

УДК 538.951:620.3

DOI: https://doi.org/10.54341/20778708_2024_4_61_7

EDN: ANRURM

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ОСАЖДЕНИЯ НА СТРУКТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА a-C ПОКРЫТИЙ

Цзинцзе Ван¹, Д.Г. Пилипцов¹, А.В. Рогачёв¹,
А.С. Руденков¹, К.А. Саховский¹, С.Ю. Чепкасов²

¹Гомельский государственный университет имени Франциска Скорины

²Новосибирский национальный исследовательский государственный университет

INFLUENCE OF DEPOSITION CONDITIONS ON THE STRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF a-C COATINGS

Jingjie Wang¹, D.G. Pilipstov¹, A.V. Rogachev¹,
A.S. Rudenkov¹, K.A. Sakhovsky¹, S.Yu. Chepkasov²

¹Francisk Skorina Gomel State University

²Novosibirsk National Research State University

Аннотация. Методом импульсного катодно-дугового испарения сформированы аморфные углеродные покрытия. Определены зависимость скорости осаждения, фазового состава, шероховатости RMS, механических свойств покрытий от ориентации подложки по отношению к потоку углеродной плазмы. Показано, что параметры осаждения и свойства покрытий немонотонно изменяются при увеличении угла падения потока на подложку. На основании данных атомно-силовой микроскопии установлена зависимость шероховатости RMS покрытий от угла падения потока. Наиболее высокое содержание sp^3 -фазы, твердость и модуль упругости достигаются при угле падения 15° .

Ключевые слова: углеродные покрытия, осаждение, структура, морфология, механические свойства.

Для цитирования: Влияние условий осаждения на структуру и механические свойства a-C покрытий / Цзинцзе Ван, Д.Г. Пилипцов, А.В. Рогачёв, А.С. Руденков, К.А. Саховский, С.Ю. Чепкасов // Проблемы физики, математики и техники. – 2024. – № 4 (61). – С. 7–12. – DOI: https://doi.org/10.54341/20778708_2024_4_61_7. – EDN: ANRURM

Abstract. Amorphous carbon coatings were formed by the pulsed cathode-arc evaporation method. The dependences of the deposition rate of the phase composition, RMS roughness, and mechanical properties of the coatings on the orientation of the substrate relative to the carbon plasma flow were determined. It was shown that the deposition parameters and coating properties change non-monotonically with increasing angle of incidence of the flow on the substrate. The analysis of the AFM data showed the dependence of the RMS roughness of the coatings on the angle of incidence of the flow. The highest content of the sp^3 -phase, hardness, and elastic modulus are achieved at an angle of incidence of 15° .

Keywords: carbon coatings, deposition, structure, morphology, mechanical properties.

For citation: Influence of deposition conditions on the structure and mechanical properties of a-C coatings / Jingjie Wang, D.G. Pilipstov, A.V. Rogachev, A.S. Rudenkov, K.A. Sakhovsky, S.Yu. Chepkasov // Problems of Physics, Mathematics and Technics. – 2024. – № 4 (61). – P. 7–12. – DOI: https://doi.org/10.54341/20778708_2024_4_61_7 (in Russian). – EDN: ANRURM

Введение

В последнее время методы вакуумного осаждения углеродных покрытий находят широкое применение в промышленности. Способность атомов углерода образовывать связи с различным типом гибридизации определяет многообразие углеродных покрытий, структура которых изменяется в широком диапазоне: от монокристаллических алмазных до аморфных. Свойства таких покрытий зависят от их фазового состава, в частности, от отношения количества атомов с различными типами гибридизации связей, упорядоченности и размера Csp^2 и Csp^3 кластеров. Так, твердость аморфных углеродных (a-C) покрытий обусловлена высоким содержанием sp^3 гибридизированных атомов углерода, а низкие

значения коэффициента трения достигаются при высокой концентрации графитовой sp^2 -фазы. Структурно-фазовый состав таких покрытий определяется условиями осаждения, энергетическими режимами работы испарителя, а также условиями конденсации и роста покрытий на подложке [1], [2]. Геометрические параметры осаждения, такие как расстояние «катод-подложка», угол падения ионного потока оказывают существенное влияние на плотность потока углеродной плазмы, степень ионизации и энергию ионов углерода, изменение которых обусловлено протеканием в потоке столкновений, что в итоге сказывается на значении скорости роста покрытий, параметрах процессов структурообразования. Известно [3], [4], что плотность

плазменного потока (особенно импульсного) и распределение ионов по энергиям определяются его адиабатическим расширением в вакууме и электрическим взаимодействием ионов в потоке, что приводит к изменению плотности ионов углерода в потоке, а также изменению их энергетического спектра в промежутке между источником ионов и подложкой. Изменение плотности потока, конденсирующегося на подложке, определяет скорость роста покрытий. Также снижение энергии ионов углерода уменьшает вероятность образования центров зародышей sp^3 -фазы, что и определяет изменение фазового состава.

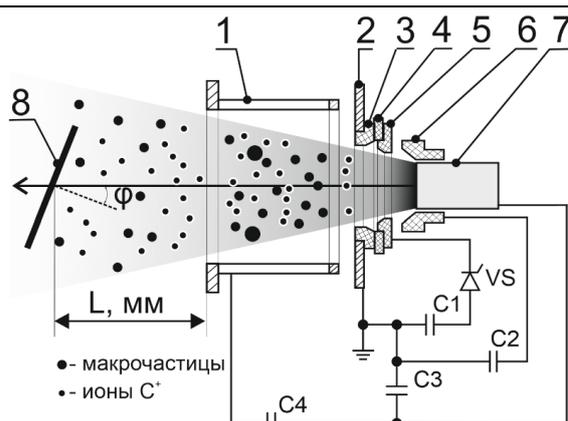
Учет данных особенностей роста покрытий, определение изменений их структуры при различных геометрических параметрах осаждения важны при формировании покрытий равной толщины на поверхности сложной формы, что имеет важное практическое значение. При этом следует учитывать, что, как показано в [5], структура углеродных слоев, а также их механические свойства существенно зависят от толщины углеродных покрытий и обеспечение их одинаковой толщины слоя является необходимым для достижения однородных свойств по всей поверхности покрытия.

Основной целью работы является определение закономерностей влияния пространственной ориентации подложки на скорость роста покрытий, их фазовый состав, шероховатость, механические свойства.

1 Оборудование и методы исследования

Для осаждения а-С покрытий использовался импульсный вакуумно-дуговой метод (рисунок 1.1). Вакуумная камера откачивалась до остаточного давления 5.7×10^{-3} Па. Покрытия осаждались при температуре 23°C на кремниевые подложки с ориентацией (111), предварительно подвергнутые очистке в течение 15 минут потоком ионов аргона, генерируемого ионным источником типа «АИДА» (напряжение разряда 100 В и плотность тока 25 A/m^2). Осаждение из импульсных потоков углеродной плазмы проходило при начальном напряжении импульсного дугового разряда 300 В, частоте следования импульсов разряда 5 Гц и различных углах падения ионного потока на подложку, отмеряемых между осью потока ионов углерода и нормалью к поверхности подложки и составляющих 0° , 15° , 45° и 75° . Угол падения менялся путем поворота подложки относительно направления распространения потока ионов. Расстояние катод-подложка составляло 300 мм.

Определение фазового состава и свойств проводилось для покрытий одинаковой толщины, которая достигалась изменением количества импульсов разряда (от 1000 до 3000).



1 – анод; 2, 3, 5, 6 – электроды поджига,
4 – керамический изолятор,
7 – графитовый катод, 8 – подложка

Рисунок 1.1 – Экспериментальная схема осаждения а-С покрытий при различных углах падения ионного потока

Структура покрытий изучалась методом спектроскопии комбинационного рассеяния света с использованием КР микроскопа Sentera (Bruker, США). Спектры комбинационного рассеяния света возбуждали лазерным излучением с длиной волны 532 нм и мощностью 20 мВт в диапазоне волновых чисел от 1000 до 2000 см^{-1} .

Морфологию поверхности покрытий определяли методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) в режимах измерения топографии и фазового контраста участка поверхности, размером $4 \times 4 \text{ мкм}^2$ с применением прибора SolverPRO P47 (NT-MDT, РФ). При измерениях использовался динамический полуконтактный метод. В результате последующей математической обработки трехмерного изображения рельефа определялась среднеквадратичная (RMS) шероховатость покрытий.

Исследование механических свойств покрытий проводили методом индентирования в режиме динамического механического анализа («НаноСкан 4D», ФГБНУ «ТИСНУМ», г. Троицк, РФ). В качестве индентора использовали алмазную трехгранную пирамиду типа Берковича с углом между осью пирамиды и гранью равным $65,3^\circ$. Перед началом измерений проводилась калибровка податливости системы и формы индентора на эталонном образце (плавленый кварц) с известным модулем упругости и твердостью. При этом типичная амплитуда колебаний составила порядка нескольких нанометров при максимальной нагрузке 40 мН. Измерение проводили при глубине индентирования, не превышающей $20 \pm 3 \text{ нм}$. Полученные кривые анализировали в рамках модели Оливера – Фарра [6], что позволяет получить всю необходимую информацию о твердости и упругости исследуемых покрытий [7], [8]. С целью обеспечения метрологической достоверности значений измеренных параметров

на каждом образце покрытий проводилось по 15 измерений при идентичных условиях нагружения, затем результаты усреднялись.

2 Результаты исследований и их анализ

На начальном этапе определена зависимость изменения толщины покрытий от угла падения потока на поверхность (рисунок 2.1), на основании которой получена зависимость скорости осаждения покрытий от угла падения потока углеродной плазмы. Скорость роста покрытий определялась как изменение толщины покрытия за один импульс, и, в зависимости от угла падения потока, изменялась от 0,03 нм/имп до 0,09 нм/имп. Установленная скорость роста покрытий позволила оптимизировать количество разрядных импульсов и время осаждения покрытий, что позволило получить покрытия одинаковой толщины. За счет увеличения количества импульсов с увеличением угла были осаждены покрытия со средней толщиной 91 ± 1 нм.

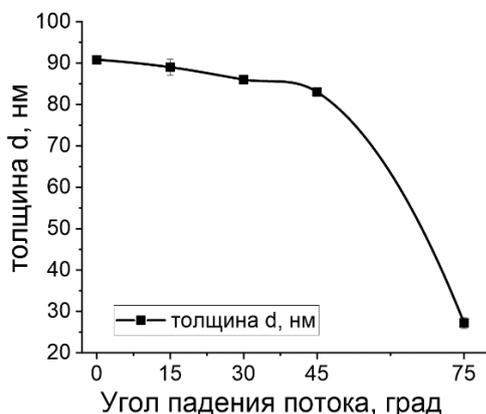


Рисунок 2.1 – Зависимость толщины покрытий а-С от угла падения потока

Как видно из данных, приведенных на рисунке 2.1, с ростом угла до 45° толщина покрытий незначительно изменяется, что может быть объяснено относительно невысокой ориентацией частиц в потоке за счет присутствия в нем достаточно высокой концентрации диффузионно рассеянных ионов. При достижении угла 75° толщина покрытий и скорость роста существенно снижается, что объясняется распределением в потоке ионов углерода, снижением его плотности, а также отражением ионов от поверхности. Установление скорости осаждения покрытий, определяемое как отношение толщины покрытия к количеству импульсов разряда, позволило определить количество импульсов разряда, при которых формируются покрытия одинаковой толщины, независимо от угла падения потока. В зависимости от угла падения потока, количество импульсов изменялось от 1000 до 3000.

На рисунке 2.2 представлены спектры комбинационного рассеяния покрытий, осажденных

при разных углах падения потока. На всех спектрах КРС наблюдается широкий ассиметричный пик, расположенный в диапазоне $1000\text{--}1900\text{ см}^{-1}$. Спектры были представлены двумя функциями Гаусса с центром при 1565 см^{-1} (пик G) и с центром при 1360 см^{-1} (пик D).

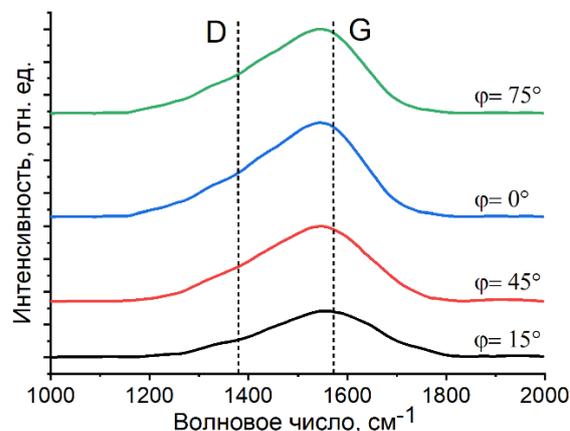
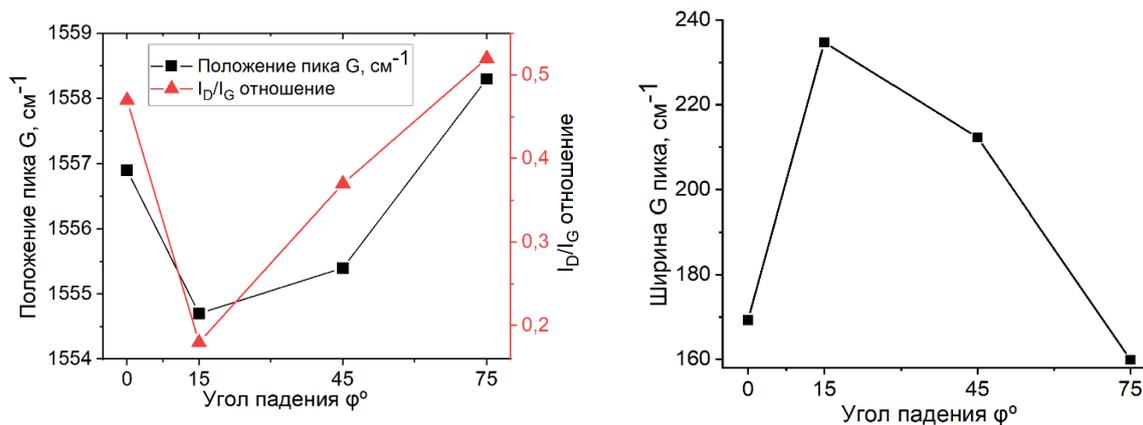


Рисунок 2.2 – Спектры КРС покрытий а-С, осажденных при различных углах падения потока

Пик D проявляется в спектре КРС углеродных покрытий за счет колебаний sp^2 связей атомов углерода в ароматическом кольце, а пик G обусловлен растяжением пар атомов углерода в кольце и линейной цепи [9]–[11]. Отношение интенсивности пика D к интенсивности пика G (I_D / I_G) и положение пика G отражают изменение отношения sp^3 / sp^2 атомов углерода в а-С покрытиях. Как правило, рост отношения sp^3 / sp^2 в покрытиях приводит к уменьшению отношения I_D / I_G и смещению положения пика G в область более низких волновых чисел в спектрах комбинационного рассеяния [9], [12].

Результаты математической обработки спектров КРС представлены на рисунке 2.3.

Видно (рисунок 2.3, а), что, при увеличении угла падения потока от 0° до 15° , значения отношения I_D / I_G уменьшаются, при этом положение пика G смещается в область более низких волновых чисел, что указывает на увеличение отношения sp^3 / sp^2 в покрытиях а-С. Однако при последующем увеличении угла падения потока значения отношения I_D / I_G возрастает, а положение пика G смещается в область более высоких волновых чисел, что свидетельствует об уменьшении отношения sp^3 / sp^2 атомов углерода в покрытиях а-С с увеличением угла падения потока. Стоит отметить, что покрытие а-С, осажденное при угле падения потока 15° , демонстрирует минимальные значения отношения I_D / I_G и положения пика G, что указывает на максимальное содержание в покрытии sp^3 гибридных атомов углерода.

а) положение пика G и отношение I_D / I_G

б) ширина пика G

Рисунок 2.3 – Параметры спектра КРС покрытий а-С, осажденных при различных углах падения потока

Значения ширины пика G (рисунок 2.3, б) связаны с размерами кластеров Csp^2 , а также со структурными нарушениями, например степенью структурного беспорядка, вызванной искажением угла связи и длины связи [10]. Видно (рисунок 2.3, б), что ширина G пика сначала увеличивается, а затем уменьшается по мере увеличения угла падения потока углеродной плазмы. Ширина пика G также достигает максимума при угле падения 15° , что свидетельствует о том, что покрытие а-С, осажденное при данном угле, характеризуется самым высоким значением отношения sp^3 / sp^2 среди осажденных покрытий, что согласуется с выводом, полученным в результате анализа отношения I_D / I_G и смещения положения пика G.

Известно, что механизм роста твердых алмазоподобных покрытий подчиняется субплантационной модели роста [13], [14] и зависит от энергии конденсирующихся на поверхности подложки ионов углерода. При этом известно, что оптимальной энергией ионов в потоке плазмы, при которой происходит образование Csp^3 связей в покрытии, является 60–80 эВ. В рамках данной модели адсорбирующиеся на поверхности подложки ионы углерода, в случае достаточно высокой их энергии, проникают в приповерхностный слой подложки на несколько атомных слоев и, в результате термодрейфа, образуют увеличение локальной плотности в приповерхностном слое подложки. Формируемые в результате этого флуктуации плотности являются центрами роста углеродных кластеров с преимущественным sp^3 типом гибридизации углеродных связей. При более высокой энергии адсорбирующихся ионов наблюдается графитизация покрытия а-С, что определяется ростом локальной температуры, протеканием процессов, связанных с релаксационным отжигом растущего слоя, что активирует формирование более термодинамически устойчивой фазы, а именно графита (sp^2 фазы).

При нормальном угле падения ионы углерода бомбардируют поверхность роста, при этом

их энергия достаточна для субплантации в поверхность подложки. Тем не менее, при нормальном осаждении локальная температура достигает высоких значений, что приводит к незначительному увеличению количества атомов с sp^3 гибридизованными связями в покрытии. При увеличении угла падения до 15° часть энергии ионов рассеивается при упругом взаимодействии с подложкой, что приводит к снижению энергии ионов и, как следствие этого, уменьшению влияния релаксационного отжига на начальных стадиях роста покрытий [15]–[17].

На рисунке 2.4 приведены результаты исследований, полученные методом атомно-силовой микроскопии в режиме топографии. Данный режим позволяет оценить изменение поверхностной морфологии покрытий и их рельеф.

Как видно из данных, приведённых на рисунке 2.4, с ростом угла падения потока размер макрочастиц уменьшается, также снижается и перепад высот, указывающий на уменьшение размера таких частиц. При больших углах на поверхности наблюдаются единичные частицы с размером, не превышающим 100 нм. Также стоит отметить, что поверхность всех покрытий, независимо от угла падения потока, характеризуется достаточно высокой степенью однородности. Макрочастицы, которые генерируются в потоке под действием импульсного разряда, как правило, движутся прямолинейно, не обладают зарядом и, соответственно, электрическое поле не оказывает влияние на траекторию их движения. Увеличение угла падения может снизить вероятность столкновения и закрепления макрочастиц на поверхности роста и впоследствии уменьшить их количество на поверхности покрытия.

На рисунке 2.5 приведены результаты обработки данных атомно-силовой микроскопии, характеризующие изменение поверхностной шероховатости RMS покрытий, осажденных из импульсных потоков углеродной плазмы при различных углах падения потока.

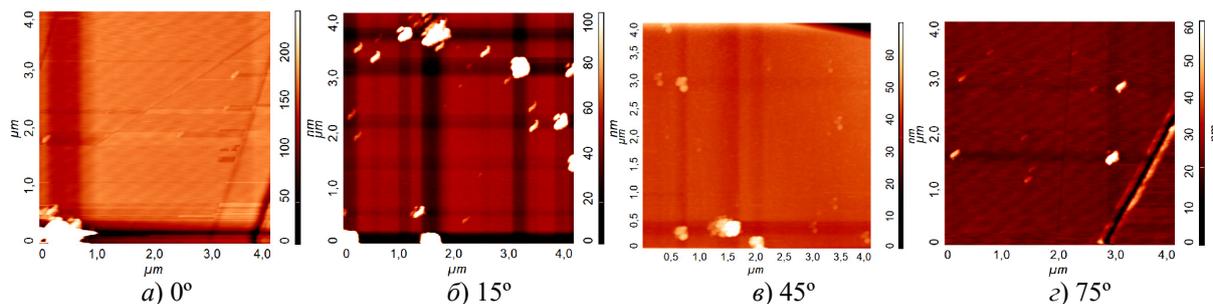


Рисунок 2.4 – АСМ изображения поверхности покрытий а-С, осажденных при различных углах падения потока

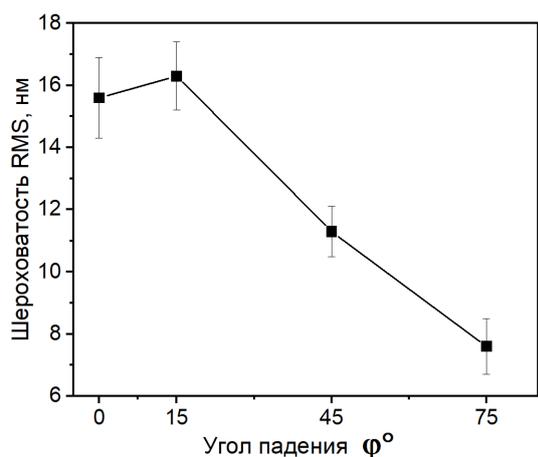


Рисунок 2.5 – Значение поверхностной шероховатости RMS покрытий, осажденных при различных углах падения потока

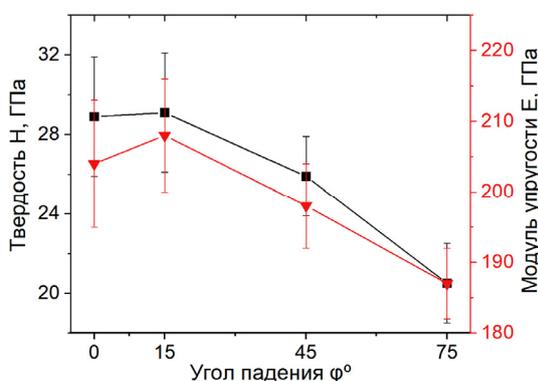


Рисунок 2.6 – Твердость и модуль упругости покрытий а-С, осажденных при различных углах падения потока

Установлена зависимость шероховатости RMS покрытий как функции угла падения потока (рисунок 2.5). Шероховатость RMS растет с ростом угла падения потока до 15°, а при превышении его значительно снижается. Покрытия а-С, осажденные при угле падения потока 75°, обладают гладкой поверхностью с низкой шероховатостью порядка 8 нм. Полученный результат указывает на возможность получения покрытий с низкой шероховатостью и минимальным содержанием на поверхности макрочастиц путем

выбора больших (более 45°) углов между направлением падения потока и плоскостью подложки.

Методом наноиндентирования определена твердость покрытий а-С, осажденных из импульсных потоков углеродной плазмы при различной пространственной ориентации подложки (рисунок 2.6).

Определение фазового состава и свойств проводилось для покрытий одинаковой толщины, которая достигалась изменением количества импульсов разряда (от 1000 до 3000).

Видно, что изменения твердости и модуля упругости покрытий а-С, осажденных при различных углах падения потока, коррелируют с изменением структурно-фазового состава покрытий. Однако следует отметить, что твердость покрытий а-С, осажденных при углах падения потока 0° и 15°, практически не отличается. Это указывает на то, что влияние остаточных напряжений, носящих характер сжатия и определяющих твердость покрытия, не однозначно зависит от содержания атомов углерода в состоянии с sp^3 гибридами связями.

Заметим, что бомбардировка растущей поверхности покрытия ионами углерода, падающими нормально к поверхности, приводит к образованию и росту дефектов радиационно-поврежденного типа, что стимулирует рост в покрытии напряжений сжатия. При нормальном падении ионов на подложку все ионы взаимодействуют с подложкой, что приводит к увеличению активных центров и росту напряжений сжатия. С ростом угла падения потока вероятность адсорбции и имплантации ионов в подложку и растущее покрытие снижается, что приводит к уменьшению флуктуаций плотности и уменьшает образование сжимающих напряжений.

Изменение твердости покрытий зависит от плотности покрытий, содержания sp^3 фазы, а также размера Csp^2 кластеров. Также на снижение твердости покрытия оказывает влияние подложка (в области малых толщин покрытий). С уменьшением толщины покрытия влияние подложки на полученные результаты усиливается, что, наряду с изменением фазового состава, приводит к более низким значениям твердости.

Заключение

Установлены зависимости скорости осаждения фазового состава, шероховатости, механических свойств углеродных покрытий, полученных из импульсной катодной плазмы, от ориентации подложки по отношению к потоку углеродной плазмы. Показано, что при увеличении угла падения потока на подложку, параметры осаждения и свойства покрытий изменяются немонотонно. Наиболее высокое содержание sp^3 фазы, твердость и модуль упругости достигаются при угле падения 15° . Шероховатость RMS достигает минимальных значений при высоких углах падения.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Properties of ta-C coatings prepared by pulsed cathodic arc source at various distances* / S. Chepkasov [et al.] // J. Phys.: Conf. Ser. – 2018. – Vol. 1115, № 3. – P. 032066.
2. *The Effect of the Substrate Spatial Orientation on The Properties of Amorphous Carbon Coatings Deposited from Pulse Plasma Flows* / S. Chepkasov [et al.] // 2020 7th International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects (EFRE), Tomsk, Russia, 14–26 september 2020 / Institute of High Current Electronics. – Tomsk, 2020. – P. 856–862.
3. *Schultrich, B. Structure and Characterization of Vacuum Arc Deposited Carbon Films – A Critical Overview* / B. Schultrich // Coating. – 2022. – Vol. 12. – P. 109-1–109-33.
4. *Wongpanya, P. Nanomechanical properties and thermal stability of Al-N-co-doped DLC films prepared by filtered cathodic vacuum arc deposition* / P. Wongpanya, P. Silawong, P. Photongkam // Surface and Coatings Technology. – 2021. – Vol. 424. – P. 127655.
5. *Размерные эффекты в бислойных покрытиях титан-углерод. 2. Зависимость структуры и свойств от толщины углеродного слоя* / Чжоу Бин [и др.] // Проблемы физики, математики и техники. – 2014. – № 1 (18). – С. 16–20.
6. *Oliver, W.C. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments* / W.C. Oliver, G.M. Pharr // Journal of Materials Research. – 1992. – Vol. 7 (6). – P. 1564–1583.
7. *ISO 14577-2:2015. – Part 2: Metallic materials. Instrumented indentation test for hardness and materials parameters. Verification and calibration of testing machines.*
8. *Leyland, A. On the significance of the H / E ratio in wear control: a nanocomposite coating approach to optimised tribological behavior* / A. Leyland, A. Matthews // Wear. – 2000. – Vol. 246 (1–2). – P. 1–11.

9. *Ferrari, A.C. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon* / A.C. Ferrari, J. Robertson // Phys. Rev. – 2000. – Vol. 61. – P. 14095.

10. *Casiraghi, C. Raman spectroscopy of hydrogenated amorphous carbons* / C. Casiraghi, A.C. Ferrari, J. Robertson // Phys. Rev. – 2005. – Vol. 72, Vol. 8. – P. 085401.

11. *Microstructural and stress properties of ultrathin diamondlike carbon films during growth* / T.B. Ma, Y.Z. Hu, H. Wang, X. Li // Phys. Rev. – 2007. – Vol. 75, № 3. – P. 035425.

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

13. *Subplantation model for film growth from hyperthermal species* / Y. Lifshitz, S.R. Kasi, J.W. Rabalais, W. Eckstein // Physical Review. – 1990. – Vol. 41, № 15. – P. 10468.

14. *Robertson, J. Deposition mechanisms for promoting sp^3 bonding in diamond-like carbon* / J. Robertson // Diamond and Related Materials. – 1993. – Vol. 2, № 5–7. – P. 984–989.

15. *Schultrich, B. Modeling of ta-C growth: influence of the technological parameters* / B. Schultrich // Diam. & Relat. Mater. – 2011. – Vol. 20, № 5–6. – P. 758–792.

16. *Influences of target power and pulse width on the growth of diamond-like/graphite-like carbon coatings deposited by high power impulse magnetron sputtering* / W. Dai, X. Li, L. Wu, Q. Wang // Diam. & Relat. Mater. – 2021. – Vol. 111. – P. 108232.

17. *Tribological behavior of diamond-like carbon (DLC) coatings against aluminum alloys at elevated temperatures* / W. Ni, Y.T. Cheng, A.M. Weiner, T.A. Perry // Surf. & Coat. Technol. – 2006. – Vol. 201, № 6. – P. 3229–3234.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования Республики Беларусь (проект № 20212075). Авторы выражают благодарность Центру коллективного пользования ВТАН при НГУ за предоставленный доступ к экспериментальному оборудованию.

Поступила в редакцию 05.09.2024.

Информация об авторах

Цзинцзе Ван – магистрант
 Пилицов Дмитрий Геннадьевич – к.т.н., доцент
 Рогачёв Александр Владимирович – чл.-корр. НАН Беларуси, д.х.н., профессор
 Руденков Александр Сергеевич – к.ф.-м.н., доцент
 Саховский Кирилл Артурович – аспирант
 Чепкасов Сергей Юрьевич – инженер