

**С. Ю. Чепкасов¹, А. С. Золкин¹, Д. Г. Пилипцов²
Е. В. Гладких³, К. С. Кравчук³**

¹Новосибирский государственный университет
ул. Пирогова, 2, Новосибирск, 630090, Россия

²Гомельский государственный университет им. Франциска Скорины
ул. Советская, 104, Гомель, 246019, Республика Беларусь

³Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов
ул. Центральная, 7а, Троицк, 142190, Россия

sergey@post.nsu.ru

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПЛЕНОК ТЕТРАЭДРАЛЬНОГО АМОРФНОГО УГЛЕРОДА, ОСАЖДЕННЫХ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ РАССТОЯНИЯХ*

Пленки тетраэдрального аморфного углерода осаждались через диафрагму диаметром 27 мм на кремниевые подложки с помощью импульсного катодно-дугового источника на трех различных расстояниях между источником и подложкой: 150, 215 и 265 мм. Структура и механические свойства полученных пленок тетраэдрального аморфного углерода изучались с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния света и наноиндентирования. Результаты показали, что с увеличением расстояния структура пленок меняется. Снижается концентрация упорядоченных ароматических колец в Csp^2 кластере и увеличивается концентрация цепочечных групп. Максимальные значения нанотвердости и модуля Юнга достигаются при расстоянии между источником и подложкой 150 мм и составляют 21 и 197 ГПа соответственно. С увеличением расстояния до 265 мм эти величины снижаются до 16 и 177 ГПа соответственно. Возможно, на близком расстоянии от импульсного источника в пленках формируются более плотно упакованные структуры, что сказывается на более высокой нанотвердости. Предполагается, что формирование структуры пленок при различных расстояниях от источника определяется энергетическими и пространственными параметрами импульсного плазменного потока.

Ключевые слова: импульсное катодно-дуговое осаждение, тетраэдральный аморфный углерод, комбинационное рассеяние света, нанотвердость, модуль Юнга, наноиндентирование.

Введение

Покрyтия на основе тетраэдрального аморфного углерода, полученные методами импульсного катодно-дугового осаждения,

обладают высокими твердостью и модулем Юнга, низким коэффициентом трения и высокой износостойкостью, что позволяет использовать их для упрочнения поверхности деталей машин и инструмента, работающего

* Работа выполнена в рамках программы НГУ «Стратегические академические единицы» в области «Нелинейной фотоники и квантовых технологий» (2017).

Чепкасов С. Ю., Золкин А. С., Пилипцов Д. Г., Гладких Е. В., Кравчук К. С. Исследование структуры и механических свойств пленок тетраэдрального аморфного углерода, осажденных с помощью импульсного катодно-дугового источника при различных расстояниях между источником и подложкой // Сибирский физический журнал. 2018. Т. 13, № 3. С. 55–60.

при высоких контактных нагрузках [1]. Также благодаря высокой химической инертности и биосовместимости покрытия из тетраэдрального аморфного углерода нашли применение в медицине [2].

Известно [3], что плотность плазменного потока (особенно импульсного) и распределение ионов по энергиям определяется адиабатическим расширением потока в вакууме и электрическим взаимодействием ионов в потоке, что приводит к различной пространственно-энергетической плотности потока от расстояния между источником ионов и подложкой (L). Для оптимизации условий осаждения и получения покрытий с высокими механическими свойствами важно знать влияние расстояния L на структуру и механические свойства покрытий из тетраэдрального аморфного углерода.

Цель данной работы – установление зависимости структуры и механических свойств пленок та-С от расстояния между дуговым источником и подложкой.

Экспериментальная часть

Схема процесса осаждения представлена на рис. 1. Пленки тетраэдрального аморфного углерода осаждались на подложки, изготовленные из полированного монокристалла кремния с ориентацией кристаллических плоскостей (111) и толщиной 0,3 мм, при начальном напряжении импульсного разряда 350 В, частоте импульсов 10 Гц и количестве импульсов 3 000. Осаждение проводилось при трех различных расстояниях между источником и образцом: 150, 215 и 265 мм. Для уменьшения теплового потока углеродной плазмы на образец перед подложкой на расстоянии 115 мм устанавливалась металлическая диафрагма с отверстием

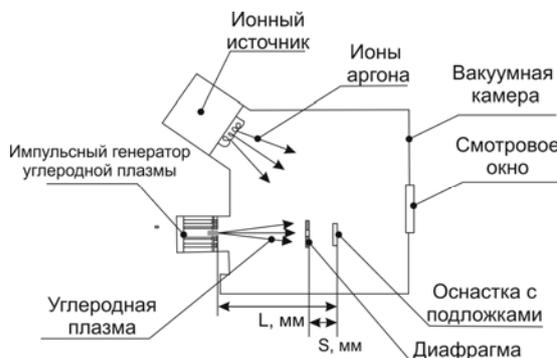


Рис. 1. Схема импульсного катодно-дугового осаждения (L – расстояние между источником и образцом)

диаметром 27 мм. Подложки очищались этанолом и промывались в дистиллированной воде. При достижении остаточного давления в вакуумной камере $3 \cdot 10^{-3}$ Па в камеру напускали аргон (химическая чистота 99,995 %) до давления $5 \cdot 10^{-2}$ Па и проводили очистку подложек аргоновой плазмой, возбуждаемой ионным источником типа End-Hall. Очистку проводили в течение 20 минут при напряжении разряда 100 В и плотности ионного тока 25 А/м^2 . После очистки подложки в течение 30 минут остывали в вакуумной камере при давлении $3 \cdot 10^{-3}$ Па. Затем на подложки импульсным катодно-дуговым источником наносились покрытия. Рабочие режимы были выбраны с учетом предыдущих исследований [4].

Структура углеродных пленок изучалась с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния света (Т64000, Horiba-Jobin Yvone) с длиной волны лазерного луча 514,5 нм и мощностью 3 мВт. Спектр КРС снимался в диапазоне волновых чисел от 800 до 2000 см^{-1} . Толщина покрытий определялась методом сканирующей электронной микроскопии (Hitachi S-4800). Точное определение толщины покрытий позволило минимизировать ошибки, возникающие при определении механических свойств методом наноиндентирования. Механические свойства покрытий из тетраэдрального аморфного углерода, такие как нанотвердость и модуль Юнга, определялись с применением методик динамического наноиндентирования, согласно рекомендациям работы [5], что позволило получать в течение одного эксперимента квазинепрерывную зависимость механических свойств от глубины проникновения индентора. Исследование механических свойств проводили с использованием нанотвердомера «Наноскан-4D» в диапазоне изменения нагрузок от 1 до 100 мН.

Результаты и обсуждения

Структура

Зависимость спектров комбинационного рассеяния света осажденных покрытий от расстояния между источником и подложкой показаны на рис. 2. Форма спектров характерна для спектров комбинационного рассеяния света углеродных покрытий, полученных дуговым методом, и характеризуется

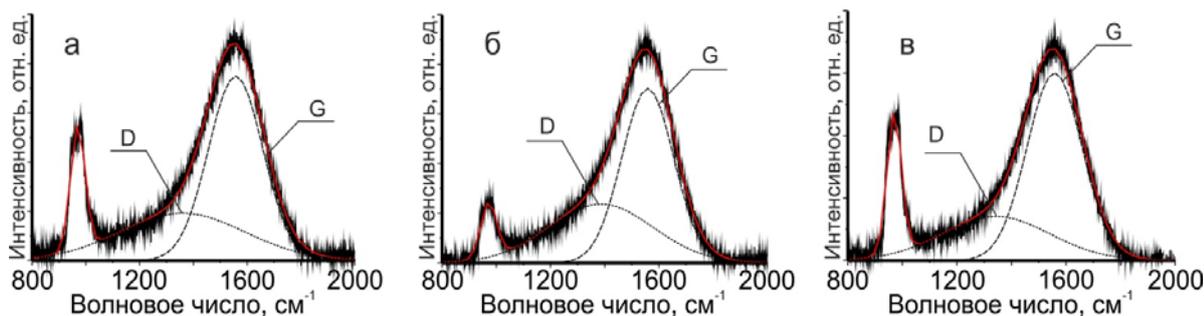


Рис. 2. Спектры комбинационного рассеяния света покрытий из тетраэдрального аморфного углерода, осажденных при различных расстояниях между импульсным катодно-дуговым источником и подложкой: 150 мм (а); 215 мм (б); 265 мм (в)

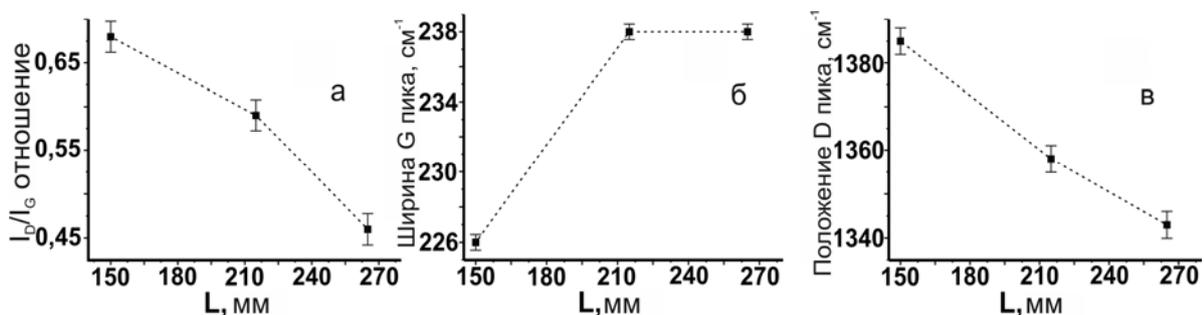


Рис. 3. Зависимость отношения I_D/I_G (а), $FWHM_G$ (б) и положения пика D (в) от расстояния между импульсным катодно-дуговым источником и подложкой

наличием асимметричного пика в диапазоне 1 000–1 800 с максимумом, локализованным в области 1 560 cm^{-1} .

Согласно работе [6] данные спектры можно представить в виде суперпозиции двух пиков с максимумами, локализованными при 1 360 и 1 560 cm^{-1} . Полученные спектры с целью их дальнейшего корректного и достоверного анализа и получения необходимых для анализа параметров, таких как полная ширина на полувысоте ($FWHM$) пика G , отношение интенсивностей I_D/I_G и положение пика D подгонялись Гауссовыми кривыми. Внутри пика скрыты колебательные состояния аморфного углерода, полосы G и D .

Полоса G , ответственная за колебания атомов углерода с sp^2 состоянием гибридизации связей, находящихся в ароматических кольцах и, как правило, соотносящаяся с графитом, лежит в диапазоне 1 530–1 580 cm^{-1} . Полоса D , ответственная за разупорядочение структуры, за кластеризацию покрытия и определяющая изменение размеров Csp^2 кластеров и их ориентацию, лежит в области 1 350–1 400 cm^{-1} . Известно [6], что уширение D пика определяется увеличением степени

ориентации Csp^2 кластеров углерода. Параметры КРС спектра, относящиеся к пикам D и G , определяются исключительно колебаниями и организацией sp^2 связанных атомов углерода. Пик в области 950–1 000 cm^{-1} принадлежит рассеянию второго порядка от кремниевой подложки.

Результаты математической обработки спектров комбинационного рассеяния света представлены на рис. 3. Поведение основных параметров спектров комбинационного рассеяния света показывает изменение структуры углеродной матрицы в зависимости от изменения расстояния между источником и подложкой. Известно, что соотношение I_D/I_G характеризует степень структурного разупорядочения (чем ниже значение I_D/I_G , тем выше степень разупорядочения [6]). Уменьшение отношения I_D/I_G (рис. 3, а) указывает на снижение концентрации ароматических колец, характерных для sp^2 состояния атомов углерода в Csp^2 кластере, и рост концентрации цепочечных групп [6]. Также согласно отношению $I_D/I_G \sim sp^2/sp^3$ можно сделать предположение об увеличении в покрытиях доли sp^3 гибридных атомов или согласно отноше-

нию $I_D/I_G \sim c(\lambda)/L_a$ в покрытии происходит увеличение размера Csp^2 кластера. Индекс a в параметре L_a означает, что размеры рассчитываются в базисной плоскости, т. е. вдоль кристаллического направления a для идеальной решетки графита, и размер L_a соответствует ширине упорядоченного кластера. Направлению a в кристаллической решетке графита соответствует линия (110), интенсивность которой для покрытий на основе аморфного углерода очень мала, а значит, велика погрешность вычислений. Поэтому величины L_a , вычисленные по данным спектроскопии комбинационного рассеяния света, являются весьма приближительными и не соответствуют данным, полученным методом рентгеновского дифракционного анализа, поскольку характеризуют изменение только одного направления в графитовом кластере. Также считается, что применение понятия «кристаллит» для покрытий на основе аморфного углерода некорректно. Из работы [6] известно, что изменение (рост) интенсивности D -полосы может быть связано не только с деформацией ароматических колец, но также и с ростом количества сопряженных цепочек типа $-C-C-$ или $-C=C-$, что приводит к уменьшению отношения I_D/I_G . Если при этом цепочки образуют сопряженную полимерную систему (т. е. укладываются с определенной периодичностью), то спектры комбинационного рассеяния света будут характеризоваться достаточно большой степенью упорядочения. Следовательно, увеличение ширины G -пика (рис. 3, б) и уменьшение величины I_D/I_G (рис. 3 а) с ростом расстояния «источник – подложка» связаны с одновременным протеканием двух процессов: разупорядочением в полимерной матрице (разориентация сопряженных цепочек) и ростом степени упорядочения в самом графито-

подобном Csp^2 кластере [7; 8]. Пик D (рис. 3, в) может смещаться в сторону низких длин волн вследствие уменьшения количества упорядоченных ароматических колец [9].

Механические свойства

Для установления зависимости структуры и свойств покрытий из тетраэдрального аморфного углерода были определены их механические свойства, определяемые типом связи между атомами углерода, а именно модуль Юнга и нанотвердость. В случае определения механических свойств покрытий используется правило, основанное на оценках влияния области под индентором [10]. В нем сказано, что для покрытий толщиной до 200 нм достоверная твердость может быть измерена при глубине индентирования, равной $1/10$ толщины покрытия. Поэтому перед проведением испытаний механических свойств необходимо определить толщину покрытий. Рисунок 4 показывает изображения сканирующего электронного микроскопа поперечного сечения образцов, покрытых платиной. Как видно, образец, осажденный при расстоянии 150 мм, имеет самую большую толщину – 138 нм. Можно сделать вывод, что после расстояния 200 мм процесс испарения вышел на стационарный режим с установившимся пространственно-временным распределением плазменного потока, и скорость роста покрытия уже не зависит от расстояния. С учетом особенностей осаждения покрытий, а именно крепления подложки на оснастке, совершающей планетарное вращение с изменением расстояния от источника от 60 до 280 мм, оптимальные параметры осаждения проявляются на расстоянии 60–150 мм.

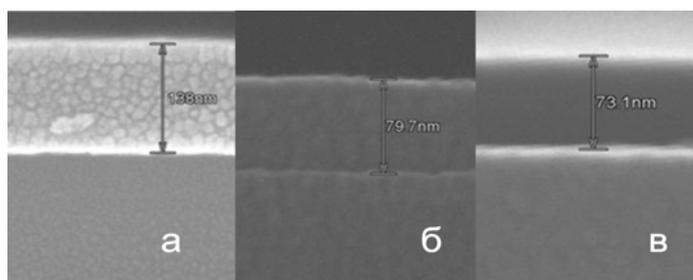


Рис. 4. Изображения сканирующего электронного микроскопа поперечного сечения пленок тетраэдрального аморфного углерода, осажденных при различных расстояниях между импульсным дуговым источником и подложкой: 150 мм (а); 215 мм (б); 265 мм (в)

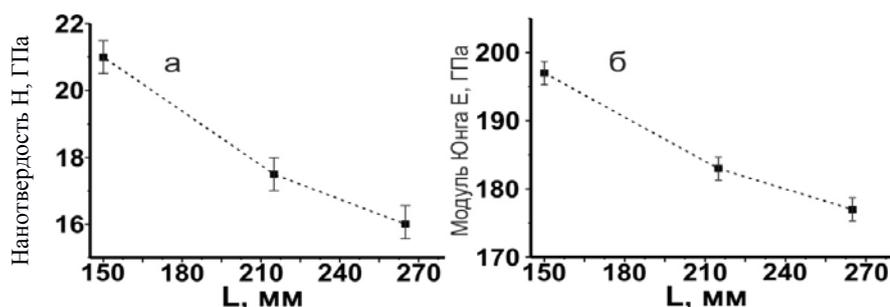


Рис. 5. Зависимость нанотвердости (а) и модуля Юнга (б) пленок тетраэдрального аморфного углерода от расстояния между импульсным катодно-дуговым источником и подложкой

После определения толщины покрытий были исследованы нанотвердость и модуль Юнга. Зависимости этих характеристик от расстояния между импульсным катодно-дуговым источником и подложкой изображены на рис. 5. Как видно, твердость для всех покрытий значительно уменьшается с увеличением расстояния, что связано с изменением структуры углеродной матрицы. Можно сделать вывод, что атомы / ионы С, полученные из импульсного дугового разряда с высокими значениями плотности потока (на расстоянии 150 мм) и, соответственно, с высокой энергией, обладают энергией, достаточной для формирования упорядоченных структур и Csp^2 кластеров меньшего размера, что приводит к формированию более плотно упакованных структур и определяет более высокую нанотвердость покрытия. Плотность ионного потока определяет температуру подложки и возникновение так называемых термоупругих пиков, оказывающих влияние на процесс образования структуры покрытия, и определяется эффектом разуплотнения углеродного конденсата, вызванного диффузионным потоком вакансий с поверхности в глубину покрытия. Важной характеристикой материала при индентировании является отношение твердости материала к модулю Юнга. Эта величина дает информацию о структурном состоянии покрытия, а именно о размере зерна. В нашем случае отношение Н/Е изменялось от 0,11 до 0,08, что определяет уменьшение размера зерна с ростом расстояния «источник – подложка», что находится в хорошем соответствии с данными комбинационного рассеяния света.

Выводы

Нанотвердость и модуль Юнга пленок тетраэдрального аморфного углерода снижаются с увеличением расстояния между импульсным катодно-дуговым источником и подложкой. Как показали результаты комплексного исследования структуры и механических свойств покрытий в зависимости от расстояния «источник – подложка», процесс формирования структуры определяется энергетическими и пространственными параметрами импульсного плазменного потока, и, следовательно, изменяя это расстояние, можно управлять процессами структурообразования в покрытии.

Список литературы

1. Kano M. Overview of DLC-coated engine components // Coating Technology for Vehicle Applications. Eds. S. C. Cha, A. Erdemir. Springer International Publishing, Switzerland, 2015. P. 37–62.
2. Choudhury D., Morita T., Sawae Y., Lackner J. M., Towler M., Krupka I. A novel functional layered diamond like carbon coating for orthopedics applications // Diam. Relat. Mater. 2016. Vol. 62. P. 56–69.
3. Koskinen J., Hirvonen J.-E., Keranen J. Effect of deposition temperature and growth rate on the bond structure of hydrogen free carbon films // J. Appl. Phys. 1998. Vol. 84. P. 648–650.
4. Chepkasov S. Yu., Zolkin A. S., Gladkikh E. Structure and mechanical properties of ta-C films prepared by pulsed cathodic arc discharge. Influence of deposition parameters //

2017 Japan-Russia Joint Seminar “Advanced Materials: Synthesis Process and Nanostructure”. Tohoku University. 2017. P. 58.

5. Li X., Bhushan B. A review of nano-indentation continuous stiffness measurement technique and its applications // *Materials Characterization*. 2002. Vol. 48. P. 11–36.

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

7. Roy S. S., McCann R., Papakonstantinou P., Maguire P., McLaughlin J. A. The structure of amorphous carbon nitride films using a combined study of NEXAFS, XPS and Raman spectroscopies // *Thin Solid Films*. 2005. Vol. 482. P. 145–150.

8. Kahn M., Čekada M., Schoberl T., Berghauser R., Mitterer C., Bauer C., Wald-

hauser W., Brandstatter E. Structural and mechanical properties of diamond-like carbon films deposited by an anode layer source // *Thin Solid Films*. 2009. Vol. 517. P. 6502–6507.

9. Ferrari A. C., Robertson J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon // *Phys. Rev. B* 61. 2000. P. 14095–14107.

10. Bückle H. Use of the Hardness Test to Determine Other Materials Properties // *The Science of Hardness Testing and Its Research Applications*. Eds. J. H. Westbrook, H. Conrad. American Society for Metals. Metals Park, Ohio, 1973. P. 453–491.

Материал поступил в редколлегию 27.06.2018

S. Yu. Chepkasov¹, A. S. Zolkin¹, D. G. Piliptsov², E. V. Gladkikh³, K. S. Kravchuk³

¹ *Novosibirsk State University*

2 Pirogov Str., Novosibirsk, 630090, Russian Federation

² *Gomel State University after Francisk Skaryna*

104 Sovetskaya Str., Gomel, 246019, Republic of Belarus

³ *Technological Institute for Superhard and Novel Carbon Materials*

7a Tsenyralnaya Str., Troitsk, Russian Federation

sergey@post.nsu.ru

STUDY OF STRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF TETRAHEDRAL AMORPHOUS CARBON FILMS DEPOSITED AT VARIOUS DISTANCES BETWEEN THE SOURCE AND THE SUBSTRATE

The coatings based on tetrahedral amorphous carbon were deposited through the diaphragm of 27 mm diameter on silicon substrates by a pulsed cathode-arc source at three different distances between the source and the substrate: 150, 215 and 265 mm. The structure and mechanical properties of the produced tetrahedral amorphous carbon films were studied using Raman spectroscopy and nanoindentation. The results showed that as the source-substrate distance increases, the structure of the films changes. The decrease in the concentration of ordered aromatic rings in Csp² cluster and the increase in the concentration of chain groups. The maximum values of nanohardness and Young's modulus are attained at the distance of 150 mm between the source and the substrate and are 21 GPa and 197 GPa, respectively. With the increase in the distance to 265 mm, these values decrease to 16 GPa and 177 GPa, respectively. Probably, at a close distance from the pulsed source, more closely packed structures are formed in the coatings, which affect the higher nanohardness. It is assumed that the formation of the coating structure depends on the source-substrate distance and is determined by the energy and spatial parameters of the pulsed plasma flow.

Keywords: pulsed cathodic arc deposition, tetrahedral amorphous carbon films, Raman spectroscopy, nanohardness, Young's modulus, nanoindentation.

For citation:

Chepkasov S. Yu., Zolkin A. S., Piliptsov D. G., Gladkikh E. V., Kravchuk K. S. Study of Structure and Mechanical Properties of Tetrahedral Amorphous Carbon Films Deposited at Various Distances between the Source and the Substrate. *Siberian Journal of Physics*, 2018, vol. 13, no. 3, p. 55–60. (in Russ.)

DOI 10.25205/2541-9447-2018-13-3-55-60