

Реферат

Выпускная квалификационная работа состоит из 88 страниц, 24 рисунков, 17 таблиц, 45 источников, 1 приложения на английском языке.

Ключевые слова: дуальный магнетрон, планарный магнетрон, пробои на графитовом катоде, DLC, алмазоподобное покрытие, углерод, тонкие пленки, твердость, модуль упругости, коэффициент трения, спектроскопия рамановского рассеяния.

Объектом исследования являются углеродные покрытия, полученные с помощью магнетронной распылительной системы, и их свойства.

Цель работы – исследование влияния параметров МРС (конфигурация магнитного поля, тип источника питания), а также рабочего давления на свойства плёнок углерода.

В процессе исследования проводились: определение толщины и скорости осаждения углеродных покрытий, получение покрытий на дуальной и планарной МРС, исследование свойств полученных покрытий: твердость, модуль упругости и коэффициент трения, определение структуры покрытий методом рамановского рассеяния, определение и решение проблем зажигания и поддержания разряда, описание полученных результатов.

В результате исследования изучены методики осаждения углеродных покрытий при помощи планарной и дуальной конструкции магнетрона, получены углеродные покрытия с высокими механическими свойствами, сравнение которых производилось в зависимости от режима работы магнетрона, конфигурации магнитной системы, конструкции и источника питания магнетрона.

Область применения: упрочнение различных деталей механизмов, увеличение срока службы используемого материала, уменьшение коэффициента трения рабочей поверхности.

Содержание

Введение.....	13
1 Углеродные покрытия и способы их получения	
1.1 Углеродные покрытия их свойства и структура.....	15
1.2 Способы получения углеродных покрытий.....	19
1.3 Физические методы.....	19
2 Описание экспериментального оборудования и методик исследования свойств покрытий	
2.1 Описание экспериментального оборудования и методики нанесения покрытий.....	26
2.2 Измерение толщины покрытия.....	27
2.3 Измерение твердости покрытия.....	29
2.4 Проверка трибологических свойств материала.....	31
2.5 Исследование структуры покрытий.....	33
3 Исследование свойств полученных покрытий; объяснения результатов	
3.1 Проблема возникновения пробоя на графитовом катоде.....	35
3.2 Исследование зависимости скорости осаждения покрытий.....	37
3.3 Исследование твердости и модуля упругости покрытий.....	38
3.4 Исследование коэффициента трения покрытий.....	39
3.5 Структурные исследования покрытий методом Рамана.....	40
4 Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	
4.1 Предпроектный анализ.....	43
4.1.1 Анализ конкурентных технических решений с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения.....	44
4.1.2 SWOT-анализ.....	46

4.2 Инициация проекта.....	48
4.3 Планирование управления научно-техническим проектом	50
4.3.1 Бюджет научного исследования	51
5 Социальная ответственность	
5.1 Анализ опасных и вредных производственных факторов.....	56
5.2 Организационные и технические мероприятия по обеспечению безопасности	57
5.3 Условия безопасной работы на вакуумной установке и ПЭВМ.....	59
5.3.1 Микроклимат	59
5.3.2 Повышенный уровень шума и вибрации на рабочем месте.....	60
5.3.3 Повышенный уровень воздействия электромагнитного излучения, умственное перенапряжение и монотонность труда.....	61
5.4 Электробезопасность.....	62
5.5 Пожарная и взрывная безопасность	64
Заключение	67
Список публикаций.....	69
Литература	70
Приложение А. Structure, Properties and Applications of DLC Coatings	74

Введение

Создание изделий с повышенным ресурсом работы сопряжено со значительными трудностями. Получение новых материалов: сплавов, композитов и т.д. является достаточно сложным и дорогостоящим направлением исследований. В настоящее время основным способом увеличения срока службы различных деталей механизмов, а также, например, биоимплантов является модификации их поверхности, которая может быть осуществлена различными способами [1].

Среди них лидирующее положение занимают различные методы осаждения тонкоплёночных покрытий. Многие из них являются достаточно хорошо изученными, а спектр, получаемых с их помощью плёнок, весьма разнообразен. При этом получаемые результаты, например увеличение срока службы изделия, могут быть достаточно высоки.

Одним из материалов, тонкие плёнки которого могут быть использованы в этом направлении, является углерод [2]. Покрытия на его основе обладают уникальными свойствами, которые характеризуются низким коэффициентом трения, высокой химической стойкостью и износостойкостью рабочих поверхностей деталей [3]. Так же они обладают высокой твердостью, имеют высокую теплопроводность, хорошими электроизоляционными свойствами [3], биосовместимы и хемосовместимы [4,5]. В связи с этим появилось большое количество методов его осаждения. Одним из них является распыление графитовых мишеней в плазме магнетронного разряда.

Магнетронные распылительные системы (МРС) оказались весьма перспективными для нанесения углеродных покрытий, обладающих низким коэффициентом трения и достаточно высокой твердостью. Они способны обеспечить достаточно высокую скорость осаждения, равномерность и полное отсутствие капельной фракции. Однако, свойства осаждаемых с помощью МРС плёнок сильно зависят от режимов осаждения,

электрического питания и конфигурации магнитного поля. В связи с этим возникла необходимость выполнить исследования по выявлению особенностей работы магнетрона при распылении графитовой мишени, а также оценить влияние режимов осаждения на свойства углеродных покрытий.

В связи с этим **цель работы** состоит в исследовании влияния параметров МРС (конфигурация магнитного поля, тип источника питания), а также рабочего давления на свойства плёнок углерода.

Для этого необходимо решить следующие **задачи**:

- 1) определить скорость осаждения углеродных покрытий при использовании различных типов МРС;
- 2) получить экспериментальные образцы плёнок при различных режимах работы МРС;
- 3) исследовать механические свойства полученных покрытий: твердость, модуль упругости и коэффициент трения;
- 4) исследовать структуру покрытий методом Рамановской спектроскопии.

1 Углеродные покрытия и способы их получения

1.1 Углеродные покрытия их свойства и структура

Углеродное покрытие – это структура, состоящая из комбинаций алмазных (sp^3) и графитоподобных (sp^2) связей. Такие покрытия обычно являются аморфными, что говорит о наличии ближнего порядка и отсутствии дальнего атомарного порядка в структуре покрытия.

Как известно, углерод может образовывать множество аллотропных форм из-за его валентности и имеет три гибридизации: sp^3 , sp^2 и sp^1 (рис.1.1).

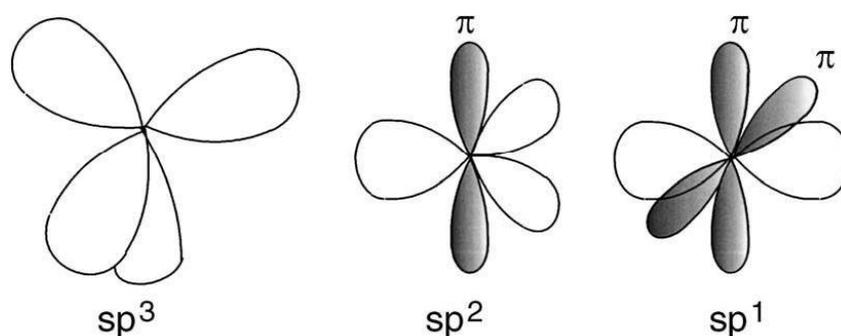


Рисунок 1.1 – Фазы гибридизации углерода: sp^3 , sp^2 и sp^1 [6].

Наиболее известные аллотропные формы углерода: алмаз, графит и аморфный углерод (рис.1.2) [7-9]. Алмаз имеет кубическую кристаллическую структуру с четырехкратно соединенными sp^3 связями (рис.1.2 а). Графит имеет гексагональную решетку с sp^2 связями в двумерной плоскости структуры, которые соединены между собой слабыми силами (рис.1.2 б). Аморфный углерод может иметь любую комбинацию sp^3 , sp^2 и даже sp^1 связей в структуре (рис.1.2 в), с возможным наличием до 60 % атомов водорода [10].

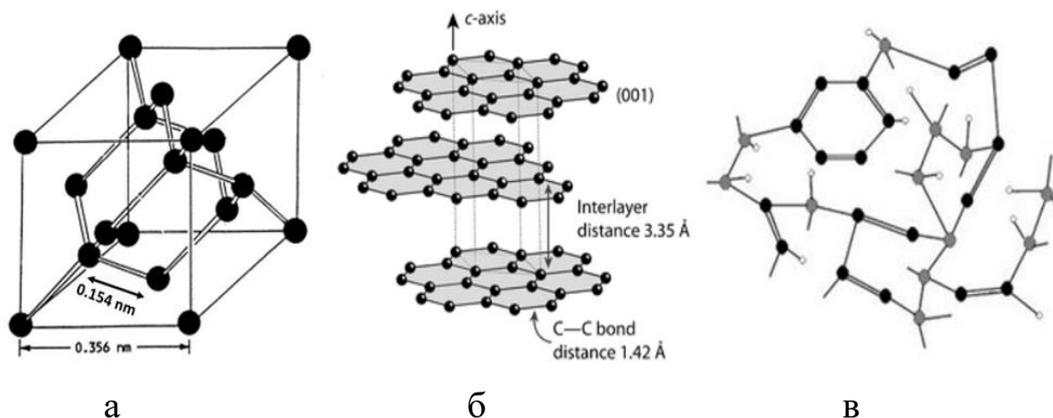


Рисунок 1.2 – Структура углерода в алмазе (а), графите (б) и аморфном углероде (в). [7-9]

В зависимости от наличия водорода в структуре, пленки делят на две большие группы [11]:

- 1) Полученные при помощи графитовых мишеней и содержащие в основном углерод в своей структуре, называемые аморфным углеродом (a-C) или аморфным алмазом (ta-C).
- 2) Полученные в результате реакции водорода и углерода, называемые гидрогенизированным аморфным углеродом (a-C:H).

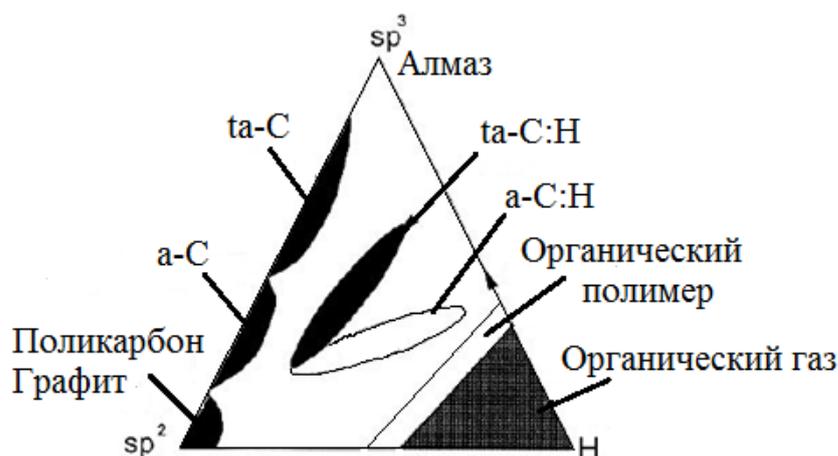


Рисунок 1.3 – Фазовая диаграмма, показывающая классификацию углеродных покрытий в зависимости от концентрации sp^2 , sp^3 фаз и наличия водорода [12].

Содержание водорода в пленках с высокой концентрацией sp^2 и sp^3 связей очень низкое. Если sp^3 фаза является преобладающей, пленки являются алмазоподобными, тогда как с преобладающим соединением sp^2 пленки по свойствам похожи на графит (рис. 1.3).

Свойства углеродных покрытий можно изменять в зависимости от требуемой функциональности, добавляя в структуру иные материалы такие, как Si, N, атомы металла, F [13].

Разные методики и режимы работы оборудования так же позволяют получать разные по свойствам углеродные покрытия. Структура может быть промежуточной между алмазом, графитом и углеводородным полимером, с различными пропорциями углерода sp^3 , sp^2 и водорода. Сравнение основных свойств различных аморфных и кристаллических форм углерода можно увидеть в таблице 1.1 [11, 13-16].

Таблица 1.1 – Сравнение основных свойств различных аморфных и кристаллических форм углерода.

Структура	a-C, ta-C	a-C:H	Алмаз	Графит
Свойства				
sp^3 , %	40-70	50	100	0
Кристаллическая решетка	Аморфная	Аморфная	Кубическая	Гексагональная
Плотность, г*см ⁻³	3,1	1,2 – 2,3	3,52	2,3
Удельное сопротивление, Ом*см	$3 \cdot 10^{11}$	< 1	10^{16}	10^{-2}
Зона оптической видимости, эВ	2,5	1,1 – 1,7	55	0
Модуль упругости, ГПа	100 – 800		1000 – 1200	686, (a); очень мал при (⊥ a).
Твердость, ГПа	10 – 80	2 – 10	100	
Термостойкость, °C	> 700	> 200	> 700	> 700

Как видно из таблицы 1.1, свойства углеродных покрытий могут меняться в зависимости от концентрации sp^3 фазы. Такие покрытия обладают несколькими уникальными свойствами. Особенно важными являются механические свойства, такие как высокая твердость, высокий модуль упругости, низкий коэффициент трения и низкий износ. Благодаря своей аморфной структуре, углеродное покрытие не имеет границ между зернами, что позволяет ему быть очень гладким материалом. Кроме того углеродные покрытия химически инертны, биосовместимы и хемосовместимы [17,18].

Наличие всех этих свойств делает углеродные покрытия привлекательными для многих направлений и дает широкий спектр применений в разных областях промышленности (табл. 1.2) [11,19].

Таблица 1.2 – Применение углеродных покрытий в зависимости от их свойств.

Свойства	Способы использования	Приложения
Прозрачность в видимом свете и инфракрасный диапазон. Оптический диапазон: 1– 4 эВ.	Оптические покрытия	Противобликовые, отражающие и износостойкие покрытия для инфракрасной оптики.
Химическая инертность по отношению к кислотам, щелочам и органическим растворителям.	Химически инертные покрытия, покрытия имплантантов	Защита от коррозии магнитных носителей информации, биомедицинская совместимость и безопасность.
Высокая твердость, $H = 5 - 80$ ГПа, низкий коэффициент трения: $<0,01-0,7$	Износостойкие покрытия, покрытия имплантантов, смазочные покрытия.	Магнитные жесткие диски, магнитные ленты, бритвенные лезвия (подшипник, шестерни).
Гладкость в наноразмерах, низкая шероховатость.	Очень тонкие покрытия < 5 нм	Напыления на магнитные носители.
Широкий спектр электрических сопротивлений = $10^2 - 10^{16}$ Ом/см	Изоляционные покрытия, диэлектрические.	Изоляционное напыление.
Низкая диэлектрическая константа < 4	Покрытия с малой эмиссией	

1.2 Способы получения углеродных покрытий

Углеродные пленки могут быть получены из твердого углерода или углеводородных газов, таких как метан, ацетилен и бензол, и, как правило, процессы образования протекают в вакуумной камере. В зависимости от источника углерода нанесение углеродных покрытий можно отнести к одной из двух следующих категорий [14]:

1. Химическое газофазное осаждение (CVD – Chemical Vapor Deposition).

Метод химического осаждения покрытий из газовой фазы, при котором подложка помещается в камеру и при температуре 950 – 1100 °С. Газы реагируют и наносят тонкий слой материала на поверхность подложки. Недостатки этого метода в том, что применяются очень дорогие химические реагенты ($TiCl_4$, NH_3) и нужно производить постоянный точный контроль реакций в рабочей камере [13]. Как правило, химическими методами получают углеродные покрытия в соединении с водородом a-C:H.

2. Физические методы (PVD – Physical Vapor Deposition).

Процесс обозначает группу методов напыления в вакууме, при котором покрытие получается путём испарения атомов мишени и доставки их на подложку через газовую фазу [13]. Физическими методами можно получать как алмазоподобные ta-C, так и аморфные a-C пленки углерода. Физические методы по сравнению с химическими являются более безопасными, дешевыми и безотходными, поэтому далее более подробно будут рассмотрены PVD методы получения тонкопленочных покрытий.

1.3 Физические методы

Из физических (PVD) методов нанесения углеродных пленок можно выделить:

- Лазерное испарение (абляция):

Испарение мишени осуществляется под действием лазерного луча при давлении $10^{-5} - 10^{-3}$ Па. Длительность импульса лазера лежит в диапазоне от 1 мкс до 1 фс (рис. 1.4). Углеродные покрытия, полученные данным методом, обладают хорошими характеристиками. Например, в работе [20] получено покрытие на поверхности имплантанта с твердостью около 35 ГПа. Преимущества метода: получение покрытий сложных соединений, высокая чистота покрытий (минимум примесей). Недостатки метода: сложность реализации, неравномерность по толщине.

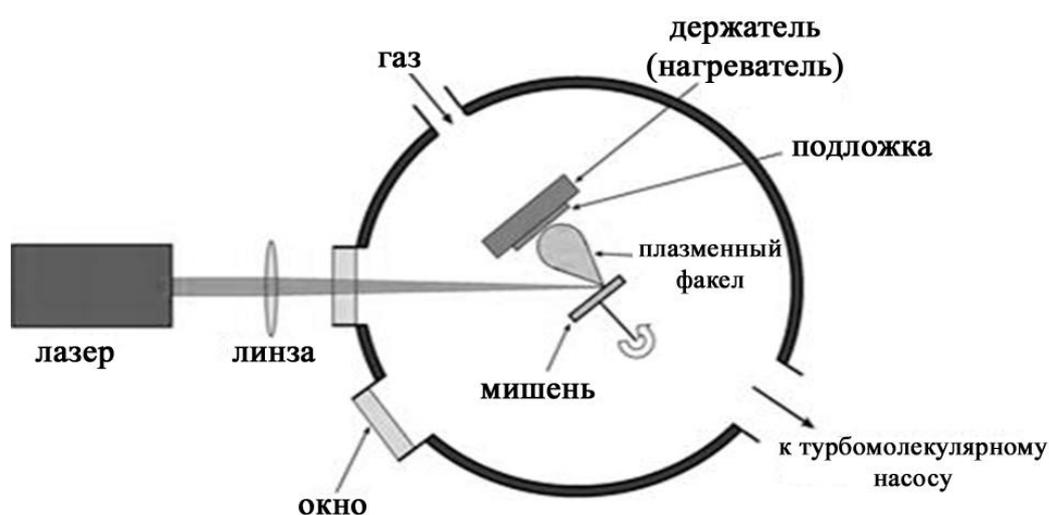


Рисунок 1.4 – Принцип импульсного лазерного осаждения материалов [21].

- Вакуумно-дуговое испарение:

Процесс происходит в вакууме при давлении $10^{-3} - 10^{-2}$ Па. Схематично метод представлен на рис. 1.5. Процесс можно реализовать как при постоянном токе, так и при импульсном с частотой 1-50 кГц. Данным методом получают углеродные пленки с лучшими свойствами по сравнению с другими методами. Твердость таких покрытий может достигать 70-80 ГПа, как в работе [22]. Преимущества метода: высокая скорость осаждения, относительная простота технической реализации, эффективная ионная очистка изделий перед нанесением покрытий. Недостатки метода: наличие в

структуре покрытий микрокапельной металлической фазы, относительно высокие температуры осаждения покрытий.

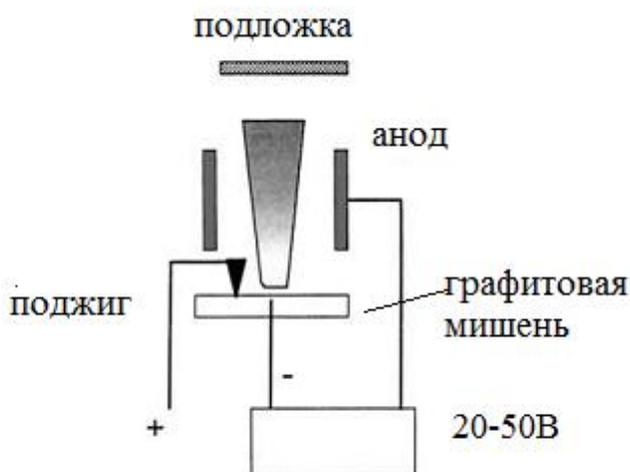


Рисунок 1.5 – Схема вакуумно-дугового осаждения материалов.

- Магнетронное распыление:

Магнетронные распылительные системы (МРС) относятся к системам распыления диодного типа, в которых материал распыляется за счет бомбардировки поверхности мишени ионами рабочего газа, образующимися в плазме аномально тлеющего разряда [23]. Процесс ионного распыления (рис. 1.6) происходит при давлениях 0,05 – 1 Па. В качестве рабочих газов используют Ar, N₂, O₂, CH₄. Основные виды покрытий: полный спектр металлических покрытий, керамические покрытия, нанокompозиты, углеродные покрытия.

Основными элементами МРС являются магнитная система, мишень-катод и анод (рис. 1.6). Запитывание системы производится от источника постоянного (DC) или импульсного (AC) тока с определенной частотой и коэффициентом заполнения импульса. Распыление поверхности мишени происходит между местами входа и выхода силовых линий магнитного поля. Из-за этого она имеет вид замкнутой дорожки, геометрию которой определяют формой полюсов магнитной системы.

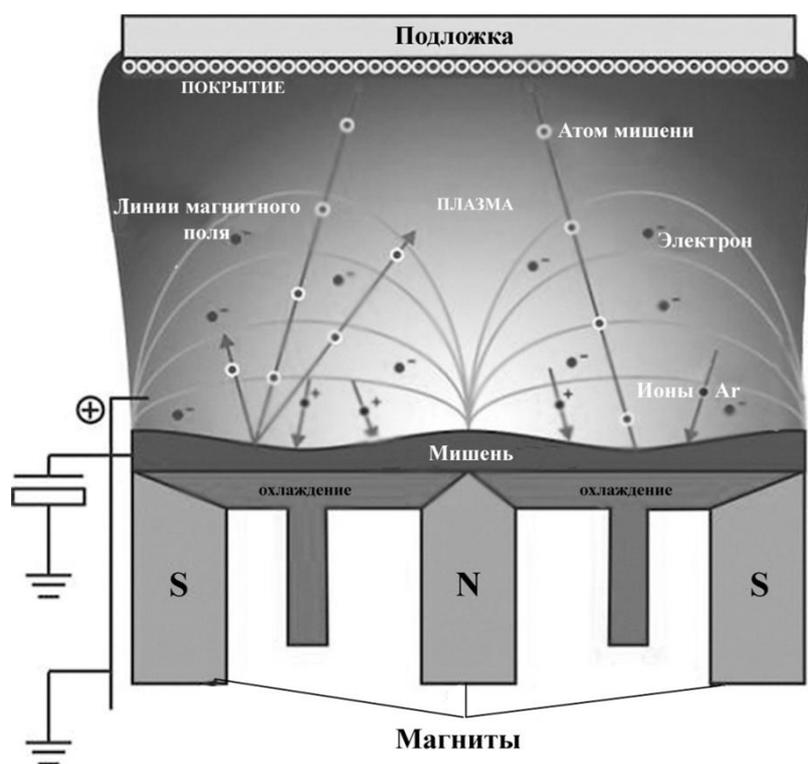


Рисунок 1.6 – Принцип магнетронного нанесения покрытий [24].

При зажигании разряда, первый электрон попадает в магнитную ловушку, образованную скрещенными электрическим и магнитным полями. Электрон начинает двигаться по циклоиде, производя акты ионизации газа. Вследствие чего ионы рабочего газа бомбардируют поверхность мишени, осуществляя его распыление, а электроны, покинувшие катод, ускоряются перпендикулярно ему электрическим полем, попадают на анод и захватываются им. Причем, увеличивая плотность ионного тока, можно увеличить скорость распыления мишени, что напрямую связано с локализацией плазмы у распыляемой поверхности.

Преимуществами данного метода являются: плотная микро- (нано-) кристаллическая структура покрытий при полном отсутствии капельной фазы; возможность нанесения покрытий на термочувствительные материалы при низких температурах; достаточно высокая скорость осаждения. Недостатки: относительная сложность технической реализации метода при

получении реактивных (или керамических) покрытий – проблема «исчезающего анода»; относительно высокая стоимость оборудования.

Вслед обычной планарной МРС была создана дуальная магнетронная распылительная система (ДМРС). Дуальный магнетрон (рис. 1.7) – два магнетрона, электрически изолированные друг от друга, и установленные в общем корпусе. Магнетроны могут иметь как одинаковые, так и различные мишени и могут располагаться как в одной плоскости, так и под углом друг к другу [25].

Создание ДМРС – попытка решить проблемы и устранить недостатки МРС [26]. Основными преимуществами использования дуальной МРС перед использованием МРС являются:

- увеличение скорости напыления пленок (благодаря увеличению скорости ионизации атомов рабочего газа и повторяющемуся процессу «напыление + очищение»);
- большая энергетическая эффективность по отношению к МРС;
- решение проблемы «исчезающего» анода;
- отсутствие опасности загрязнения продуктами распыления стенок камеры и покрытий;
- отсутствие опасности возникновения пробоев.

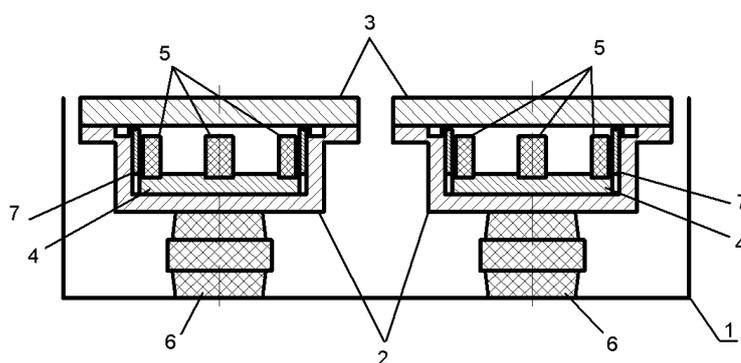


Рисунок 1.7 – Схема ДМРС [25]: 1 – общий корпус; 2 – планарные магнетроны; 3 – мишень; 4 – магнитопровод; 5 – магниты; 6 – изоляторы; 7 – шунт.

Дуальное магнетронное распыление осуществляется сдвоенными магнетронами, которые питаются СЧ импульсами. Чаще всего используются схема питания дуальных среднечастотных магнетронов одним источником питания. Питание на магнетроны подается в противофазу СЧ импульсным биполярным напряжением синусоидальной или близкой к прямоугольной, форме.

При работе дуальной МРС первый полупериод один магнетрон работает катодом, а другой анодом. Второй полупериод – наоборот. В один полупериод мишень, являющаяся катодом, очищается от излишнего диэлектрика. Кроме того, вторичные электроны, выбитые из мишени-катода, ускоряются ко второму магнетрону, мишень которого является анодом. Эти электроны нейтрализуют положительный заряд на поверхности диэлектрика, что предотвращает появление пробоев. Таким образом, мишени магнетронов поочередно перезаряжаются и очищаются, благодаря чему на их поверхности не может вырасти толстый слой диэлектрика. Таким образом, решается проблема «исчезающего» анода [27].

Одной из особенностей дуальной магнетронной системы является возможность изменения полярностей любого из магнетронов [25]. Это приводит к изменению конфигурации магнитного поля, создаваемого магнетронами (рис. 1.8).

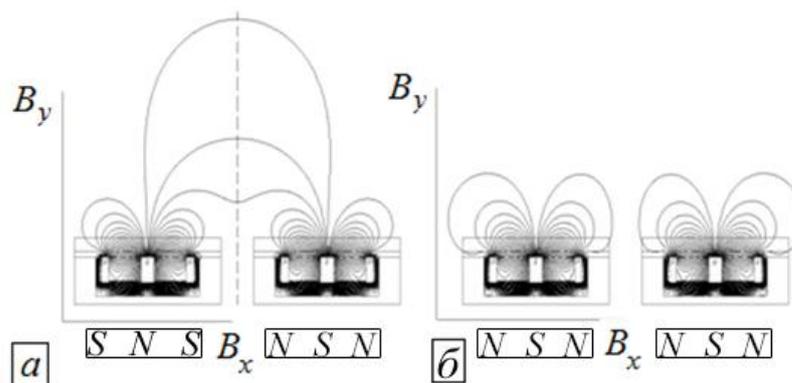


Рисунок 1.8 – «Замкнутая» магнитная система (а) и «зеркальная» магнитная система (б).

В случае если конфигурация магнитной системы (МС) является «зеркальной» (рис. 1.8 *а*), то есть полярность магнетронов одинаковая, происходит отталкивание магнитных полей от центральной оси. Вследствие этого ионы начинают двигаться в направлении магнитных полей, и расположение плазмы принимает «зеркальный» характер. Если полярность одного из магнетронов противоположна другому (рис. 1.8 *б*), происходит стягивание магнитных полей к центральной оси. Происходит образование дополнительной магнитной ловушки. Расположение плазмы в данном случае принимает «замкнутый» характер. Это приводит к повышенному воздействию ионов на подложку, но только в том случае, если подложка находится на достаточном расстоянии от магнетронной системы.

Использование разных систем и режимов работы МРС при получении образцов может привести к изменению структуры покрытия и, как следствие, к изменению свойств образца.

2 Описание экспериментального оборудования и методик исследования свойств покрытий

2.1 Описание экспериментального оборудования и методики нанесения покрытий

Работа осуществлялась на вакуумной установке, схема которой, представлена на рис. 2.1.

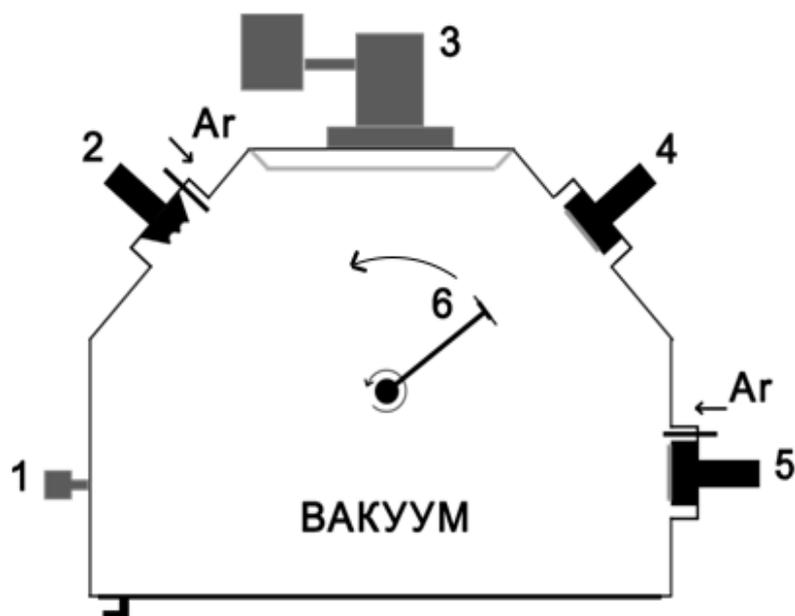


Рисунок 2.1 – Схема вакуумной установки: 1 – прибор для измерения давления в камере «Micro-Ion»; 2 – ионный источник; 3 – система откачки камеры до высокого вакуума; 4 – планарный магнетрон с углеродной мишенью; 5 – планарный магнетрон с титановым катодом; 6 – подложка, закрепленная на вращающемся столике; Ar – рабочий газ аргон.

Установка включает в себя:

- турбомолекулярный насос;
- пластинчато-роторный насос;
- вакуумметр «Micro-Ion»;
- расходомер газа;
- клапан вакуумный для напуска атмосферы;
- шкаф управления.

На первом этапе камера откачивалась до высокого вакуума $1 \cdot 10^{-2}$ Па, напускался рабочий газ Ar и производилась чистка титановой подложки ионным источником (для удаления окисла и загрязнений с поверхности) в течение 30 минут при рабочих параметрах ионного источника: $U = 3000$ В, $I = 0,25$ А. Далее наносился подслои Ti планарным магнетроном (рис. 2.2) толщиной примерно 100-150 нм для улучшения адгезии основного покрытия.

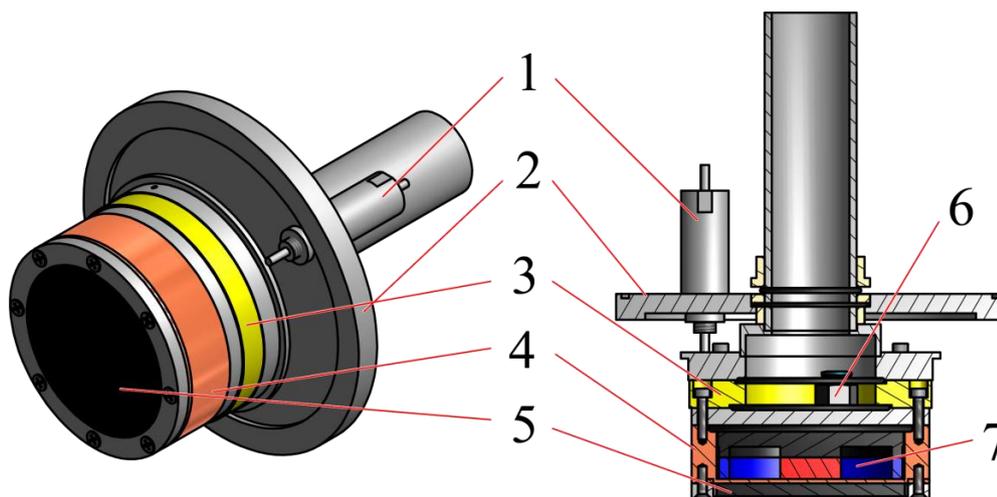


Рисунок 2.2 – Планарный магнетрон: 1 – напуск рабочего газа; 2 – фланец; 3 – диэлектрическая прокладка; 4 – медный корпус; 5 – мишень; 6 – водяное охлаждение; 7 – магнитная система.

В конце наносилось углеродное покрытие толщиной ~ 1 мкм планарным магнетроном (рис. 2.2) или дуальным магнетроном (сдвоенные планарные). Габаритные размеры мишени составляли 90x8 мм. При нанесении покрытий планарным магнетроном было выбрано три режима питания магнетрона: постоянный ток (DC), импульсный ток (AC) 1 кГц и 100 кГц.

2.2 Измерение толщины покрытия

Для измерения толщины покрытий использовался «Calotest» (рис. 2.3). Данный метод широко используется для анализа покрытий толщиной от 0,1 до 50 мкм. Метод шарового истирания быстр и точен для определения толщины как однослойных, так и многослойных покрытий [28].

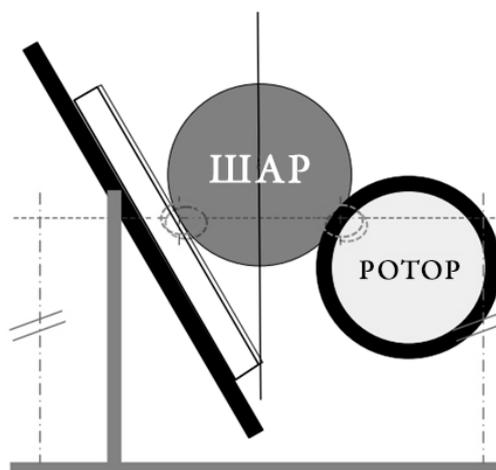


Рисунок 2.3 – Прибор для определения толщины покрытий «Calotest» [29].

Шар известного диаметра опускается на поверхность исследуемого образца с выбранной нагрузкой. Ротор двигателя соединен с валом калотестера, на котором сделаны пазы для передачи вращения шару из нержавеющей стали с абразивной пастой [29]. Вращение шара с нанесенным на него абразивным веществом приводит к образованию на подложке сферической выемки – шлифа (рис. 2.4).

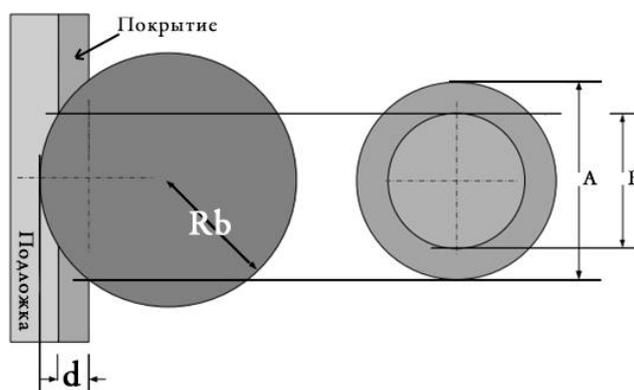


Рисунок 2.4 – Расчет толщины покрытия при помощи шлифа [29].

Оптический анализ проекции на плоскость получившегося шлифа на покрытие и матрице позволяет определить толщину покрытия по формуле [29]:

$$d = \frac{1}{2} \left(\sqrt{4Rb^2 - B^2} - \sqrt{4Rb^2 - A^2} \right) \quad (1)$$

2.3 Измерение твердости покрытий

Для измерения твердости и модуля упругости покрытий могут использоваться различные методы: Бринелля, Роквелла и Виккерса [30]. Применение различных методов измерений твердости обусловлено механическими свойствами поверхности и конструктивно-технологическими особенностями изделий.

В данной работе использовался метод Виккерса (рис. 2.5). Он основан на вдавливании под нагрузкой P в испытуемый металл наконечника в виде алмазной пирамиды [31]. Величина нагрузки P зависит от механических свойств и толщины испытуемого металла: чем тоньше испытуемый металл, тем меньше нагрузка; чем больше твердость металла, тем больше нагрузка. Величина нагрузки находится в пределах 5 – 12 кг. Продолжительность выдержки под нагрузкой для черных металлов 10 – 15 сек, для цветных 30 ± 2 сек.

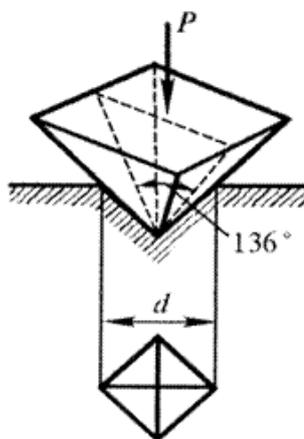


Рисунок 2.5 – Метод Виккерса [32].

Величина твердости по Виккерсу HV определяется по формуле [33]:

$$HV = \frac{P}{F} \left[\frac{\text{кгс}}{\text{мм}^2} \right], \quad (2)$$

где P – нагрузка; F – площадь отпечатка. Или можно измерить по формуле (рис. 1.4):

$$HRV = k \cdot \frac{P}{D^2}, \quad (3)$$

где k – размерная константа, P – усилие вдавливания, D – диагональ отпечатка.

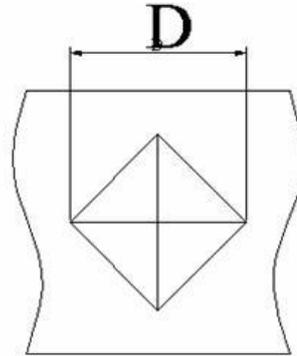


Рисунок 2.6 – Метод Виккерса для формулы (3) [32].

Для измерения твердости в работе используется нанотвердомер фирмы CSEM, который работает следующим образом [34]: по катушкам, находящимся в магнитном поле постоянного магнита (рис. 2.7), пропускается соответствующий импульс тока, в результате чего создается электрическое поле, которое давит на индентор с алмазным наконечником. Индентор опускается в точку поверхности образца, с заданной заранее нагрузкой. Он возвращается в свое исходное положение после того как нагрузка на него достигла своего максимального значения, а направление тока катушек поменялось в противоположную сторону. Для процесса индентации должно выполняться условие перпендикулярного расположения образца относительно индентора. Если это условие не выполнено, то на одном из емкостных датчиков возникает сигнал, который запрещает процесс индентации. В этом случае необходимо заново переустановить исследуемый образец.

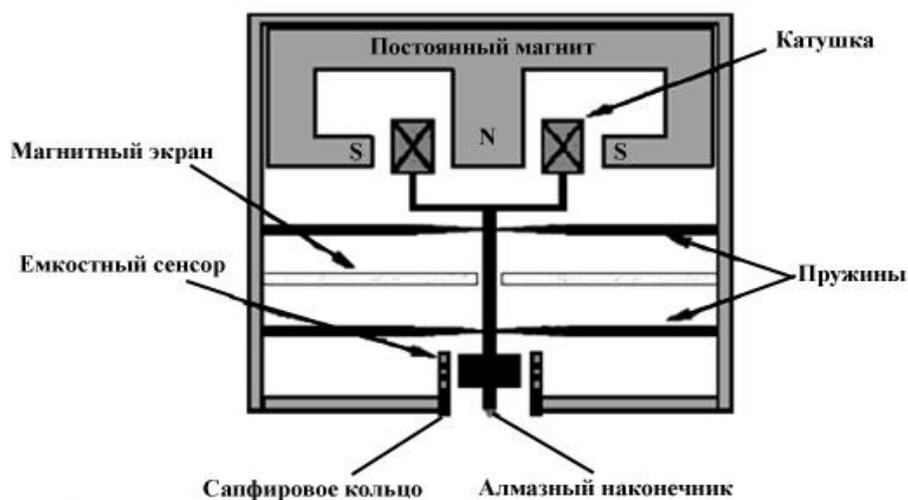


Рисунок 2.7 – Схема нанотвердомера «Nano Hardness Tester». [34]

Обработка экспериментальных данных осуществляется по результатам измерений не менее 3 отпечатков, полученных при одинаковых условиях эксперимента для уменьшения погрешности измерения.

Прежде, чем индентор начинает опускаться на поверхность материала, задается нагрузка, с которой он будет давить на образец. После того как величина нагрузки достигает максимального значения, индентор начинает разгружаться, то есть нагрузка, действующая на него, постепенно сводится к нулю, а он сам возвращается в свое исходное положение.

Твердость Виккерса определяется максимальной нагрузкой P_{max} , разделенной на площадь контакта после разгрузки [34]:

$$H_v = \frac{P_{max}}{A_c * 9.81} \quad (4)$$

2.4 Измерение коэффициента трения покрытий

Для измерения коэффициента трения материала использовался высокотемпературный трибометр [35] – прибор, который основан на принципе трения индентора о поверхность – «pin on disk» (рис. 2.8). Индентор упирается в тензодатчик, который откалиброван. Тензодатчик – прибор, который преобразует прикладываемую к нему нагрузку в

электрический ток. С тензодатчика информация передаётся в компьютер, где при помощи специальной программы отображается на мониторе.



Рисунок 2.8 – Процесс нанесения трека [35].

Высокотемпературный трибометр состоит из следующих элементов [35]:

1. Держатель индентора;
2. Защитный кожух;
3. Нагреватель;
4. Вращающийся стол;
5. Ручка перемещения держателя;
6. Фиксатор в узле перемещения держателя;
7. Тензодатчик;
8. Груз.

На рисунке 2.8 изображён процесс исследования износостойкости на высокотемпературном трибометре. Образец, который имеет плоскую поверхность, закрепляется на вращающемся столе. Проводится настройка держателя. Устанавливается груз. После запуска прибора образец начинает вращаться. На него наносится трек.

2.5 Исследование структуры покрытий

Структуру покрытий можно исследовать такими методами как рентгенофазовый анализ (РФА), инфракрасная (ИК) спектроскопия и рамановская спектроскопия. Так как метод РФА является не чувствительным к аморфным структурам [36], для исследования углеродных покрытий была выбрана рамановская спектроскопия. Данный метод позволяет определить наличие графитовой sp^2 и алмазной sp^3 фаз в углеродных покрытиях и классифицировать их.

Суть метода заключается в облучении образца пучком монохроматического света, который рассеивается на нем. Основная часть рассеянного излучения на образце имеет такую же частоту, что и у исходного излучения. Такой процесс называется Рэлеевским рассеянием (99,999 %). Остальная часть рассеянного излучения (рамановская) будет иметь такую частоту, которая смещена относительно частоты возбуждающего излучения лазера (0.0001 %). Лучи, полученные после рассеяния, собираются с помощью линзы и пропускаются через светофильтр, который отделяет релеевское излучение от рамановского. Отделенные рамановские лучи усиливаются и попадают на детектор, которые фиксирует их и передает данные на компьютер.

Измерение рамановских спектров производилось на комплексе Centaur U HR, имеющем в своем составе сканирующий зондовый микроскоп, конфокальный микроскоп/спектрометр с двойной дисперсией, конфокальный лазерный микроскоп и оптический прямой микроскоп (рис. 2.9).

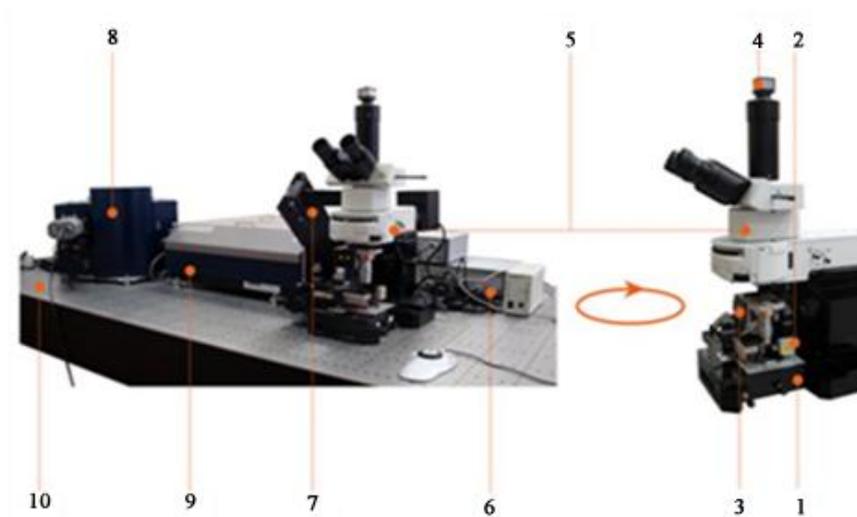


Рисунок 2.9 – Внешний вид установки Centaur U HR [37]: 1 – сканирующее основание Ratis; 2 – сканирующая головка Certus; 3 – z-подвижка для объектива Vectus; 4 – видеокамера; 5 – оптический микроскоп; 6 – контроллер; 7 – оптико-механический модуль; 8 – спектрометр; 9 – перископическая система сопряжения с микроскопом; 10 – оптический стол.

Главной отличительной особенностью Centaur является возможность измерения рамановских спектров вблизи линии возбуждения до 20 см^{-1} , и высоким спектральным разрешением 0.01 нм . Все имеющиеся на рынке аналоги имеют возможность измерения спектров $100\text{--}200 \text{ см}^{-1}$ в силу классической конструктивной особенности, связанной с применением краевых режекторных фильтров, что и ограничивает их возможности. Монохроматор в Centaur имеет уникальную оптическую схему, устраняющую этот недостаток без использования краевых фильтров. Использование данного монохроматора позволяет регистрировать как стоксовы, так и антистоксовы линии. [37]

3 Исследование свойств полученных покрытий; объяснения результатов

3.1 Проблема возникновения пробоя на графитовом катоде

При использовании планарной МРС для нанесения углеродных покрытий возникла проблема образования пробоев. Не смотря на то, что распыление графитовой мишени происходит в среде инертного газа Ar, на поверхности мишени стал возникать диэлектрический слой (рис. 3.1), наличие которого приводит к образованию пробоев и разрушению мишени.

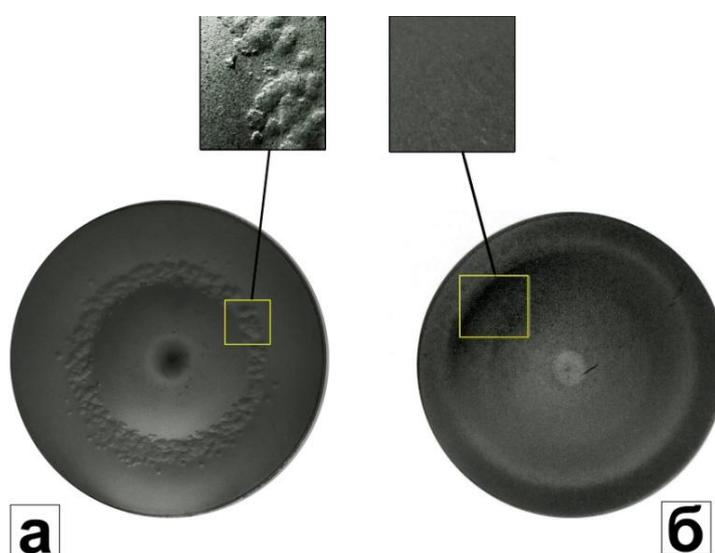


Рисунок 3.1 – Графитовая мишень: *а* – планарная МРС; *б* – дуальная МРС.

Структурный анализ Рамановским методом показал наличие соединения углерода с водородом (С:Н) в области образования наростов (рис. 3.2). Видно, что для чистой мишени (без слоя диэлектрика) характерно наличие пиков G (graphite) со сдвигом 1550 см^{-1} и D (disorder defects) со сдвигом 1320 см^{-1} , при этом интенсивность G пика больше, чем D. Следовательно, можно классифицировать вещество мишени как коммерческий графит [38]. Далее при движении от чистого участка к участку с наибольшей концентрацией диэлектрика (рис. 3.2 «5») видно, что интенсивность и ширина пиков возрастает. Это приводит к слиянию пиков и

образованию одного целого со сдвигом 1545 см^{-1} , и позволяет утверждать, исходя из источника [38], что в соединении с углеродом содержится водород.

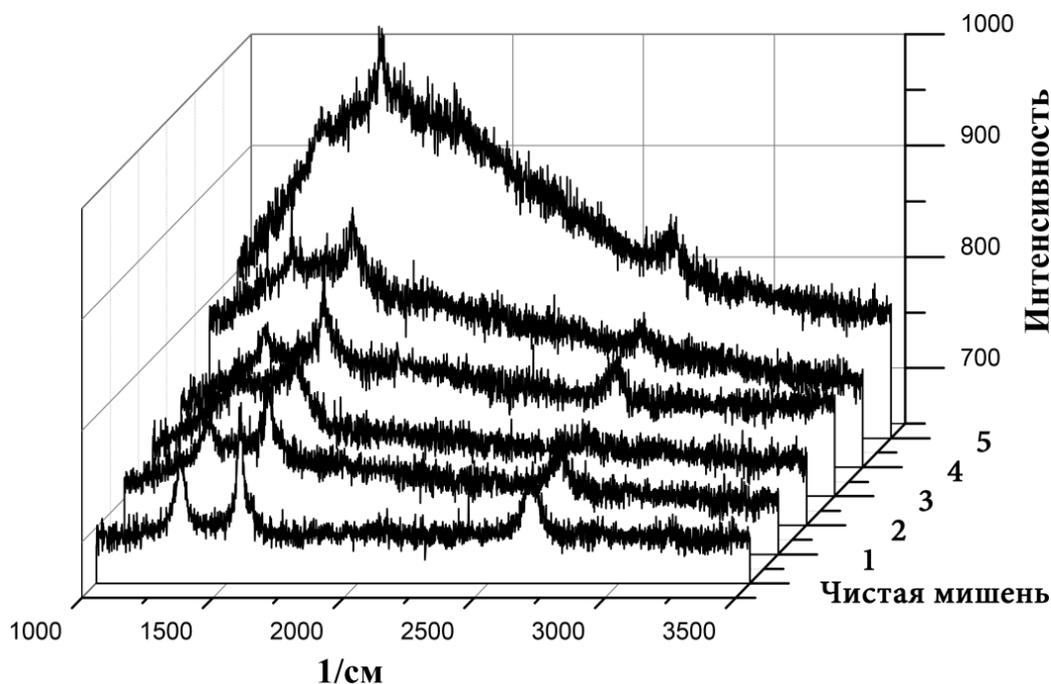


Рисунок 3.2 – Структурный анализ мишени методом Рамана при движении пучка лазера от чистого участка до пика нароста диэлектрика (5).

Источники литературы для объяснения природы данного явления найти не удалось. Можно предполагать, что поверхность углеродной мишени в процессе распыления взаимодействует с ионами водорода, образовавшимися в результате контакта плазмы и паров воды, оставшихся в рабочей камере. В результате, на поверхности мишени образуется соединение углерода с водородом (С:Н), которое является диэлектриком и приводит к накоплению положительного заряда на поверхности и возникновению пробоя.

Решить данную проблему удалось использованием дуальной МРС, которая в процессе работы нейтрализует положительный заряд на поверхности мишени за счет поочередного распыления и происходит самоочищение от слоя диэлектрика, делая процесс нанесения углеродных пленок более стабильным.

3.2 Исследование скорости осаждения покрытий

На первом этапе исследовалась скорость осаждения покрытий в зависимости от рабочего давления в интервалах 0,1 Па – 0,25 Па. Сравнивались «зеркальная» и «замкнутая» магнитные системы дуального магнетрона (рис. 3.3 *а*), и режимы постоянного и импульсного тока с частотами 1 кГц и 100 кГц с коэффициентом заполнения импульса 80% для планарного магнетрона (рис. 3.3 *б*). Ограничение по мощности для всех режимов составляло 2,5 кВт.

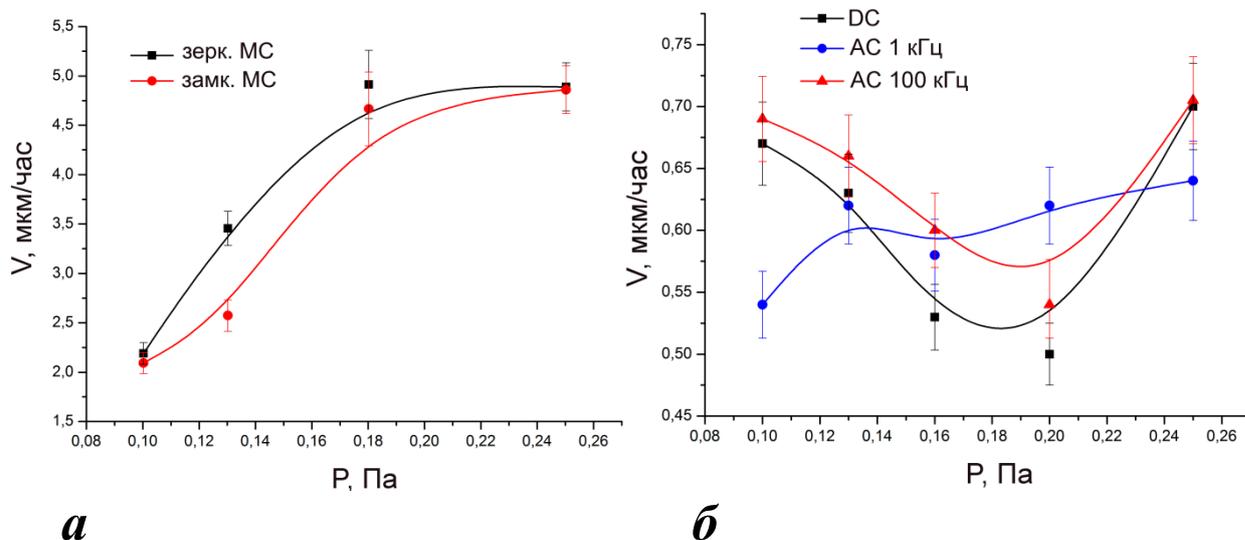


Рисунок 3.3 – Зависимость скорости осаждения углеродных покрытий от рабочего давления в камере для: *а* – дуальной МРС; *б* – планарной МРС.

На графике видно, что скорость осаждения для ДМРС (рис. 3.3 *а*) возрастает с ростом рабочего давления в камере и никак не зависит от конфигурации магнитной системы. Это связано с тем, что общее количество частиц, достигающих подложки, не меняется. Скорость осаждения для планарной МРС (рис 3.3 *б*) в режимах DC и AC 100 кГц имеют минимумы при 0,16 Па, а для AC 1 кГц зависимость скорости имеет возрастающий характер. Такое поведение скоростей можно объяснить изменением тока разряда, так как от него напрямую зависит количество ионов осаждаемого вещества. С ростом тока разряда возрастает и скорость осаждения покрытий [23].

Исходя из полученных результатов, можно утверждать, что дуальная МРС работает наиболее стабильно по сравнению с планарной МРС. Кроме того скорости осаждения ДМРС намного выше, чем у планарного магнетрона.

3.3 Исследование твердости и модуля упругости покрытий

Твердость (рис. 3.4 *а*) и модуль упругости (рис. 3.4 *б*) полученных образцов исследовались на нанотвердомере NANO Hardness Tester [34] фирмы CSEM. Максимальная нагрузка на индентор составляла 10 мН. Глубина проникновения индентора в покрытие равно 10% от толщины покрытия. Для уменьшения ошибки измерения, каждый образец подвергался обработке не менее 5 раз, в результате чего высчитывалось среднее значение твердости.

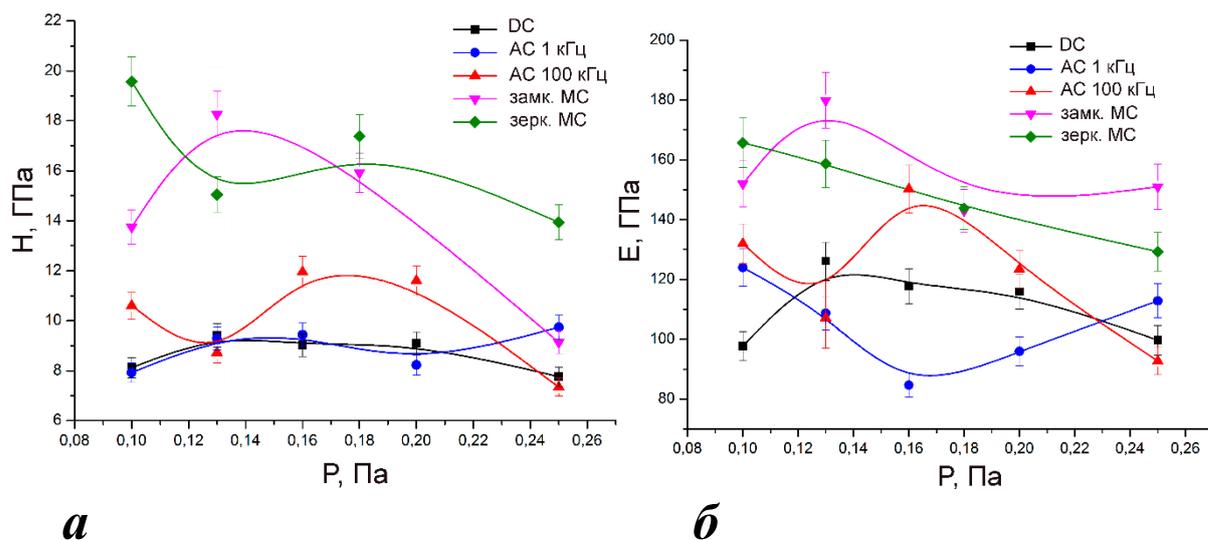


Рисунок 3.4 – Зависимости твердости (*а*) и модуля упругости (*б*) углеродных покрытий от рабочего давления.

Из графиков видно, что твердость H и модуль упругости E уменьшаются с ростом рабочего давления, что можно связать с ростом скорости осаждения покрытий. Это приводит к изменению структуры углеродного покрытия и графитизации поверхности. Твердость и модуль упругости данных покрытий значительно меньше. Аналогичные результаты были получены в работе [15].

Если сравнить свойства между конфигурациями магнетронов, то видно, что на дуальной МРС получены наиболее твердые и упругие покрытия по сравнению с планарной МРС. Кроме того, покрытия, полученные на «зеркальной» магнитной системе, имеют наибольшую твердость. По-видимому, это связано с различием направленности потока осаждаемых частиц. В процессе осаждения данный фактор оказывает воздействие на ориентацию атомов в структуре покрытия.

Самое твердое покрытие было получено при помощи дуальной МРС на «зеркальной» магнитной системе ($H \sim 20$ ГПа, $E \sim 170$ ГПа) при 0,1 Па. При использовании планарной МРС наиболее твердое покрытие ($H \sim 12$ ГПа, $E \sim 160$ ГПа) было получено в режиме АС 100 кГц при 0,16 Па.

3.4 Исследование коэффициента трения покрытий

Коэффициент трения покрытий исследовался при помощи высокотемпературного трибометра [35]. Образец закрепляется на вращающемся столе. Проводится настройка держателя с шариком диаметра 2 мм так, чтобы шарик при вращении стола точно попадал на образец. Задаются необходимые параметры в окне программы управления трибометром: сила нагружения 5 Н, линейная скорость 2,5 см/с, обороты 6000 (~ 75 метров). Проводится тест, в ходе которого в образце делается трек и определяется коэффициент трения (рис. 3.5).

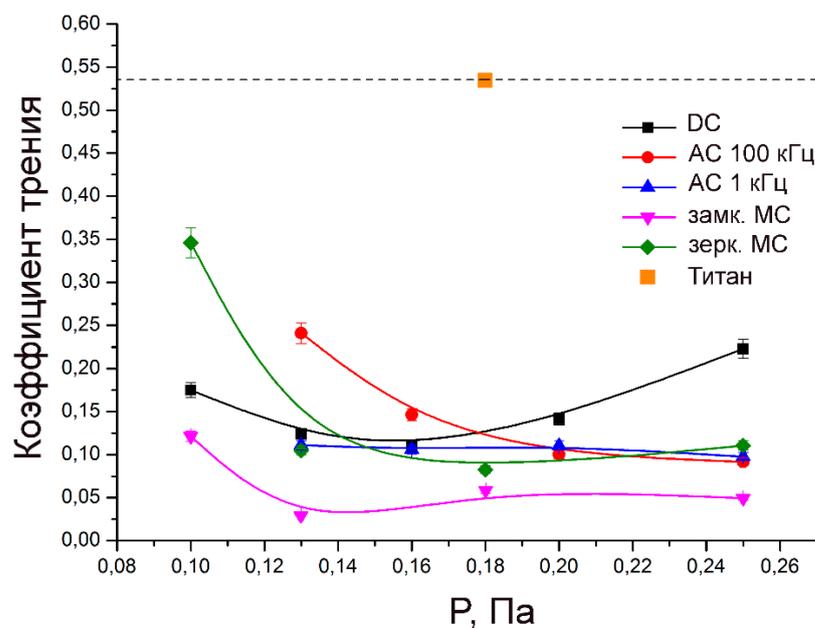


Рисунок 3.5 – Зависимость коэффициента трения поверхности углеродного покрытия от рабочего давления.

Как видно из рисунка 3.5, углеродные покрытия в любом из режимов значительно понижают коэффициент трения подложки. Наиболее скользкие покрытия получились при использовании дуального магнетрона на замкнутой магнитной системе ($\sim 0,05$). Значения коэффициента трения для остальных режимов в среднем разбросаны в пределах 0,1 – 0,2. Отличие коэффициентов трения покрытий, полученных на планарной МРС и «зеркальной» МС дуального магнетрона от «замкнутой» магнитной системы, скорее всего, связано с различной ориентацией атомов углерода в покрытии. Определенной зависимости изменения коэффициента трения от давления и других механических свойств покрытий выявлено не было. Тем не менее, полученные покрытия можно характеризовать как антифрикционные.

3.5 Структурные исследования покрытий методом Рамана

Определение структуры полученных покрытий производилось на установке Centaur U HR [37]. Длина волны лазера, которым облучались образцы, 532 нм. Время накопления импульса 3 минуты. Обработка полученных данных производилась путем разложения спектра на две

гауссовы компоненты G (graphite) и D (disorder defects), которые находятся в областях $1530 - 1580 \text{ см}^{-1}$ и $1340 - 1470 \text{ см}^{-1}$ соответственно (рис. 3.6).

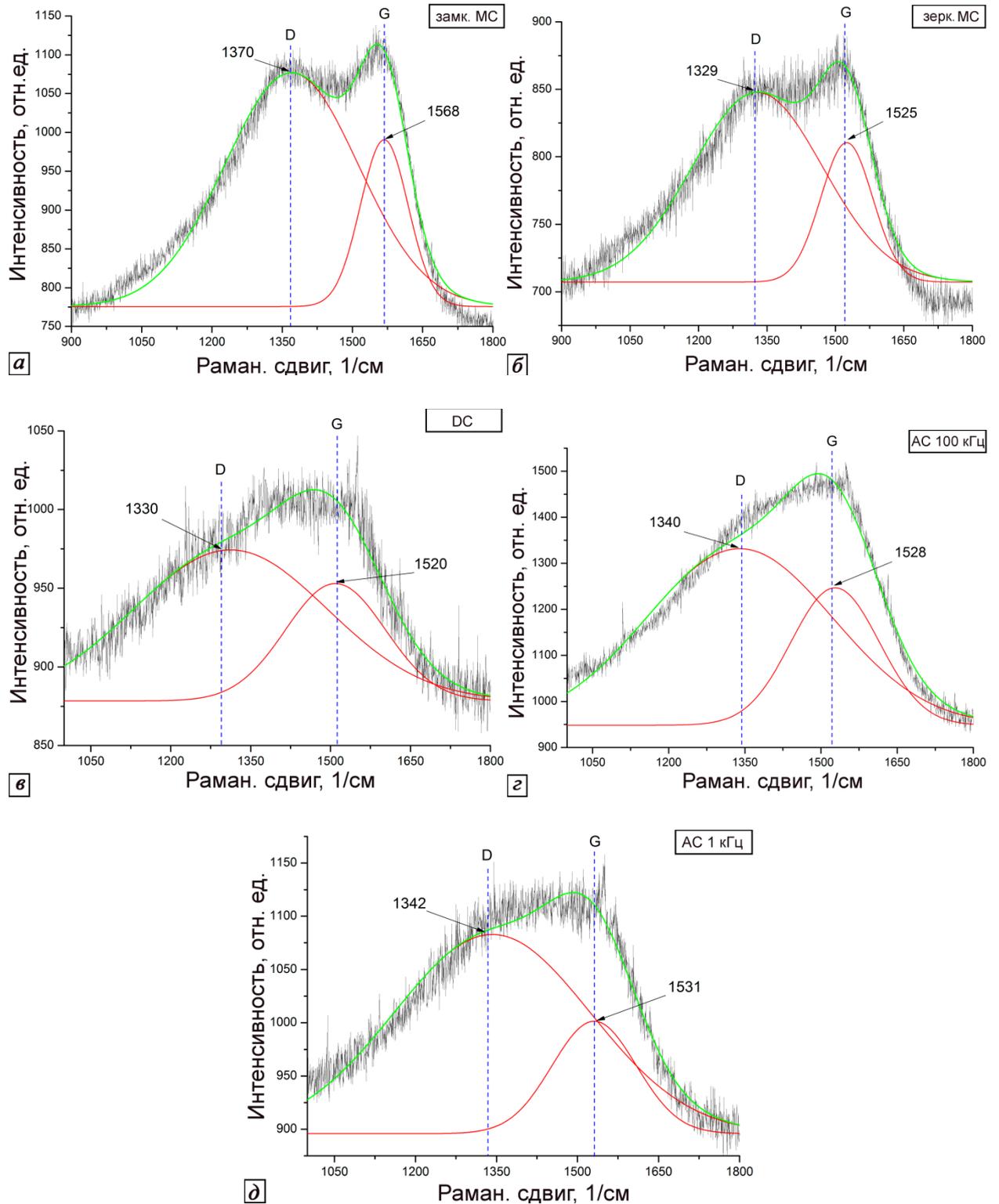


Рисунок 3.6 – Спектры рамановского рассеяния углеродных покрытий для дуальной МРС (а, б) и планарной МРС (в, г, д).

Сравнивая полученные результаты с работой [38] можно утверждать, что при использовании магнетронных распылительных систем можно получить покрытия аморфного углерода (a-C).

Так же были вычислены отношения ID/IG (рис. 3.7). Чем ближе значение данного отношения к 1, тем меньше составляющей sp^3 фазы в покрытии, следовательно, оно более графитоподобно [38].

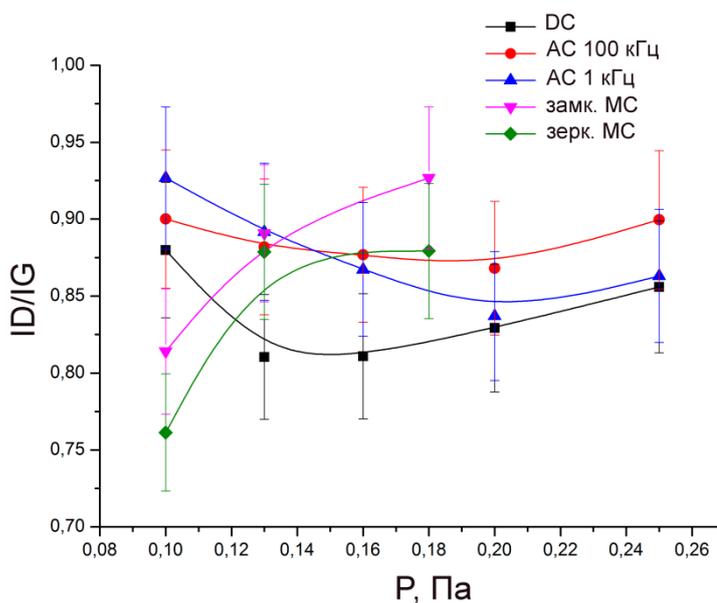


Рисунок. 3.7 – Зависимость отношений ID/IG от рабочего давления.

Полученные значения соотношений ID/IG хорошо сочетаются со значениями твердости углеродных покрытий. Видно, что самые маленькие значения ID/IG соответствуют рабочим давлениям, при которых получены наиболее твердые покрытия. Следовательно, наиболее твердые покрытия содержат большую концентрацию sp^3 .

Заключение

В ходе исследования были изучены методики осаждения углеродных покрытий при помощи планарного магнетрона с использованием постоянного тока и импульсного тока с частотами 1 кГц и 100 кГц, а также дуального магнетрона с «замкнутой» и «зеркальной» конфигурациями магнитной системы. Было выявлено, что при использовании планарной МРС углеродная мишень в процессе работы покрывается диэлектрическим слоем, который приводит к возникновению электрических пробоев. Рамановская спектроскопия этого слоя показала, что он является соединением типа С:Н. Скорость его образования зависит от типа источника питания. Она уменьшается при увеличении частоты рабочего напряжения. Использование ДМРС позволяет устранить этот нежелательный эффект.

Измерение скорости осаждения пленок углерода показало, что ДМРС обладают значительно более высокими ее значениями. Максимальная скорость была зафиксирована на ДМРС 5 мкм/час. Она возрастает с ростом давления (в исследуемом диапазоне) и не зависит от конфигурации магнитной системы. Для планарной МРС наблюдаются минимумы (при давлении 0,16 Па). Это связано с особенностями проведения эксперимента и аномальным падением тока разряда из-за образования на мишени диэлектрического слоя. Наибольшее значение для планарной МРС составило 0,7 мкм/час.

Исследование твердости и модуля упругости полученных покрытий показали, что их значения уменьшаются с ростом давления. Это связано с уменьшением sp^3 -фазы в покрытии, что убедительно показано с помощью Рамановской спектроскопии. Это приводит к графитизации поверхности и ухудшению механических свойств. Наиболее твердое покрытие, получено при помощи дуальной МРС на «зеркальной» магнитной системы ($H \sim 20$ ГПа, $E \sim 170$ ГПа) при 0,1 Па. Оно обладает наименьшим соотношением ID/IG , а, следовательно, наибольшим содержанием sp^3 -фазы. По виду спектра

все исследованные покрытия можно отнести к классу аморфного углерода (а-С).

Все полученные пленки имеют достаточно низкий коэффициент трения. Наименьшие его значения были зафиксированы при использовании дуального магнетрона с замкнутой магнитной системой ($\sim 0,05$). Значения коэффициента трения для остальных режимов лежат в диапазоне $0,1 - 0,2$, что является типичным для углеродных плёнок.

Таким образом, можно утверждать, что, свойства углеродных покрытий зависят как от типа МРС, так и от рабочего давления. Наиболее твердые пленки ($\sim 18-20$ ГПа) с коэффициентом трения $\sim 0,05$ были получены с помощью дуальной МРС с «замкнутым» полем в диапазоне давлений $0,1 - 0,2$ Па. Их можно использовать в качестве защитных антифрикционных покрытий.

Список публикаций

По теме магистерской диссертации опубликовано 4 статьи и 1 доклад в рецензируемых изданиях:

1. Осаждение антифрикционных покрытий в плазме магнетронного разряда / Y.N. Yurjev, V.P. Krivobokov, D.A. Zaytsev, D.V. Sidelyov, N.N. Nikitenkov // Упрочняющие технологии и покрытия. – 2016. – №4. – С. 34-38.
2. Antifriction coatings based on a-C for biomedicine applications / Y.N. Yurjev, D.V. Kiseleva, D.A. Zaytsev, D.V. Sidelyov, O.S. Korneva // Journal of Physics: Conference Series. – 2016. – Vol.669, Article number 012066. – P. 1-4.
3. Effect of Magnetic Field Configuration of Dual Magnetron on Carbon Based Films Properties / Y.N. Yurjev, D.A. Zaytsev, D.V. Sidelyov, O.S. Tupikova // Advanced Materials Research. – 2014. – Vol.1040. – P. 721-725.
4. Осаждение DLC покрытий из плазмы магнетронного разряда / Ю.Н. Юрьев, Д.А. Зайцев, Д.В. Сиделёв, О.С. Корнева (Тупикова) // Известия вузов. Физика. – 2014. – Т.57, №10/3. – С. 327-331.
5. Антифрикционные покрытия на основе а-С для биомедицины / Д.В. Киселева, Ю.Н. Юрьев, Д.А. Зайцев, Д.В. Сиделёв // Низкотемпературная плазма в процессах нанесения функциональных покрытий: сборник статей VII Всероссийской (с международным участием) научно-технической конференции. – Казань, 2015. – С. 85-89.

Литература

1. Ritwik Kumar Roy, Biomedical Applications of Diamond-Like Carbon Coatings: A Review / Ritwik Kumar Roy, Kwang-Ryeol Lee // *J. of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, Wiley InterScience. – 2007.
2. Беляев В.С. Алмазоподобные покрытия // *Нефть. Газ. Новации*. – 2010. №6. – С. 74-76.
3. Степанова Т.Ю. Технологии поверхностного упрочнения деталей машин // *Учебное пособие*. – Иваново, 2009. – С. 3-54.
4. Thomson L.A. Biocompatibility of Diamond-like Carbon Coating / L.A. Thomson, F.C. Law, N. Rushton // *J. Biomaterials* – 1991. – Vol.12. – P. 37-40.
5. Haemocompatibility of DLC and TiC–TiN Interlayers on Titanium / M.I. Jones, I.R. McColl, D.M. Grant, K.G. Parker, T.L. Parker // *Diamond and Related Materials* – 1999. – Vol.8. – P. 457-462.
6. Robertson J. Amorphous Carbon // *Advances in Physics*. – 1986. – Vol.35, №4 – P. 317-374.
7. Bhushan B. Chemical, Mechanical and Tribological Characterization of Ultrathin and Hard Amorphous Carbon Coatings as thin as 3.5 nm: Recent Developments // *Diamond and Related Materials*. – 1999. – Vol.8, №11. – P. 1985-2015.
8. Tan J.C. Mechanical Properties of Hybrid Inorganic-organic Framework Materials: Establishing Fundamental Structure-property Relationships / J.C. Tan, A.K. Cheetham // *Chem. Soc. Rev.* – 2011. – Vol.40. – P. 1059-1080.
9. Saryga E. Relation Between Physical Structure and Electrical Properties of Diamond-like Carbon Thin Films / E. Saryga, G.W. Bak // *Diamond and Related Materials*. – 2005. – Vol.14, №1. – P. 23-34.
10. Ferrari A.C. Interpretation of Raman Spectra of Disordered and Amorphous Carbon / A.C. Ferrari, J. Robertson // *Physical Review*. – 2000. – Vol.B, №61. – P. 14095-14107.

11. Gupta B.E. Synthesis, Structure and Properties of Nanolayered DLC/DLC Films // A Thesis. Panjab University – 2003.
12. Robertson J. Deposition Mechanisms for Promoting Sp^3 Bonding in Diamond-like Carbon // Diamond and Related Materials – 1993. – №2. – P. 984-989.
13. Hainsworth S.V. Diamond-like Carbon Coatings for Tribology: Production Techniques / S.V. Hainsworth, N.J. Uhure // International Materials Reviews. – 2007. – Vol.52, №3. – P. 153-174.
14. Kouya OOHIRA. Characteristics and Applications of DLC Films // NTN Technical Review. – 2009. – №77. – P. 90-95.
15. Соловьев А.А. Устройства со скрещенными электрическим и магнитным полями для нанесения тонкопленочных покрытий на подложки большой площади: диссертация // Институт сильноточной электроники. – Томск, 2007. С. 75-147.
16. Lifhsitz Y. Diamond-like Carbon – Present Status // Diamond and Related Materials. – 1999. – Vol.8, №8. – P. 1659-1676.
17. Field J.E. The Properties of Diamond // Academic Press. – London, 1979.
18. Kelly B.T. Physics of Graphite // Applied Science Publishers. – London, 1981.
19. Grill A. Electrical and Optical Properties of Diamond-like Carbon // Thin Solid Films. – 1999. – P. 189-193.
20. Khalid A.M. Deposition of Diamond like Carbon Thin Film by Pulse Laser Deposition for Surgical Instruments / A.M. Khalid, A.M. Zaka, S. Arif, M. Arif // World Applied Sciences Journal. –2014. – Vol. 32. – P. 1110-1114.
21. Laser-Ablation Technique [Электронный ресурс] // Helsinki University of Technology; ред. Antti Hakola. Дата обращения: 31.05.2016 г. URL: <http://tfy.tkk.fi/aes/AES/projects/prlaser/ablation.htm>, свободный.
22. Mayoа R.M. Plasma and DLC Film Characteristics From Pulsed Laser Ablation of Single Crystal Graphite and Amorphous Carbon: A Comparative Study Employing Electrostatic Probe Measurements / R.M. Mayoа, J.W. Newmana, A. Sharmaа, Y. Yamagataа, J. Narayana // MRS Proceedings. – 2000. – Vol.617.

23. Данилин Б.С. Магнетронные распылительные системы / Б.С. Данилин, В.К. Сырчин // Радио и связь. – Москва, 1992. – С. 73.
24. Bergmann E. Corrosion Protection with «Perfect» Atomic Layers [Электронный ресурс] / E. Bergmann, D. Rosello // Oberflächen Polysurfaces. – 2012. – URL: <http://www.polymedia.ch/OpArticles/view/57>, свободный. Дата обращения: 31.05.2016 г.
25. Musil J. Discharge in Dual Magnetron Sputtering System / J. Musil, P. Baroch // IEEE Transactions on Plasma Science – 2005. – №2. – P. 338-339.
26. Духопельников Д.В. Магнетронные распылительные системы. Устройство, принцип работы, применение // Издательство МГТУ им. Н.Э. Баумана – Москва, 2009. – С. 4-49.
27. A New Generation of Power Supplies for Large Area Dual Magnetron Sputtering / Society of Vacuum Coaters from the 44th SVC Annual Technical Conference Proceedings // Vacuum Technology and Coating – 2002.
28. Приборы для измерения толщины покрытий «Calotest». Лабораторное оборудование [Электронный ресурс] // Компания ООО «Материалз Лаб» – URL: <http://www.materials-lab.com.ua/?oid=4312>, свободный. Дата обращения: 31.05.2016 г.
29. Прибор для определения толщины покрытий, устойчивости к износу, а также для определения качества адгезии покрытия к подложке СТ-01. Руководство по эксплуатации // NCI-SwissNanocoat SA. – Швейцария, 2014.
30. Савкин А.Н. Твердость материалов. Методические указания / А.Н. Савкин, В.И. Водопьянов, А.А. Белов // РПК «Политехник». – Волгоград, 2004.
31. ГОСТ 2999-75 СТ СЭВ 470-77. Металлы и сплавы. Метод измерения твердости по Виккерсу. – Москва: Издательство стандартов, 1987.
32. Козлов Ю.С. Материаловедение // изд. «Агар». – Москва, 1999.
33. Колмаков А.Г. Методы измерения твердости / А.Г. Колмаков, В.Ф. Тереньтьев, М.Б. Бакиров // Интернет Инжиниринг. – Москва, 2005.
34. Nano Hardness Tester // Direction for use, CSEM.

35. CSM Tribometers. Nano and Micro range for Tribological studies // CSM Instruments SA, Advanced Mechanical Surface Testing.
36. Громилов С.А. Введение в рентгенографию поликристаллов. Учебно-методическое пособие // Издательство НГУ – Новосибирск, 2008.
37. Комплекс «Centaur U HR» [Электронный ресурс] // Компания «Nano Scan Technology» – URL: <http://www.nanoscantech.ru>, свободный. Дата обращения: 31.05.2016 г.
38. Chu P.K. Characterization of Amorphous and Nanocrystalline Carbon Films / P.K. Chu, L. Li // Materials Chemistry and Physics – 2006. – Vol.96. – P. 253-277.
39. ГОСТ 12.0.003-74 ССБТ. Опасные и вредные производственные факторы. Классификация. – Москва: ИПК Издательство стандартов, 2004.
40. СанПиН 2.2.2/2.4.1340-03. Санитарно-эпидемиологические правила и нормативы «Гигиенические требования к ПЭВМ и организации работы». – Москва: Минздрав России, 2003.
41. ГОСТ 12.1.029-80 ССБТ. Средства и методы защиты от шума. – 1988.
42. ГОСТ 12.1.003-83 ССБТ. Шум. Общие требования безопасности. – Москва: Стандартиформ, 2008.
43. СанПиН 2.2.2/2.4.1340-03. Санитарно-эпидемиологические правила и нормативы «Гигиенические требования к ПЭВМ и организации работы». – Москва: Минздрав России, 2003.
44. ГОСТ 12.1.019-79 ССБТ. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты. – Москва: ИПК Издательство стандартов, 2000.
45. НПБ 105-03. Определение категорий помещений, зданий и наружных установок по взрывопожарной и пожарной опасности. – 2003.

Contents

Introduction	76
1 Structure and properties of DLC coatings.....	77
1.1 Structure of DLC coatings	77
1.2 Properties of DLC coatings.....	79
2 Applications of DLC coatings.....	81
2.1 Biomedical applications	81
2.2 Mechanical applications.....	83
2.3 Electromagnetic applications	84
2.4 Optical applications.....	84
2.5 Acoustical applications	85
References	86

Introduction

The problem of the surfaces modification of various machines details, mechanisms and bioimplants is the most important in this days [1]. This is related to the fact that the cost of materials with a high working life is sufficiently high. The available technological processes for improving details are energy intense, so there is a need to create new technologies that would improve the properties of the surface of the workpiece more efficiently. Because of that, the methods for the surface modification related to the different precipitation hardening coatings became widespread. The one of these types of coating is a carbon-based coatings.

As is known, such coatings have unique properties which are characterized by a low friction, a high wear resistance and a chemical resistance of working surfaces. Also, the carbon coatings have a high hardness, a high thermal conductivity, good electrical insulating properties, are bio- and hemo- compatible [2,3]. Because of this, many methods of the carbon coatings deposition were created. The one of these methods is the sputtering of graphite target in the magnetron plasma.

The magnetron sputtering systems (MSS) have been very perspective for the deposition of carbon coatings. They are able to provide a sufficiently high coating deposition rate and an uniformity in the total absence of a drop fraction. Due to this it became necessary to perform the systematic studies to identify the capacity of these systems to produce the high-quality carbon coatings.

1 Structure and properties of DLC coatings

Diamond-like carbon (DLC) is a metastable form of amorphous carbon materials that displays some of unique structure and properties of diamond and graphite.

1.1 Structure of DLC coatings

As is well known, carbon can form many allotropes due to its valence and has three hybridizations: sp^3 , sp^2 and sp^1 shown in Fig. 1.1 [4].

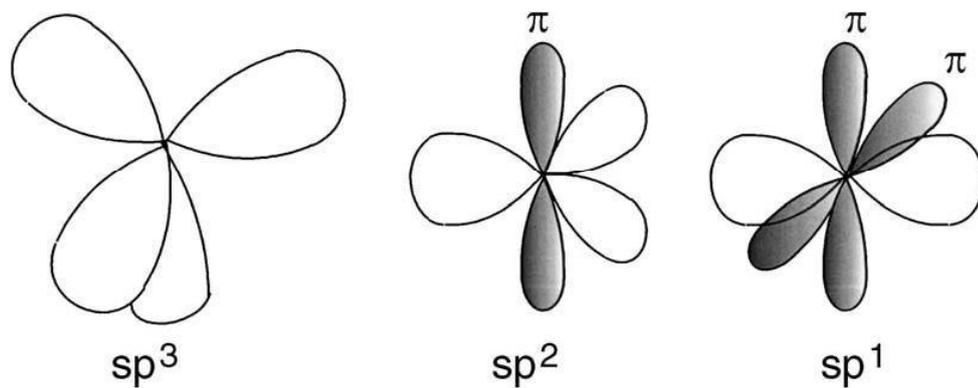


Figure 1.1 – The sp^3 , sp^2 , sp^1 hybridised bonding [4].

The best known are diamond, graphite and amorphous carbon which correspond to the structures as shown in Fig. 1.2 [5,6]. Diamond has a cubic crystal structure with a fourfold sp^3 covalent bond structure. In the sp^3 configuration, as in diamond, a carbon atom's four valence electrons will arrange themselves in three dimensional spaces to get as far apart as possible, which make a strong σ bond to an adjacent atom, giving diamond its great strength. Graphite has a hexagonal lattice structure with sp^2 -bonded two-dimensional planes interconnected by weak forces (Fig. 1.2 b). In the three-fold coordinated sp^2 configuration as in graphite, three of the four valence electrons enter trigonally directed sp^2 orbitals, which form σ bonds in a plane. The fourth electron of the sp^2 atom lies in a $p\pi$ orbital, which lies normal to the σ bonding plane. This π orbital forms a weaker π bond with a π orbital on one or more neighboring atoms. In the sp^1 configuration, two of the four valence electrons enter σ orbitals, each forming

an σ bond directed along the $\pm x$ -axis, and the other two electrons enter $p\pi$ orbital in the y and z directions. Usually, an amorphous carbon can have any mixture of sp^3 , sp^2 , and even sp^1 sites, with the possible presence of up to 60 at.% hydrogen [7].

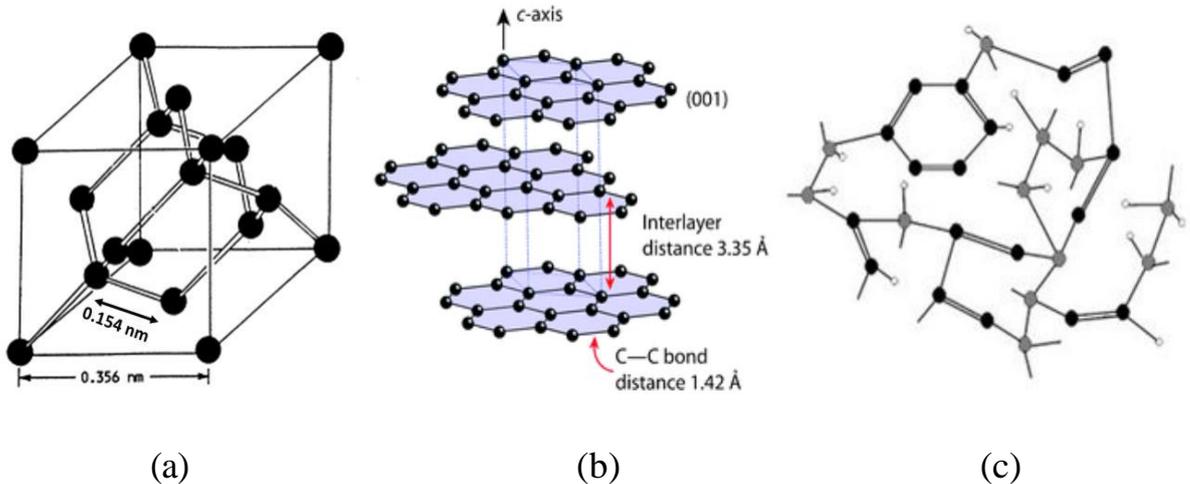


Figure 1.2 – Carbon structure in (a) diamond, (b) graphite and (c) amorphous diamond-like carbon [5,6].

DLC, as one kind of amorphous carbon material, has no long range order just short and medium range order. It contains mainly sp^3 and sp^2 both types of bonding with sp^2 -bonded graphite-like clusters embedded in an amorphous sp^3 -bonded carbon matrix and clearly it is harder and more brittle if the sp^3/sp^2 ratio is high [8].

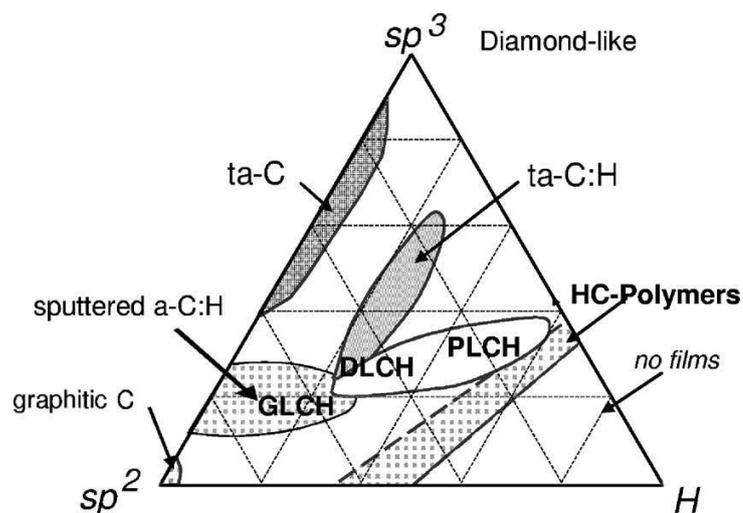


Figure 1.3 – Ternary phase diagram for various DLC coatings with respect to sp^3 , sp^2 and hydrogen contents [9].

In general, amorphous carbon is often abbreviated to a-C for general amorphous carbon, a-C:H for hydrogenated amorphous carbon, or to ta-C for tetrahedral amorphous carbon which has the maximum sp^3 content. According to the sp^3/sp^2 ratio, various forms of DLC can be shown in Fig. 1.3 [9].

It is shown that the hydrogenated forms of amorphous carbon can be classified into four types: polymer-like a-C:H (PLCH), diamond-like a-C:H (DLCH), hydrogenated tetrahedral amorphous carbon (ta-C:H), and graphite-like a-C:H (GLCH) with the H content of 40-60 at.%, 20-40 at.%, 25-30 at.% and less than 20 at.%, respectively [10] in Fig. 1.3.

The main effect of H in a-C:H is to change its C-C network by converting C=C groups into sp^3 bonded CH-CH groups rather than to increase the ratio of C-C bonds compared to a-C of similar sp^3 content. Therefore, most sp^3 sites are hydrogen terminated which can cause the coatings with the highest sp^3 content are soft and low-density, like PLCH [9]. DLCH coatings with intermediate H content, although they have lower overall sp^3 content compared to PLCH, have more C-C sp^3 bonds so that the density is very high. Ta-C:H coatings in many literatures are defined as a class of DLCH. Actually ta-C:Hs are really a different category of a-C:H coatings at a fixed H content of 25-30 at.% due to the highest sp^3 content (up to 70%) and higher density (up to 2.4 g/cm^3) [10]. For GLCH coatings sp^2 bonding dominates at low H content. Sp^2 sites exist in a-C:H as rings as well as chains. In addition the sp^2 cluster size is decreased, with increasing H content, and the band gap is increased [7].

As can be seen the structure of amorphous carbon plays an important role in the properties itself.

1.2 Properties of DLC coatings

DLC is intermediate between diamond and graphite. The properties of DLC resemble, but do not duplicate those of natural diamond. Typical properties of the various forms of DLC are compared to diamond and graphite in Table 1.1 [9].

Table 1.1 – Comparison of major properties of amorphous carbons with diamond, graphite, ta-C and polyethylene [9].

	sp ³ (%)	H (at. %)	Density (g/cm ³)	Gap (eV)	Hardness (GPa)
Diamond	100	0	3.515	55	100
Graphite	0	0	2.267	0	
ta-C	80-88	0	3.1	2.5	80
a-C:H hard	40	30-40	1.6-2.2	1.1-1.7	10-20
a-C:H soft	60	40-50	1.2-1.6	1.7-4	<10
ta-C:H	70	30	2.4	2.0-2.5	50
Polyethylene	100	67	0.92	6	0.01

DLC is intermediate between diamond and graphite. The properties of DLC resemble, but do not duplicate those of natural diamond. Typical properties of the various forms of DLC are compared to diamond and graphite in Table 1.1 [9].

As Table 1.1 shows, the properties of DLC coatings can vary with tailoring sp³ content according to the different demand: soft films to hard films, semimetal to insulator, and so on. DLC coating can possess some extreme properties similar to diamond, especially excellent mechanical properties such as high hardness, high elastic modulus and chemical inertness. Additionally it has low friction coefficient and low wear. Owing to its amorphous structure, DLC has no grain boundaries, which allows it to be the smoother material. Besides of these properties, there are the other excellent properties, for example, high electrical resistance and a high optical transparency. The index of refraction is dependent on the concentration of bound hydrogen and not total hydrogen content in the film [11]. As is well known, the growth temperature of diamond as a coating material is high. By contrast, DLC coating can be deposited at the room temperature and has rather low costs.

Furthermore, DLC coatings are not only chemically inert, but also biocompatible and haemocompatible [12]. Comparing with diamond, these advantages and outstanding properties make DLC coatings attractive for many applications and give DLC its wide range of applications noted below.

2 Applications of DLC coatings

As described in chapter 1, there is such a wide variety of different DLC coatings due to different structures so that they can have the different physical and chemical properties, which implies that DLC coatings are nowadays being used in various fields of industry. Firstly DLC coatings for the medical application will be discussed, because DLC coatings deposited in this work are mainly applied in the artificial hip joints of the biomedical field. Then the use in other fields will follow, for example, automotive, aerospace, electromagnetics, as well as optics and acoustics.

2.1 Biomedical applications

Diamond-like carbon (DLC), known as amorphous carbon, is a class of materials with excellent mechanical, tribological and biological properties, which makes them particularly attractive for biomedical applications, as shown in Fig. 2.1.

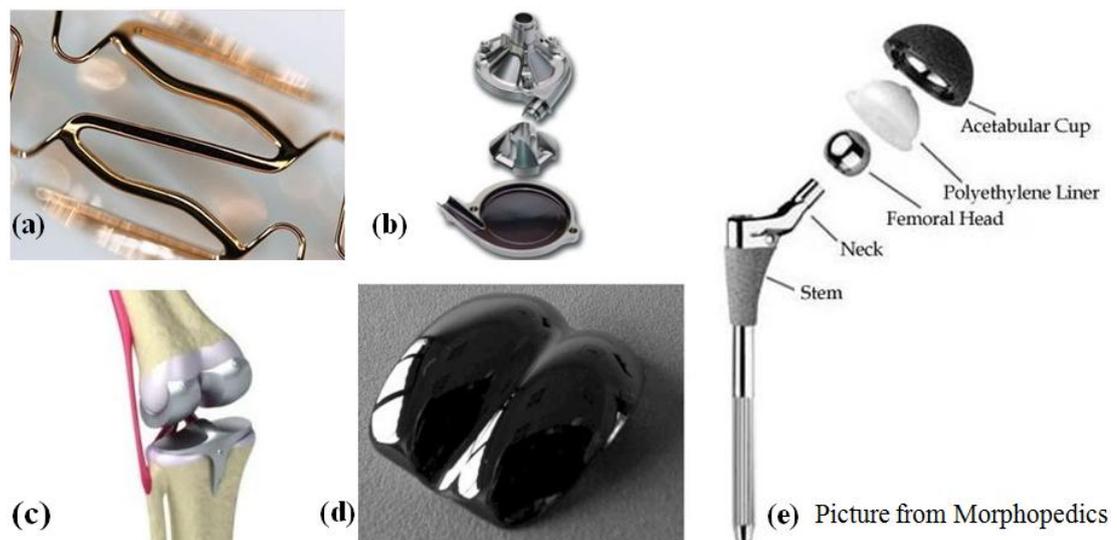


Figure 2.1 – DLC coated products (a) Stent (b) Left ventricular assist device heart pump (c) artificial joint (d) Ankle joint [13] (e) Hip Joint.

1) Bio- and haemo-compatibility.

As is known, when one material is implanted into the human body, it has to be biocompatible. So the implant of DLC coating used in biomedical applications has to withstand the corrosive environment and not cause

any adverse effects on attached cells. Additionally, the biocompatibility of DLC can be improved from the viewpoint of its atomic structure (by varying the sp^2/sp^3 ratio of carbon) and composition (by introduction of hetero-atoms such as Si, F, Ca and P to DLC) [14]. The haemo-compatible nature of DLC coating, not only its biocompatible property, is also reported in ref. [3], which makes DLC coatings available to be used for implants in direct contact with blood, for example artificial heart valves, blood pumps and stents. What's more, due to DLC's outstanding tribological properties, it is also widely used to reduce wear in the load bearing joints instead of the ultra-high molecular weight polyethylene (UHMWPE).

2) Blood contacting applications.

If one implant is in contact with blood directly, a key issue is to prevent thrombus formation which depends on the surface of the implant [13]. Due to the good haemo-compatibility and excellent tribological behavior of DLC coatings, several papers report in vitro that it may be a better coating for cardiovascular purposes because of the ability to suppress thrombus [3]. In order to adjust the surface chemical behavior of DLC, the different elements are introduced into the DLC coatings, e.g. Si-DLC [15], Ti-DLC [16] and Cr-DLC [17]. These elements must also be biocompatible.

3) Load bearing joints.

DLC coating because of its low wear and low friction coefficient is used in load bearing joints.

In the wear of DLC coated joint balls sliding against UHMWPE using pin-on-disk setup, the liquid lubricant used in tribological test has a crucial effect on the friction and wear values. With distilled water as a lubricant, the wear of UHMWPE can be reduced by a factor of five or six, even by a factor of 10-100 in 1 wt. % NaCl water [18]. That's because the DLC is able to form a transfer layer on the softer counterpart when sliding in distilled water to protect it from wear. By contrast, when the simulated body fluid or diluted calf serum is used in tribological test, there is no significant difference in the wear of the UHMWPE between the

coated and the uncoated samples [19]. The different proteins like biomolecules (especially phospholipids, glycoproteins, albumin and hyaluronic acid), which are adsorbed on the surface of articulation, strongly influence the tribological behavior in the joints [20]. There is no transfer layer formed on the UHMWPE when sliding against DLC in biological media so that the UHMWPE wear could not be lowered. Moreover, the lubricant is also playing a key role in the type of wear particles produced.

2.2 Mechanical applications

Due to high hardness, low friction coefficient and good wear resistance, hard coatings, especially diamond-like carbon are widely applied in different mechanical applications reported in many literatures [21-23].

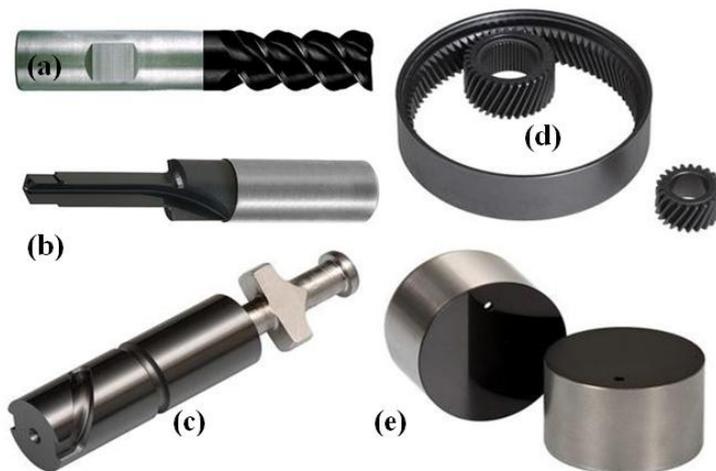


Figure 2.2 – DLC coated products (a) End mill (b) Step drill (c) Engine piston (d) Gears (e) Engine tappets [24].

For example there are cutting tools as a protective coating, and automotive industry, bearings, gears, piston-rings and pins and other components, as shown in Fig. 2.2 [24].

2.3 Electromagnetic application

DLC coating is used as the protective layer in magnetic hard-disk drives due to its extremely smooth, continuous and chemically inert properties [25]. As is well known, the read/write head consists of many layers of thin films. Data are stored in a magnetic layer of Co-Cr-Pt alloy thin film [26]. A protective layer of DLC coating is applied over the Co layer, as shown in Fig. 2.3.

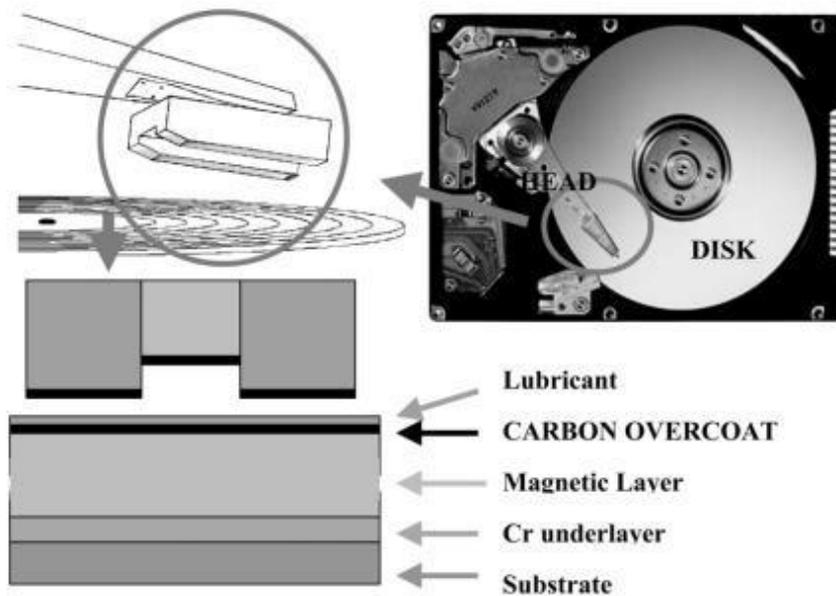


Figure 2.3 – Hard disk architecture [25].

One protective layer with ultra-smooth surface is required for smaller magnetic spacing as the storage density is increasing at a very rapid rate. Meanwhile, DLC coatings are also very attractive for field emission or doping applications.

2.4 Optical applications

Due to their IR transparency, DLC films can also be utilized in optical applications, such as the optical storage media as protective layers like in magnetic storage, and IR optics at a wavelength of 8-13 μm made of Ge, ZnS, ZnSe [28]. DLC coated IRST Dome shows significant pitting (Fig. 2.4) [27].



Figure 2.4 – DLC coated IRST Dome [27].

In addition, DLCs are applied not only as protective optical coatings, but also as fabrication of optical components because DLCs are easily patterned by etching in oxygen plasmas [28].

2.5. Acoustical applications

High ratio of elastic modulus to mass density of DLC coating has also attracted much attention for the acoustical applications [30] using high acoustic wave velocity, e.g. speaker diaphragm and surface acoustic wave devices, as shown in Fig. 2.5.



Figure 2.5 – Coaxial speaker (DLC-coated titanium centre cap) [29].

The DLC film with much superior elasticity and high surface propagating velocity can improve the characteristics of the conventional surface acoustic wave (SAW).

References

1. Ritwik Kumar Roy, Biomedical Applications of Diamond-Like Carbon Coatings: A Review / Ritwik Kumar Roy, Kwang-Ryeol Lee // *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, Wiley InterScience – 2007.
2. Thomson L.A. Biocompatibility of Diamond-like Carbon Coating / L.A. Thomson, Frances C. Law, N. Rushton // *J. Biomaterials* – 1991. – Vol.12. – P. 37-40.
3. Haemocompatibility of DLC and TiC–TiN Interlayers on Titanium / M.I. Jones, I.R. McColl, D.M. Grant, K.G. Parker, T.L. Parker // *Diamond and Related Materials*. – 1999. – Vol.8. – P. 457-462.
4. Robertson J. Amorphous Carbon // *Advances in Physics* – 1986. – Vol.35, №4. – P. 317-374.
5. Bhushan B. Chemical, Mechanical and Tribological Characterization of Ultrathin and Hard Amorphous Carbon Coatings as Thin as 3.5 nm: Recent Developments // *Diamond and Related Materials*. – 1999. – Vol.8, №11. – P. 1985-2015.
6. Tan J.C. Mechanical Properties of Hybrid Inorganic-organic Framework Materials: Establishing Fundamental Structure-property Relationships / J.C. Tan, A.K. Cheetham // *Chem. Soc. Rev.* – 2011. – Vol.40. – P. 1059-1080.
7. Ferrari A.C. Interpretation of Raman Spectra of Disordered and Amorphous Carbon / A.C. Ferrari, J. Robertson // *Physical Review*. – 2000. – Vol.B, №61. – P. 14095-14107.
8. Dearnaley G. Biomedical Applications of Diamond-like Carbon Coatings: A Review / G. Dearnaley, J.H. Arps // *Surface and Coatings Technology*. – 2005. – Vol.200, №7. – P. 2518-2524.
9. Robertson J. Diamond-like Amorphous Carbon // *Materials Science and Engineering R Reports: A Review Journal*. – 2002. – Vol.37. – P. 129-281.
10. Casiraghi C. Raman Spectroscopy of Hydrogenated Amorphous Carbons / C. Casiraghi, A.C. Ferrari, J. Robertson // *Physical Review*. – 2005. – Vol.B, №73. – P. 1-14.

11. Grill A. Diamond-like Carbon Deposited by DC PACVD / A. Grill, V. Patel // *Diamond Films and Technology*. – 1992. – Vol.1. – P. 219-233.
12. Thomson L.A. Biocompatibility of Diamond-like Carbon Coating / L.A. Thomson, F.C. Law, N. Rushton, J. Franks // *J. Biomaterials*. – 1991. – Vol.12, №1. – P. 37-40.
13. Hauert R. A Review of Modified DLC Coatings for Biological Applications // *Diamond and Related Materials*. – 2003. – Vol.12. – P. 583-589.
14. In-vitro Blood Compatibility of a-C: H: Si and a-C: H Thin Films / T.I.T. Okpalugo, A.A. Ogwu, P.D. Maguire, J.A.D. McLaughlin, D.G. Hirst // *Diamond and Related Materials*. – 2004. – Vol.13. – P. 1088-1092.
15. Okpalugo T.I.T. Adhesion of Diamond to Steel and Copper with Titanium Interlayers / T.I.T. Okpalugo, A.A. Ogwu, P.D. Maguire, J.A.D. McLaughlin // *Diamond and Related Materials*. – 2004. – Vol.13. – P. 1549-1552.
16. In-vitro Studies of DLC Coatings with Silicon Intermediate Layer / R. Butter, M. Allen, L. Chandra, A.H. Lettington, R. Rushton // *Diamond and Related Materials*. – 1995. – Vol.4. – P. 857-861.
17. Human Microvascular Endothelial Cell Seeding on Cr-DLC Thin Films for Heart Valve Applications / N. All, Y. Kousar, J. Graclo, E. Titus, T.I. Okpalugo, V. Singh, M. Pease, A.A. Ogwu, E.I. Meletls, W. Ahmed, M.J. Jackson // *Journal of Materials Engineering and Performance*. – 2006. – Vol.15, №2. – P. 230-235.
18. Lappalainen R. Some Relevant Issues Related to the Use of Amorphous Diamond Coatings for Medical Applications / R. Lappalainen, H. Heinonen, A. Anttila, S. Santavirta // *Diamond and Related Materials*. – 1998. – Vol.7, №2. – P. 482-485.
19. Mechanical and Tribological Characterization of Diamond-like Carbon Coatings on Orthopedic Materials / D. Sheeja, B.K. Tay, X. Shi, S.P. Lau, C. Daniel, S.M. Krishnan, L.N. Nung // *Diamond and Related Materials*. – 2001. – Vol.10, №3. – P. 1043-1048.
20. Scholes S.C. A Frictional Study of Total Hip Joint Replacements / S.C.

- Scholes, A. Unsworth, A.A.J. Goldsmith // *Physics in Medicine and Biology*. – 2000. – Vol.45. – P. 3721-3735.
21. Kalin M. Review of Boundary Lubrication Mechanisms of DLC Coatings Used in Mechanical Applications / M. Kalin, I. Velkavrh, J. Vižintin, L. Ožbolt // *J. Meccanica*. – 2008. – Vol.43, №6. – P. 623-637.
22. Robertson J. Diamond-like Amorphous Carbon // *Materials Science and Engineering R Reports: A Review Journal*. – 2002. – Vol.37. – P. 129-281.
23. The Cutting Performance of Diamond and DLC-coated Cutting Tools / M. Dai, K. Zhou, Z. Yuan, Q. Ding, Z. Fu // *Diamond and Related Materials*. – 2000. – Vol.9. – P. 1753-1757.
24. DLC Coatings - Diamond-like Carbon [Electronic resource] // Richter Precision Inc. – URL: <http://www.richterprecision.com/dlc-coatings.html>, free access. Date of application: 12.05.2016.
25. Ferrari A.C. Diamond-like Carbon for Magnetic Storage Discs // *Surface and Coatings Technology*. – 2004. – Vol.180. – P. 190-206.
26. Doerner M.F. Materials Issues in Magnetic Disk Performance / M.F. Doerner, R.L. White // *MRS Bulletin*. – 1996. – P. 28-34.
27. Optical Sensor Protection [Electronic resource] // United Protective Technologies. – URL: <http://diarkis.com/index.php/products/diamond-coatings/optical-coatings>, free access. Date of application: 12.05.2016.
28. Grill A. Electrical and Optical Properties of Diamond-like Carbon // *Thin Solid Films*. – 1999. – Vol.355. – P. 189-193.
29. Pioneer TS-S01RSII [Electronic resource] // sgCarMart. Marketplace. – URL: <http://www.sgcarMart.com/products/overview.php?ID=402>, free access. Date of application: 12.05.2016.
30. Determination of Elastic Modulus and Poisson's Ratio of Diamond-like Carbon Films / S.J. Cho, K.R. Lee, K. Y. Eun, J. H. Hahn, D.H. Ko // *Thin Solid Films*. – 1999. – Vol.341. – P. 207-210.