

05

## Твердые углеродные покрытия, наносимые методом импульсного сильноточного магнетронного распыления

© К.В. Оскомов, А.А. Соловьев, С.В. Работкин

Институт сильноточной электроники СО РАН,  
634055 Томск, Россия  
e-mail: oskomov@lae.hcei.tsc.ru

(Поступило в Редакцию 13 марта 2014 г.)

Твердые (до 17 GPa) углеродные покрытия наносились на торцевые SiC-подшипники, используемые в жидкостных насосах, методом импульсного сильноточного магнетронного распыления графита. За счет этого удалось уменьшить коэффициент трения с 0.43 до 0.11 и скорость износа с 26 до  $0.307 \mu\text{m}^3\text{N}^{-1}\text{m}^{-1}$ , что увеличило срок службы подшипников примерно в 3 раза. Причиной осаждения твердых и износостойких углеродных покрытий является генерация плотной (до  $10^{13} \text{cm}^{-3}$ ) плазмы.

### Введение

В последнее время растет интерес к фундаментальной науке и технологиям, связанным с получением и исследованием твердых аморфных углеродных покрытий. Подобные пленки являются идеальными износостойкими покрытиями на деталях в парах трения благодаря сочетанию низкого коэффициента трения и высокой твердости. Они потенциально могут найти применение в машиностроении (упрочнение инструмента и штампов), автомобилестроении (упрочнение деталей двигателей внутреннего сгорания), медицине (упрочняющие и биосовместимые покрытия на искусственных протезах суставов) и других областях.

Для большинства практических применений требуется получение достаточно твердой (около 20 GPa) и довольно толстой (более  $1 \mu\text{m}$ ) углеродной пленки. До последнего времени считалось, что необходимым условием первого является высокое (более 50%) содержание в пленке атомов углерода с тетраэдрическим ближним порядком и C—C-связью как в алмазе (далее — алмазоподобная фаза) [1]. Считается, что алмазоподобная фаза образуется по механизму субплантации: 1) атомы углерода с энергиями более 30 eV проникают в приповерхностные слои растущей пленки, располагаясь в междоузлиях; 2) за счет этого создаются локальные области с повышенной плотностью, увеличивается число ближайших соседей каждого атома, геометрия C—C-связей меняется от тригональной (графит) к тетраэдрической (алмаз), а гибридизация электронных орбиталей атомов углерода — от  $sp^2$  к  $sp^3$ . Поэтому более плотная плазма лучше подходит для осаждения алмазоподобных покрытий, так как растущая пленка и подложка испытывают ионную бомбардировку [2,3]. Однако это также приводит к росту уровня внутренних напряжений в покрытии, что отрицательно сказывается на его стабильности и адгезии. Становится проблематичным получить покрытие с толщиной более 100 nm, что резко сужает область его потенциальных применений.

Не так давно было показано, что углеродные покрытия с большой долей графитоподобных C—C-связей, получаемые методом постоянного несбалансированного магнетронного распыления, совмещенного с постоянным низковольтным смещением на подложке, также обладают значительной твердостью (до 30 GPa) [4]. Кроме того, вследствие своей графитоподобной природы они отличаются низким уровнем внутренних напряжений, обычно сопутствующих алмазоподобной фазе углерода. Таким образом, подобные углеродные пленки являются не менее, а даже более перспективными для некоторых применений, чем традиционные алмазоподобные покрытия.

Мы предлагаем использовать как метод генерации плазмы импульсное сильноточное магнетронное катодное распыление. Отрицательные импульсы напряжения (до 1 kV) длительностью несколько десятков микросекунд, которые подаются на мишень (катод), инициируют в вакуумной камере импульсный сильноточный (до 1 kA) аномальный тлеющий разряд в скрещенных электрических и магнитных полях. Это приводит к генерации плотной плазмы (до  $10^{13} \text{cm}^{-3}$ ) вблизи мишени, что значительно выше плотности плазмы обычного магнетронного разряда на постоянном токе (до  $10^{11} \text{cm}^{-3}$ ) [5]. В результате достигаются высокая плотность потока на подложку и степень ионизации (до 70–90%) распыленного материала катода и рабочего газа. Кроме того, оснащение магнетронов электромагнитными катушками для разбалансировки магнитного поля позволяет еще больше увеличивать концентрацию ионов вблизи подложки. При этом отсутствует генерация капельной фракции, как в случае катодного вакуумно-дугового распыления, и сохраняется возможность масштабирования процесса для нанесения покрытия на большие подложки.

Кроме того, известно, что импульсная (в том числе высокоэнергетическая (до 10 keV)) ионная бомбардировка позволяет, с одной стороны, увеличивать подвижность адатомов и плотность нуклеации, а с другой — достигать отжига дефектов и релаксации избыточных внутренних напряжений в пленке в промежутке между импульса-

ми [6,7]. Все это должно способствовать формированию более мелкозернистого, плотного, твердого, бездефектного и термодинамически стабильного покрытия.

Таким образом, целью настоящей работы было исследование импульсного магнетронного распыления графита, синхронизованного с подачей на подложку импульсов отрицательного напряжения смещения, как метода нанесения твердых аморфных углеродных покрытий и сравнение свойств покрытий, полученных при различных токах разряда.

## Эксперимент

Твердые аморфные углеродные пленки наносились методом импульсного сильноточного магнетронного распыления. Осциллограммы тока импульсов, подаваемых на катод, изображены на рис. 1, условия осаждения покрытий приведены в табл. 1. Нами использовались оригинальные магнетронные распылительные системы с регулируемой степенью разбалансировки магнитного поля [9], магнетрон располагался на верхнем фланце установки ННВ-6. В качестве мишени использовался диск из графита МПГ-8 толщиной 5 мм и диаметром 90 мм, рабочим газом служил аргон, давление которого составляло 0.3 Па.

Параметры плазмы измерялись с помощью проволочного цилиндрического лэнгмюровского зонда, а также с помощью плоского зонда диаметром 1 см с охраным кольцом. Спектральные измерения плазмы разряда осуществлялись с помощью гибкого световода диаметром 0.5 мм, установленного вблизи катода магнетрона. Рабочая часть световода размещалась в металлическом коллиматоре диаметром 1.5 мм, на который подавался отрицательный потенциал ( $-300$  В) относительно вакуумной камеры, позволяющий экранировать световод от контакта с плазмой и от запыления материалом катода. Остальная часть световода закрывалась непрозрачной

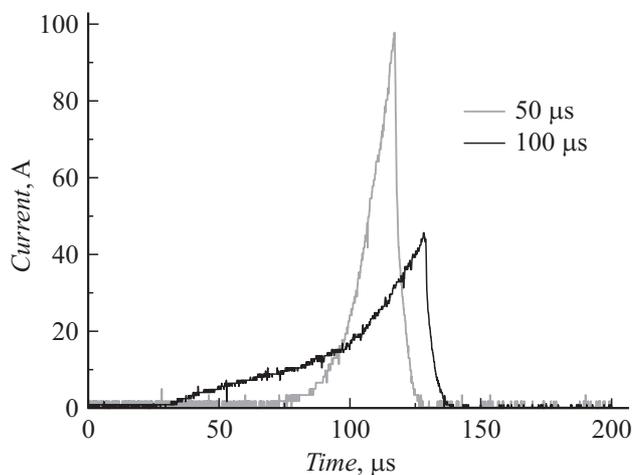


Рис. 1. Осциллограммы тока при импульсном сильноточном магнетронном распылении графита.

Таблица 1. Условия нанесения углеродных покрытий магнетронным распылением графита в аргоне и интенсивность линии  $C^+$  в оптически эмиссионном спектре плазмы

N	$U$ , V	$I$ , A	$\tau$ , $\mu s$	$f$ , kHz	$t$ , min	$d$ , $\mu m$	$W$ , a.u.
1	850	100	50	2	180	4.7	439
2	760	40	100	2	480	3.5	192
3	895	2.6	—	—	120	1.1	142

Примечание.  $U$  и  $I$  — напряжение и ток разряда,  $\tau$  и  $f$  — длительность и частота импульсов разряда,  $t$  и  $d$  — время нанесения и толщина покрытия,  $W$  — интенсивность линии  $C^+$  в спектре.

полиэтиленовой трубкой. Излучение плазмы магнетронного разряда регистрировалось спектрометром AvaSpec-2048USB2. Данный спектрометр позволяет регистрировать спектры излучения в диапазоне 237–792 нм с разрешением 0.7 нм. Идентификация спектральных линий проводилась с использованием данных из таблиц [8]. Достоинством метода является то, что он не оказывает возмущающего влияния на создаваемую плазму, а также его относительная простота. Однако данный метод позволяет сделать только качественные оценки ионного состава плазмы.

В качестве подложек использовались кольца из SiC, внешний диаметр которых составлял 106 мм, внутренний — 82 мм, толщина — 10 мм. Кольца располагались на устройстве планетарного вращения подложек на проводящих держателях, скорость вращения составляла 4.5 оборота в минуту, расстояние до мишени магнетрона составляло 10 см. На кольца при напылении подавались импульсы отрицательного напряжения смещения амплитудой 5 кВ, длительностью 5  $\mu s$  и частотой 2 kHz, одновременно с импульсами, подаваемыми на катод. В случае постоянного магнетронного распыления графита (строка 3 табл. 1) такое напряжение смещения подавалось на детали. Перед напылением проводилась ионная очистка в течение 30 min, покрытие при этом не осаждалось — магнетрон работал в сильно разбалансированном режиме, мощность разряда составляла 0.5 kW, а на подложки подавалось постоянное отрицательное напряжение 650 В. Осаждения покрытия не происходило, так как в этом режиме были низкая скорость распыления, высокая концентрация ионов и превалировало ионное травление [9].

Для исследования твердости пленок применялось наноиндентирование, использовался алмазный индентор Берковича, твердость определялась по методу Оливера–Фарра с помощью наноиндентора NanoTest 600 (MicroMaterials, Великобритания) [10]. Толщина покрытия определялась с помощью микроинтерферометра Линника МИИ-4 (ЛОМО, Россия).

Адгезия покрытий определялась методом скретч-теста алмазного индентора радиусом 20  $\mu m$  при следующих параметрах: конечная нагрузка — 20 N, длина трека — 8 mm. Каждому значению критической нагрузки соответствует три теста, проведенных при аналогичных параметрах на одном образце.

Исследования коэффициента трения и скорости износа покрытий проводились в геометрии диск-штифт с помощью триботметра (CSEM, Швейцария) при комнатной температуре и влажности. В качестве контртела использовался шарик из сплава ВК диаметром 3 мм, диаметр трека равнялся 5 мм, скорость вращения — 5 см/с, нагрузка — 5 Н, дистанция до остановки — 100 м. Объем износа материала покрытия определялся после проведения профилометрии образовавшегося трека с помощью лазерного оптического профилометра MicroMeasure 3D Station (Stil, Франция).

## Результаты и обсуждение

Ранее нами было показано, что концентрация ионов в случае сильноточного импульсного магнетронного распыления графита достигает  $10^{13} \text{ cm}^{-3}$ , что выше, чем в случае постоянного магнетронного распыления ( $10^9 - 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ ) [5]. В табл. 1 приведены результаты измерений плазмы методом оптической эмиссионной спектроскопии. Строка 3 соответствует случаю магнетронного распыления графита на постоянном токе. Видно, что интенсивность линий ионов углерода увеличивается с ростом импульсного тока разряда.

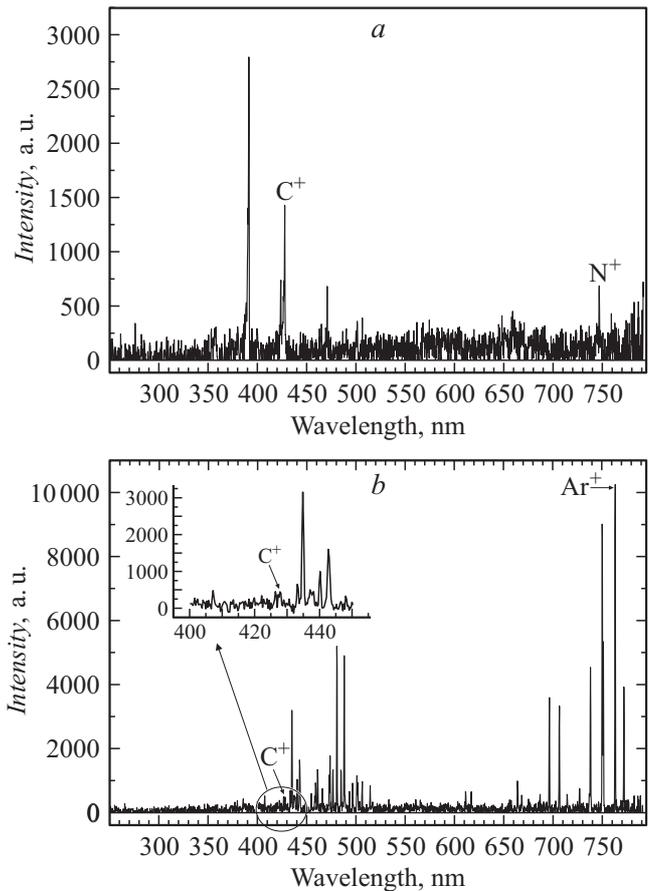
На рис. 2, *a* приведен оптический эмиссионный спектр при импульсном магнетронном распылении графита в азоте, а на рис. 2, *b* — в аргоне. В случае азота линия ионов углерода видна лучше, хотя она примерно той же интенсивности, что и в случае аргона. Это связано с высокой интенсивностью линий ионов аргона. Так как оптический спектрометр настроен на среднюю интенсивность линий, то в случае распыления графита в аргоне линия ионов углерода видна хуже.

На рис. 3 приведен скрэтч-тест углеродного покрытия, нанесенного на подшипник из SiC. Свойства покрытий приведены в табл. 2, строка 3 соответствует случаю магнетронного распыления графита на постоянном токе. Как видно, твердость и износостойкость выше для образца, полученного методом импульсного магнетронного распыления графита при большом токе (100 А) и короткой длительности импульса ( $50 \mu\text{s}$ ). Это связано с тем, что при импульсном сильноточном распылении графита повышается концентрация ионов углерода и аргона (табл. 1), поэтому подложка и растущая пленка

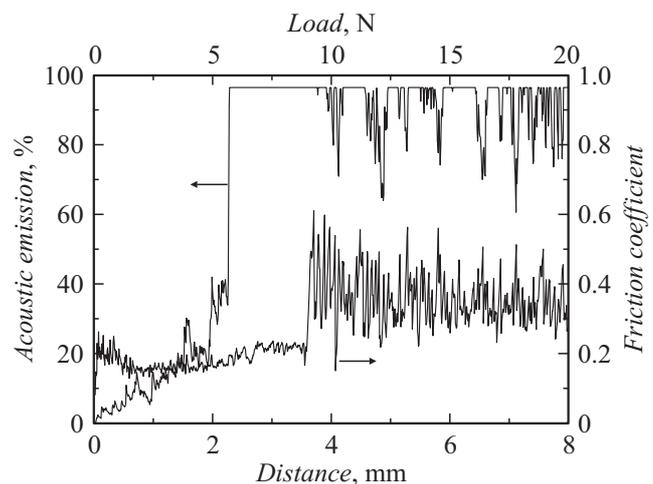
**Таблица 2.** Свойства углеродных покрытий, нанесенных магнетронным распылением графита

N	<i>H</i> , GPa	<i>E</i> , GPa	$\mu$	<i>w</i> , $\mu\text{m}^3\text{N}^{-1}\text{m}^{-1}$	<i>L</i> , N
1	17	163.1	0.11	0.307	9
2	12	124	0.13	0.812	5
3	7.3	124	0.24	9.216	1.28

Примечание. *H* — твердость, *E* — модуль упругости,  $\mu$  — коэффициент трения, *w* — скорость износа, *L* — критическая нагрузка на индентор при царапании.



**Рис. 2.** Оптические эмиссионные спектры плазмы при импульсном сильноточном магнетронном распылении графита в азоте (*a*) и аргоне (*b*).



**Рис. 3.** Результаты скрэтч-теста углеродного покрытия на подшипнике SiC, нанесенного методом импульсного сильноточного магнетронного распыления графита.

подвержены более интенсивной ионной бомбардировке. При этом в покрытии должно содержаться больше алмазоподобного углерода, так как он образуется в результате субплантации [11]. Эти же образцы обладают

меньшим коэффициентом трения и лучшей адгезией (табл. 2).

Углеродная пленка, нанесенная сильноточным импульсным магнетронным распылением графита, может обладать лучшими механическими свойствами и адгезией не из-за большого содержания алмазоподобной фазы, а из-за лучшей когезии между частицами углерода и релаксации внутренних сжимающих напряжений вследствие импульсного нанесения и импульсного напряжения смещения [6,7]. Для ответа на этот вопрос нам надо знать количественное отношение  $sp^3/sp^2$  углерода. Это можно сделать, проведя в будущем анализ пленок методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии или методом рамановской спектроскопии. Для анализа структуры покрытия мы в дальнейшем воспользуемся рентгеновской дифрактометрией и атомно-силовой микроскопией.

Подшипники скольжения из SiC используются в жидкостных насосах. Детали с нанесенными углеродными пленками обладали меньшим коэффициентом трения и скоростью износа (табл. 2), поэтому срок службы подшипников увеличился примерно в 3 раза. Натурные испытания проводила компания ТРЭМ Инжиниринг (Москва).

## Заключение

Импульсное сильноточное магнетронное распыление графита было использовано для осаждения твердых углеродных пленок на SiC. Твердость покрытий составила 17 GPa, коэффициент трения — 0.11, а скорость износа —  $0.307 \mu\text{m}^3\text{N}^{-1}\text{m}^{-1}$ . У исходного материала твердость была 25 GPa, коэффициент трения — 0.43, а скорость износа —  $26 \mu\text{m}^3\text{N}^{-1}\text{m}^{-1}$ . За счет нанесения углеродного покрытия удалось увеличить срок службы подшипников скольжения из SiC, применяемых в жидкостных насосах, примерно в 3 раза.

Работа выполнена в рамках Госзадания и при поддержке гранта РФФИ № 14-08-31164 мол\_а.

## Список литературы

- [1] Robertson J. // Adv. Phys. 1986. V. 35. P. 317–321.
- [2] Polo M.C., Andujar J.L., Robertson J., Milne W.I. // Diam. Relat. Mater. 2000. P. 663–670.
- [3] Weiler M., Lang K., Li E., Robertson J. // Appl. Phys. Lett. 1998. V. 72. P. 1314–1316.
- [4] Kulikovskiy V., Bohac P., Franc F., Deineka A., Vorliceck V., Jastarbik L. // Diamond and Related Materials. 2001. V. 10. P. 1076–1081.
- [5] Одиванова А.Н., Подковыров В.Г., Сочугов Н.С., Оскомов К.В. // Физика плазмы. 2010. Т. 36. Вып. 1. С. 1–6.
- [6] McKenzie D.R., Tarrant R.N., Bilek M.M.M., Pearce G., Marks N.A., McCulloch D.G., Lim S.H.N. // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. 2003. V. 206. P. 741–744.
- [7] Bilek M.M.M., Verdon M., Ryves L., Oates T.W.H., Ha C.T., McKenzie D.R. // Thin Solid Films. 2005. V. 482. P. 69–73.
- [8] Зайдель А.Н., Прокофьев В.К., Райский С.М., Славный В.А., Шрейдер Е.Я. Таблицы спектральных линий. М.: Наука, 1969. 784 с.
- [9] Соловьев А.А., Сочугов Н.С., Оскомов К.В., Работкин С.В. // Физика плазмы. 2009. Т. 35. Вып. 5. С. 443–452.
- [10] Oliver W., Pharr J. // J. Mater. Res. 1992. V. 7. P. 1564–1572.
- [11] Lifshitz Y., Lempert G.D., Grossman E. // Phys. Rev. Lett. 1994. V. 72. N 17. P. 2753–2756.