

УДК 621.793

ВЛИЯНИЕ РЕЖИМОВ НАПЫЛЕНИЯ НА СВОЙСТВА АМОРФНЫХ УГЛЕРОДНЫХ ПОКРЫТИЙ

Докт. техн. наук КОВАЛЕВСКИЙ В. Н.,
канд. техн. наук ФИГУРИН Б. Л., ФИГУРИН К. Б.

Белорусский национальный технический университет

Тонкие синтезированные покрытия представляют особую группу износостойких покрытий, которые широко используются в технике в качестве защитной оболочки конструкционных и инструментальных материалов, работающих в условиях износа, сложных температурно-силовых нагрузок, агрессивных сред. Многофакторность процессов испарения, конденсации материалов и синтеза конденсата не позволяет осуществлять технологию получения тонких синтезированных покрытий на оптимальных для каждого процесса режимах. Получение тонкопленочных алмазоподобных покрытий возможно на основе принципа раздельного синтеза, при котором создают условия формирования однофазной аморфной структуры. Это потребовало проведения комплексных исследований процессов распыления, массопереноса и конденсации материала на подложке. Углеродные алмазоподобные покрытия, осаждаемые в низкоэнергетических условиях конденсации (< 10 эВ) магнетронным распылением, обладают уникальными свойствами благодаря возможности получения бездефектных покрытий и облегченных условий аморфизации.

Целью исследования являлось изучение влияния энергии конденсации испускаемого потока атомарного углерода, создаваемого магнетронным распылением, на свойства аморфных углеродных покрытий (плотность, твердость и электрическое сопротивление).

Плотность углеродных алмазоподобных конденсатов регулируется током разряда, давлением газа в камере, расстоянием между под-

ложкой и распыляемым катодом-мишенью и имеет предельное значение, равное плотности углерода в алмазной аллотропии ($3,515 \text{ г/см}^3$) [1]. Исследование влияния тока разряда на плотность углеродных покрытий проводили при давлении аргона $0,5 \text{ Па}$, времени воздействия 300 с при удалении подложки от катода-мишени на расстояние 100 мм . Толщина покрытия составляла 780 А . Установлено, что при увеличении тока разряда от $0,5$ до $2,5 \text{ А}$, а следовательно, и плотности потока углерода, наблюдается повышение плотности тонкопленочного покрытия от $2,3$ до $3,0 \text{ г/см}^3$ (рис. 1). Количество атомов, одновременно оседающих

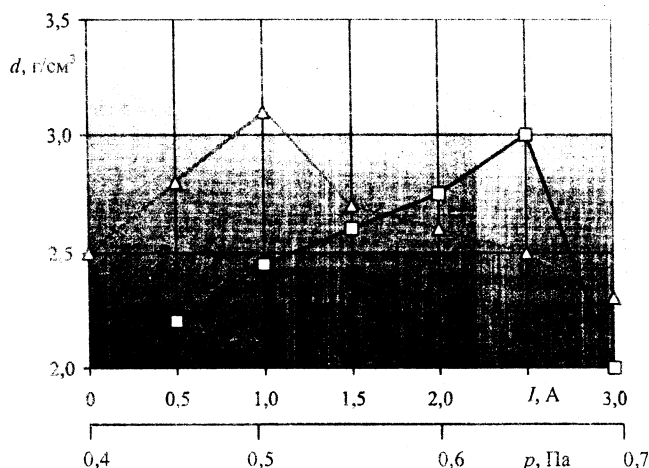


Рис. 1. Зависимость плотности углеродных покрытий от тока разряда и давления аргона: $\triangle$ — давление Ar; $\square$ — ток разряда

на подложку, по-видимому, приближается к значению, удовлетворяющему условиям sp^3 гибридизации. Согласно стереологическим

представлениям о массопереносе с увеличением тока возрастает объем локализованной плазмы и количество активных (возбужденных) атомов [2]. Рост тока до 3 А приводит к падению плотности до значений 1,6...1,7 г/см³. Это соответствует плотности пиролитического графита при повышенной макропористости, что отмечено в [3]. Поступление атомов углерода на подложку увеличивается, и термодинамически более выгодно образование большего количества простых связей sp^1 и sp^2 , обладающих меньшей плотностью.

Зависимость плотности углеродного покрытия от давления аргона при постоянном токе 2,5 А имеет аналогичный характер. Предельная плотность покрытий (3,1 г/см³) достигается при давлении газа 0,5 Па, что соответствует условиям sp^3 гибридизации. Рентгеноструктурный анализ показал наличие аморфной структуры, которая сохраняется в глубине покрытия. На рентгенограмме (гало) отсутствуют пики, соответствующие графиту. При низком давлении (до 0,5 Па) конденсируемый поток отличается широким спектром скоростей движения атомов, что приводит к их недостатку для sp^3 гибридизации. При увеличении давления наблюдается заметное (до 30 %) падение плотности, связанное с повышением степени рассеяния атомов углерода аргоном. Снижение энергии конденсации атомов углерода формирует простые типы связи.

Влияние энергетического состояния распыленных атомов оценивали по зонам с учетом стереологических особенностей конденсируемого потока в атмосфере азота и кислорода [2]. Изменение плотности покрытий по зонам конденсации для режимов напыления: ток $I = 2,5$ А; давление $p = 0,5$ Па и расстояние от катода-мишени до подложки $L = 100$ мм представлены в табл. 1.

В зоне скрещивающихся потоков (на расстоянии 50 мм от катода-мишени) при большой массе конденсируемого материала плотность покрытия минимальна. Созданные условия не соответствуют условиям гибридизации sp^3 , так как наблюдается избыток атомов. Максимальная плотность формируется в зоне усиленного возбуждения нормально направленных и малоугловых траекторий (на расстоянии 100 мм от

катода-мишени). В области расходящихся траекторий (на расстоянии 150 мм от катода-мишени) плотность покрытия уменьшается, так как наблюдается недостаток атомов. Следует отметить, что использование кислорода более предпочтительно, чем аргона. Изменяя кинетические параметры (ток, давление, вид атмосферы), можно регулировать плотность покрытий в диапазоне 1,5...3,3 г/см³.

Таблица 1

Зона конденсации	Плотность углеродных покрытий, г/см ³	
	Азот	Кислород
Зона скрещивающихся потоков	2,065	2,449
Зона нормально направленных и малоугловых потоков	2,509	3,322
Зона расходящихся потоков	2,232	3,177

Исследование влияния тока разряда на твердость углеродных покрытий проводили в интервале 0,5...2,5 А, соответствующем росту плотности (рис. 2). Низкая твердость получена на расстоянии 50 мм от катода-мишени, что соответствует пониженной адгезионной прочности покрытия. При удалении подложки от катода-мишени с увеличением тока твердость повышается. На расстоянии 150 мм от катода-мишени твердость максимальна. Низкая твердость углеродных покрытий в зоне скрещенных потоков объясняется их высокой температурой и насыщенностью газами.

Использование газа с меньшим атомным размером приводит к снижению насыщенности газами покрытия и повышению твердости. Финишная обработка покрытий в тлеющем разряде, используемая для управления свойствами ($U = 1250$ В; $I = 0,15$ А; $\tau = 15$ мин, кислород), обеспечивает увеличение твердости приблизительно на 40 % за счет снижения внутренних напряжений, повышения вязкости разрушения и адгезионной прочности покрытия.

Электрическое сопротивление покрытия возрастает с увеличением расстояния распыляемого катода-мишени от подложки. При этом

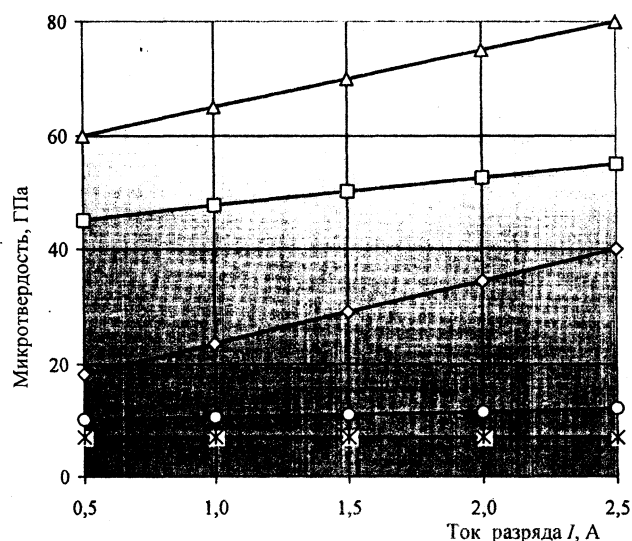


Рис. 2. Зависимость твердости углеродных покрытий от тока магнетронного разряда при различных расстояниях «мишень-подложка»: —Δ— — 150 мм, раздельный синтез; —□— — 150; —◇— — 100; —○— — 50; —*— — 30 мм

статистический разброс значений электрического сопротивления уменьшается (рис. 3). Если формируется покрытие с преимущественной sp^1 гибридизацией, то электрическое сопротивление невысокое, с большим разбросом значений. С увеличением расстояния формируется смешанный тип межатомной связи, что приводит к повышению электрического сопротивления и уменьшению разброса измеряемых значений. Дальнейшее удаление подложки от катода-мишени до 150 мм способствует возрастанию электрического сопротивления и сужению диапазона разброса его значений, так как создаются условия, соответствующие условиям гибридизации sp^3 . Последующая облучающая обработка в кислородной плазме тлеющего разряда по указанному режиму приводит к возбуждению атомов непосредственно в покрытии и стимуляции их к дальнейшей гибридизации. Образцы имеют высокий порог электрического сопротивления — 10^8 Ом.

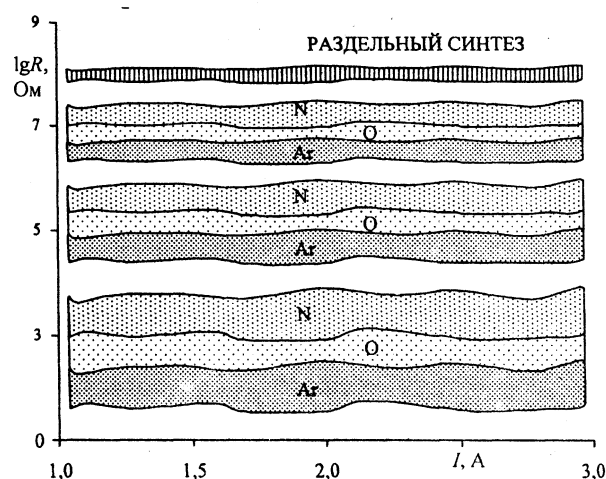


Рис. 3. Поля значений электросопротивления углеродных покрытий в зависимости от тока разряда, рабочего газа и расстояния катод-подложка

Регулируемый синтез углеродных материалов с учетом тепловых режимов позволил разработать технологию получения тонких алмазоподобных покрытий, добиться повышения плотности тонкопленочных покрытий, их адгезионной прочности и твердости, высокой химической стойкости и износостойкости.

ЛИТЕРАТУРА

1. Фигурин Б. Л., Вершина А. К. Осаждение углеродных пленок в условиях низкоэнергетичных потоков частиц // Порошковая металлургия: Респуб. межведомств. сб. науч. тр. — Мн.: Вышэйш. шк., 1995. — Вып. 18. — С. 118–120.
2. Фигурин К. Б., Фигурин Б. Л., Ковалевский В. Н. Стереологические особенности конденсируемого потока при магнетронном распылении // Вестник БГПА. — № 3. — Вып. 3. — С. 39–42.
3. Hsiao Chu Tsai, Bogy D. B. Characterization of diamond-like films and their application as overcoats on thin-film media for magnetic recording // J. Vac. Sci. Technol. 1987. — Vol. 5, № 6. — P. 3287–3312.
4. Ковалевский В. Н., Фигурин Б. Л., Фигурин К. Б. Исследование эмиссионных процессов в плазме тлеющего разряда и их адаптация к магнетронным распылительным системам // Металлургия: Респуб. межвед. сб. науч. тр. — Мн.: Вышэйш. шк., 2002. — Вып. 26. — С. 87–91.