

Минобрнауки России
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт сильноточной электроники Сибирского отделения
Российской академии наук (ИСЭ СО РАН)
Отдел образовательной деятельности

НАУЧНЫЙ ДОКЛАД
об основных результатах
научно-квалификационной работы на тему:
«Комбинированный режим импульсного дугового и магнетронного распыления
как метод получения углеродных пленок»

Направление подготовки:
03.06.01 Физика и астрономия

Профиль подготовки (научная специальность):
1.3.5 – Физическая электроника

Аспирант


Ажгихин Максим Игоревич

Научный руководитель:
Соловьев Андрей Александрович
к.т.н., в.н.с ИСЭ СО РАН

Содержание

Введение3

1. Литературный обзор8

2. Экспериментальная часть12

3. Результаты исследований16

Заключение26

Публикации автора по теме работы27

Введение

Актуальность работы

Современное развитие технологий требует создания сверхтвёрдых, износостойких и химически инертных покрытий, которые могут эффективно функционировать в экстремальных условиях. Углеродные покрытия являются перспективным материалом благодаря уникальному сочетанию высоких механических и трибологических свойств. Однако, существующие методы их получения сопряжены с рядом технологических ограничений, таких как наличие макрочастиц при дуговом осаждении и низкое содержание углерода с sp^3 -гибридизацией при классическом магнетронном распылении.

Использование комбинированных режимов (mixed-mode) [13], объединяющих импульсное дуговое и сильноточное магнетронное распыление (HiPIMS), в том числе в биполярной конфигурации, открывает новые возможности по получению высококачественных углеродных покрытий с оптимальными свойствами. Исследование влияния параметров таких комбинированных режимов на структуру, твердость, износостойкость и содержание sp^3 -углерода является актуальной задачей современной физической электроники и технологии вакуумного напыления.

Целью работы является реализация режимов осаждения углеродных покрытий методами униполярного и биполярного комбинированного импульсного дугового и магнетронного распыления, сравнение структуры, механических и трибологических свойств углеродных покрытий, полученных данными методами, а также методами сильноточного и среднечастотного магнетронного распыления.

Для достижения поставленной цели решены следующие **задачи**:

1. Анализ существующих методов получения алмазоподобных углеродных покрытий (DLC) и выявление их основных преимуществ и недостатков.
2. Реализация экспериментальных режимов осаждения DLC покрытий методами униполярного и биполярного HiPIMS и комбинированного

импульсного дугового и магнетронного распыления. Измерение электрических параметров разряда и параметров плазмы в комбинированных режимах распыления.

3. Сравнительный анализ микроструктуры, фазового состава и элементного состава покрытий с использованием сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и Рамановской спектроскопии.

4. Определение твердости и износостойкости полученных покрытий и установление корреляции с содержанием sp^3 -углерода.

5. Оценка влияния режимов электропитания магнетронной распылительной системы на механические и трибологические свойства углеродных покрытий и обоснование оптимальных параметров осаждения.

Методы исследования:

Основным методом исследования в настоящей работе являлся физический эксперимент, в ходе которого осуществлялось:

1. Реализация режимов осаждения углеродных покрытий с использованием униполярного и биполярного импульсного магнетронного, а также комбинированного дугового и магнетронного распыления.

2. Регистрация электрических параметров и вольтамперных характеристик разрядов с помощью цифровых осциллографов.

3. Измерение параметров плазмы методом одиночного зонда Ленгмюра.

4. Определение химического состава углеродных покрытий методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и энергодисперсионной спектроскопии.

5. Исследование структуры и морфологии покрытий методом сканирующей электронной микроскопии.

6. Оценка содержания sp^3 -углерода в покрытии и соотношения I_D/I_G по Рамановским спектрам.

7. Измерение твердости покрытий методом наноиндентирования по Оливеру–Фарру.

8. Определение износостойкости покрытий на трибометре в геометрии шар-диск.

9. Обработка и интерпретация данных с использованием специализированного программного обеспечения.

Научные положения, сформулированные на основе результатов исследования:

1. Использование метода осаждения углеродных покрытий на основе биполярного комбинированного импульсного дугового и магнетронного распыления позволяет увеличить содержание sp^3 -углерода в покрытии по сравнению с методами сильноточного и среднечастотного магнетронного распыления за счет большей степени ионизации распыленного материала на дуговой стадии разряда.

2. Использование комбинированного импульсного дугового и магнетронного распыления позволяет уменьшить количество макрочастиц графита в углеродном покрытии по сравнению с методом дугового осаждения вследствие малого времени горения дуги (около 5 мкс) и малой доли мощности дугового разряда (15 %) в полной мощности комбинированного разряда.

3. Применение положительных импульсов амплитудой 100-500 В, подаваемых на распыляемую мишень в фазе послесвечения разряда в комбинированных режимах импульсного дугового и магнетронного распыления позволяет управлять энергией ионов, осаждаемых на подложку, что обеспечивает повышение твердости и износостойкости углеродных покрытий, наносимых на диэлектрические подложки по сравнению с униполярными режимами.

Достоверность и обоснованность полученных результатов

Достоверность **первого** научного положения подтверждается данными количественного и качественного измерения содержания sp^3 -углерода в покрытии методами РФЭС и Рамановской спектроскопии соответственно, а

также использованием стандартной методики определения параметров плазмы с применением одиночного зонда Ленгмюра.

Достоверность **второго** научного положения подтверждается снимками сканирующего электронного микроскопа, измерениями нанотвердости покрытий по известной методике Оливера–Фарра, общепринятой методикой измерения электрических параметров импульсных разрядов с помощью датчиков и осциллографа.

Достоверность **третьего** научного положения подтверждается использованием стандартных зондовых методов измерения энергии ионов, а также общепринятых методов измерения нанотвердости и скорости износа покрытий.

Научная новизна

1. Впервые реализован и экспериментально исследован биполярный режим комбинированного импульсного дугового и магнетронного распыления для осаждения углеродных покрытий.
2. Установлена возможность управления энергией ионов в фазе послесвечения разряда при помощи положительных импульсов на мишени, что позволяет эффективно осаждать покрытия на диэлектрические подложки без применения внешнего смещения.
3. Установлено, что комбинированный разряд обеспечивает более высокую степень ионизации углерода и снижает количество макрочастиц по сравнению с классическим дуговым испарением.
4. Показано, что использование биполярных импульсов позволяет получать покрытия с максимальным содержанием sp^3 -связей (до 65%) при высокой твердости (до 22 ГПа).

Практическая значимость

Разработаны основы технологии осаждения углеродных покрытий с высокой твердостью и износостойкостью, применимой для обработки изделий из диэлектрических и токопроводящих материалов.

Предложенный метод позволяет получать покрытия без макрочастиц и с контролируемыми свойствами, что расширяет возможности их применения в микроэлектронике, медицине, приборостроении и машиностроении.

Полученные результаты позволяют оптимизировать параметры импульсного питания для создания покрытий с заданной комбинацией механических и трибологических характеристик.

Технология может быть внедрена в существующие вакуумные установки с минимальной модернизацией оборудования, благодаря использованию стандартной магнетронной распылительной системы и соответствующего источника электропитания.

Апробация результатов работы

Основные результаты работы докладывались и обсуждались на следующих всероссийских и международных конференциях:

1. VIII Международная конференция «Лазерные, плазменные исследования и технологии» (ЛАПЛАЗ-2022), посвященная 100-летию со дня рождения лауреата Нобелевской премии по физике Н.Г. Басова. Москва, 2022 г. - Устный доклад.
2. Научная сессия ТУСУР-2023. Подсекция 2.3 "Физическая и плазменная электроника". Томск, 17-19 мая 2023 г. - Устный доклад.
3. XVIII Международная научно-практическая конференция "Электронные средства и системы управления". Секция 10 "Плазменная электроника". Томск, 16-18 ноября 2022 г. - Устный доклад.
4. XIX Международная научно-практическая конференция "Электронные средства и системы управления". Секция 9 "Плазменная электроника". Томск, 2023 . - Устный доклад.
5. 17th International Conference on Modification of Materials with Particle Beams and Plasma Flows (EFRE-2024). Section: Coatings deposition. Code: C4-O-032101. - Tomsk, 2024.

Личный вклад автора

Представленные в работе результаты получены лично автором, а также при совместной работе с соавторами публикаций: В.О. Оскирко, А.Н. Захаровым, А.А. Соловьевым, А.С. Гренадеровым, В.А. Семеновым, С.В. Работкиным.

Постановка задач осуществлялась к.т.н. В.О. Оскирко и к.т.н. А.А. Соловьевым при участии автора работы. Измерения параметров плазмы с помощью зонда Ленгмюра проведены с участием А.Н. Захарова. Исследования покрытий методом РФЭС было проведено в Центре коллективного пользования «Национальный центр исследования катализаторов» при Институте катализа им. Г.К. Борескова СО РАН.

1. Литературный обзор

Углеродные покрытия — это тонкие слои углеродных материалов, наносимые на поверхность изделий для улучшения их свойств. Углеродные покрытия подразделяются на следующие виды, перечисленные в табл. 1.

Таблица 1

Основные классы углеродных покрытий

Наименование	Доля sp^3	Твердость, ГПа
Графитоподобные углеродные покрытия (GLC, Graphite-Like Carbon) [14]	До 20%	1-10
Аморфные углеродные покрытия (a-C, Amorphous Carbon)	20-40%	10-30
Алмазоподобные углеродные покрытия (DLC, Diamond-Like Carbon): ta-C - тетраэдрический аморфный углерод a-C:H - водородсодержащий аморфный углерод	40-70%	50-80
Наноалмазные покрытия (ND, Nanodiamond)	90-100%	70-100

Алмазоподобные покрытия (англ. Diamond-Like Carbon, сокращённо DLC) — это особый тип углеродных покрытий, которые по структуре и свойствам напоминают алмаз, но не являются кристаллическим алмазом. Они состоят в основном из аморфного углерода с различной степенью sp^2 - и sp^3 -гибридизации атомов углерода.

Отличительными особенностями алмазоподобных покрытий является высокая твердость, низкий коэффициент трения, высокая износостойкость, коррозионная стойкость, химическая инертность, прозрачность в инфракрасном диапазоне. Алмазоподобные покрытия широко применяются в современной технике: в машиностроении и автопроме, в медицине, в микроэлектронике и оптике.

На спектрах Рамана графитосодержащих пленок выделяют 2 основных пика: пик D около 1350 см^{-1} и пик G около 1580 см^{-1} , которые соответствуют режиму колебаний ароматических колец и режиму растяжения пар участков sp^2 . Пик D (Disorder peak) характеризует степень разупорядочности структуры. Пик G (Graphite peak) обусловлен колебаниями sp^2 -связей в аморфной углеродной матрице. Чем выше содержание sp^3 -углерода в покрытии, тем шире и сильнее сминут вправо G -пик и тем ниже соотношение I_D/I_G [15].

Кроме перечисленных пиков, выделяют также T -пик (Tetrahedral peak), наблюдаемый около $1050\text{--}1200\text{ см}^{-1}$. Данный пик характерен для алмазоподобных структур с sp^3 гибридизацией.

Методы получения тонких алмазоподобных пленок

Получение DLC является непростой задачей, поскольку требуется обеспечение оптимальных энергетических условий синтеза. В частности, необходимо контролировать энергию пленкообразующих частиц [16]. Для получения DLC используются методы дугового, импульсного лазерного и ионно-пучкового осаждения. Наиболее часто используется дуговое осаждение, характеризующееся высокой степенью ионизации и энергии атомов углерода. Энергией атомов легко управлять, когда они находятся в ионизированном состоянии. Недостатком дугового испарения является наличие макрочастиц в потоке распыленного материала. Они образуются в катодном пятне и, попадая на подложку, образуют дефекты в покрытии. Макрочастицы могут быть удалены из потока с помощью специальных фильтров. Но их применение приводит к усложнению конструкции системы и снижению её производительности. По этой причине осуществляется поиск альтернативных

способов напыления. Магнетронное распыление позволяет избежать образования макрочастиц, но из-за низкой степени ионизации углерода обеспечивается низкое содержание sp^3 -фазы. Магнетронное распыление импульсами высокой мощности (HiPIMS) позволяет повысить содержание sp^3 -фазы, но не выше 45% [17].

Вакуумно-дуговое испарение

В данном методе между катодом, являющимся мишенью из испаряемого материала, и анодом зажигается дуговой разряд в разряженной инертной среде. При этом происходит испарение материалов мишени и их последующее осаждение на подложку. При этом достигается высокая скорость осаждения материала и содержание до 90% sp^3 фазы в структуре пленки в случае распыления графита. Недостатком является высокая доля микрокапель или микрокластеров в структуре покрытия, приводящие к ухудшению конечных свойств.

Импульсное лазерное осаждение

В вакууме на мишень из испаряемого материала воздействуют лазерным излучением, приводя к испарению материала и последующему осаждению на подложке. Недостаток метода — ограниченная площадь покрытия и высокая стоимость оборудования.

Магнетронное распыление

В данном методе распыляемым материалом служит мишень, которая располагается над системой магнитов, создающей магнитную ловушку для электронов. Электроны совершают множественные колебания двигаясь в замкнутой области и приводит к ионизации рабочего газа вблизи мишени. Так как на мишень подается отрицательный потенциал, положительно заряженный ион ускоряется в сторону мишени и бомбардирует ее, приводя к распылению с последующим осаждением на подложку. При этом получают качественные, плотные пленки при слабом ионном воздействии на растущую пленку. В случае получения алмазоподобных пленок вводятся дополнительные технологические приемы. Например, подача высокого потенциала смещения для увеличения

энергии ионов или импульсные методы питания магнетрона, такие как HiPIMS. Суть HiPIMS заключается в том, что разряд происходит в виде коротких импульсов высокой мощности со значительной паузой между ними. При этом средняя мощность остается низкой и сравнимой с магнетронным разрядом постоянного тока. С помощью технологии HiPIMS можно получать алмазоподобные пленки с высоким значением sp^3 фазы. Недостатком метода является низкая скорость распыления.

Ионно-лучевое осаждение

В данном методе распыление материала происходит за счет воздействия ионного пучка. Распыленный материал попадает на подложку, формируя покрытие. Для данного метода характерна высокая чистота процесса, но скорость осаждения остается низкой. Зачастую процесс напыления проходит с дополнительным ионным ассистированием.

Ионно-плазменное осаждение

Является комбинированным методом, состоящим из распыления материала ионной бомбардировкой и плазменно-ассистированного осаждения.

Ионная имплантация

Суть метода заключается в ионной бомбардировке поверхности подложки ионами углерода с высокой энергией. При этом помимо напыления покрытия происходит внедрение ионов в приповерхностный слой. Недостатком метода является сложность оборудования.

Катодное распыление

В газовой среде зажигается разряд между катодом и анодом из испаряемого материала. При этом достигаются высокие значения скорости роста покрытий, но также наблюдается высокая доля микрокапель и микрокластеров.

Комбинированные методы напыления углеродных покрытий

В работе [13] был предложен комбинированный режим импульсного дугового и магнетронного распыления для осаждения DLC покрытий. Особенность данного метода заключается в использовании коротких дуг, которые ионизируют распыленные атомы углерода, но не приводят к

образованию большого количества макрочастиц. Инициирование дуги происходит в результате формирования импульса магнетронного разряда высокой мощности, когда разрядный ток достигает пороговой величины. Амплитуда разрядного тока может достигать нескольких сотен ампер, а время импульса варьируется от нескольких единиц до нескольких десятков микросекунд. Комбинированные режимы распыления позволяют получать покрытия с содержанием sp^3 -углерода до 80% [18].

Помимо ионизации углерода, важно иметь возможность контролировать энергию ионов. Недостаток или избыток энергии ионов приводит к графитизации осаждаемого материала (т.е. к увеличению содержания sp^2 -углерода). В случае проводящих подложек на них подается ускоряющий потенциал смещения нужной величины. Однако существует потребность осаждения DLC покрытий и на подложки из непроводящих материалов: керамики, полимеров и т.д. В этом случае отсутствует возможность подачи потенциала смещения непосредственно на подложку. Для решения этой проблемы Осирко с соавторами [2] было предложено использовать биполярный комбинированный режим магнетронного и дугового распыления. Отличительной особенностью этого режима является положительный импульс, который формируется на мишени после погасания дуги и приводит к ускорению ионов, бомбардирующих подложку. Данный принцип используется в технологии магнетронного распыления биполярными импульсами высокой мощности (далее биполярный HiPIMS).

2. Экспериментальная часть

На рис. 1 изображена схема экспериментальной установки, используемой для напыления углеродных покрытий. Напыление покрытий осуществлялось с помощью двух магнетронов М1 и М2 с мишенями из графита и хрома, соответственно. Максимальная величина тангенциальной составляющей магнитного поля над поверхностью мишени составляет 730 Гс. Диаметр мишеней равен 100 мм. Питание магнетрона М1 с графитовой мишенью в комбинированном режиме распыления осуществлялось с помощью источника

питания серии APEL-M-5BPHPP-800, предназначенного для магнетронного распыления импульсами высокой мощности. Для питания магнетрона M1 в режиме HiPIMS и среднечастотном режиме использовались источники питания APEL-M-5HPP-1500 и APEL-M-5PDC-800 (ООО «Прикладная электроника», Россия) соответственно. Для питания магнетрона M2 с мишенью из хрома использовался источник питания серии APEL-M-5PDC-800, предназначенный для среднечастотного импульсного магнетронного распыления. С помощью данного магнетрона наносился тонкий подслоу хрома для улучшения адгезии углеродного покрытия.

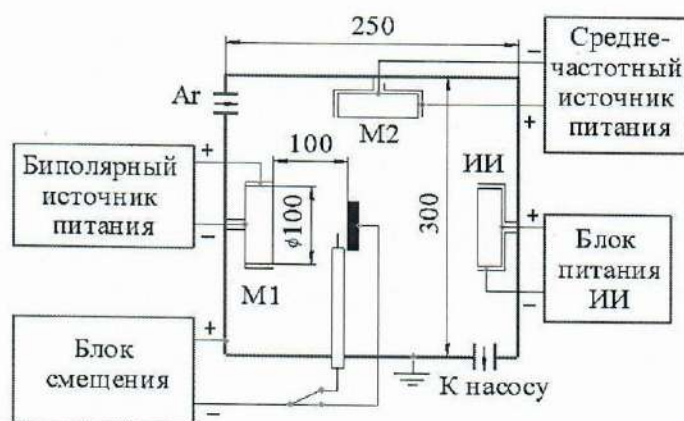


Рис. 1. Схема экспериментальной установки.

Напыление покрытий производилось на полированные образцы из сплава ВК-8, а также на кремниевые и стеклянные подложки после их очистки в ультразвуковой ванне. Размер образцов был $10 \times 10 \text{ мм}^2$. Расстояние от мишеней до подложки составляло 100 мм. Камера откачивалась до остаточного давления $1 \times 10^{-3} \text{ Па}$, рабочее давление аргона равнялось 0,12 Па. С помощью ионного источника (ИИ) с замкнутым дрейфом электронов подложки обрабатывали при напряжении 2 кВ и токе разряда 50 мА в течение 5 минут. Затем на подложки напыляли подслоу хрома толщиной 40–60 нм. Осаждение углеродных покрытий проводили при плавающем потенциале подложки. Параметры напыления показаны в таблице 2. В процессе эксперимента проводилось измерение разрядного тока I_d и напряжения U_d на выходе источника питания M1. Для измерения параметров плазмы на месте держателя подложек располагался

одиночный зонд Ленгмюра. Подача потенциала смещения на зонд осуществлялась с помощью блока питания смещения.

Расчет электронной температуры и потенциала плазмы производился с помощью серии осциллограмм тока, протекающего на зонд при напряжении смещения от -100 до +100 В. Для примера, на рис. 5f представлены осциллограммы тока на зонд при разном напряжении смещения. На рис. 5g приведены зондовые характеристики для моментов времени 25 и 50 мкс. По углу наклона электронной ветви в логарифмическом масштабе производился расчет электронной температуры плазмы. Потенциал плазмы определялся по координате точки перегиба электронной ветви.

Таблица 2

Параметры осаждения

№	Режим	$I_{d,max}$, А	$I_{d,avg}$, А	$U_{d,max}$, В	t_p , мкс	E_p , Дж	F_p , Гц	$P_{d,avg}$, Вт	R , нм/мин
1	Униполярный HIPIMS	20	0,80	750	10	0,04	8500	330	~10
2	Биполярный HIPIMS	20	1,57	750	27	0,08	8500	660	~10
3	Униполярный комбинированный	1200	1,27	750	70	6,7	40	270	~6
4	Биполярный комбинированный	1200	1,41	750	170	8,5	40	350	~6
5	Униполярный комбинированный	1360	1,15	750	17	2,05	700	350	2,5
6	Биполярный комбинированный	1360	1,21	750	25	3,66	600	350	4,5
7	Униполярный MFMS	1,4	0,84	530	6	$3,5 \times 10^{-3}$	10^5	350	12

где $I_{d,avg}$ – средний за период ток разряда, $U_{d,max}$ – максимальное напряжение отрицательного импульса, t_p – длительность импульса тока, E_p – энергия в импульсе, F_p – частота импульсов, $P_{d,avg}$ – средняя мощность, R – скорость роста покрытия. MFMS – режим среднечастотного магнетронного распыления. Покрытия при режимах №1-4 напылялись на подложки из сплава ВК-8, образцы № 5-7 – на кремниевые подложки.

Нанотвердость покрытий измерялась наноиндентором Nanotest 600 (MicroMaterials, Великобритания) и определялась по методу Оливера–Фарра при нагрузке 10 Н.

Измерения износостойкости покрытий проводились на трибометре собственного производства в геометрии шар-диск для покрытий, нанесенных на подложки из сплава ВК-8. В качестве контртела использовался шарик из сплава ВК-8 диаметром 6 мм. Дистанция износа составляла от 1000 до 1500 м, скорость скольжения - 50 мм/с, нагрузка - 5 Н, радиус трека износа - 3,5 мм.

Для исследования поверхности и элементного состава покрытий использовался растровый электронный микроскоп Quanta 200 (FEI Company, USA). Химический состав поверхности покрытий определяли с помощью метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на приборе фирмы SPECS Surface Nano Analysis GmbH (Германия).

Исследование структуры углеродных покрытий проводилось методом Рамановской спектроскопии с использованием прибора The Centaur U-HR system (NanoScan Technologies, Russia). Аргонный лазер с длиной волны 532 нм и мощностью 10 мВт служил в качестве источника монохроматического света. Рамановские спектры записывались в диапазоне волновых чисел 800–2000 см^{-1} . В программе Origin с помощью функций Гаусса спектры аппроксимировались двумя составляющими (D и G пиками) с центрами около 1350 и 1550 см^{-1} (рис. 2). Соотношение площадей соответствующих пиков I_D/I_G , а также полная ширина на половине высоты G пика (G_{FWHM}) использовались для качественной оценки содержания sp^2 и sp^3 гибридизированных атомов углерода в покрытии.

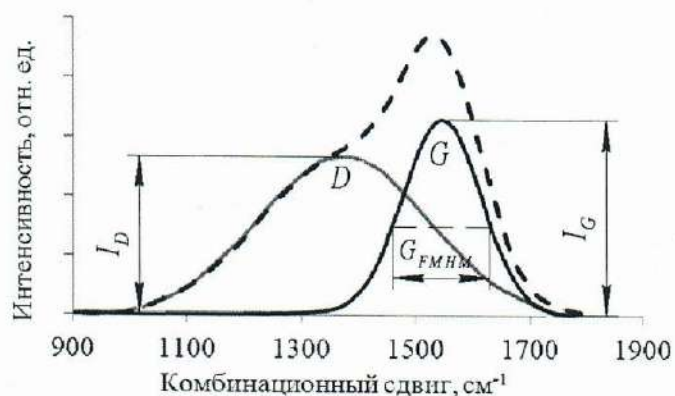


Рис. 2. Схема регистрируемых параметров при обработке данных, полученных рамановской спектроскопией

3. Результаты исследований

Анализ осциллограмм тока и напряжения разряда, параметров плазмы

Рассмотрим подробнее процесс формирования биполярных импульсов на примере биполярного комбинированного режима распыления (БРММ), после чего обсудим его основные отличия от униполярного комбинированного режима распыления (УРММ). До момента t_1 к разрядному промежутку прикладывается напряжение, поддерживающее слаботочный дежурный разряд с разрядным током 10–50 мА (рис. 3). Дежурный разряд используется для обеспечения надежного инициирования импульсов магнетронного разряда высокой мощности.

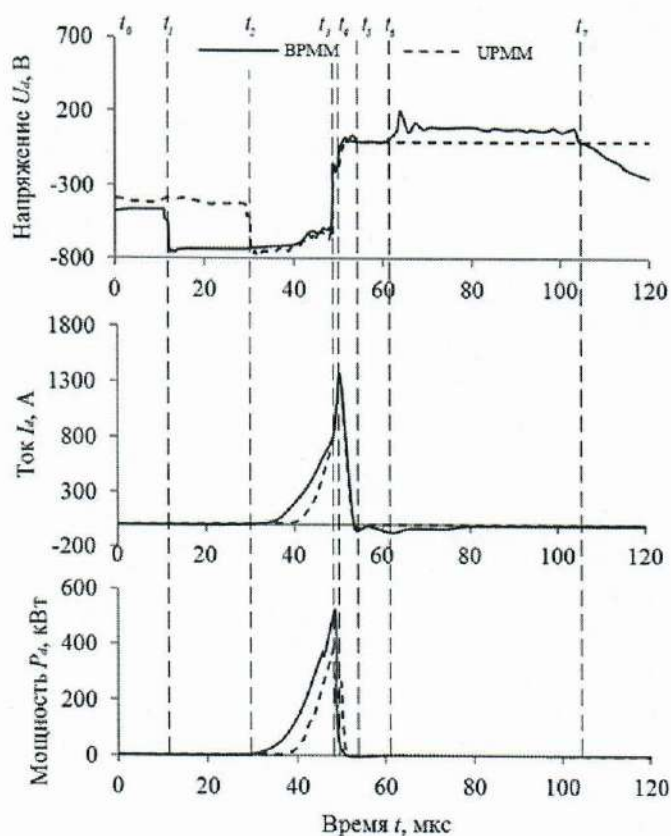


Рис. 3. Осциллограммы импульсов разрядного напряжения, тока и мощности в униполярном и биполярном комбинированных режимах

В момент времени t_1 начинается отрицательный импульс напряжения амплитудой U_{\max} , предназначенный для формирования импульса

магнетронного разряда высокой мощности. После начала отрицательного импульса напряжения следует задержка длительностью ≈ 15 мкс, после которой начинается заметное увеличение разрядного тока.

В течение интервала $[t_2-t_3]$, длительность которого составляет ≈ 20 мкс, разрядный ток увеличивается до порогового значения $I_{\text{ign}} = 700-800$ А, при котором происходит инициирование дуги. В момент времени t_3 мгновенная мощность разряда достигает своей максимальной величины P_{max} . Образование дуги сопровождается резким падением разрядного напряжения и мощности. При этом увеличивается скорость роста разрядного тока, и в момент времени t_4 ток достигает максимального значения $I_{\text{max}} \approx 1400$ А. В момент t_4 источник питания отключает питающее напряжение, в результате чего разрядный ток практически линейно спадает до нуля в течение интервала (t_4-t_5) . Во время падения разрядного тока дуга поддерживается за счет индуктивной энергии, накопленной в цепи питания разряда. Высокая скорость падения тока достигается за счет рекуперации индуктивной энергии обратно в источник питания. После того как разрядный ток снижается до нуля, питание дуги прекращается, и она гаснет. Общее время жизни дуги t_{arc} (интервал t_3-t_5) составляет приблизительно 5 мкс.

После уменьшения разрядного тока до нуля в момент t_5 следует пауза длительностью $\approx 8-9$ мкс. Далее в течение интервала (t_6-t_7) осуществляется формирование положительного импульса напряжения прямоугольной формы и амплитудой $U_+ \approx +100$ В. В начале положительного импульса присутствует выброс напряжения до ≈ 200 В. В течение положительного импульса наблюдается всплеск тока обратной полярности. В начале обратный ток увеличивается до 50 – 70 А, а затем спадает с постоянной времени 30 – 40 мкс. После завершения положительного импульса происходит плавное увеличение отрицательного напряжения до уровня, необходимого для поддержания дежурного разряда.

Основное отличие режимов ВРММ от УРММ заключается в наличии положительного импульса напряжения во время фазы послесвечения разряда. Кроме того, импульс напряжения отрицательной полярности в ВРММ обладает большей длительностью. Это обусловлено увеличением задержки инициирования магнетронного разряда высокой мощности. Вероятной причиной увеличения задержки является меньшая концентрация плазмы в начале отрицательного импульса. Для быстрого перехода магнетронного разряда из слаботочной формы в сильноточную требуется наличие заряженных частиц в межэлектродном пространстве. Они образуются за счет вспомогательного дежурного разряда, а также остаются от предыдущего импульса высокой мощности. Во время положительного импульса электроды активно собирают заряженные частицы, в результате чего снижается их концентрация в разрядном промежутке к моменту формирования следующего отрицательного импульса напряжения.

На рис. 4 представлены осциллограммы разрядного тока I_d и напряжения U_d , полученные в униполярных и биполярных режимах HiPIMS и комбинированного распыления.

Максимальное напряжение отрицательного импульса во всех режимах равнялось 750 В. Это напряжение практически не изменялось в режимах HiPIMS, а в комбинированных режимах уменьшалось до 100–200 В при зажигании дугового разряда. В биполярных режимах после уменьшения тока дуги до нуля на мишень подавались положительные импульсы напряжения амплитудой 100 В. Максимальный ток разряда в режимах HiPIMS достигал 20 А, а в комбинированных режимах ≈ 1 кА. В униполярном и биполярном HiPIMS частота импульсов составляла 8.5 кГц, при энергии импульсов несколько десятков мДж. В комбинированных режимах энергия импульсов достигала нескольких Дж, а частота составляла всего несколько десятков Гц.

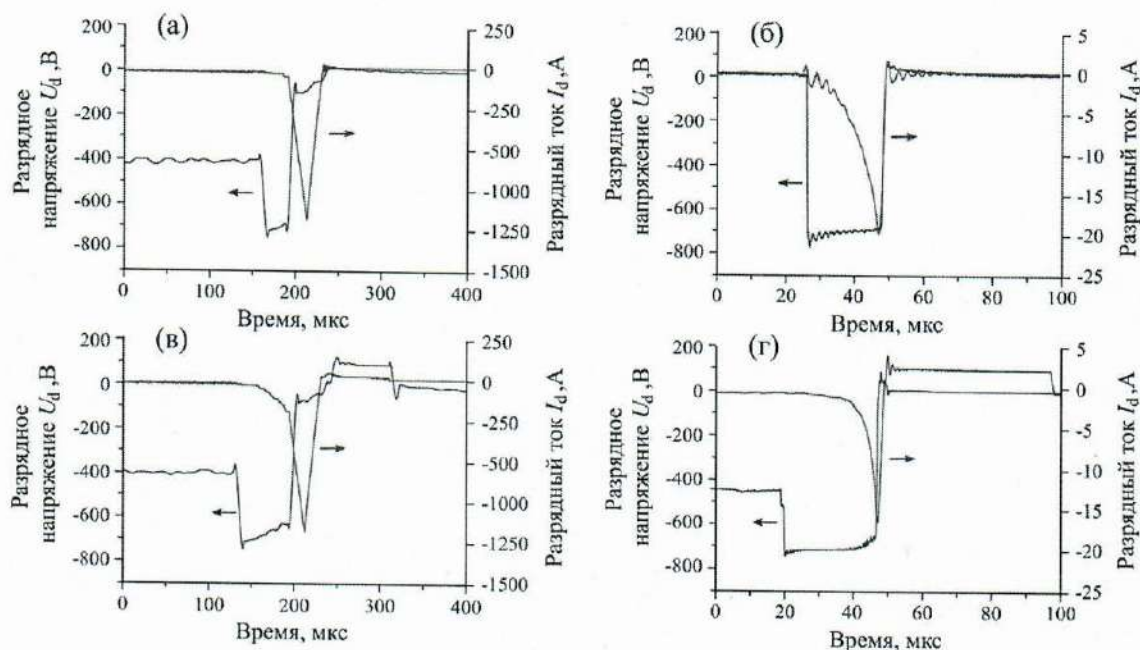


Рис. 4. Осциллограммы разрядного тока и напряжения в режимах: (а) униполярный комбинированный, (б) униполярный HIPIMS, (в) биполярный комбинированный, (г) биполярный HIPIMS.

Приблизительно 85% от общей мощности разряда расходовалось на питание магнетронного разряда. При этом средняя интегральная мощность дугового разряда составляла всего 15% от общей мощности. Доля мощности, расходуемой на формирование положительных импульсов в биполярных режимах, составляла всего $\approx 2\%$ [7, 9].

Осциллограммы на рис. 5, а-е показывают изменение параметров плазмы в течение длительности импульса разрядного тока и фазы послесвечения в режиме UPM. Плавающий потенциал зонда в начале импульса разрядного тока падает с -10 до -50 В. Затем он возрастает до -35 В. Во время горения дуги наблюдается небольшой всплеск до -45 В. После чего плавающий потенциал увеличивается до уровня -(3–5) В, который сохраняется в течение фазы послесвечения.

Результаты измерений показывают, что во время импульса магнетронного разряда электронная температура составляет 6–11 эВ, а плазма имеет отрицательный потенциал. После образования дуги электронная температура

уменьшается до ≈ 1 эВ, что обусловлено резким увеличением концентрации заряженных частиц и их термализацией [1]. Потенциал плазмы в это время становится положительным. Невысокая электронная температура и положительный потенциал плазмы сохраняются в течение фазы послесвечения.

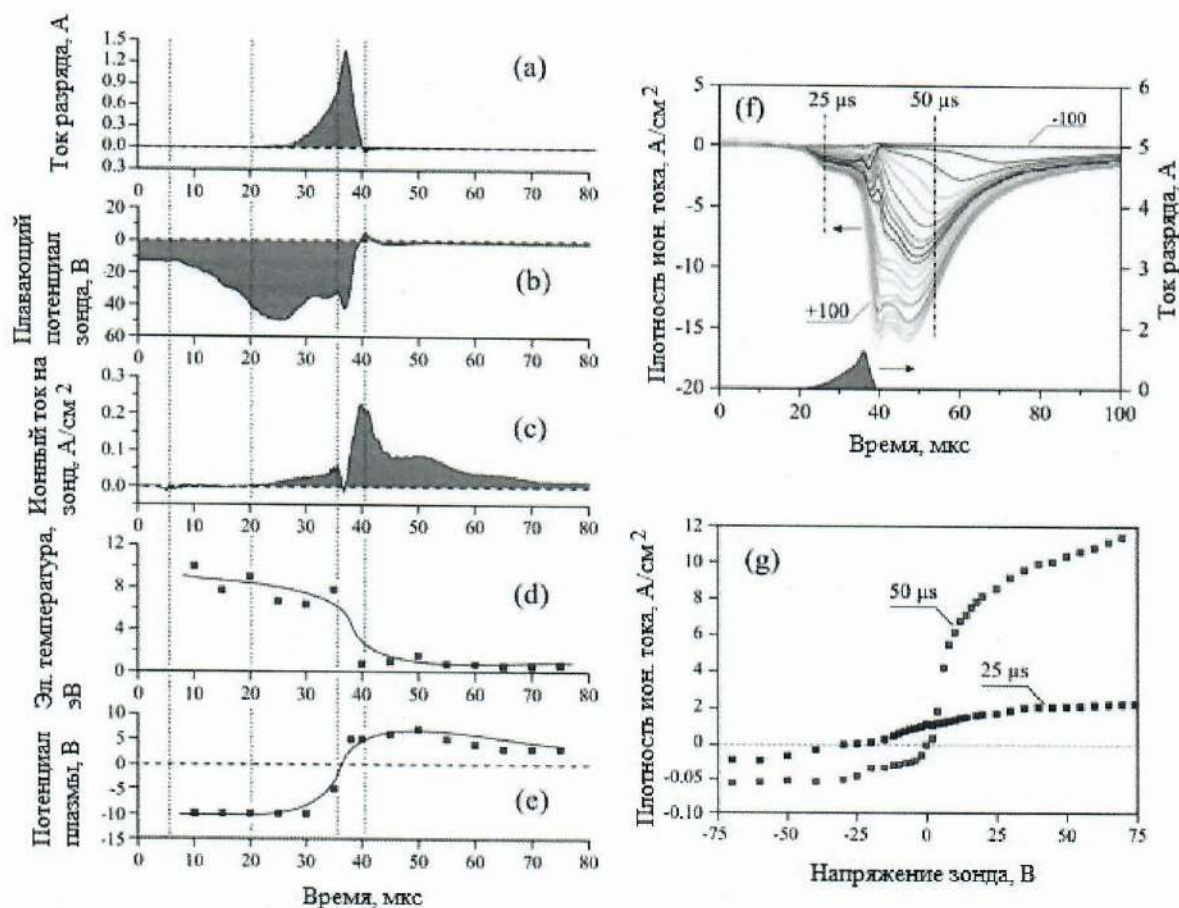


Рис. 5. Осциллограммы (а) разрядного тока, (б) плавающего потенциала зонда, (с) плотности ионного тока на зонд при потенциале смещения 100 В, (д) электронной температуры и (е) потенциала плазмы, (ф) осциллограммы тока на зонд при заданном потенциале смещения, (г) зондовые вольтамперные характеристики в моменты времени 25 и 50 мкс.

Для оценки энергии ионов, бомбардирующих подложку во время положительного импульса на мишени в комбинированном режиме распыления, были получены осциллограммы ионного тока на зонд, находящийся под положительным (отражающим) потенциалом разной величины (рис. 6). Для каждого его значения снималось 50 осциллограмм ионного тока на зонд, по которым рассчитывались среднее значения ионного тока, протекающего на зонд. С ростом отражающего потенциала ионный ток, протекающий на зонд,

уменьшался. Для случая потока однозарядных ионов, отрицательная производная ионного тока на зонд, соответствует функции распределения ионов по энергиям. Измеренная максимальная энергия ускоренных ионов в сформированном потоке составляла $\sim 90\%$, а средняя энергия ионов $\sim 40-45\%$ от амплитуды положительного импульса (Рис. 7). Однако эти результаты не позволяют однозначно определить энергию ионов, поскольку импульсная дуга может содержать многозарядные ионы [3, 5, 8, 12].

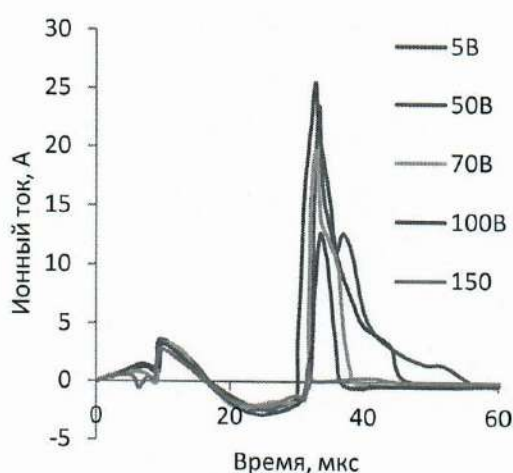


Рис. 6. Осциллограммы ионного тока на зонд при различных отражающих потенциалах на зонде

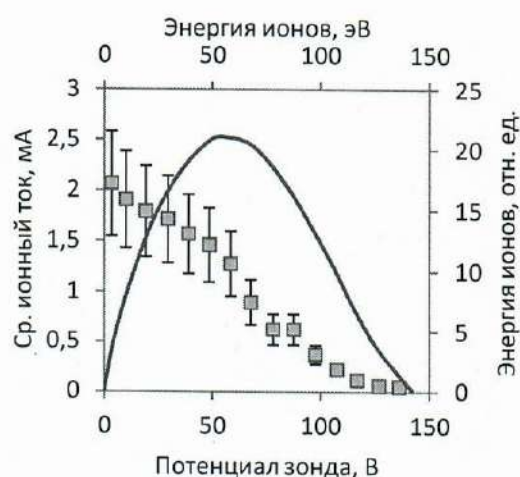


Рис. 7. Зависимость среднего ионного тока на зонд во время положительного импульса на мишени от отражающего потенциала зонда и распределение энергии ионов при амплитуде положительного импульса на мишени 150 В.

Свойства углеродных покрытий

На рис. 8 показаны снимки поверхности углеродных покрытий, полученных в различных режимах распыления. Визуально, покрытия, полученные в комбинированном режиме, мало отличаются от покрытий, нанесенных магнетронным распылением. Макрочастицы графита отсутствуют на поверхности всех покрытий. Это объясняется коротким временем жизни (5 мкс) и небольшой энергией дугового разряда (0,63-0,73 мДж) в комбинированном режиме распыления [6, 10, 11].

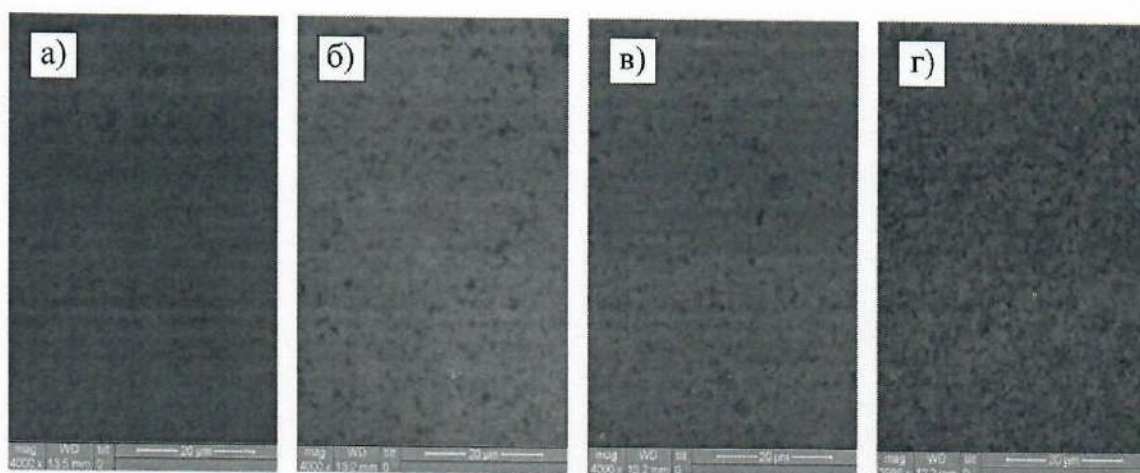


Рис. 8. СЭМ снимки поверхности углеродных покрытий, полученных в режимах: (а) униполярный HIPIMS, (б) биполярный HIPIMS, (в) униполярный комбинированный, (г) биполярный комбинированный.

Химический состав покрытий, определенный методом энергодисперсионной спектроскопии, показан в таблице 3. Видно, что все покрытия имеют примеси в виде кислорода и аргона, которые содержатся в остаточной атмосфере камеры (O_2) или напускаются в нее в качестве рабочего газа (Ar). Стоит отметить, что покрытие, полученное в режиме униполярного HIPIMS, содержит в себе в 2 раза больше кислорода по сравнению с другими покрытиями.

Таблица 3

Состав покрытий, определенный методом энергодисперсионной спектроскопии

Режим	C, ат.%	O, ат.%	Ar, ат.%
Униполярный HIPIMS	93,50	6,06	0,44
Биполярный HIPIMS	95,56	3,51	0,93
Униполярный комбинированный	96,31	3,06	0,63
Биполярный комбинированный	95,72	3,68	0,60

Для детального анализа химического состояния углерода в пленках были проанализированы спектры высокого разрешения для углерода C1s. Результаты анализа приведены в таблице 4. Для примера на рис. 9 приведен спектр

высокого разрешения углерода C1s для покрытия, нанесенного в биполярном комбинированном режиме, и результаты его аппроксимации.

Таблица 4

Значения энергий связи пиков C1s исследованных образцов,
соответствующие углероду в различном состоянии

Режим	Карбид 283.5 эВ	C=C (sp ²) 284.5 эВ	C-C (sp ³) 284.9 эВ	C-OH 285.7 эВ	C-O 286.7 эВ	C=O 288.0 эВ	O-C=O 289.3 эВ
Униполярный HiPIMS	1.5	25.7	50.4	8.7	7.2	4.3	2.2
Биполярный HiPIMS	2.2	42.9	21.2	20.1	7.1	4.1	2.4
Униполярный комбинированный	4.5	39.1	28.5	13.4	7.8	3.9	2.8
Биполярный комбинированный	0.3	30.8	56.7	4.5	4.1	2.2	1.3

На рис. 10 представлены значения твердости и содержания $sp^3/(sp^2+sp^3)$ в покрытиях, полученных в исследуемых режимах. Содержание $sp^3/(sp^2+sp^3)$ рассчитано на основе данных таблицы 4. Видно, что твердость покрытий, полученных в биполярных режимах выше, чем в униполярных, а твердость покрытий, нанесенных в комбинированных режимах выше, чем в режимах HiPIMS. Первая тенденция обусловлена тем, что применение положительных импульсов в биполярных режимах приводит к увеличению энергии ионов, бомбардирующих подложку. Вторая тенденция обусловлена более высокой степенью ионизации атомов углерода в комбинированном разряде, по сравнению с HiPIMS.

В целом содержание $sp^3/(sp^2+sp^3)$ в покрытиях коррелирует с твердостью покрытий за исключением униполярного HiPIMS режима, где невысокой твердости (9 ГПа) покрытия соответствует высокое содержание sp^3 -фазы.

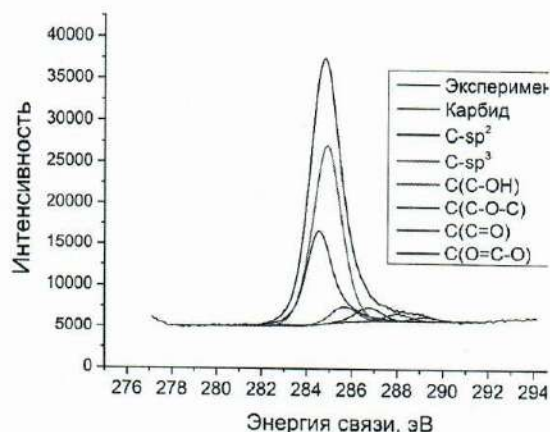


Рис. 9. Спектр РФЭС в области энергий связи атомов углерода C1s для покрытия, нанесенного в биполярном комбинированном режиме.



Рис. 10. Твердость и содержание $sp^3/(sp^2+sp^3)$ в углеродных покрытиях.

На рис. 11 представлены Рамановские спектры углеродных покрытий, полученных при различных режимах распыления при плавающем потенциале подложки. Углеродные покрытия, полученные в среднечастотном режиме магнетронного распыления (MFMS), имеют высокое значение соотношения I_D/I_G , равное 2.94, при этом полуширина пика G_{FWHM} составляет 144 см^{-1} . Переход в униполярный комбинированный режим распыления позволяет получить покрытия с меньшими соотношениями I_D/I_G и большими значениями полуширины G пика. Самое низкое соотношение I_D/I_G было получено для покрытия, нанесенного в биполярном комбинированном режиме. Таким образом, прослеживается тенденция к повышению содержания sp^3 гибридизированных атомов углерода в покрытиях, полученных в комбинированных режимах распыления. Эта тенденция совпадает с данными по содержанию $sp^3/(sp^2+sp^3)$ в покрытиях, представленными на рис. 10. При этом биполярный режим позволяет получать углеродные покрытия с повышенным содержанием sp^3 связей без подачи потенциала смещения на подложку. Данные результаты подтверждают тот факт, что увеличение содержания sp^3 фазы в углеродных покрытиях приводит к увеличению их твердости и модуля упругости [19].

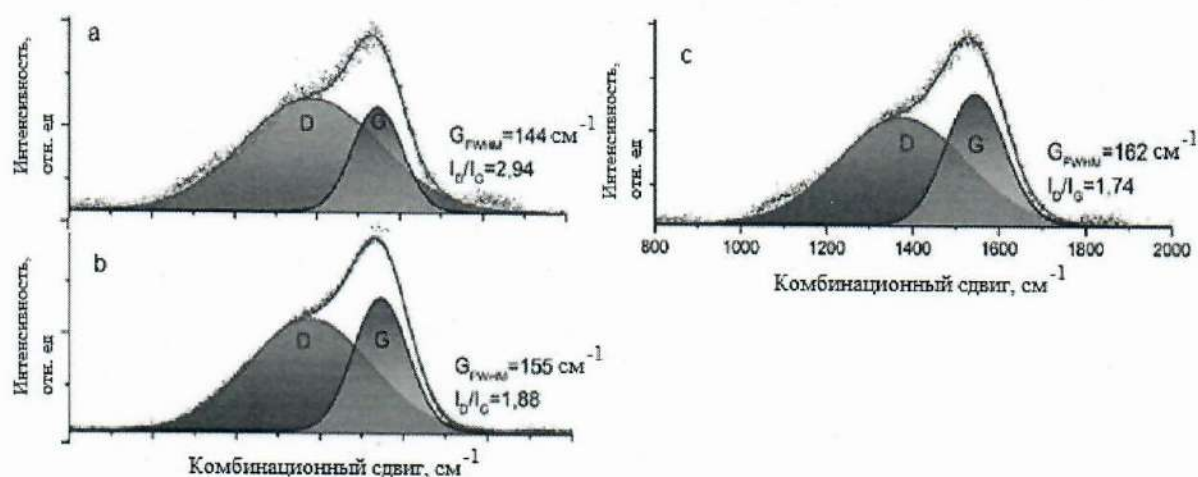


Рис. 11. Рамановские спектры углеродных покрытий, полученных в режимах: а – среднечастотное магнетронное распыление, б – униполярный комбинированный, в – биполярный комбинированный.

На рис. 12 показаны снимки треков износа углеродных покрытий после проведения трибологических испытаний. Видно, что покрытие, нанесенное в режиме униполярного HIPIMS, имеет плохую адгезию к подложке. Это привело к отслаиванию покрытия в области трека в процессе истирания и высокой скорости износа (рис. 13). Для остальных покрытий характерна низкая скорость износа. Наименьшее значение скорости износа имеет покрытие, полученное в биполярном комбинированном режиме ($1 \times 10^{-8} \text{ мм}^2/\text{Н} \cdot \text{м}$), что обусловлено наибольшим содержанием sp^3 -углерода в покрытии.

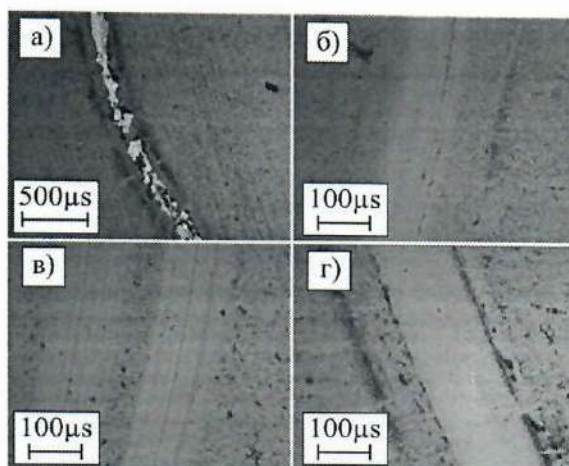


Рис. 12. Снимки треков износа углеродных покрытий, полученных в режимах: (а) униполярный HIPIMS, (б) биполярный HIPIMS), (в) униполярный комбинированный, (г) биполярный комбинированный.

Закключение

В ходе выполненного исследования проведено комплексное изучение углеродных покрытий, полученных в различных режимах импульсного осаждения — униполярного и биполярного сильноточного магнетронного распыления, среднечастотного магнетронного распыления, а также комбинированного магнетронно-дугового распыления. Исследование охватывало как процессы формирования покрытий, так и их физико-химические, структурные и механические свойства.

На основе проведённой работы сделаны следующие выводы:

1. Разработаны и реализованы экспериментальные режимы комбинированного осаждения углеродных покрытий, сочетающие импульсный магнетронный и дуговой разряды. Введение биполярного питания позволило контролировать энергию ионов даже при напылении на непроводящие подложки.

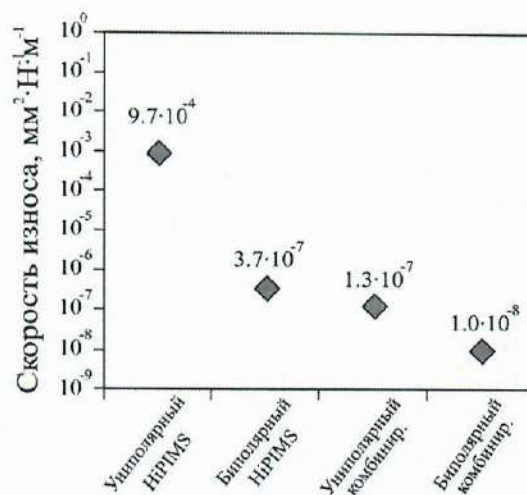


Рис. 13. Зависимость скорости износа углеродных покрытий от режима осаждения.

2. Установлено, что комбинированные режимы обеспечивают более высокую степень ионизации и энергии осаждаемых частиц, по сравнению с классическим HiPIMS, что приводит к увеличению содержания $sp^3/(sp^2+sp^3)$ в покрытии до 65%.

3. Наибольшие значения твердости и минимальная скорость износа достигнуты для покрытий, полученных в биполярном комбинированном режиме. Это обусловлено оптимальным сочетанием более высокой степени ионизации материала мишени (графита), энергии бомбардирующих подложку ионов углерода и отсутствия макрочастиц в покрытии.

4. Рамановская спектроскопия показала, что использование биполярного комбинированного режима распыления приводит к увеличению ширины G-пики и снижению соотношения I_D/I_G . Это свидетельствует о росте содержания sp^3 -углерода в покрытии, что подтверждается данными рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

5. Экспериментально показано, что структура и свойства углеродных покрытий находятся в прямой зависимости от параметров импульсного электропитания разряда: амплитуды, длительности и полярности импульсов.

6. Предложен метод осаждения углеродных покрытий с высокой твердостью (22 ГПа) и износостойкостью (1×10^{-8} мм²/Н·м) как на токопроводящие, так и диэлектрические подложки, что расширяет области возможного применения полученных покрытий.

Таким образом, полученные результаты имеют высокую научную и практическую значимость для разработки технологий нанесения высококачественных углеродных покрытий в машиностроении, микроэлектронике и медицине.

Публикации автора по теме работы

1. The dynamics of the electron temperature and density in short-pulse HiPIMS discharge / V. O. Oskirko, M. V. Shandrikov, A. P. Pavlov [et al.] // Vacuum. – 2024. – Vol. 230. – P. 113672. – DOI 10.1016/j.vacuum.2024.113672.

2. Bipolar mixed-mode high-power impulse magnetron sputtering of carbon / V. O. Oskirko, A. N. Zakharov, M. I. Azhgikhin [et al.] // Vacuum. – 2023. – Vol. 215. – P. 112395. – DOI 10.1016/j.vacuum.2023.112395.
3. Short pulse-enhanced vacuum arc evaporation / V. O. Oskirko, I. M. Goncharenko, S. I. Arestov [et al.] // Vacuum. – 2022. – Vol. 205. – P. 111459. – DOI 10.1016/j.vacuum.2022.111459.
4. Measurement of Discharge and Plasma Parameters in a Vacuum (Gasless) Magnetron Sputtering System / M. V. Shandrikov, M. I. Azhgikhin, A. S. Bugaev [et al.] // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. – 2024. – Vol. 88, No. S4. – P. S574-S579. – DOI 10.1134/S1062873824710638.
5. Генерация и управление энергией ионов в комбинированном режиме распыления графита / В. О. Оскирко, А. Н. Захаров, А. П. Павлов [и др.] // Вестник РВО. – 2024. – № 2(4). – С. 46-51.
6. Нанесение углеродных покрытий в биполярном комбинированном режиме магнетронного и дугового распыления / В. О. Оскирко, А. Н. Захаров, А. С. Гренадеров [и др.] // Вестник Башкирского университета. – 2023. – Т. 28, № 3. – С. 270-277. – DOI 10.33184/bulletin-bsu-2023.3.9.
7. Комбинированный режим дугового испарения с применением субмикросекундных сильноточных импульсов / Оскирко В.О., Гончаренко И.М., Захаров А.Н., Ажгихин М.И., Соловьев А.А. // VIII Международная конференция «Лазерные, плазменные исследования и технологии» ЛаПлаз-2022, посвященная 100-летию со дня рождения лауреата Нобелевской премии по физике Басова Николая Геннадиевича: Сборник научных трудов. М.: НИЯУ МИФИ. – 2022. – С. 158.
8. Зависимость потока энергии на подложку от длительности импульсов высокой мощности в процессе магнетронного распыления / Ажгихин М.И., Оскирко В.О., Павлов А.П., Захаров А.Н., Гренадеров А.С. // Электронные средства и системы управления. Материалы докладов Международной научно-практической конференции. – 2022. – № 1-1. – С. 203-205.

9. Распыление углерода биполярными импульсами высокой мощности в комбинированном режиме / Ажгихин М.И., Оскирко В.О., Захаров А.Н. // Сборник избранных статей научной сессии ТУСУР. – 2023. – № 1-1. – С. 222-224.
10. Биполярный импульсный комбинированный режим магнетронного распыления углеродных покрытий / Ажгихин М.И., Оскирко В.О., Захаров А.Н. // Электронные средства и системы управления. Материалы докладов Международной научно-практической конференции. – 2023. – № 1-1. – С. 225-227.
11. Carbon films obtained by bipolar mixed-mode and HIPIMS / Azhgikhin M.I., Oskirko V.O., Zakharov A.N., Grenadyorov A.S., Solovyev A.A. // Abstracts of 9th International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects (EFRE-2024), September 16–21, 2024. Tomsk, Russia. P. 354.
12. Power supply output inductance effect on arc parameters of high-power impulse magnetron sputtering / Oskirko V.O., Pavlov A.P., Zakharov A.Z., Semenov V.A., Azhgikhin M.I., Solovyev A.A. // Journal of Physics: Conference Series. – 2022. – Vol. 2291. – Article number 012022. DOI: 10.1088/1742-6596/2291/1/012022

Литература

13. M. Lattemann, A. Moafi, M.M.M. Bilek, D.G. McCulloch, D.R. McKenzie, Energetic deposition of carbon clusters with preferred orientation using a new mixed mode cathodic arc – Sputtering process, Carbon, 48(3), 918, 2010; doi: 10.1016/j.carbon.2009.10.029
14. Shi X., Liskiewicz T.W., Beake B.D., Chen J., Wang C. Tribological performance of graphite-like carbon films with varied thickness // Tribology International. – 2020. – Vol. 149. – Art. 105586. – ISSN 0301-679X. – DOI: 10.1016/j.triboint.2019.01.045.
15. Cui W.G., Lai Q.B., Zhang L., Wang F.M. Quantitative measurements of sp^3 content in DLC films with Raman spectroscopy // Surface & Coatings

Technology. – 2010. – Vol. 205. – P. 1995–1999. – DOI: 10.1016/j.surfcoat.2010.08.093.

16. J. Robertson, Deposition mechanisms for promoting sp^3 bonding in diamond-like carbon, *Diam. Relat. Mater.*, 2(5-7), 984, 1993; doi: 10.1016/0925-9635(93)90262-Z

17. J. Lin, W.D. Sproul, R. Wei, R. Chistyakov, Diamond like carbon films deposited by HiPIMS using oscillatory voltage pulses, *Surf. Coat. Technol.*, 258, 1212, 2014; doi: 10.1016/j.surfcoat.2014.06.061

18. R. Ganesan, D.G. McCulloch, N.A. Marks, M.D. Tucker, J.G. Partridge, M.M.M. Bilek, D.R. McKenzie, Synthesis of highly tetrahedral amorphous carbon by mixed-mode HiPIMS sputtering, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 48(44), 442001, 2015; doi: 10.1088/0022-3727/48/44/442001

19. V.O. Oskirko, A.N. Zakharov, M.I. Azhgikhin, A.S. Grenadyorov, V.A. Semenov, A.A. Solov'yev, Bipolar mixed-mode high-power impulse magnetron sputtering of carbon, *Vacuum*, 215, 112395, 2023; doi: 10.1016/j.vacuum.2023.112395

20. Ferrari A. C., Rodil S. E., Robertson J. Interpretation of infrared and Raman spectra of amorphous carbon nitrides // *Phys. Rev. B*. 2003. Vol. 67. 155306