

Анализ свойств алмазоподобных углеродных покрытий, полученных методом импульсного магнетронного распыления

Мьо Ти Ха[✉], Лю Хаоцэ, Ли Чунцун, Л. Л. Колесник

Московский государственный технический университет
имени Н. Э. Баумана (НИУ), Москва, Россия

✉ myothiha53@gmail.com

Аннотация. Проанализированы образование аморфных алмазоподобных углеродных покрытий и условия содержания sp^3 -гибридной фракции углерода в алмазоподобных углеродных пленках (DLC) методом ионно-плазменного распыления графитовой мишени. Приведены сравнения с результатами нанесения тонких покрытий на кремниевые образцы из оксида алюминия методом высокомоощного импульсного магнетронного распыления постоянной мощности при различных режимах в вакуумной камере. Методами сканирующей туннельной микроскопии и спектроскопии изучено строение полученных покрытий. Установлена зависимость характеристик углеродных покрытий от основных параметров, определяющих режимы осаждения.

Ключевые слова: алмазоподобные углеродные покрытия, высокомоощное импульсное магнетронное распыление (HiPIMS), sp^2 -, sp^3 -гибридизация, высокий и сверхвысокий вакуум, напряжение разрядное, графит

Для цитирования: Анализ свойств алмазоподобных углеродных покрытий, полученных методом импульсного магнетронного распыления / Мьо Ти Ха, Лю Хаоцэ, Ли Чунцун, Л. Л. Колесник // Изв. СПбГЭТУ «ЛЭТИ». 2025. Т. 18, № 1. С. 39–45. doi: 10.32603/2071-8985-2025-18-1-39-45.

Конфликт интересов. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Original article

Analysis of Diamond-Like Carbon Coatings Obtained by Pulsed Magnetron Sputtering

Myo Thi Ha[✉], Liu Haoze, Li Chongcong, L. L. Kolesnik

Bauman Moscow State Technical University, Moscow, Russia

✉ myothiha53@gmail.com

Abstract. The formation of amorphous diamond-like carbon coatings and the content of the sp^3 -hybrid carbon fraction in diamond-like carbon (DLC) films using the method of ion-plasma sputtering of a graphite target is analyzed. The results obtained are compared with those of coating of silicon samples with aluminum oxide by high-powered pulsed magnetron sputtering of constant power under different modes in a vacuum chamber. The structure of the resultant coatings is studied using scanning tunneling microscopy and spectroscopy. A strong dependence of the mechanical characteristics of carbon coatings on the main parameters that determine the deposition modes is established.

Keywords: diamond-like carbon coating, high-power impulse magnetron sputtering (HiPIMS), sp^2 , sp^3 hybridization, high and ultra-high vacuum, discharge voltage, graphite

For citation: Analysis of Diamond-Like Carbon Coatings Obtained by Pulsed Magnetron Sputtering / Myo Thi Ha, Liu Haoze, Li Chongcong, L. L. Kolesnik // LETI Transactions on Electrical Engineering & Computer Science. 2025. Vol. 18, no. 1. P. 39–45. doi: 10.32603/2071-8985-2025-18-1-39-45.

Conflict of interest. The authors declare no conflicts of interest.

Введение. В настоящее время покрытия на основе алмазоподобного углерода (DLC) широко используются во многих областях современных технологических производств в качестве защитных покрытий, кроме того, в области микро- и нанoeлектромеханических устройств с целью повышения механической прочности, коррозионной стойкости, износостойкости, химической инертности [1]. Важной характеристикой DLC-покрытий служит соотношение процентного содержания в них доли sp^3 - (алмазной) и sp^2 - (графитовой) связей углерода. Чем выше доля sp^3 , тем лучше качество покрытий DLC. Характеристики плазмы и получаемые свойства аморфного углеродного покрытия (a-C) зависят от используемого способа и технологических параметров разряда (напряжения, частоты, уровня потока газа, плотности тока) [2].

Методом высокоимпульсного магнетронного распыления рассмотрено нанесение алмазоподобных углеродосодержащих покрытий с целью увеличения доли sp^3 -связей углерода в пленках, управления параметрами в применяемых режимах.

Гидрогенизированные углеродные (a-C:H)-пленки были изготовлены с использованием различных методов химического осаждения из паровой фазы (CVD) [3], [4]. Гидрогенизированные углеродные (a-C:H) покрытия могут иметь высокую твердость, химическую инертность, низкий коэффициент трения в вакууме и некоторых атмосферах [5], [6] и хорошие адгезионные свойства. С другой стороны, негидрогенизированные (без водорода) углеродные пленки были получены методами физического осаждения из паровой фазы (PVD). Негидрогенизированные углеродные пленки с большим количеством доли sp^3 -связей углерода могут иметь очень высокую твердость и хорошие характеристики износостойкости. Значения некоторых свойств алмаза, графита и четырех форм неупорядоченного углерода приведены в табл. 1.

Трибологические свойства алмазных и алмазоподобных покрытий играют важную роль при эксплуатации многих подвижных механических узлов. На коэффициенты трения (μ -C) и (a-C:H)-пленок влияют состав углеродных связей и наличие веществ из окружающей среды (кислорода, водорода или молекул воды). Скорость осаждения и степень гибридизации углерода определяются условиями вакуумного напыления [6], [7].

В данной статье тонкие углеродные пленки были приготовлены методом магнетронного распыления с источником высокомогущных импульсов (HiPIMS) для анализа увеличения содержания углеродных связей sp^3 , определяющих характеристики алмазоподобных углеродных пленок. Со-

держание sp^3 -фаз и, следовательно, плотность стандартным образом зависят от энергии ионов. Хорошо известно, что оптимальная энергия активных ионов углерода для образования sp^3 -связей составляет около 100 эВ (рис. 1). Для покрытий из негидрогенизированного углерода (a-C) максимальное содержание sp^3 наблюдается в диапазоне энергий ионов 100 эВ. Содержание sp^3 ниже, sp^2 – выше, и пленки более графитизированы в низких и высоких энергиях ионов. Изменение аналогично гидрогенизированным углеродным покрытиям (a-C:H). Максимум обычно достигается при энергии ионов около 100 эВ. При меньших энергиях ионов пленки содержат много гидрогенизированных углеродных связей sp^3 и более «полимерны». При высших энергиях ионов пленки становятся более графитными по мере увеличения sp^2 -связей углерода. Таким образом, при низких энергиях ионов наблюдается разница в структуре между (a-C)- и (a-C:H)-покрытиями [8], [9]. В [10] проведено сравнительное исследование механизма осаждения алмазоподобных (a-C)- и (a-C:H)-покрытий.

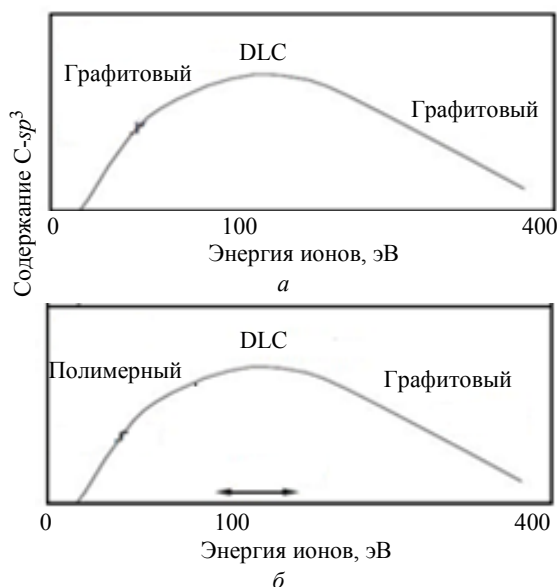


Рис. 1. Схематическое изменение фракционного алмазоподобного характера (а) a-C и (б) a-C:H в зависимости от энергии ионов осаждения [9]
Fig. 1. Schematic variation of fractional diamond-like character (а) a-C and (б) a-C:H depending on the energy of deposition ions [9]

Методы исследования. Для проведения экспериментальных исследований и технологических процессов была использована лабораторная установка, в комплект которой входят магнетронная распылительная система и источник питания, позволяющий подавать высокоэнергетические импульсы на катод (HiPIMS). Мишень выполнена

Табл. 1. Характеристики DLC-пленок и углеродных материалов [7]
 Tab. 1. Characteristics of the DLC films and carbon materials [7]

Материал	Доля sp^3 , %	Содержание водорода, %	Твердость, ГПа	Плотность, г/см ³
Алмаз	100	0	100	3.515
Графит	0	0	–	2.267
Стеклоуглерод С	0	0	3	1.3...1.55
ta-C	80–88	0	80	3.1
a-C:H твердый	40	30–40	10...20	1.6...2.2
a-C:H мягкий	60	40–50	<10	1.2...1.6
ta-C:H	70	30	50	2.4
Полиэтилен	100	67	0.01	0.915...0.936

Табл. 2. Режимы осаждения углеродной пленки при стабилизации мощности
 Tab. 2. Modes of carbon film deposition with power stabilization

Подача газа Q , sccm	Мощность P , Вт	Давление в камере P , мбар	Напряжение U , В	Ток I , mA	Время осаждения t , с
20	1000	$4.0 \cdot 10^{-2}$	От 960 до 979	От 510 до 490	1800
20	1000	$6.3 \cdot 10^{-2}$	От 893 до 901	От 1130 до 1120	1800
20	1000	$4.6 \cdot 10^{-2}$	От 951 до 961	От 830 до 530	1800
20	1000	$4.7 \cdot 10^{-2}$	От 970 до 980	От 680 до 520	1800

из графита. В качестве подложек использовались пластины монокристаллического кремния. Покрытия синтезированы посредством распыления мишени графита ионами Ar^+ .

Напряжение на катоде варьировалось от 800 до 1000 В. Камеру вакуумировали до давления 10^{-2} мбар. Ионная очистка удаляет загрязнения и оксиды, присутствующие на поверхности образца.

Использованы различные условия источника питания и давления во время процесса нанесения для изучения того, как технологические режимы влияют на нанесение упрочняющих тонкопленочных углеродных покрытий на образцы.

Импульсные режимы нанесения алмазоподобных углеродных покрытий магнетронной распылительной системой приведены в табл. 2.

Экспериментально исследовано распределение толщины напыленного покрытия по подложке и зависимость толщины слоя от различных факторов. Для этого были получены образцы алмазоподобных пленок методом высокоимпульсного магнетронного распыления при различных условиях.

Проведены комплексные эксперименты по изучению нанесения аморфной углеродной пленки на образцы монокристаллического кремния на этих режимах. В рамках работ по нанесению DLC-покрытий в импульсном напылении для по-

лучения тетраэдрического аморфного углеродного покрытия (ta-C) на начальном этапе одной из задач был выбор оптимального технического режима используемых параметров для реализации процесса магнетронного нанесения пленки на образцах подложки. Таким образом, для выбора оптимального режима по нанесению алмазоподобных углеродных покрытий требовалось исследование с различными высок или частотами F и коэффициентами заполнения D . В системе высокоимпульсного магнетронного распыления были испытаны разные частоты и коэффициенты заполнения, соответственно пунктам первого столбца табл. 2: 1 – $F = 50$ кГц, $D = 25$ %; 2 – $F = 50$ кГц, $D = 70$ %; 3 – $F = 70$ кГц, $D = 25$ %; 4 – $F = 100$ кГц, $D = 25$ %. Результаты исследования по режимам представлены на рис. 2–5. С каждого образца спектр снимался три раза в разных точках. Красный, зеленый и синий – это разные точки одного образца, R – интенсивность отражения, %.

В первом режиме экспериментально использовалось одно и то же значение частоты $F = 50$ кГц, а значение коэффициента заполнения D изменялось от 25 до 70 % (рис. 2, 3). Во втором режиме эксперимент также проводился с одним и тем же значением коэффициента заполнения $D = 25$ %, а частота варьировалась от $F = 70$ до 100 кГц (рис. 4, 5).

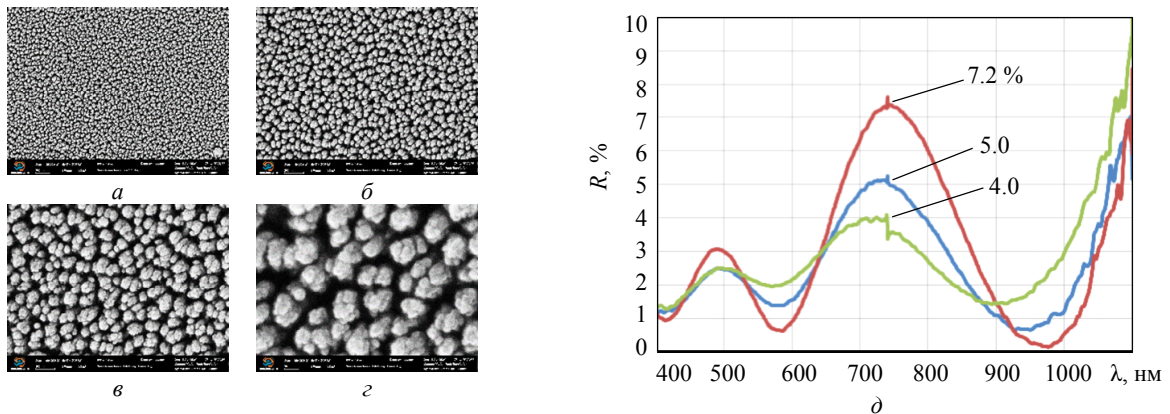


Рис. 2. Электронные микрофотографии (SEM) пленок углерода на монокристаллической кремниевой подложке, полученные при режиме $F = 50$ кГц, $D = 25$ %: $a - 300$ нм; $b - 200$ нм; $v - 100$ нм; $z - 30$ нм и спектральные характеристики покрытий в зависимости от длин волн (λ)

Fig. 2. Electron microphotography (SEM) of carbon films on a monocrystalline silicon substrate, obtained at $F = 50$ kHz, $D = 25$ %: $a - 300$ nm; $b - 200$ nm; $v - 100$ nm; $z - 30$ nm and spectral characteristics of the coatings on wavelength (λ)

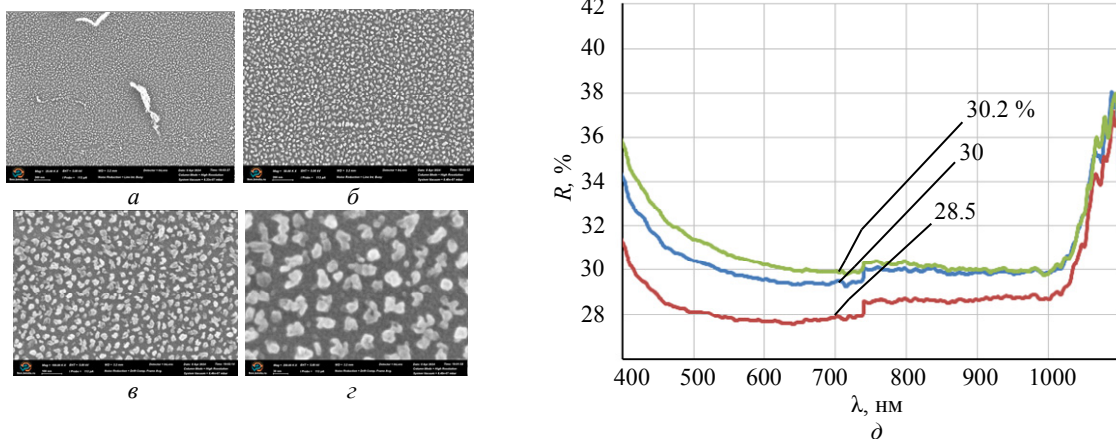


Рис. 3. Электронные микрофотография (SEM) пленок углерода на монокристаллической кремниевой подложке полученные при режиме $F = 50$ кГц, $D = 70$ %: $a - 300$ нм; $b - 200$ нм; $v - 100$ нм; $z - 30$ нм и спектральные характеристики покрытий в зависимости от длин волн (λ)

Fig. 3. Electron microphotography (SEM) of carbon films on a monocrystalline silicon substrate, obtained at $F = 50$ kHz, $D = 70$ %: $a - 300$ nm; $b - 200$ nm; $v - 100$ nm; $z - 30$ nm and spectral characteristics of coatings on wavelength (λ)

Результаты и их обсуждение. Толщина пленки была измерена на сканирующем электронном микроскопе SEM. Время нанесения составляло 1800 с для каждого из образцов. Полученные покрытия были равномерными, гладкими и имели хорошую адгезию к образцам монокристаллического кремния.

При частоте $F = 100$ кГц и коэффициенте заполнения $D = 25$ % получены пленки с высокой равномерностью и однородной структурой (рис. 5). Как видно из рисунка, пленка имеет однородную структуру без видимых дефектов или несплошностей.

Следует отметить, что варьирование рабочих параметров разряда – таких, как частота и коэффициент заполнения, влияет на степени гибри-

дизации углерода в DLC-покрытиях. Это связано с ростом концентрации ионов в плазме по мере увеличения рабочего давления и скорости потока аргона.

Заключение и выводы. Нанесение наноструктурированных тонкопленочных углеродных покрытий методом импульсного магнетронного распыления графитовой мишени (рис. 2–5) обеспечивает образование DLC-пленок с высокой концентрацией доли sp^3 -фазы. Покрытия имеют достаточно однородную поверхность, количество дефектов незначительно. Установлено, что углерод в полученных покрытиях представляет собой беспорядочную смесь областей с тетраэдрической (sp^3) и гексагональной (sp^2) координациями атомов углерода.

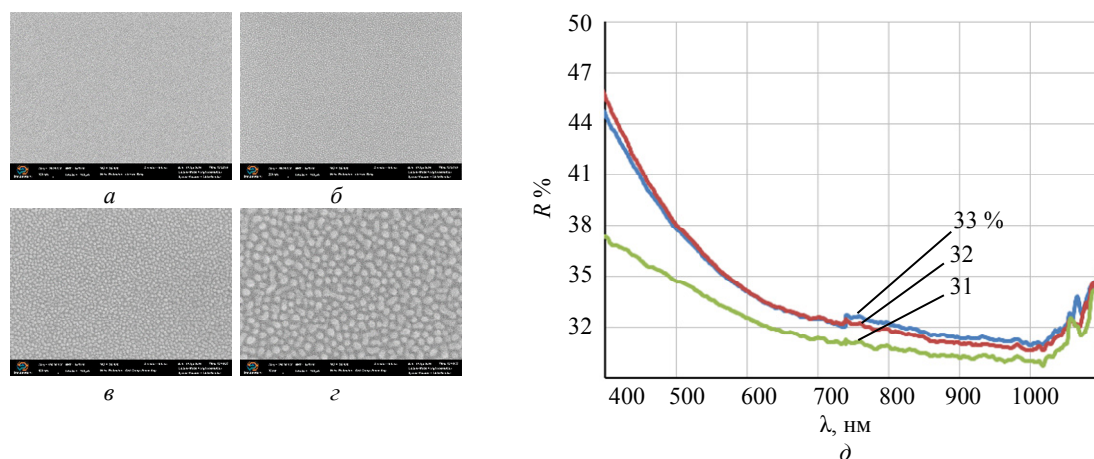


Рис. 4. Электронные микрофотографии (SEM) пленок углерода на монокристаллической кремниевой подложке полученные при режиме $F = 70$ кГц, $D = 25\%$: а – 300 нм; б – 200 нм; в – 100 нм; г – 30 нм и спектральные характеристики покрытий в зависимости от длин волн (δ)

Fig. 4. Electron microphotography (SEM) of carbon films on a monocrystalline silicon substrate, obtained at $F = 70$ kHz, $D = 25\%$: а – 300 nm; б – 200 nm; в – 100 nm; г – 30 nm and spectral characteristics of coatings on wavelength (δ)

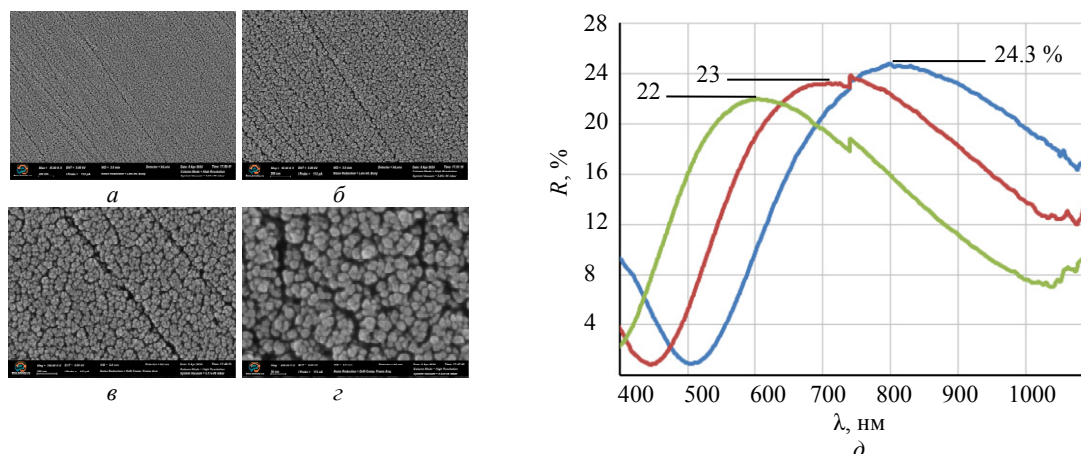


Рис. 5. Электронные микрофотография (SEM) пленок углерода на монокристаллической кремниевой подложке полученные при режиме $F = 100$ кГц, $D = 25\%$: а – 300 нм; б – 200 нм; в – 100 нм; г – 30 нм и спектральные характеристики покрытий в зависимости от длин волн (δ)

Fig. 5. Electron microphotography (SEM) of carbon films on a monocrystalline silicon substrate, obtained at $F = 100$ kHz, $D = 25\%$: а – 300 nm; б – 200 nm; в – 100 nm; г – 30 nm and spectral characteristics of coatings on wavelength (δ)

Получение покрытия из тетраэдрического аморфного углерода (ta-C), содержащего значительную долю sp^3 -связей, что должно обеспечить очень высокие показатели твердости до (60...80 ГПа), – наиболее актуальная задача в области упрочнения углеродных покрытий в настоящее время. Наиболее перспективны для получения подобных покрытий импульсные методы, позволяющие предоставлять минимальные внутренние напряжения в покрытиях ta-C, а также оптимизировать технологические режимы для увеличения скорости нанесения покрытий [11].

HiPIMS имеет преимущества над другими методами, обладая достаточной энергией осаждаемых частиц для образования высокой концентрации sp^3 -фазы и технологичностью.

Согласно литературным данным содержание sp^3 -легированных пленок увеличивается с напряжением смещения, приложенным к образцам в процессе высокоомощного импульсного магнетронного распыления. Структура пленки зависит также от энергии осаждаемых частиц, имея максимум концентрации sp^3 -фазы в диапазоне энергий 30...100 эВ.

Список литературы

1. Robertson J. Diamond-like amorphous carbon // Mater. Sci. Eng. R: Rep. 2002. Vol. 37, no. 4–6. P. 129–281. doi: 10.1016/S0927-796X(02)00005-0.

2. Колесник Л. Л., Мью Ти Ха. Изучение влияния технологических условий формирования алмазоподобных углеродосодержащих покрытий методом

импульсного сильноточного магнетронного распыления на их структуру и свойства // Тез. XVII Междунар. науч.-техн. конф. «Вакуумная техника, материалы и технология». М.: изд-во ООО «Электровакуумные технологии», 2023. С. 47–51.

3. Comparative experimental analysis of the a-C:H deposition processes using CH₄ and C₂H₂ as precursors / S. Peter, K. Graupner, D. Grambole, F. Richter // J. Appl. Phys. 2007. Vol. 102. P. 053304. doi: 10.1063/1.2777643.

4. Plasma deposition of hydrogenated diamond-like carbon films from CH₄-Ar mixtures / G. Cicala, P. Bruno, A. M. Losacco, G. Mattei // Surf. Coatings Technol. 2004. Vol. 180–181. P. 222–226. doi: 10.1016/j.surfcoat.2003.10.044.

5. Transformation of sp³ to sp² sites of diamond like carbon coatings during friction in vacuum and under water vapour environment / T. Le Huu, H. Zaidi, D. Paulmier, P. Voumard // Thin Solid Films. Vol. 290–291. P. 126–130. doi: 10.1016/S0040-6090(96)09198-5.

6. Andersson J., Erck R. A., Erdemir A. Friction of diamond-like carbon films in different atmospheres //

Wear. 2003. Vol. 254, no. 11. P. 1070–1075. doi: 10.1016/S0043-1648(03)00336-3.

7. Robertson J. Amorphous carbon // Advances in Phys. 1986. Vol. 35, no. 4. P. 317–374. doi: 10.1080/00018738600101911.

8. Lifshitz Y. Hydrogen-free amorphous carbon films: correlation between growth conditions and properties // Diam. Relat. Mater. 1996. Vol. 5, no. 3–5. P. 388–400. doi: 10.1016/0925-9635(95)00445-9.

9. Robertson J. Classification of diamond-like carbons / Tribology of Diamond-Like Carbon Films: Fundamentals and Appl. US: Springer, 2008. P. 13–24.

10. Robertson J. The deposition mechanism of diamond-like a-C and a-C:H // Diamond and Related Materials. 1994. Vol. 3, no. 4–6. P. 361–368. doi: 10.1016/0925-9635(94)90186-4.

11. Панфилов Ю. В. Упрочняющие углеродные алмазные и алмазоподобные покрытия // XXVII науч.-техн. конф. с участием зарубежн. спец. «Вакуумная наука и техника». Крым, Судак: Новелла, 2020. С. 147–153.

Информация об авторах

Мью Ти Ха – канд. физ.-мат. наук, докторант кафедры электронных технологий в машиностроении (МТ-11) МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2-я Бауманская, д. 7, Москва, 105005, Россия.

E-mail: myothiha53@gmail.com

<https://orcid.org/0009-0004-9011-1579>

Лю Хаоцэ – аспирант кафедры электронных технологий в машиностроении (МТ-11) МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2-я Бауманская, д. 7, Москва, 105005, Россия.

E-mail: lhaoc@yandex.com

<https://orcid.org/0009-0003-6060-6362>

Ли Чунцун – аспирант кафедры электронных технологий в машиностроении (МТ-11) МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2-я Бауманская, д. 7, Москва, 105005, Россия.

E-mail: lich4@student.bmstu.ru

<https://orcid.org/0009-0006-8041-2487>

Колесник Леонид Леонидович – канд. техн. наук, доцент кафедры электронных технологий в машиностроении (МТ-11) МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2-я Бауманская, д. 7, Москва, 105005, Россия.

E-mail: kolesnik@bmstu.ru

<https://orcid.org/0000-0002-1037-997X>

Вклад авторов:

Мью Ти Ха – подготовка текста статьи, постановка задачи.

Лю Хаоцэ – введение и подбор литературы.

Ли Чунцун – исследование моделей, подготовка текста статьи.

Колесник Л. Л. – обзор технических решений, выводы.

References

1. Robertson J. Diamond-like amorphous carbon // Mater. Sci. Eng. R: Rep. 2002. Vol. 37, no. 4–6. P. 129–281. doi: 10.1016/S0927-796X(02)00005-0.

2. Kolesnik L. L., M'о Ti Ha. Izuchenie vlijanija tehnologicheskikh uslovij formirovanijaalmazopodobnyh ugliedosoderzhashhih pokrytij metodom impul'snogo sil'no-

tochnogo magnetronnogo raspylenija na ih strukturu i svojstva // Tez. XVII Mezhdunar. nauch.-tehn. konf. «Vakuumnaja tehnika, materialy i tehnologija». M.: izd-vo ООО «Jelektrovakuumnje tehnologiji», 2023. S. 47–51. (In Russ.).

3. Comparative experimental analysis of the a-C:H deposition processes using CH₄ and C₂H₂ as precursors

/ S. Peter, K. Graupner, D. Grambole, F. Richter // J. Appl. Phys. 2007. Vol. 102. P. 053304. doi: 10.1063/1.2777643.

4. Plasma deposition of hydrogenated diamond-like carbon films from CH₄-Ar mixtures / G. Cicala, P. Bruno, A. M. Losacco, G. Mattei // Surf. Coatings Technol. 2004. Vol. 180–181. P. 222–226. doi: 10.1016/j.surfcoat.2003.10.044.

5. Transformation of sp³ to sp² sites of diamond like carbon coatings during friction in vacuum and under water vapour environment / T. Le Huu, H. Zaidi, D. Paulmier, P. Voumard // Thin Solid Films. Vol. 290–291. P. 126–130. doi: 10.1016/S0040-6090(96)09198-5.

6. Andersson J., Erck R. A., Erdemir A. Friction of diamond-like carbon films in different atmospheres // Wear. 2003. Vol. 254, no. 11. P. 1070–1075. doi: 10.1016/S0043-1648(03)00336-3.

7. Robertson J. Amorphous carbon // Advances in Phys. 1986. Vol. 35, no. 4. P. 317–374. doi: 10.1080/00018738600101911.

8. Lifshitz Y. Hydrogen-free amorphous carbon films: correlation between growth conditions and properties // Diam. Relat. Mater. 1996. Vol. 5, no. 3–5. P. 388–400. doi: 10.1016/0925-9635(95)00445-9.

9. Robertson J. Classification of diamond-like carbons / Tribology of Diamond-Like Carbon Films: Fundamentals and Appl. US: Springer, 2008. P. 13–24.

10. Robertson J. The deposition mechanism of diamond-like a-C and a-C:H // Diamond and Related Materials. 1994. Vol. 3, no. 4–6. P. 361–368. doi: 10.1016/0925-9635(94)90186-4.

11. Panfilov Ju. V. Uprochnjajushhie uglerodnye almaznye i almazopodobnye pokrytija // XXVII nauch.-tehn. konf. s uchastiem zarubezhn. spec. «Vakuumnaja nauka i tehnika». Krym, Sudak: Novella, 2020. S. 147–153. (In Russ.).

Information about the authors

Myo Thi Ha – Cand. Sci. (Phys.-Math.), Doctoral student of the Department Electronic Technologies in Mechanical Engineering (MT-11) of Bauman Moscow State Technical University (BMSTU), 2nd Bauman-skaya St., 7, Moscow, 105005, Russia.

E-mail: myothiha53@gmail.com

<https://orcid.org/0009-0004-9011-1579>

Liu Haoze – postgraduate student of the Department Electronic Technologies in Mechanical Engineering (MT-11) of Bauman Moscow State Technical University (BMSTU), 2nd Baumanskaya St., 7, Moscow, 105005, Russia.

E-mail: lhaoze@yandex.com

<https://orcid.org/0009-0003-6060-6362>

Li Chongcong – postgraduate student of the Department Electronic Technologies in Mechanical Engineering (MT-11) of Bauman Moscow State Technical University (BMSTU), 2nd Baumanskaya St., 7, Moscow, 105005, Russia.

E-mail: lich4@student.bmstu.ru

<https://orcid.org/0009-0006-8041-2487>

Leonid L. Kolesnik – Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor of the Department Electronic Technologies in Mechanical Engineering (MT-11) of Bauman Moscow State Technical University (BMSTU), 2nd Bauman-skaya St., 7, Moscow, 105005, Russia.

E-mail: kolesnik@bmstu.ru

<https://orcid.org/0000-0002-1037-997X>

Author contribution statement:

Myo Thi Ha – preparation of article text, problem statement.

Liu Haoze – introduction and literature review.

Li Chongcong – model investigation, preparation of article text.

Kolesnik L. L. – review of technical solutions, conclusions.

Статья поступила в редакцию 12.07.2024; принята к публикации после рецензирования 20.11.2024; опубликована онлайн 27.01.2025.

Submitted 12.07.2024; accepted 20.11.2024; published online 27.01.2025.