

## ЭЛЕКТРОННО-СТИМУЛИРОВАННОЕ ОСАЖДЕНИЕ ГИДРОГЕНИЗИРОВАННОГО АЛМАЗОПОДОБНОГО УГЛЕРОДА

*Чекан Н. М., Акула И. П., Сергеенко С. Е., Шнак Е. П.*

*Физико-технический институт НАН Беларуси,*

*г. Минск, Республика Беларусь*

### **Введение**

В настоящее время большой интерес проявляется к покрытиям алмазоподобного углерода (АПУ). Такие покрытия, осажденные на различные подложки, могут использоваться в качестве абразивных материалов, теплоотводов полупроводниковых приборов, пассивирующих и изолирующих пленок, покрытий оптических деталей, износостойких покрытий на инструменте, триботехнических покрытий в прецизионных узлах трения, защитных покрытий на магнитных дисках и головках устройств хранения информации, коррозионностойких покрытий [1]. Широкое применение они находят в производстве медицинских имплантатов в качестве биосовместимых покрытий [2].

Для получения алмазоподобных покрытий используются два основных высокоэнергетических метода. При физическом осаждении из газовой фазы (PVD метод) в качестве источника углерода выступает графитовая мишень [3]. Ее испарение лазером или катодной дугой либо магнетронное распыление дает возможность конденсировать на обрабатываемой поверхности очень твердые и химически инертные покрытия, которые не содержат в своем составе водород. По причине высоких внутренних напряжений в покрытии и малой адгезии к основе, низких скоростей роста, содержания большого количества макрочастиц модифицированного графита лазерный и катодно-дуговой методы имеют ограниченное применение. Малое количество  $sp^3$ -связанных атомов углерода и низкая твердость покрытий также ограничивают применение магнетронного распыления.

Существенно более распространенным методом является плазмостимулированное химическое осаждение из газовой фазы (PECVD-метод). В этом методе, как правило, используется радиоизлучение на частоте 13,56 МГц для создания плазмы в среде газообразных углеводородов [4]. В этом случае обеспечивается высокая скорость синтеза АПУ покрытий, которые обладают гладкой поверхностью и высокой химической стойкостью, но в то же время, сравнительно малой твердостью и содержат большое количество водорода (до 35 ат.%).

Для реализации двух этих методов требуются либо дорогостоящие источники углеродной плазмы, сложные системы их питания и управления, как в случае PVD-метода, либо отдельные специализированные дорогостоящие вакуумные установки для PECVD-метода с ограниченным заполнением рабочего пространства вакуумной камеры из-за необходимости поддержания необходимой конфигурации реакционного пространства для устойчивого горения ВЧ-разряда.

Значительная потребность в АПУ покрытиях для целого ряда изделий практически во всех отраслях промышленности из-за их уникальных свойств требует новых подходов к техническому и технологическому обеспечению их полу-

чения, в том числе на базе широко распространенных вакуумных систем для осаждения износостойких покрытий на инструментах, деталях машин и механизмов, к примеру, таких как TiN, TiAlN, CrAlN.

В настоящей работе используется «штатное» оборудование для катодно-дугового осаждения покрытий с некоторой модификацией для демонстрации его возможностей получения алмазоподобных углеродных покрытий новым методом электронностимулированного химического осаждения из газовой фазы (EECVD – Electron Enhanced Chemical Vapor Deposition).

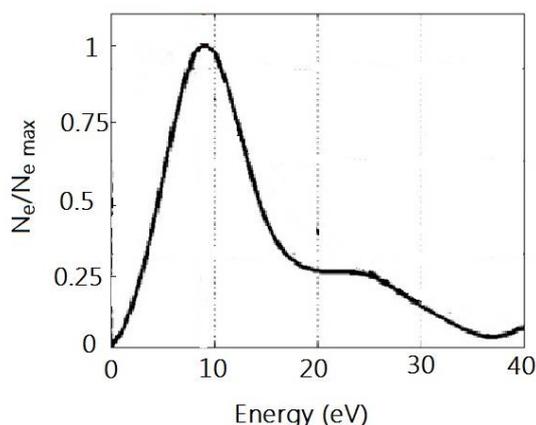
### **Методы исследований покрытий**

Плавающий потенциал экрана относительно земли определялся с помощью цифрового мультиметра Mastech MY64 с погрешностью  $\pm(0,7\% + 2D)$ . Толщина осажденного АПУ покрытия определялась по высоте "ступеньки", образованной после удаления маскирующего слоя с поверхности образца-свидетеля, на микроскопе МИИ-4, принцип действия которого основан на явлении интерференции света. Для получения двух систем волн, способных интерферировать, пользуются разделением пучка лучей, исходящих из одной точки источника света, на два пучка. Химический состав и состояние поверхности сформированных на кремниевой подложке покрытий были исследованы при помощи методов электронной микроскопии на сканирующем электронном микроскопе MIRA3 LMN компании Tescan с безазотным энергодисперсионным спектрометром X-MAX компании Oxford Instruments. Твердость покрытий на кремнии определялась методом индентирования на приборе ПМТ-3М с использованием алмазного наконечника Кнупа. Так как толщина осажденных на кремний покрытий не превышала 1 мкм, то для минимизации влияния основы на результаты измерений величина нормальной нагрузки на наконечник составляла 5 г. Время выдержки в нагруженном состоянии – 12 с. Трибологические испытания образцов стали 12Х18Н10Т с АПУ покрытием выполнялись на компьютеризированном стенде схеме "палец-диск" с использованием в качестве контр-тела сферы  $\varnothing 5,15$  мм из стали ШХ15 при нормальной нагрузке 1 Н и скорости вращения образца 80 об/мин. Перед началом каждого испытания производилась калибровка датчика бокового усилия (датчика силы трения) методом статического нагружения.

### **Обоснование метода электронно-стимулированного осаждения алмазоподобных покрытий**

Спектроскопические и зондовые исследования показывают, что плазма, генерируемая дугой на катоде из титана при токе 80 А, состоит в основном из двух- (90 %) и однократно (5 %) ионизированных частиц титана. Имеется также небольшое количество возбужденных нейтральных атомов [5]. Высокая средняя кратность ионизации  $Q_z = 1,9$  обеспечивает значительное содержание электронов в плазме. В работе [5] установлено, что в зоне осаждения покрытий для титановой плазмы плотность электронных компонентов титановой плазмы составляет  $9 \times 10^{13} \text{ см}^{-3}$ . Это значение превышает приблизительно на два порядка значения электронной составляющей плазмы тлеющего разряда [6], т. е. катодная дуга является мощным источником электронов. Диагностика плазмы с помощью зондов Легмюра показывает, что распределение электронов по энергиям подчиняется распределению, близкому к распределению Максвелла-Больцмана с макси-

мумом около 10 эВ и имеет широкую ниспадающую полосу до 40 эВ [7]. Для широко применяемого в тонкопленочной технологии получения АПУ покрытий ацетилена энергия диссоциации на фрагменты Н-С≡С и Н составляет 5,7 эВ, на фрагменты Н-С и С-Н – 9,9 эВ, – С≡С – 15,3 эВ [8]. Измеренная экспериментально энергия ионизации молекулы ацетилена составляет величину около 13 эВ [9]. Это означает, только высокоэнергетическая часть электронов титановой плазмы способна воздействовать на газ-прекурсор при формировании углеродного покрытия. Если исходить из экспериментально полученной функции распределения электронов плазмы титана по энергии, показанной на рисунке 1 [7], то ее численное интегрирование от 6 эВ до 40 эВ, отнесенное к интегрированию от 0 эВ до 40 эВ, дает значение 0,87, то есть около 90 % общего количества электронов способны производить эффективную активацию ацетилена. При этом около 39 % электронов способны вызывать ионизацию молекул и радикалов углеводородов. Этот процесс является критически важным для формирования алмазоподобных покрытий. Именно наличие ионов дает возможность повысить энерговклад в процесс конденсации путем подачи необходимого потенциала смещения на основу и тем самым обеспечить необходимые условия для формирования алмазоподобного углерода [8].



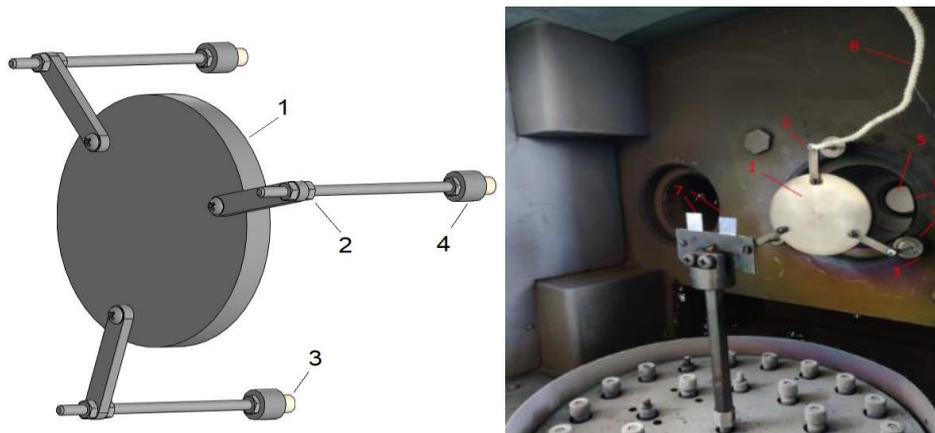
*Рисунок 1 – Функция распределения электронов плазмы катодно-дугового разряда на мишени по энергии из титана при токе 100 А [7]*

Таким образом, следует ожидать, что электронная составляющая титановой плазмы обладает достаточной энергией для формирования нелетучих радикалов и ионов в среде ацетилена и будет вызывать конденсацию углеродного покрытия на подложке в виде алмазоподобного углерода при условии дополнительной энергетической активации.

### **Устройство и его основные характеристики для реализации метода ЕЕСVD**

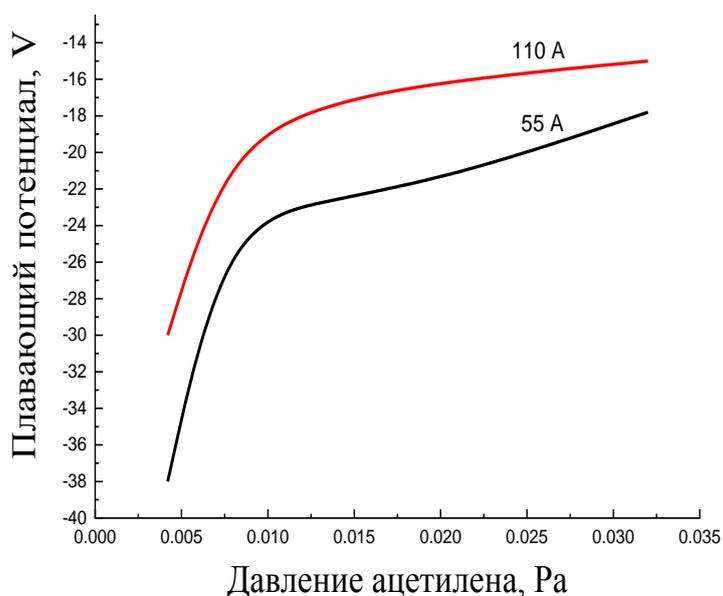
Главной проблемой в реализации нового метода получения АПУ покрытий является выделение электронной составляющей из титановой плазмы и исключение попадания ионов и нейтральных атомов титана в зону осаждения покрытий. Наиболее простым решением является использование механического экрана, расположенного недалеко от выхода источника плазмы, как показано на рисунке 2. Для данной серии экспериментов экран представлял собой массивную

металлическую пластину с размерами  $\varnothing 100 \times 10 \text{ мм}^2$ , изготовленную из немагнитной аустенитной стали 12X18Н10Т (1). Выбор материала коллектора обусловлен высокими температурами (порядка  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ ) в потоке плазмы, а также минимальным воздействием на конфигурацию магнитных полей магнитооптической системы установки УНИПА-1-001. Экран крепился к корпусу вакуумной камеры через керамические изоляторы (3), защищенные от попадания продуктов эрозии катода специальными колпачками (4). Регулировочные гайки (2) использовались для юстировки позиционирования экрана относительно анода дугового источника титановой плазмы.



1 – экран; 2 – юстировочная гайка; 3 – керамический изолятор; 4 – защита изолятора;  
5 – Ti катод; 6 – выход анодного узла; 7 – подложки;  
8 – изолированный провод для определения потенциала на экране

**Рисунок 2 – Конструкция экрана катодно-дуговой плазмы и его расположение в вакуумной камере**



**Рисунок 3 – Зависимость плавающего потенциала от давления ацетилена для тока дуги 55 А и 110 А**

При изоляции экрана от корпуса вакуумной камеры на нем возникает отрицательный плавающий потенциал  $\varphi$ , как на любом объекте, помещенном в плазму. При этом его значение сильно зависит от давления реакционного газа, как это можно видеть из рисунка 3. Для условий, близких к вакуумным,  $\varphi$  имеет довольно большие значения порядка  $-40 \text{ В}$  для тока дуги  $55 \text{ А}$  и  $-30 \text{ В}$  для  $110 \text{ А}$ . Можно видеть, для более высо-

кого значения тока дуги плавающий потенциал меньше, что может быть обусловлено существенно более высокой концентрацией заряженных частиц в плазме, приводящей к малому радиуса экранирования, и более быстрой нейтрализацией положительными ионами накапливаемого отрицательного заряда за счет сорбции экраном электронов плазмы. С возрастанием давления примерно до 0,01 Па значение  $\varphi$  резко уменьшается по абсолютной величине в 1,7 раза и далее стабилизируется на уровне  $-20$  В и  $-16$  В для тока дуги 55 А и 110 А соответственно. Температура ионов дуги, горящей на катоде из титана, исследовалась неоднократно и составляет приблизительно 7500 К [5], что соответствует энергии около 1 эВ, которая значительно меньше абсолютного значения потенциала экрана. Это в свою очередь означает, что экран будет являться эффективным коллектором ионов титана, в то время как основной поток электронов будет обтекать экран и входить в вакуумную камеру без существенных потерь благодаря его отрицательному заряду.

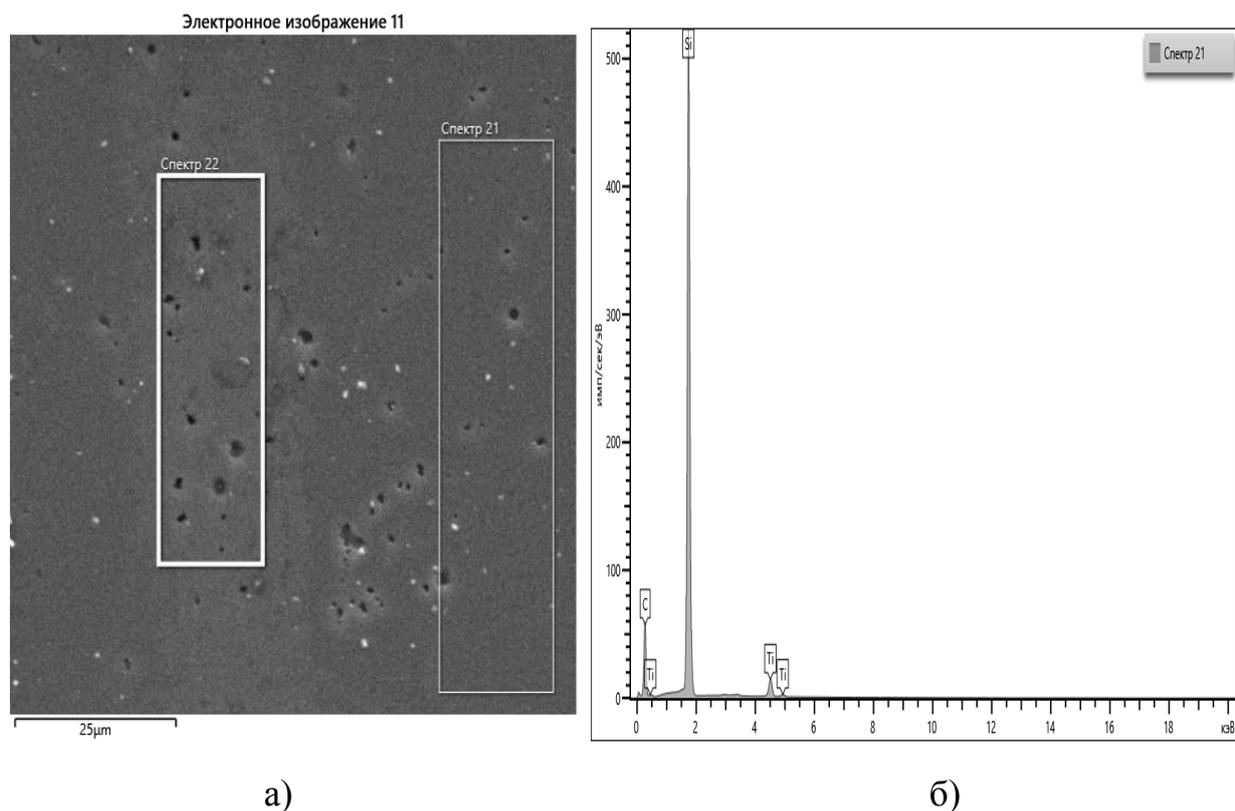
Эксперименты по получению углеродных покрытий проводились при минимальном токе горения дуги 55 А во избежание перегрева экрана. В таблице 1 представлены условия получения углеродных покрытий. В качестве основы использовались пластины полированного электротехнического кремния и нержавеющей стали 12Х18Н10Т. Предварительно поверхность основы обрабатывалась ускоренными ионами аргона в течении 30 минут для удаления загрязнений и химической активации. В качестве катода использовался титан ВТ-1-0 с чистотой 99 %. Для стабильного горения катодно-дуговой плазмы в вакуумную камеру подавался аргон при давлении порядка  $4,2 \times 10^{-3}$  Па. Варьируемым параметром в диапазоне  $-(70-170)$  В выступало напряжения смещения, которое прикладывалось к держателю основы.

Таблица 1 – Условия получения углеродных покрытий

№ эксп.	Ток горения дуги, А	Давление $C_2H_2$ , Па	Время осаждения, мин	Напряжение смещения, В	Толщина покрытия, мкм
1	55	$1,3 \times 10^{-2}$	15	-70	1,5
2				-120	0,6
3				-170	0,5

Толщина сформированных покрытий составила порядка (0,5–1,5) мкм и находилась в нелинейной зависимости от потенциала смещения. Вероятно, рост напряжения смещения на основе приводит к частичному распылению ранее осажденного покрытия за счет большей энергии соударения ионов углерода с поверхностью.

Эффективность работы экрана проверялась по наличию либо отсутствию частиц титана в осаждаемом углеродном покрытии. Результаты исследования элементного состава для образца № 1 представлены на рисунке 4. Для образцов № 2 и № 3 полученные спектры имеют аналогичный вид. Энергодисперсионные спектры химических элементов снимались с указанных на рисунке 4а двух участков. В таблице 2 представлены данные по составу осажденного покрытия.



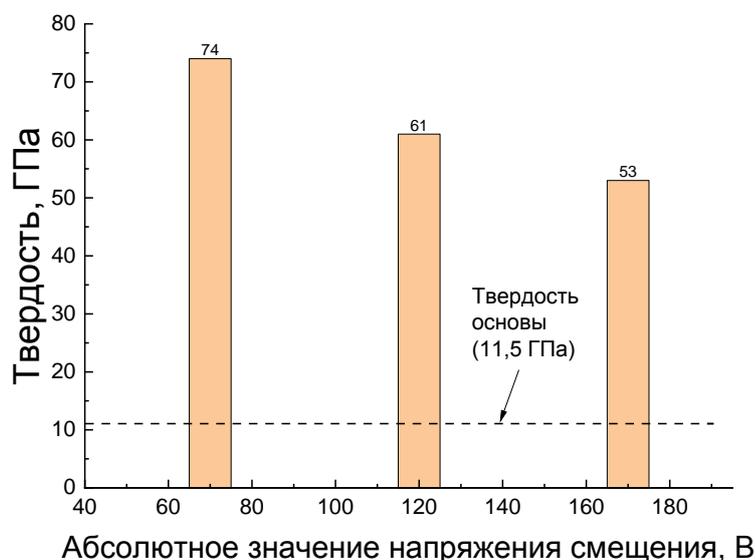
**Рисунок 4 – Поверхность (а) и энергодисперсионные спектры химических элементов (б) углеродного покрытия №1 на основе из кремния**

**Таблица 2 – Состав покрытия (ат.%)**

Химический элемент	Спектр 1	Спектр 2	Среднее значение
C	76,51	76,39	76,45
Si	22,22	22,34	22,28
Ti	1,27	1,70	1,48

Можно видеть, что энергии электронного зондирующего пучка достаточно, чтобы получить сигнал от материала подложки – кремния, это свидетельствует о том, что химический состав покрытия был получен со всей его толщины. Основным элементом покрытия являлся углерод. Без учета кремния его относительное содержание составляло 98,1 ат.%. Содержание титана в покрытии не превышает 2 ат.%. Как видно из рисунка 4а, участок поверхности покрытия, с которого был получен спектр 2, содержит большее количество светлых точек, которыми являются макрочастицы титана, которые, по-видимому, являются источниками титана в покрытии. Несмотря на наличие экрана, небольшое количество макрочастиц субмикронных размеров попадает в область осаждения покрытий. Это происходит главным образом из-за многократного отражения этих частиц экраном и стенками камеры. Для уменьшения содержания примеси в углеродном покрытии необходимо предпринимать дополнительные меры защиты. Результаты исследования твердости полученных АПУ покрытий представлены на рисунке 5. Для сравнения приведена твердость основы без покрытия. Можно видеть, что углеродные покрытия, полученные новым способом осаждения, обладают очень высокими значениями микротвердости, характерными

для алмазоподобных углеродных материалов [9]. Исходя из способа получения, методом разложения углеводородов в их состав, несомненно, будет входить водород, который не определяется использованными методами микросондовой энергодисперсионной спектроскопии. Учитывая это и принимая во внимание значение твердости полученные углеродные материалы, можно отнести ко второму типу АПУ покрытий – тетраэдрическому аморфному гидрогенизированному углероду (ta-C:H) [10].

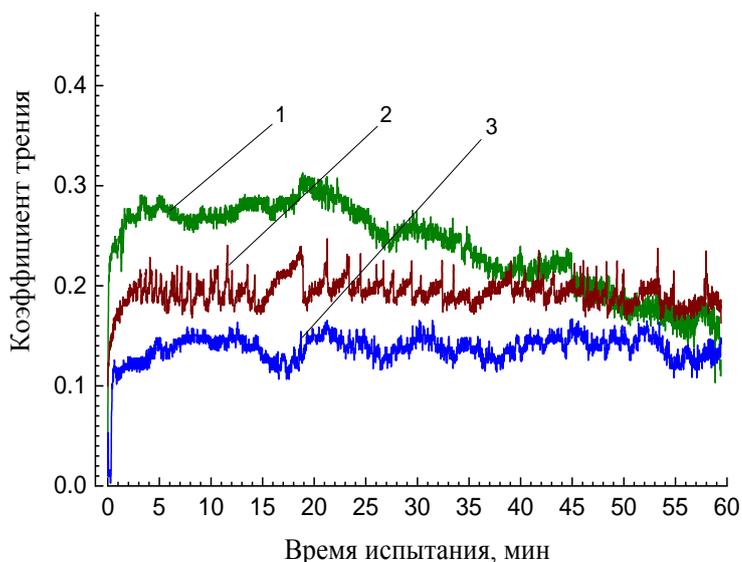


**Рисунок 5 – Твердость АПУ покрытий на кремнии**

Напряжение смещения, как и следовало ожидать из особенностей метода, обсужденных в разделе 3, является фак-

тором, оказывающим сильное влияние на твердость покрытия. Его возрастание от  $-70$  В до  $-170$  В приводит к снижению твердости с 74 ГПа до 53 ГПа. Очевидно, слишком высокое значение этого параметра приводит к перегреву конденсируемого покрытия, сопровождаемому графитизацией. Остается открытым вопрос о его оптимальном значении.

Трибологические испытания показали, что АПУ покрытия обладают низким устоявшимся после приработки в течение 40 минут коэффициентом трения без использования смазки порядка 0,15–0,2 (рисунок 6), значения которого характерны для АПУ покрытий [11]. При этом рост напряжения смещения на кремниевой подложке приводит к снижению первоначального значения коэффициента трения и времени приработки в среднем в 1,5 раза. Вероятно, такое поведение связано с процессами притирки для поверхностей покрытий с различной твердостью, как это следует из диаграммы рисунка 5. Для покрытий, полученных при более высоких значениях напряжения смещения, график коэффициента трения имеет вид, близкий к плато.



**Рисунок 6 – Коэффициент трения АПУ покрытий для различных значений напряжения смещения: (1)  $-70$  В, (2)  $-120$  В, (3)  $-170$  В**

## Заклучение

Обоснована возможность простого в своей аппаратной реализации способа получения алмазоподобных углеродных покрытий при взаимодействии электронной составляющей плазмы катодно-дугового разряда с газообразными углеводородами, как показано на примере ацетилена. Способ может быть реализован на вакуумных установках, оснащенных катодно-дуговыми испарителями металла с установкой экрана-коллектора ионов металлов. Новый способ относится к электронно-активируемому химическому осаждению из газовой фазы (Electron Enhanced Chemical Vapor Deposition – EECVD). Первые эксперименты показали, что получаемые покрытия относятся ко второму типу АПУ материалов –  $ta-C:H$ . Они обладают гладкой поверхностью, имеют твердость порядка 70 ГПа и характеризуются низким коэффициентом трения на уровне 0,15–0,20.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1 Bewilogua, K. History of diamond-like carbon films – From first experiments to worldwide applications / K. Bewilogua, D. Hofmann // *Surface and Coatings Technology*. – 2014. – Vol. 242. – P. 214–225.

2. Hauert, R. An overview on diamond-like carbon coatings in medical applications / R. Hauert, K. Thorwarth, G. Thorwarth // *Surface and Coatings Technology*. – 2013. – Vol. 233. – P. 119–130.

3. Vetter, J. 60 years of DLC coatings: Historical highlights and technical review of cathodic arc processes to synthesize various DLC types, and their evolution for industrial applications / J. Vetter // *Surface and Coatings Technology*. – 2014 – Vol. 257 – P. 213–240.

4. Wasy, A. Deposition of diamond-like carbon coatings: Conventional to non-conventional approaches for emerging markets / A. Wasy, M. Birkett // *Ceramics International*. – 2021. – Vol.47, N20. – P. 28075–28085.

5. Kuakowska-Pawlak, B. Plasma parameters in some industrial vacuum arc deposition systems / B. Kuakowska-Pawlak, J. Walkowicz, W. Zyrnickia, J. Smolik // *Vacuum*. – 2005. – Vol. 78. – P. 59–66.

6. Taylor W. S. Characterization of a glow discharge plasma as a function of sampling orifice potential / W. S. Taylor, J. G. Dulak, and S. N. Ketkar // *Journal of Mass Society of Mass Spectroscopy*. – 1990 – Vol. 1 – P. 448–454.

7. Andruczyk, D. Langmuir probe study of a titanium pulsed filtered cathodic arc discharge / D. Andruczyk, R.N. Tarrant, B.W. James, M.M.M. Bilek and G.B. Warr. *Langmuir* // *Plasma Sources Science Technology*. – 2006. – Vol. 15. – P. 533–537.

8. Kent, M. E. Bond strengths in etylene and acetylene / M. E. Kent., S. Cronert, S. E. Barrow, M. K Gilles, A. G. Harrison, V. M. Bierbaum, C. H. Depuy, W. C. Lineberger, G. B. Ellison // *Journal of American Chemical Society* – 1990. – Vol. 112. – P. 5750–5759.

9. Collin, J. E. Ionization of acetylene and its electronic energy levels / J. E. Collin, J. Delwiche // *Canadian Journal of Chemistry* – 1967. – Vol. 45, N16. – P. 1883–1889.

10. D. K. Rajak. Diamond-like carbon (DLC) coatings: Classification, properties, and applications / D. K. Rajak, A. Kumar, A. Behera and, P. L. Menezes // *Applied Sciences*. – 2021. – Vol. 11, N 10. – P. 4445.

11. Al Mahmud, K.A.H. An updated overview of diamond-like carbon coating in tribology / K.A.H Al Mahmud, M.A. Kalam, H.H. Masjuki, H.M. Mobarak, and N.W.M. Zulkifli // *Critical reviews in solid state and materials sciences*. – 2015. – Vol. 40, N 2. – P. 90–118.