

Импульсное лазерное напыление твердого углеродного покрытия при атмосферном давлении

Т.В.Кононенко, В.И.Конов, Е.Н.Лубнин, Ф.Даусингер

Предложена и экспериментально реализована методика безвакуумного осаждения тонких пленок из лазерно-индуцированной плазмы, возникающей при абляции мишени высокоинтенсивным лазерным излучением. Представлены результаты экспериментов по напылению твердых углеродных покрытий на подложку из нержавеющей стали при испарении графитовой мишени в воздухе пикосекундными импульсами Nd:YAP-лазера. Согласно данным рентгеноэлектронной спектроскопии и рентгеноструктурного анализа полученные в эксперименте пленки состоят из sp^2 - и sp^3 -связанного аморфного углерода с небольшой примесью кислорода. Установленные при тестировании механических свойств покрытия высокие результаты, включая нанотвердость (в среднем, 12–14 ГПа, локально – до 40 ГПа) и адгезию к подложке (> 60 МПа), указывают на несомненную перспективность данной методики.

Ключевые слова: лазерное напыление, твердое покрытие, алмазоподобные пленки, аморфный углерод.

1. Введение

Абсолютное большинство известных методик лазерного напыления тонких пленок предполагает использование вакуумной камеры. Это делается, прежде всего, чтобы избежать торможения испаряемых частиц молекулами воздуха, а также с целью жесткого контроля состава и давления газовой смеси, участвующей в процессе осаждения. Предлагаемый в данной работе альтернативный подход основан на использовании высокоинтенсивных лазерных импульсов для распыления (абляции) исходной мишени непосредственно в воздухе. Возникающий в этом случае относительно небольшой (менее 1 мм) плазменный факел характеризуется высокой температурой и давлением, поэтому он вполне способен обеспечить интенсивный поток частиц желаемой (высокой) энергии на близко расположенную подложку при минимальном влиянии окружающей атмосферы. Заметим, что с технологической точки зрения отказ от вакуумного оборудования представляется весьма желательным, поскольку позволяет не только упростить и удешевить процесс, но и существенно расширяет возможности нанесения покрытий на изделия большого размера и/или сложной геометрии.

Для экспериментальной апробации предлагаемой методики были выбраны аморфные углеродные (алмазоподобные) пленки, которые в последнее время находят все более широкое применение в промышленности в качестве тонких твердых покрытий. К их несомненным до-

стоинствам относятся высокая твердость (10–50 ГПа) и износостойчивость, низкий коэффициент трения и хорошая адгезия по отношению к широкому классу материалов [1–4]. Как следует из экспериментов по осаждению углеродных пленок из моноэнергетичных потоков частиц [5], твердые аморфные покрытия получаются в том случае, когда энергия осаждаемых углеродных частиц достаточно высока (порядка 30–50 эВ). Из-за этого, например, описанный в [6, 7] лазерный плазматрон атмосферного давления на основе непрерывного CO_2 -лазера оказался непригоден для осаждения аморфного углерода, хотя успешно использовался для получения поликристаллических алмазных пленок. Очевидно, что в этом случае малая длина свободного пробега в газе и, как следствие, низкая энергия осаждаемых углеродных частиц делали невозможным формирование покрытия с аморфной структурой.

В настоящей работе задача получения углеродной плазмы с необходимыми характеристиками была решена путем использования высокоинтенсивных (10^{10} Вт/см²) лазерных импульсов длительностью 300 пс. Цель работы состояла в том, чтобы убедиться в принципиальной возможности получения описанным способом аморфных углеродных пленок с хорошими механическими характеристиками.

2. Эксперимент

Геометрия процесса лазерной абляции и напыления, реализованного в описываемых ниже экспериментах, ясна из рис.1. Сфокусированный лазерный пучок попадал на край графитовой мишени под небольшим ($5–10^\circ$) углом к поверхности. Подложка из нержавеющей стали располагалась параллельно оси лазерного пучка на фиксированном расстоянии (менее 0.5 мм) от мишени. Плазма, образующаяся при импульсном испарении материала мишени, имела видимый размер около 1 мм (по нормали к поверхности) и касалась поверхности подложки.

Т.В.Кононенко, В.И.Конов. Центр естественно-научных исследований Института общей физики им. А.М.Прохорова РАН, Россия, 119991 Москва, ул. Вавилова, 38; e-mail: kononen@nsc.gpi.ru

Е.Н.Лубнин. Институт физической химии РАН, Россия, 117915 Москва, Ленинский просп., 31

F.Dausinger. Institut fur Strahlwerkzeuge, Pfaffenwaldring 43, D-70569 Stuttgart, Germany

Поступило в редакцию 22 января 2003 г.

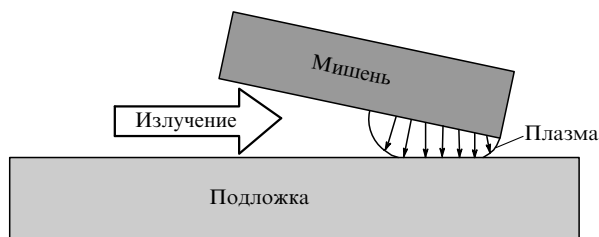


Рис.1. Схема процесса лазерного напыления.

Облучение мишени осуществлялось 300-пикосекундными импульсами твердотельного Nd:YAP-лазера на длине волны 1078 нм. Энергия импульса составляла около 3 мДж при частоте следования импульсов 5 Гц. Излучение фокусировалось стеклянной линзой в пятно диаметром 40 мкм по уровню интенсивности $1/e^2$, так что интенсивность импульса достигала 10^{10} Вт/см². Для увеличения площади напыления лазерный пучок двигался относительно подложки (и мишени) вдоль оси, перпендикулярной плоскости рис.1. Вскоре после начала процесса напыления промежуток между подложкой и мишенью заполнялся взвесью испаренных углеродных микрочастиц, что приводило к инициированию низкогопрогового пробоя воздуха. Поскольку частота следования лазерных импульсов была невысокой, то даже маломощный вентилятор легко сдувал эту взвесь, что позволяло предотвратить нежелательный пробой.

Учитывая, что для нанесения пленки толщиной 50 нм на участок площадью 8 мм² требовалось около 1.5×10^3 импульсов, скорость процесса напыления в описываемых экспериментах оценим как $\sim 3 \times 10^{-6}$ мкм·см⁻²·имп⁻¹. Это означает, что при использовании лазера с частотой следования импульсов 10 кГц скорость напыления составила бы 0.03 мкм·см⁻²·с⁻¹ при энергии импульса 3 мДж ($P = 30$ Вт). С повышением энергии импульса и при оптимизации процесса напыления можно ожидать увеличения скорости напыления.

Полученные углеродные пленки толщиной до 300 нм были подвергнуты всестороннему исследованию с использованием оптической микроскопии, рентгеноэлектронной спектроскопии с послойным анализом и рентгеноструктурного фазового анализа под скользящим углом (3°). Кроме того, были проведены механические испытания на нанотвердость и адгезию.

3. Результаты анализа

Элементный состав и природа химических связей в тонком поверхностном слое (менее 5 нм) исследовались методом рентгеноэлектронной спектроскопии локально (в области диаметром 2 мм). Для того чтобы оценить однородность полученного покрытия, измерения проводились на нескольких участках. При анализе помимо углерода были выявлены примеси азота и кислорода. При суммарном атомном содержании всех компонентов 100 %, атомные концентрации азота и кислорода варьировались в диапазоне 2–6 % и 11–12 % соответственно. Для всех исследованных участков поверхности энергия связи линии C1s составляла 284.6 ± 0.1 эВ. Указанное значение является промежуточным между двумя крайними значениями, относящимися к аморфному углероду со 100 % sp²-связей (284.2 эВ) и 100 % sp³-связей (285.2

эВ). Это означает, что поверхностный слой исследованного покрытия состоит преимущественно из sp²-углерода с небольшой долей (до 10–15 %) sp³-связей. Кроме того, анализ рентгеноэлектронных спектров указывает на наличие как углерод-кислородных связей (C–O и C=O), так и азот-кислородных связей (NO и NO_x), а также более сложных фрагментов (C–NO_x).

При анализе глубинных слоев покрытия использовалось ионное (Ar⁺) послойное травление на глубину до 100 нм в мягком режиме (при энергии пучка 300 эВ и плотности тока пучка 5–10 мкА/см²), когда графитизация аморфного углерода маловероятна. При этом был найден кислород, атомная концентрация которого на разных глубинах варьировалась в диапазоне от 3 % до 7 %, в то время как азот практически отсутствовал. Обнаруженный кислород не был химически связан с углеродом, т.е. находился в свободном состоянии, образуя, возможно, микропоры. На глубине свыше 20 нм был зафиксирован сдвиг спектральной линии C1s с 284.6 эВ до 285.0 эВ, что указывает на значительный рост доли sp³-углерода.

Результаты рентгеноструктурного анализа, который не выявил признаков кристаллических фаз углерода – алмаза, графита, лонделита, чаюита, альфа-карбина и гексагонального графита, позволили сделать вывод об аморфной структуре покрытия.

Для определения твердости тонкой углеродной пленки использовался наноиндентор, проникавший на глубину до 70 нм. Измерения проводились в нескольких десятках точек по всей площади пленки. На участке диаметром 2 мм, который характеризовался низкими атомными концентрациями примесей кислорода (10 %) и азота (2 %) в поверхностном слое, среднее значение нанотвердости составляло 12–14 ГПа, а на участке с максимальным атомным содержанием кислорода (12 %) и азота (6 %) оно снижалось до 6–8 ГПа. Следует подчеркнуть, что локальное значение нанотвердости варьировалось от точки к точке в весьма широких пределах, достигая в нескольких случаях 40 ГПа, что соответствует уровню нанотвердости лучших коммерческих аморфных углеродных покрытий.

Адгезионные свойства пленки были измерены, прежде всего, методом отрыва штифта диаметром 2 мм, приклеенного к пленке с помощью полимерного клея на основе эпоксидных смол. Когезионная прочность клея достигала 70 МПа, что и устанавливало пределы измерения. При усилиях на отрыв до 60 МПа, прикладываемых к штифту, нарушений адгезионной связи пленка – подложка не наблюдалось. Кроме того, адгезионная прочность тестировалась по отслаиванию пленки при варьированном изгибе системы пленка – подложка. При этом прогиб на угол до 10°, что соответствует однородной нагрузке ~ 100 МПа, не приводил к растрескиванию пленки или к ее отслаиванию от подложки.

Анализ внешнего вида поверхности пленки в оптическом микроскопе выявил ячеистую морфологию пленки. Отсутствие обособлений в контрасте Номарского (фазовый контраст) свидетельствует об уплощенной структуре ячеек и отсутствии инородных фаз (включений) в пленке. При анализе тонких покрытий было установлено, что в процессе напыления структура поверхностных дефектов (царапин), имеющих на стальной подложке, не исчезает и не меняется. Это означает, что поверхность подложки не плавится под действием лазерной плазмы.

4. Заключение

На примере синтеза твердого аморфного углеродного покрытия показано, что использование высокоинтенсивных лазерных импульсов позволяет проводить лазерное напыление тонких пленок непосредственно в воздухе, снижая до приемлемого уровня негативное воздействие окружающей атмосферы на процесс осаждения (торможение осаждаемых частиц, внедрение атмосферных газов в объем пленки). В целом положительные результаты первых экспериментов следует рассматривать в качестве основы для дальнейшей работы по усовершенствованию процесса безвакуумного лазерного напыления и оптимизации технологических параметров. Особый интерес с точки зрения развития и усовершенствования предлагаемой методики представляет дальнейшее повышение лазерной интенсивности, как за счет увеличения энергии в импульсе, так и путем укорочения дли-

тельности импульсов вплоть до фемтосекундного диапазона. Возможно также существенное расширение круга осаждаемых покрытий, включая и такие (например, нитрид титана), получение которых предполагает химическое взаимодействие испаряемых частиц мишени с окружающим газом.

1. Grill A., Patel V. *Diamond Related Mater.*, **2**, 597 (1993).
2. Tanaka A., Ko M., Kim S., Lee S., Kumagai T. *Diamond Films Techn.*, **8**, 51 (1998).
3. Charitidis C., Logothetidis S., Douka P. *Diamond Related Mater.*, **8**, 558 (1999).
4. Koskinen J., Ronkainen H., Varjus S., Muukkonen T., Holmberg K., Sajavaara T. *Diamond Related Mater.*, **10**, 1030 (2001).
5. Lifshitz Y. *Diamond Related Mater.*, **8**, 1659 (1999).
6. Конов В.И., Углов С.А. *Квантовая электроника*, **25**, 291 (1998).
7. Bolshakov A.P., Konov V.I., Prokhorov A.M., Uglov S.A., Dausinger F. *Diamond Related Mater.*, **10**, 1559 (2001).