной системой.

При повышении рабочего давления до 0,2 Па, идет образование тетраэдрического аморфного углерода, согласно спектру на рис. 3г (ta-C) [14]. При повышенном давлении в камере высоко давление остаточных газов, в частности кислорода, который взаимодействует с углеродной плазмой. Циклогексан подается в ИИ «Радикал», который генерирует пучок ионов, плазменный поток состоит из атомов углерода с sp^2 - и sp^3 -гибридизацией орбиталей, а также ионов остаточного газа. Известно, что углерод с sp^2 -гибридизацией атомов окисляется быстрее, чем углерод с sp^3 -гибридизацией, за счет этого получается более регулярная, но аморфная структура тетраэдрического углерода ta-C.

Заключение

В результате исследования влияния тока ИИ «Радикал» установлено, что в диапазоне 150–350 мА идет рост алмазоподобной пленки со структурой типа (a-C:H), мощность ионного источника не влияет на структуру пленки, а влияет только на скорость роста пленки.

При переходе на ацетон в качестве прекурсора для роста пленки, идет ее вспучивание, вызванное образованием паров воды. Наличие кислорода в ацетоне приводит к тому, что в процессе его разложения образуются пары воды, тем самым на поверхности аморфного углерода отсутствует водород, что подтверждается спектром комбинационного рассеяния.

Повышение давления в камере ведет к образованию углеродной пленки со структурой (ta-C), так как повышение давления ведет к увеличению доли остаточных газов, в частности кислорода, который активно окисляет углерод. Образование именно тетраэдрического аморфного углерода обусловлено тем, что скорость травления графитовой составляющей (sp^2 -гибридизация) больше, чем алмазной (sp^3 -гибридизация).

Литература

1. **Wang M., Zhang L.** Improved mechanical and tribological properties of diamond-like carbon films by adjusting pulsed substrate bias. *Diamond and Related Materials*. 2022. Vol. 130. 109402.
2. **Li Z., Ma G., Xing Z. and et.al.** The effects of Cr and B doping on the mechanical properties and tribological behavior of multi-layered hydrogenated diamond-like carbon films. 2022. Vol. 431. 127977.
3. **Khamseh S., Alibakhshi E., Mahdavian M. and et. al.** Magnetron-sputtered copper/diamond-like carbon composite thin films with super anti-corrosion properties. *Surface and Coatings Technology*. 2018. Vol. 333. PP. 148–157.
4. **Toyonaga M., Hasebe T., Maegawa S. and et.al.** The property of adhesion and biocompatibility of silicon and fluorine doped diamond-like carbon films. *Diamond and Related Materials*. 2021. Vol. 119. 108558.
5. **Wei C., Peng K., Hung M.** The effect of hydrogen and acetylene mixing ratios on the surface, mechanical and biocompatible properties of diamond-like carbon films. *Diamond and Related Materials*. 2016. Vol. 63. PP. 108–114.
6. **Панфилов Ю. В.** Алмазные и алмазоподобные покрытия. Вакуумная наука и техника. Материалы XXVII научно-технической конференции с участием зарубежных специалистов под рук. д.т.н., профессора С.Б.Нестерова. М.: НОБЕЛЛА, 2020. С. 147–152.
7. Алмазоподобные покрытия. ООО «Специальные покрытия», г. Екатеринбург, www.dic.ru.
8. **Bachmann S., Schulze M., Morasch J. and et.al.** Aging of oxygen and hydrogen plasma discharge treated a-C:H and ta-C coatings. *Applied Surface Science*. 2016. Vol. 371. PP. 613–623.
9. **Лузанов В. А., Веденеев А. С.** Алмазоподобные углеродные пленки, полученные методом высокочастотного диодного распыления // *Радиотехника и электроника*. 2018. Т. 63, № 9. С. 1007–1008.
10. Структура, физико-механические и поверхностные свойства углеродных пленок, полученных с помощью PACVD технологии. *Фундаментальные исследования*. 2017. № 10 (ч. 1). С. 40–44.
11. Новые упрочняющие покрытия для деревообрабатывающего инструмента // *ЛесПромИнформ*. 2016. № 6(120).
12. **Casiraghi C., Ferrari A., Robertson J.** Raman spectroscopy of hydrogenated amorphous carbons // *Physical Review B – Condensed Matter and Materials Physics*. 2005. Vol. 72, No. 8. P. 805401 1–14.
13. **Wang C., Sui X., Lu X. and et.al.** Friction and wear of a-C:H films deposited at different bias in air and NaCl solution. *Tribology International*. 2022. Vol. 175. 107863.
14. **Mobarak H. M., Masjuki H. H., Mohamad E. N. and et. al.** Tribological properties of amorphous hydrogenated (a-C:H) and hydrogen-free tetrahedral (ta-C) diamond-like carbon coatings under jatropa biodegradable lubricating oil at different temperatures. *Applied Surface Science*. 2014. Vol. 317. PP. 581–592.

Авторы

- Ерёмин Сергей Александрович** – кандидат технических наук, ведущий инженер АО «ВНИИИинструмент»
- Митрофанов Евгений Аркадьевич** – кандидат технических наук, научный сотрудник АО «ВНИИАлмаз»
- Кудряшов Олег Юрьевич** – заведующий лабораторией АО «ВНИИИинструмент»
- Аникин Вячеслав Николаевич** – кандидат технических наук, заведующий научно-технологическим центром ФГБУ ВНИИТС
- Колесникова Анастасия Михайловна** – инженер ФГБУ ВНИИТС
- Левина Вера Васильевна** – доктор технических наук, профессор НИТУ МИСиС
- Лукашин Алексей Иванович** – начальник управления производства АО «ВНИИИинструмент»