ПОЛУЧЕНИЕ СВЕРХТВЕРДОЙ НАНОКОМПОЗИТНОЙ ПЛЕНКИ МЕТОДОМ КОАКСИАЛЬНОГО ПЛАЗМЕННОГО ОСАЖДЕНИЯ

УДК 621.793
ВАК 05.16.08

Нарагино Х., Университет Кюсю (Япония), hiroshi_naragino@kyudai.jp;
Эгиза М., Университет Кюсю, Университет Кафрельшейха (Египет);
Томинага А., Университет Кюсю; **Мурасава К.**, **Гонда Х.**, **Сакурай М.**, OSG Corporation (Япония);
Йошитаке Ц., Университет Кюсю, tsuyoshi_yoshitake@kyudai.jp
Перевод с английского: **Иванов С.А.**, Interactive Corporation

Большой интерес для получения высокотвердых функциональных покрытий представляют композиционные материалы на основе негидрогенизированного аморфного углерода α-C. В работе получены композитные пленки с зернами ультрананокристаллического алмаза (UNCD) в матрице α-C. Для нанесения UNCD/α-C на подложку из сплава карбида вольфрама и кобальта применен метод коаксиального плазменного осаждения. Твердость полученной пленки составила 51,3 ГПа, что сопоставимо с самыми высокими показателями пленок α-C при осаждении без подачи на подложку напряжения смещения. Толщина экспериментально полученных пленок UNCD/α-C может достигать 3 мкм, что на порядок больше, чем толщина пленок α-C. Остаточное напряжение сжатия 4,5 ГПа существенно ниже, чем у сравнимых по твердости пленок α-C. Предполагается, что снятию напряжений способствовало большое число границ зерен в пленке UNCD/α-C.

Одна из областей применения алмазов – создание твердых покрытий режущих инструментов, таких как сверла и концевые фрезы. В [1] для нанесения поликристаллических алмазных пленок на режущие инструменты из сплава карбида вольфрама и кобальта WC-Co использовался метод химического осаждения из газовой фазы (CVD). Однако этой технологии свойственны следующие недостатки:

- материалы режущего инструмента должны выдерживать нагрев до 800–1000°C;
- поверхность инструмента должна пройти предварительную обработку алмазным порошком;
- частицы кобальта должны быть удалены из поверхностного слоя химическим травлением [1], так как они могут катализировать графитизацию, которая резко ухудшает качество алмазной пленки [2];
- как правило, для получения пленки толщиной 5–7 мкм требуется не менее 10 часов.

Перспективной альтернативой для получения твердых покрытий является аморфный (алмазоподобный) углерод [3–6]. Следует отметить, что негидрогенизированные аморфные углеродные α-C-пленки, нанесенные катодно-дуговым осаждением с магнитной фильтрацией (filtered cathodic vacuum arc – FCVA) [5, 6] или магнетронным распылением [3, 4], обладают более высокой твердостью, чем пленки из гидрогенизированного аморфного углерода α-C:H, полученные по технологии CVD. При этом пленки α-C осаждаются при относительно низких и меньших, чем α-C:H, температурах подложки. Однако и в этом случае нельзя игнорировать каталитические эффекты, обусловленные присутствием кобальта в WC-Co. В частности, известно, что температура подложки на охлаждаемом медном подложкодержателе увеличивается во время осаждения методом FCVA до 75°C [6], что сопровождается графитизацией пленки α-C вследствие каталитического действия Co [7]. Твердость пленки α-C при этом резко падает [8]. Для подавления указанного каталитического эффекта необходимо минимизировать нагрев подложки.

ПОЛУЧЕНИЕ ТВЕРДОЙ КОМПОЗИТНОЙ ПЛЕНКИ МЕТОДОМ КОАКСИАЛЬНОГО ПЛАЗМЕННОГО ОСАЖДЕНИЯ

Авторы настоящей работы разработали процесс получения композитной пленки из ультрананокристаллического алмаза/негидрогенизированного аморфного углерода (UNCD/α-C) методом коаксиального плазменного осаждения (coaxial arc plasma deposition – CAPD) [9–11]. Пленки UNCD/α-C состоят из алмазных зерен диаметром менее 10 нм, распределенных в матрице α-C. CAPD относится к категории физических методов осаждения из паровой фазы (PVD) и по механизму роста алмазных зерен принципиально отличается от CVD, который

DOI: 10.32757/2619-0923.2019.2.6.156.160

обычно используется для получения алмазных нанопленок. В предыдущих исследованиях с применением оптического эмиссионного спектрального анализа установлено, что в процессе осаждения UNCD/a-C создается плотный поток высокоэнергетических форм углерода, в частности, ионов C^+ [11]. В результате в условиях перенасыщения подложки углеродом происходит зарождение алмазных зерен [12].

Осаждение пленок UNCD/a-C методом CAPD имеет следующие особенности:

- не требуется предварительной обработки подложки алмазным порошком – зарождение алмаза происходит спонтанно;
- для роста пленки не обязательна атмосфера водорода, осаждение происходит при обычном технологическом давлении;
- рост зерен UNCD возможен без нагрева подложки;
- скорость осаждения более чем на два порядка выше, чем в методе CVD, причем ее можно регулировать путем настройки частоты генератора импульсов дугового разряда.

Чтобы избежать роста температуры подложки в процессе осаждения алмазной пленки, следует использовать низкую частоту импульсов дугового разряда, например, 1 Гц.

В настоящей работе проведено экспериментальное исследование осаждения пленок UNCD/a-C методом CAPD без нагрева подложек из WC-Co.

УСЛОВИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

Осаждение пленки UNCD/a-C толщиной 2,9 мкм проводилось методом CAPD на установке с коаксиальной плазменно-дуговой пушкой (ULVAC, APG-1000) с графитовым стержнем (чистота 99,99%, диаметр 10 мм, высота 30 мм). Подложкой служил образец цементированного карбида типа K диаметром 10 мм и толщиной 4,5 мм.

На рис.1 приведены схема установки и изображение полученной пленки. Перед осаждением выполнялась химическая обработка для увеличения шероховатости поверхности подложки, что улучшает адгезию покрытия. Однако травления приповерхностных слоев с целью удаления кобальта не проводилось.

Коаксиальная плазменно-дуговая пушка была направлена на подложку из WC-Co так, что расстояние между дугой и поверхностью подложки составляло 15 мм. Перед осаждением пленки внутренний объем вакуумной камеры был откачан турбомолекулярным насосом до рабочего давления менее 10^{-4} Па. На плазменно-дуговую пушку, снабженную конденсатором емкостью 720 мкФ, подавали напряжение 100 В. Чтобы избежать повышения температуры подложки во время

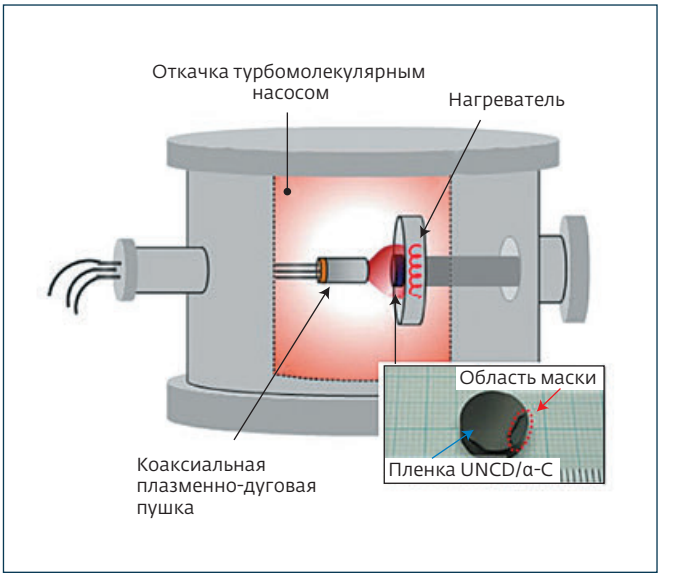


Рис.1. *Принципиальная схема установки для осаждения алмазных пленок и изображение пленки UNCD/a-C на подложке WC-Co, нанесенной при комнатной температуре*

осаждения, частота дуговых разрядов составляла 1 Гц. Осаждение проводилось без подачи технологических газов. В результате температура подложки во время осаждения составляла на более 30°C.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОЛУЧЕННОЙ ПЛЕНКИ

Полученное покрытие UNCD/a-C имело хорошую адгезию к поверхности подложки: скрайбирование пинцетом из нержавеющей стали не повредило пленку и не вызвало ее отслоения.

Твердость и модуль Юнга пленки измерялись методом наноиндентирования. Усилие, прикладываемое к наноиндентору, составляло 0,5 мН. Зависимости деформации от нагрузки были измерены в десяти точках для каждого образца, чтобы проверить воспроизводимость результатов измерения твердости пленки.

Внутреннее напряжение оценивалось по измерению прогиба образца, полученного осаждением пленки UNCD/a-C толщиной 134 нм на пластинку из кремния Si(001) толщиной 260 мкм, длиной 15 мм и шириной 5 мм. Осаждение проводилось методом CAPD при тех же условиях, что и для подложки WC-Co. Кривая прогиба образца определялась вдоль направления (110) с использованием профилометра.

Кристаллическая структура пленок исследовалась методом порошковой рентгеновской дифракции в рентгеновских лучах с энергией 12 кэВ на 15-м канале синхротрона в центре синхротронного излучения в Кюсю (Япония). Для

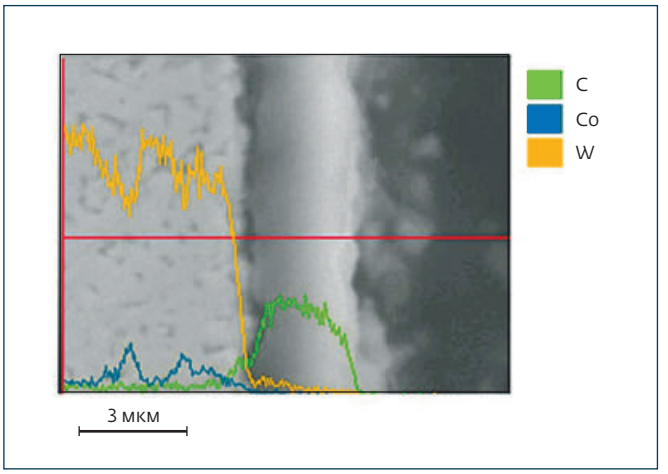


Рис.2. *РЭМ-изображение поперечного сечения пленки с наложением профилей сигналов C, W и Co, полученных методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии*

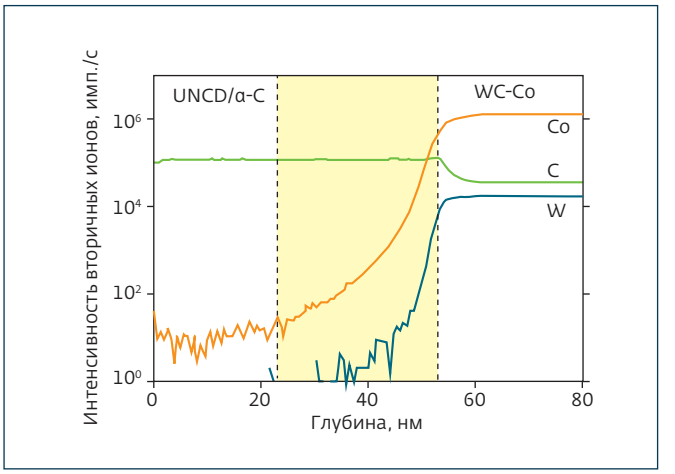


Рис.3. *Профиль по глубине для сигналов C, W и Co, полученный методом SIMS для интервала глубин от поверхности пленки до поверхностного слоя подложки. Желтым цветом выделена область шероховатости поверхности подложки*

этого пленка была отделена от подложки и измельчена в порошок, который поместили в трубку из боросиликатного стекла с внутренним диаметром 0,3 мм.

Структура химической связи была исследована с помощью рентгеновской фотоэмиссионной спектроскопии на 12-м канале в том же центре синхротронного излучения. Гибридизацию орбиталей атомов оценивали по рентгеновским фотоэмиссионным спектрам, которые были аппроксимированы с использованием функции Фойгта (распределение Гаусса – 80%, Лоренца – 20%) после вычитания фона методом Ширли.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

По результатам наноиндентирования твердость и модуль Юнга пленки составили 51,3 и 520,2 ГПа соответственно. Эти значения больше, чем у пленок α-C, нанесенных на подложки без приложения напряжения смещения, и сопоставимы с характеристиками пленок α-C, осажденных с отрицательным смещением методами магнетронного распыления и FCVA [3, 5]. Одной из причин получения настолько высоких значений, вероятно, является подавление графитизации благодаря реализации низкотемпературного роста по технологии CAPD.

Методы энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX) и масс-спектрометрии вторичных ионов (SIMS) не позволили достоверно выявить присутствие атомов кобальта в пленках. В EDX-спектре поверхности пленки обнаружен интенсивный пик углерода и чрезвычайно слабый пик вольфрама. Содержание углерода, по оценке исследователей, составило более 99%.

На рис.2 и 3 показаны профили EDX- и SIMS-сигналов для Co, C и W в зависимости от расстояния от поверхности образца. Из EDX-профиля видно, что диффузия Co в пленку происходит редко. Из-за шероховатости поверхности подложки и большого поперечного диаметра аналитического зонда профили по глубине на границах раздела нечеткие. SIMS-сигналы от Co и W постепенно ослабевают со смещением положения зонда от границы раздела в сторону пленки. Сигнал Co в пленке на пять порядков меньше, чем в подложке. Таким образом, диффузия атомов кобальта из подложек WC-Co в осаждаемую пленку незначительна.

Еще одна вероятная причина высокой твердости пленки состоит в том, что импульсное осаждение с большой плотностью потока высокоэнергетичных частиц в методе CAPD должно способствовать sp^3-гибридизации и образованию зародышей кристаллов алмаза [11].

Чтобы подтвердить наличие алмазных зерен в пленках, был проведен рентгеноструктурный анализ. На рис.4 показана типичная рентгенограмма, полученная из дебаеграммы. Дифракционные пики соответствуют зернам алмаза (111) и (220). Их большая ширина указывает на то, что размеры зерен UNCD чрезвычайно малы. По оценке с использованием формулы Шеррера [14], размер зерна составлял около 2,4 нм. Отсутствие пиков графита свидетельствует, что он почти полностью разлагается на атомы в дуговом разряде. Графитизация зерен UNCD незначительна, поскольку их размер сравним с толщиной пленок UNCD/α-C, полученных на других подложках.

На рис.5 представлен типичный фотоэмиссионный спектр C 1s. Спектр разложен на следующие четыре пика: sp^2-гибридизация углерода; sp^3-гибридизация углерода; простые углерод-кислородные связи (C–O и C–O–C); двойные углерод-кислородные связи (COOH и C=O) [15]. Согласно результатам предыдущего исследования, из-за

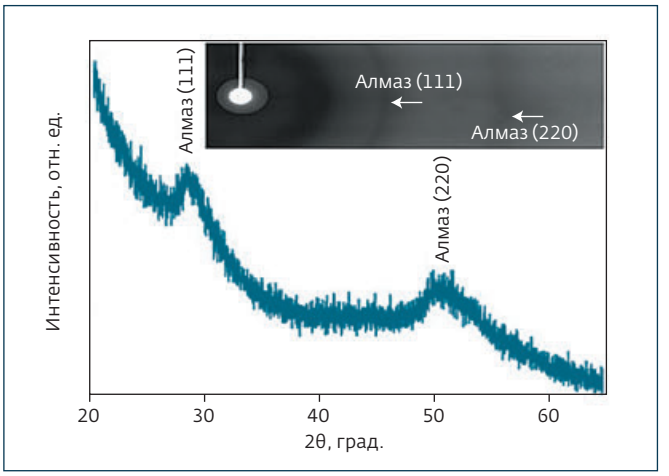


Рис.4. *Рентгеновская дифрактограмма отделенной от подложки пленки UNCD/a-C. На вставке показаны кольца Дебая–Шеррера, записанные на рентгеновской пластинке*

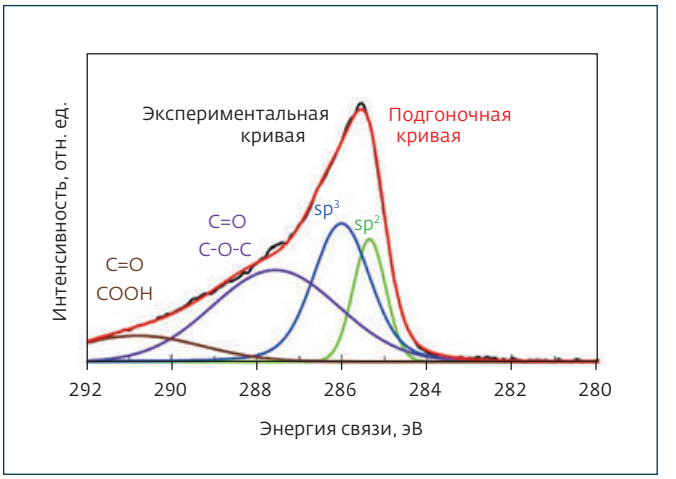


Рис.5. *Фотоэмиссионный спектр C 1s пленки UNCD/a-C*

адсорбированного кислорода на поверхности пленки должны присутствовать пики углерод-кислородной связи [16]. По оценке авторов, на соотношение $sp^3 = (sp^2 + sp^3)$ пришлось примерно 69% площадей пиков sp^2 и sp^3 [17]. Поскольку это значение сопоставимо с оценками для пленок UNCD/a-C, нанесенных на кремний, можно сделать вывод, что графитизация в результате каталитического действия кобальта незначительна.

На рис.6 показана кривая изгиба образца с пленкой UNCD/a-C толщиной 134 нм на подложке Si(001) толщиной 260 мкм. Судя по полученному профилю, остаточное напряжение в пленке является сжимающим, что совпадает с результатами для пленок a-C, о которых сообщалось ранее [6, 18, 19]. Величина остаточного напряжения σ составила 4,5 ГПа при расчете по формуле Стони для длинных и узких образцов:

$$\sigma = \frac{E_s t_s}{2(1-\nu_s)Rt_f},$$

где E_s – модуль Юнга подложки; t_s – толщина подложки; ν_s – коэффициент Пуассона подложки; R – радиус кривизны осажденной пленки; t_f – радиус кривизны пленки.

Полученное значение остаточного напряжения почти вдвое меньше, чем у пленок a-C с такой же твердостью [18]. При этом если максимальная толщина пленок a-C составляет около 300 нм, то для пленок UNCD/a-C она может достигать примерно 3 мкм, что было экспериментально продемонстрировано в настоящей работе. Эта возможность обусловлена именно низкими внутренними напряжениями.

На рис.7 показано сравнение остаточных напряжений пленок UNCD/a-C и a-C с близкими параметрами твердости. Внутреннее напряжение сжатия в 4,5 ГПа при твердости 51,3 ГПа, очевидно, мало по сравнению с соответствующими значениями для пленок a-C [18, 20–24]. По мнению авторов, снижению остаточных напряжений в пленках UNCD/a-C может способствовать большое число границ зерен UNCD в матрице a-C [25].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом CAPD без отрицательного смещения на подложках WC-Co при комнатной температуре выращены пленки UNCD/a-C с твердостью 51,3 ГПа и модулем Юнга 520,2 ГПа. Низкая температура процесса позволила предотвратить графитизацию, вызванную каталитическим действием кобальта. Остаточное напряжение сжатия

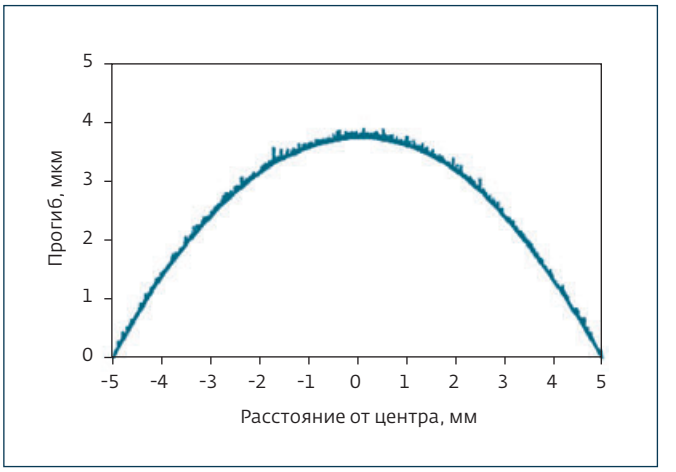


Рис.6. *Кривая прогиба подложки Si(001) с пленкой UNCD/a-C вдоль направления подложки (110), измеренная с помощью профилометра*

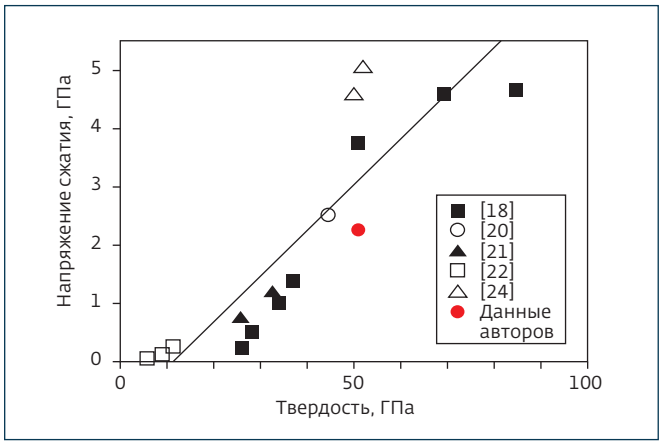


Рис.7. *Остаточное напряжение сжатия сверхтвердых пленок UNCD/a-C и a-C*

пленки составило 4,5 ГПа, что меньше, чем у сравнимых по твердости пленок a-C. Предполагается, что низкое внутреннее напряжение обусловлено спецификой структуры пленок UNCD/a-C, для которой характерно большое число границ зерен. Экспериментально продемонстрировано, что пленки UNCD/a-C являются перспективным новым материалом для получения твердых покрытий, а CAPD – эффективный метод их осаждения при низких температурах.

Исследование финансировалось фондом Osawa Scientific Studies Grants Foundation, грантом No. 15J00654 Японского общества содействия науке, грантом No. 26790019 в помощь молодым ученым и грантом No. AS2511118M Японского научно-технического агентства.

ЛИТЕРАТУРА

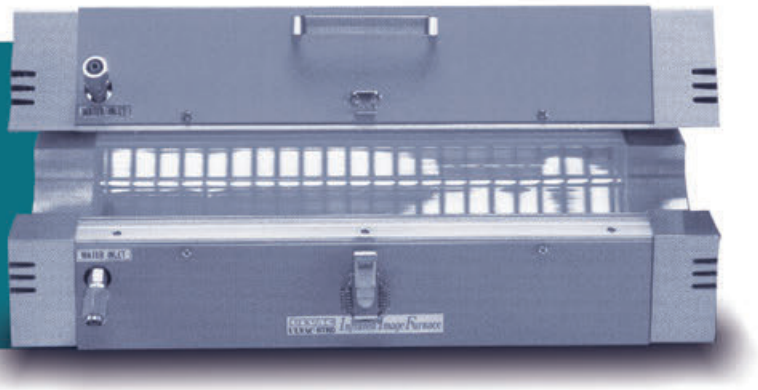
1. **Polini R.**, **Barletta M.**, **Cristofanilli G.** Wear resistance of nano- and micro-crystalline diamond coatings onto WC–Co with Cr/CrN interlayers // Thin Solid Films. 2010. V. 519 (5). P. 1629–1635.
2. **Chen X.**, **Narayam J.** Effect of the chemical nature of transition-metal substrates on chemical-vapor deposition of diamond // J. Appl. Phys. 1993. V. 74. P. 4168.
3. **Lee S.**, **Kim D.G.**, **Kim J.K.** Hydrogen-free carbon films deposited by a high density plasma assisted sputtering source // Tribology Online. 2012. V. 7 (3). P. 201–206.
4. **Sánchez N.A.**, **Rincón C.**, **Zambrano G.**, et al. Characterization of diamond-like carbon (DLC) thin films prepared by r.f. magnetron sputtering // Thin Solid Films 2000. V. 373. P. 247–250.
5. **Sheeja D.**, **Tay B.K.**, **Yu L.J.**, et al. Effect of frequency and pulse width on the properties of ta:C films prepared by FCVA together with substrate pulse biasing // Thin Solid Films. 2002. V. 420–421. P. 62–69.
6. **Fallon P.J.**, **Veerasamy V.S.**, **Davis C.A.**, et al. Properties of filtered-ion-beam-deposited diamondlike carbon as a function of ion energy // Phys. Rev. B. 1993. V. 48. P. 4777.
7. **Dignard-Bailey L.**, **Trudeau M.L.**, **Joly A.**, et al. Graphitization and particle size analysis of pyrolyzed cobalt phthalocyanine/carbon catalysts for oxygen reduction in fuel cells // J. Mater. Res. 1994. V. 9. P. 3203–3209.
8. **Xie Z.W.**, **Wang L.P.**, **Wang X.F.**, et al. Influence of high temperature annealing on the structure, hardness and tribological properties of diamond-like carbon and TiAlSiCN nanocomposite coatings // Appl. Surf. Sci. 2011. V. 258. P. 1206–1211.
9. **Yoshitake T.**, **Nakagawa Y.**, **Nagano A.**, et al. Structural and physical characteristics of ultrananocrystalline diamond/hydrogenated amorphous carbon composite films deposited using a coaxial arc plasma gun // Jpn. J. Appl. Phys. 2010. V. 49. P. 015503.
10. **Hanada K.**, **Nishiyama T.**, **Yoshitake T.**, **Nagayama K.** Optical emission spectroscopy of deposition process of ultrananocrystalline diamond/hydrogenated amorphous carbon composite films by using a coaxial arc plasma gun // Diamond Relat. Mater. 2010. V. 19. P. 899–903.
11. **Hanada K.**, **Yoshida T.**, **Nakagawa Y.**, **Yoshitake T.** Formation of ultrananocrystalline diamond/amorphous carbon composite films in vacuum using coaxial arc plasma gun // Jpn. J. Appl. Phys. 2010. V. 49. P. 125503.
12. **Höhler G.**, editor. Deposition of diamond-like superhard materials. Berlin: Springer, 1999. 125 p.
13. **Xiao X.**, **Birrell J.**, **Gerbi J.E.**, et al. Low temperature growth of ultrananocrystalline diamond // J. Appl. Phys. 2004. V. 96. P. 2232.
14. **Patterson A.L.** The Scherrer formula for x-ray particle size determination // Phys. Re. V. 1939. V. 56. P. 978.
15. **Ballutaud D.**, **Simon N.**, **Girard H.**, et al. Photoelectron spectroscopy of hydrogen at the polycrystalline diamond surface // Diamond Relat. Mater. 2006. V. 15. P. 716–719.
16. **Ohmagari S.**, **Yoshitake T.**, **Nagano A.**, et al. X-ray photoemission spectroscopic study of ultrananocrystalline diamond/hydrogenated amorphous carbon composite films prepared by pulsed laser deposition // Diamond Relat. Mater. 2010. V. 19. P. 911–913.
17. **Al-Riyami S.**, **Ohmagari S.**, **Yoshitake T.** X-ray photoemission spectroscopy of nitrogen-doped UNCD/a-C:H films prepared by pulsed laser deposition // Diamond Relat. Mater. 2010. V. 19. P. 510–513.
18. **Zhang Y.B.**, **Lau S.P.**, **Sheeja D.**, **Tay B.K.** Study of mechanical properties and stress of tetrahedral amorphous carbon films prepared by pulse biasing // Surf. Coatings Technol. 2005. V. 195. P. 338–343.
19. **McKenzie D.R.**, **Muller D.**, **Pailthorpe B.A.**, et al. Properties of tetrahedral amorphous carbon prepared by vacuum arc deposition // Diamond Relat. Mater. 1991. V. 1. P. 51–59.
20. **Scheibe H.J.**, **Schultrich B.** DLC film deposition by Laser-Arc and study of properties // Thin Solid Films. 1994. V. 246. P. 92–102.
21. **Zhang W.**, **Tanaka A.**, **Wazumi K.**, **Koga Y.** Structural, mechanical and tribological properties of diamond-like carbon films prepared under different substrate bias voltage // Diamond Relat. Mater. 2002. V. 11. P. 1837–1844.
22. **Wang Y.**, **Li H.**, **Ji L.**, et al. The effect of duty cycle on the microstructure and properties of graphite-like amorphous carbon films prepared by unbalanced magnetron sputtering // J. Phys. D. 2010. V. 43. P. 505401.
23. **Kodali P.**, **Walter K.C.**, **Nastasi M.** Investigation of mechanical and tribological properties of amorphous diamond-like carbon coatings // Tribology Int. 1997. V. 30. P. 591–598.
24. **Sheeja D.**, **Tay B.K.**, et al. Tribological properties and adhesive strength of DLC coatings prepared under different substrate bias voltages // Wear. 2001. V. 249. P. 433–439.
25. **Fyta M.G.**, **Hadjisavvas G.C.**, **Kelires P.C.** Probing the sp^2 dependence of elastic moduli in ultrahard diamond films // Diamond Relat. Mater. 2007. V. 16. P. 1643–1647.

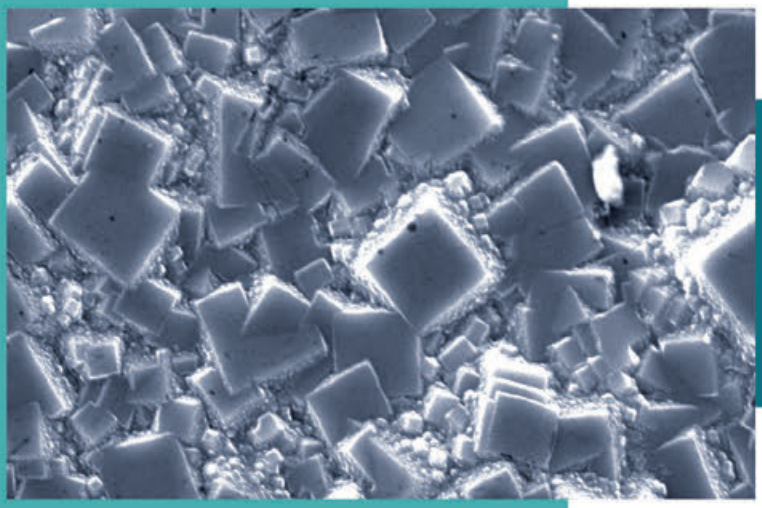
ADVANCE RIKO

ПЕРЕДОВОЕ ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ НАНОТЕХНОЛОГИЙ И НАУЧНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Инфракрасные печи любых конфигураций

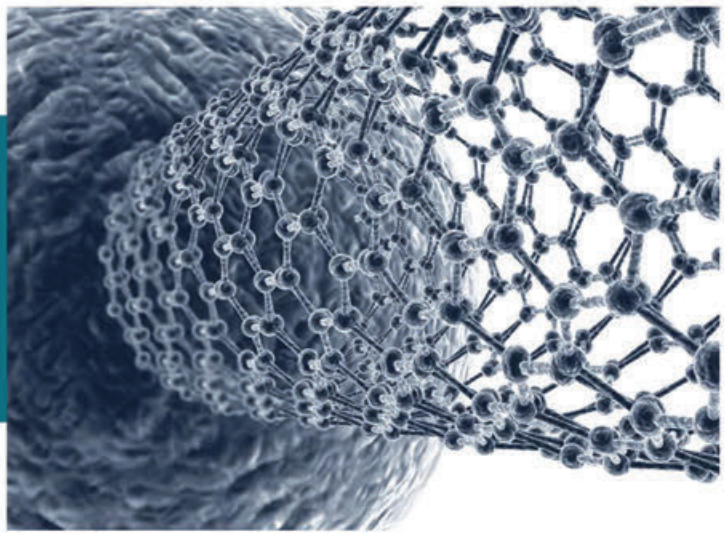
Готовые R&D системы





Синтез алмазных покрытий с помощью дуговой пушки APD

Технологии выращивания графена и других видов углеродных материалов



iac

www.intactive.ru
www.advance-riko.ru

Interactive Corporation

Главный офис в Японии
TEL 81-35-695-1035
FAX 81-35-695-0665
shingaki@inter-active.co.jp

Представительство в России
+7-495-748-2007
+7-495-737-6158
info@intactive.ru