

С. Ю. Чепкасов¹, А. С. Золкин¹, Д. Г. Пилипцов²

¹Новосибирский государственный университет,
Новосибирск, Россия

²УО «Гомельский государственный университет
имени Франциска Скорины», Гомель, Беларусь

ВЛИЯНИЕ ФИЛЬТРАЦИИ ПЛАЗМЕННОГО ПОТОКА НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ТА-С ПОКРЫТИЙ

Введение

Покрyтия на основе аморфного углерода широко применяются в различных областях машиностроения, электроники и оптики [1, 2]. В потоке углерода, присутствуют макрочастицы микронного размера, представляющие собой агломераты микрочастиц графита, а также заряженные атомные частицы и заметное количество частиц материала катода в виде

нейтральных и заряженных нанокластеров и капельных образований, имеющие поперечные размеры до нескольких микрон и возникающие за счет эрозии катода при распылении его импульсным дуговым разрядом, что существенно снижает эксплуатационные свойства осаждаемых покрытий. Размеры макрочастиц графита определяются пространственно-временными и энергетическими параметрами распыления и характеризуются размерами от сотен до нескольких микрометров, что формирует объёмные дефекты, снижающие качество покрытия. С целью управления отношением капельной/ионной компонент в потоке импульсной углеродной плазмы применяют различные технологические приемы и устройства позволяющие осуществить фильтрацию потоков, за счет различного влияния внешних электрических или магнитных полей на заряженную (ионную) и нейтральную (капельную) компоненты потока [3].

Целью данной работы является установление особенности формирования структуры и свойств ta-C покрытий, осажденных при одинаковых параметрах импульсного разряда с фильтрацией плазменного потока и без.

1. Методика получения и исследования

Для осаждения покрытий ta-C использовался импульсный вакуумно-дуговой метод. Осаждение покрытий проводили при остаточном давлении $5,7 \times 10^{-3}$ Па. Покрытия осаждали на полированные подложки, изготовленные из монокристалла кремния с ориентацией (111), находящиеся при температуре 23°C. Осаждение покрытий проходило при начальном напряжении импульсного дугового разряда 300 В, частоте следования импульсов разряда 5 Гц и количестве импульсов 1000. Были осажжены углеродные покрытия как с использованием электромагнитного фильтра, выполненного в виде криволинейного соленоида с углом поворота плазменного потока на 90 градусов, так и без него.

Состав химических связей в покрытии исследовался методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии с использованием РНИ Quanta (Japan). Спектры были откалиброваны с использованием C1s линии расположенной при энергии связи равной 284,6 эВ. Морфологию поверхности покрытий исследовали методами атомно-силовой микроскопии (SolverPro, NT-MDT) в полуконтактном режиме: размер поля сканирования составлял 2×2 мкм, скорость сканирования 1,0 мкм/с. Механические свойства изучали с использованием нанотвердомера «НаноСкан-4D» (Россия). Оптическое пропускание в диапазоне 200–1100 нм определяли на спектрофотометре Cary-50

(Varian). Оптическая ширина запрещенной зоны покрытий рассчитывалась по формуле Тауца [4]. Толщина и показатель преломления покрытий определялись методом лазерной эллипсометрии с помощью прибора LEF-752 при длине волны 632,8 нм, в режиме многоугловых измерений.

2. Полученные результаты и их анализ

Метод РФЭС дает информацию не только о типах связей между элементами различной природы, но и о типах связей углеродной компоненты покрытия, что широко применяется для анализа связей соответствующих различной гибридизации атомов углерода. Известно, что для Csp^2 и Csp^3 характерно наличие пиков с энергией вблизи 284 и 285 эВ, соответственно. Сравнивая отношения площадей пиков для sp^2 и sp^3 состояний углерода, можно рассчитать отношения атомов с состоянием sp^2 и sp^3 .

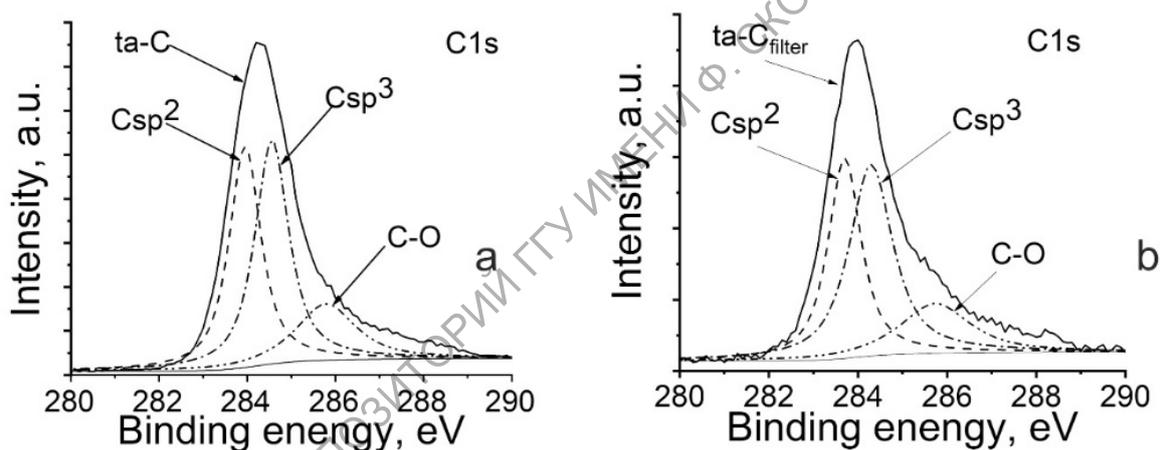


Рисунок 1 – Спектры РФЭС для C1s состояния атомов углерода в ta-C и ta-C_{filter} покрытиях

На рисунке 1 и в таблице 1 приведены результаты анализа C1s состояния атомов углерода в ta-C и ta-C_{filter} покрытиях. Как видно, в спектре присутствуют пики характерные для Csp^2 , Csp^3 и C–O связей [5]. Из данных таблицы 1 можно сделать вывод, что осаждение покрытий из плазмы импульсного разряда в условиях фильтрации плазменного потока приводит к увеличению Csp^3 компоненты покрытия, что на наш взгляд связано с формированием более однородной структуры покрытия, а также, согласно данным АСМ и СЭМ, с отсутствием микрокапельной компоненты в покрытии, являющейся как правило осколками углеродного катода и характеризующейся структурой графита [6, 7].

Таблица 1 – Результаты математической обработки спектров РФЭС

Покрытие	Csp ² , эВ	Csp ³ , эВ	C–O, эВ	Csp ² /Csp ³ отношение
ta-C	283,9	284,6	285,8	0,92
ta-C _{filter}	283,7	284,3	285,7	0,79

Как видно из рисунка 2, морфология поверхности покрытий ta-C существенно отличается от морфологии покрытий ta-C_{filter}.

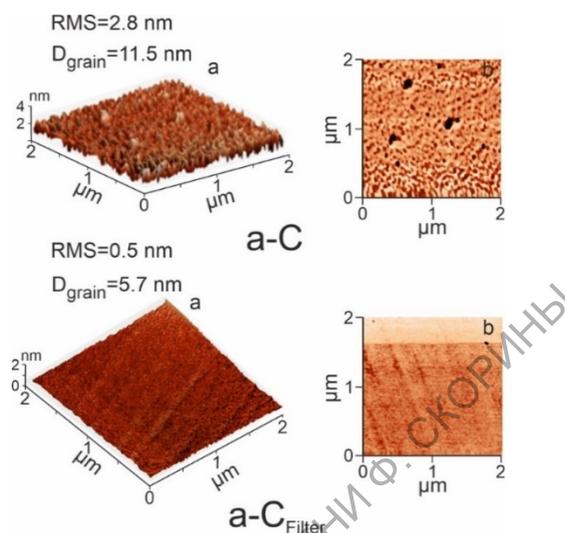


Рисунок 2 – АСМ изображение ta-C и ta-C_{filter} покрытия: а-топография, б-фаза

На снимках АСМ наблюдается формирование более гладкой поверхности и происходит значительное снижение шероховатости в 2 раза в сравнении с покрытиями, осажденными из потоков без фильтрации. Покрытие ta-C характеризуется поверхностной шероховатостью $RMS = 2,8$ нм, при этом на поверхности наблюдается большое количество мелкодисперсных включений глобулярной формы с размером зерна 11,5 нм. Осаждение покрытий из фильтрованного потока приводит к формированию покрытий с меньшим размером зерна ($D_{\text{зерна}}=5,7$ нм) в сравнении с потоками без фильтрации. Сравнивая данные фазового контраста (рисунок 2 б), можно заметить, что при использовании фильтрации фазовый состав поверхности более однородный и отсутствуют включения, характеризующиеся другим фазовым составом.

Таблица 2 – Параметры осажденных покрытий

Образец	d, nm	H, ГПа	E, ГПа	n	k	E _g , эВ
ta-C	90,8	19,2	178,5	2,66	0,031	2,18
ta-C _{filter}	46,8	22,3	210,8	2,70	0,152	2,39

Установлено, что показатель преломления изменяется незначительно, а значения коэффициента поглощения возросло до 0,152 для $\tan\alpha$ - C_{filter} покрытия. Увеличение k связано с ростом размера углеродного sp^2 кластера, определяющего поглощение оптического излучения на данной длине волны. Использование фильтра при осаждении покрытий приводит не только к увеличению плотности ионов углерода, но и к увеличению количества активных частиц в плазме, образующихся в результате разрушения и вторичной ионизации части капельной компоненты ионами углерода [7]. Образованные в данном случае вторичные ионы углерода характеризуются более низкой энергией, что приводит к формированию преимущественно кластеров углерода в состоянии с sp^2 -гибридизованными связями, которые и увеличивают ее коэффициент поглощения. Увеличение показателя преломления для покрытий $\tan\alpha$ - C_{filter} определяется увеличением концентрации углеродных кластеров в состоянии с sp^3 -гибридизованными связями, что коррелирует с результатами определения твердости и E_g [7].

Заключение

Проведен сравнительный анализ структуры и свойств углеродных покрытий, осажденных с использованием импульсного катодно-дугового метода. Установлено увеличение твердости и модуля упругости покрытий. Оптические параметры (E_g , n , k) покрытий напрямую зависят от фазового состава покрытия, который контролируется соотношением sp^2/sp^3 .

Литература

1. Kano, M. Overview of DLC-coated engine components / M. Kano. // In: S. C. Cha, A. Erdemir (Eds.), Coating Technology for Vehicle Applications. Springer International Publishing Switzerland. – 2015. – P. 37–62.
2. High reflectance $\tan\alpha$ -C coatings in the extreme ultraviolet / J. I. Larruquert [et al.] // Opt. Express. – 2013. – Vol.21. №23. – P. 27537–27549.
3. Nakovirta, M. Techniques for filtering graphite macroparticles in the cathodic vacuum arc deposition of tetrahedral amorphous carbon films / M. Nakovirta, V.-M. Tiainen, P. Pekko // Diam. Relat. Mater. – 1999. – Vol. 8. – P. 1183–1192.
4. Tauc, J. Optical properties and electronic structure of amorphous germanium / J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu // Phys. Status Solidi. – 1966. – Vol. 15. – P. 627–637.

5. Evolution of sp^2 bonding with deposition temperature in tetrahedral amorphous carbon studied by Raman spectroscopy / M. Chhowalla [et al.] // Appl. Phys. Lett. – 2000. – Vol. 76, №1. – P. 1419–1421.

6. Robertson, J. Diamond-like amorphous carbon /J. Robertson // Mater. Sci. Eng. R. – 2002. – Vol. 37. – P. 129–281.

7. Mitura, S. Manufacture of amorphous carbon layers by r.f. dense plasma CVD /S. Mitura, E. Mitura, A. Mitura // Diamond Relat. Mater. – 1995. – Vol. 4. – P. 302–304.