

УДК 533.9.03.

DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2023.3.9

НАНЕСЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ ПОКРЫТИЙ В БИПОЛЯРНОМ КОМБИНИРОВАННОМ РЕЖИМЕ МАГНЕТРОННОГО И ДУГОВОГО РАСПЫЛЕНИЯ

© В. О. Оскирко^{1,2*}, А. Н. Захаров¹, А. С. Гренадеров^{1,2},
В. А. Семенов^{1,2}, М. И. Ажгихин^{1,2}, А. А. Соловьев¹

¹Институт сильноточной электроники
Россия, 634055 г. Томск, пр. Академический, 2/3.

²ООО «Прикладная Электроника»
Россия, 634055 г. Томск, пр. Академический, 15.

*Email: oskirkovo@gmail.com

Алмазоподобные углеродные покрытия, обладающие высокой твердостью и износостойкостью, находят широкое применение в самых разных отраслях промышленности: машиностроении, транспорте, медицине, микроэлектронике и т.д. Разработка новых методов получения таких покрытий является важной и актуальной задачей. В статье описан новый способ нанесения углеродных покрытий, который представляет собой комбинацию процесса магнетронного распыления биполярными импульсами высокой мощности и импульсного вакуумно-дугового испарения. В результате формирования импульса магнетронного разряда высокой мощности на поверхности графитовой мишени происходит иницирование электрической дуги длительностью ~ 5 мкс с амплитудой тока ~ 1400 А. После этого на мишень подается положительное напряжение. Предложенная комбинация позволяет генерировать высококонцентрированные потоки ускоренных ионов для бомбардировки растущего покрытия. В работе представлены результаты измерений электрических параметров разряда и исследования структуры полученных углеродных покрытий методом рамановской спектроскопии. Углеродные покрытия, полученные в режиме биполярного комбинированного распыления, характеризуются более высоким содержанием sp^3 углерода по сравнению с покрытиями, полученными в комбинированном режиме без положительных импульсов и в режиме среднечастотного импульсного магнетронного распыления.

Ключевые слова: магнетронное распыление, HiPIMS, комбинированный режим, дуговой разряд, углеродные покрытия.

Введение

В настоящее время алмазоподобные углеродные покрытия (DLC) широко применяются в производстве, транспорте, медицине и микроэлектронике [1]. Для получения нужной структуры углеродного покрытия важно иметь возможность управлять энергией конденсирующихся частиц в процессе его нанесения. Энергией частиц достаточно просто управлять, когда они находятся в ионизированном состоянии. Например, в процессах магнетронного и вакуумно-дугового распыления для управления энергией ионов на подложку подается отрицательный потенциал смещения. Возле подложки формируется слой, в котором ускоряются ионы, бомбардирующие подложку. Достоинством дугового испарения является высокая степень ионизации (30–100%) потока распыленных частиц [2]. Эта особенность дугового испарения позволяет получать DLC покрытия с высоким содержанием углерода с sp^3 гибридизацией атомных орбиталей. Однако дуговое испарение обладает недостатком, который заключается в наличии микрочастиц в потоке испаренного материала. Попадая на подложку, микрочастицы образуют дефекты в покрытии, что приводит к ухудшению его характеристик. Магнетронное распыление характеризуется практически полным отсутствием микрочастиц, однако низкий уровень ионизации распыленного материала не позволяет достичь высокого содержания sp^3 углерода. Магнетронное распыление импульсами высокой мощности (HiPIMS) позволяет значительно повысить концентрацию плазмы и степень ионизации распыленного материала [3–4]. К сожалению, в случае углерода процесс HiPIMS не показал высокой эффективности с точки зрения ионизации атомов и высокого содержания sp^3 углерода в покрытии. При синтезе твердых углеродных покрытий с помощью HiPIMS не удалось достичь доли sp^3 углерода в покрытии выше 45% [5–7].

В работе [8] была предпринята попытка объединить методы HiPIMS и дугового испарения с целью использования преимуществ обоих способов нанесения покрытий. Увеличение тока магнетронного разряда до пороговой величины приводит к иницированию дуги на поверхности мишени, которая существует в течение нескольких микросекунд. Короткое время жизни дуги позволяет избежать образования большого количества дефектов в покрытии, но при этом добиться увеличения степени ионизации распыленных атомов углерода, в результате чего улучшаются характеристики полученных покрытий. В зарубежной литературе данный способ получил название «mixed mode», или комбинированный режим распыления. В работе [9] в комбинированном режиме были получены тетраэдрические аморфные углеродные пленки с содержанием sp^3 связей до 80%. При

этом содержание sp^3 углерода возрастало при подаче напряжения смещения на подложку. Это объясняется необходимостью сообщать дополнительную энергию ионам, воздействующим на подложку в процессе комбинированного распыления. При нанесении покрытия на непроводящие материалы (полимеры, стекло, керамику и т.д.) отсутствует возможность подачи потенциала смещения непосредственно на подложку, что стимулирует поиск альтернативных подходов для ускорения ионов.

Для увеличения энергии ионов, бомбардирующих подложку в режиме комбинированного распыления, может быть применен подход, который используется в технологии магнетронного распыления биполярными импульсами высокой мощности (bipolar HiPIMS) [10–12]. Он заключается в применении положительного импульса напряжения, прикладываемого к мишени магнетрона сразу после завершения отрицательного импульса. Положительное напряжение приводит к изменению потенциала плазмы во время стадии послесвечения, за счет чего формируется поток ускоренных ионов из области ионизации по направлению к подложке [13–15]. Предлагаемый способ, который мы называем биполярным комбинированным режимом распыления, представляет собой комбинацию биполярного HiPIMS и «mixed mode». Импульс магнетронного разряда высокой мощности и дуга используются для распыления и ионизации атомов углерода. Положительный импульс используется для ускорения образовавшихся ионов и энергетического воздействия на подложку. В настоящей работе представлены результаты исследования электрических параметров разряда и структуры углеродных покрытий, полученных в биполярном комбинированном режиме.

Методика и техника эксперимента

На рис. 1 изображена схема экспериментальной установки, в состав которой входят два магнетрона (M1 и M2), ионный источник (IS) с замкнутым дрейфом электронов, система электропитания, система зондовых измерений, системы вакуумной откачки и подачи газа. На магнетронах установлены мишени диаметром 100 мм из графита (M1) и хрома (M2). Магнетроны имеют несбалансированную конфигурацию магнитного поля с коэффициентом геометрической несбалансированности $K_G = 1.2$ [16]. Максимальная величина магнитного поля на поверхности мишени составляет 730 Гс.

Для питания магнетрона M1 с графитовой мишенью использовался биполярный импульсный источник питания серии APEL-M-5BPHPP-800 (ООО «Прикладная электроника», Россия), позволяющий формировать короткие импульсы высокой импульсной мощности. При средней выходной мощности источника питания не более 5 кВт импульсная мощность разряда может достигать 1 МВт. Амплитуда выходных импульсов тока может достигать 1 400 А, а максимальное выходное напряжение – 800 В. Частота импульсов регулируется в диапазоне 20 Гц – 15 кГц, при длительности импульсов от 3 до 250 мкс. Для питания магнетрона M2 с мишенью из хрома используется источник питания серии APEL-M-5PDC-800, предназначенный для среднечастотного импульсного магнетронного распыления. Для питания IS использовался высоковольтный источник постоянного тока APEL-IS-2DC-5000.

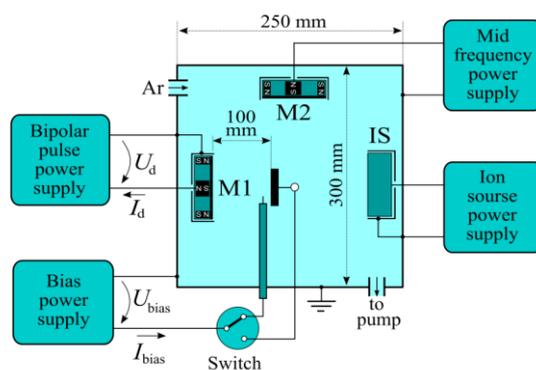


Рис. 1. Схема экспериментальной установки для исследования комбинированных режимов распыления.

В центре камеры располагался держатель подложек с поворотным механизмом, на котором располагались стеклянные и кремниевые образцы. Перед проведением экспериментов вакуумная камера откачивалась до остаточного давления $\sim 10^{-4}$ Па с помощью спирального и турбомолекулярного насосов. С помощью регулятора расхода газа в камеру напускался рабочий газ (аргон) до давления ≈ 0.12 Па.

Перед нанесением покрытий с помощью IS производилась предварительная очистка поверхности подложек в течение 5 мин. Затем с помощью магнетрона M2 в режиме среднечастотного магнетронного распыления наносился слой хрома толщиной 40–60 нм. Затем с помощью магнетрона M1 производилось нанесение углеродных покрытий в комбинированных режимах. В процессе распыления углерода подложка располагалась на расстоянии 100 мм от поверхности мишени магнетрона M1. Для измерения параметров плазмы на месте держателя подложек располагался одиночный зонд Ленгмюра. Подача потенциала смещения на подложку или зонд

осуществлялась с помощью блока питания смещения. В процессе экспериментов с помощью датчиков и осциллографа измерялась величина разрядного напряжения U_d , разрядного тока I_d , тока смещения I_{bias} и напряжения смещения U_{bias} .

Исследование структуры углеродных покрытий проводилось методом рамановской спектроскопии с использованием прибора The Centaur U-HR system (NanoScan Technologies, Russia). Аргонный лазер с длиной волны 532 нм и мощностью 10 мВт служил в качестве источника монохроматического света. Рамановские спектры записывались в диапазоне волновых чисел 800–2 000 см^{-1} . В программе Origin с помощью функций Гаусса спектры раскладывались на две составляющие (D и G пики) с центрами около 1 350 и 1 550 см^{-1} . Соотношение площадей соответствующих пиков I_D/I_G , а также полная ширина на половине высоты G пика (G_{FWHM}) использовались для качественной оценки содержания sp^2 и sp^3 гибридных атомов углерода в покрытии. Сдвиг G пика в сторону меньших волновых чисел, увеличение его полуширины, а также уменьшение соотношения I_D/I_G свидетельствуют об увеличении содержания sp^3 гибридных атомов углерода в покрытии [17–20]. В свою очередь, увеличение содержания sp^3 углерода приводит к улучшению механических свойств углеродных покрытий, т.е. увеличению их твердости и модуля упругости [21].

Результаты экспериментов и обсуждение

Эксперименты по нанесению углеродных покрытий и исследованию параметров разряда проводились в биполярном (BPMM) и униполярном (UPMM) комбинированных режимах распыления. На рис. 2 представлены осциллограммы импульсов разрядного напряжения U_d , тока I_d и мощности P_d в этих режимах.

Рассмотрим подробнее процесс формирования биполярных импульсов на примере BPMM, после чего обсудим его основные отличия от UPMM. В момент времени t_1 начинается отрицательный импульс напряжения амплитудой U_{max} , предназначенный для формирования импульса магнетронного разряда высокой мощности. До момента t_1 к разрядному промежутку прикладывается напряжение, поддерживающее слаботочный дежурный разряд с разрядным током 10–50 мА. Дежурный разряд используется для обеспечения надежного инициирования импульсов магнетронного разряда высокой мощности. После начала отрицательного импульса напряжения следует задержка длительностью ≈ 15 мкс, после которой начинается заметное увеличение разрядного тока. В течение интервала $[t_2-t_3]$, длительность которого составляет ≈ 20 мкс, разрядный ток увеличивается до порогового значения $I_{ign} = 700-800$ А, при котором происходит иницирование дуги. В момент времени t_3 мгновенная мощность разряда достигает своей максимальной величины P_{max} . Образование дуги сопровождается резким падением разрядного напряжения и мощности. При этом увеличивается скорость роста разрядного тока, и в момент времени t_4 ток достигает максимального значения $I_{max} \approx 1400$ А. В момент t_4 источник питания отключает питающее напряжение, в результате чего разрядный ток практически линейно падает до нуля в течение интервала $[t_4-t_5]$.

Во время падения разрядного тока дуга поддерживается за счет индуктивной энергии, накопленной в цепи питания разряда. Высокая скорость падения тока достигается за счет рекуперации индуктивной энергии обратно в источник питания. После того как разрядный ток снижается до нуля, питание дуги прекращается, и она гаснет. Общее время жизни дуги t_{arc} (интервал $[t_3-t_5]$) составляет приблизительно 5 мкс.

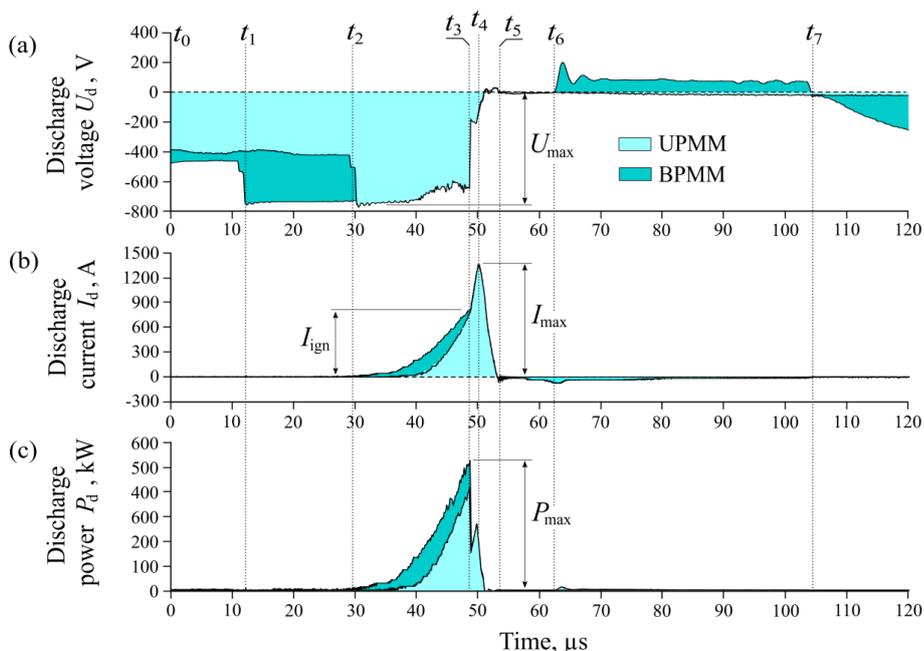


Рис. 2. Осциллограммы импульсов разрядного (а) напряжения, (б) тока и (с) мощности в униполярном и биполярном комбинированных режимах.

В работе [22] поведение разрядного тока и напряжения в случае возникновения дуги в процессе импульсного магнетронного распыления описано более подробно с учетом специфики используемого источника питания. Там же приводятся выражения для расчета максимального тока, времени горения и энергии дуги.

После уменьшения разрядного тока до нуля в момент t_5 следует пауза длительностью $\approx 8-9$ мкс. Далее в течение интервала $[t_6-t_7]$ осуществляется формирование положительного импульса напряжения прямоугольной формы и амплитудой $U_+ \approx +100$ В. В начале положительного импульса присутствует выброс напряжения до ≈ 200 В.

В течение положительного импульса наблюдается всплеск тока обратной полярности. В начале обратный ток увеличивается до $50-70$ А, а затем спадает с постоянной времени $30-40$ мкс. После завершения положительного импульса происходит плавное увеличение отрицательного напряжения до уровня, необходимого для поддержания дежурного разряда.

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

В табл. 1 представлены основные параметры импульсов в комбинированных режимах ВРММ и УРММ. При одинаковой амплитуде импульсов разрядного тока I_{\max} в режиме ВРММ обеспечивается более высокая общая энергия импульса, по сравнению с УРММ. Увеличение энергии импульса происходит в основном за счет роста энергии магнетронного разряда. При добавлении положительного импульса энергия дуги изменяется незначительно, но уменьшается ее доля в общей энергии с 30 до 20%. Энергия положительного импульса составляет всего несколько процентов от общей энергии, вкладываемой в разряд.

Таблица 1

Параметры импульсного электропитания разряда в комбинированных режимах

Параметр	Интервал	УРММ	ВРММ
<i>Разрядные напряжение и ток</i>			
Максимальное импульсное напряжение U_{\max} , В		750	750
Максимальный импульсный ток I_{\max} , А		1 360	1 360
Ток образования дуги I_{ign} , А		800	800
Амплитуда положительного импульса U_+ , В		-	100
<i>Длительность</i>			
Длительность импульса напряжения, мкс	t_1-t_3	19	37
Длительность импульса тока, мкс	t_2-t_5	17	25
Задержка формирования импульса тока, мкс	t_1-t_2	6	16
Длительность магнетронного разряда, мкс	t_2-t_3	12	20
Длительность дуги, мкс	t_3-t_5	5	5
Длительность положительного импульса, мкс	t_6-t_7	-	42
Positive pulse duration, μs			
<i>Энергия импульса</i>			
Общая энергия импульса, мДж	t_1-t_7	2.05	3.66
Энергия магнетронного разряда, мДж (доля, %)	t_2-t_3	1.42 (69%)	2.84 (77%)
Энергия дуги, мДж (доля, %)	t_3-t_5	0.63 (30%)	0.73 (20%)
Энергия положительного импульса, мДж (доля, %)	t_6-t_7	-	0.1 (2.6%)

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

Во время импульса магнетронного разряда ионный ток на зонд плавно увеличивается. После инициирования дуги скорость роста ионного тока резко увеличивается и спустя несколько микросекунд ток достигает максимума. Максимальная плотность ионного тока составляет 240 мА/см². Во время фазы послесвечения ионный ток, протекающий на зонд, спадает. Спад тока имеет немонотонный характер. Наблюдается несколько всплесков ионного тока спустя 10 и 25 мкс после завершения импульса разрядного тока. Наличие нескольких всплесков ионного тока во время фазы послесвечения может быть связано с образованием нескольких групп ионов, обладающих разной массой или энергией. Из-за разности этих параметров отличается время их транспортировки из области ионизации, где они были образованы, до зонда.

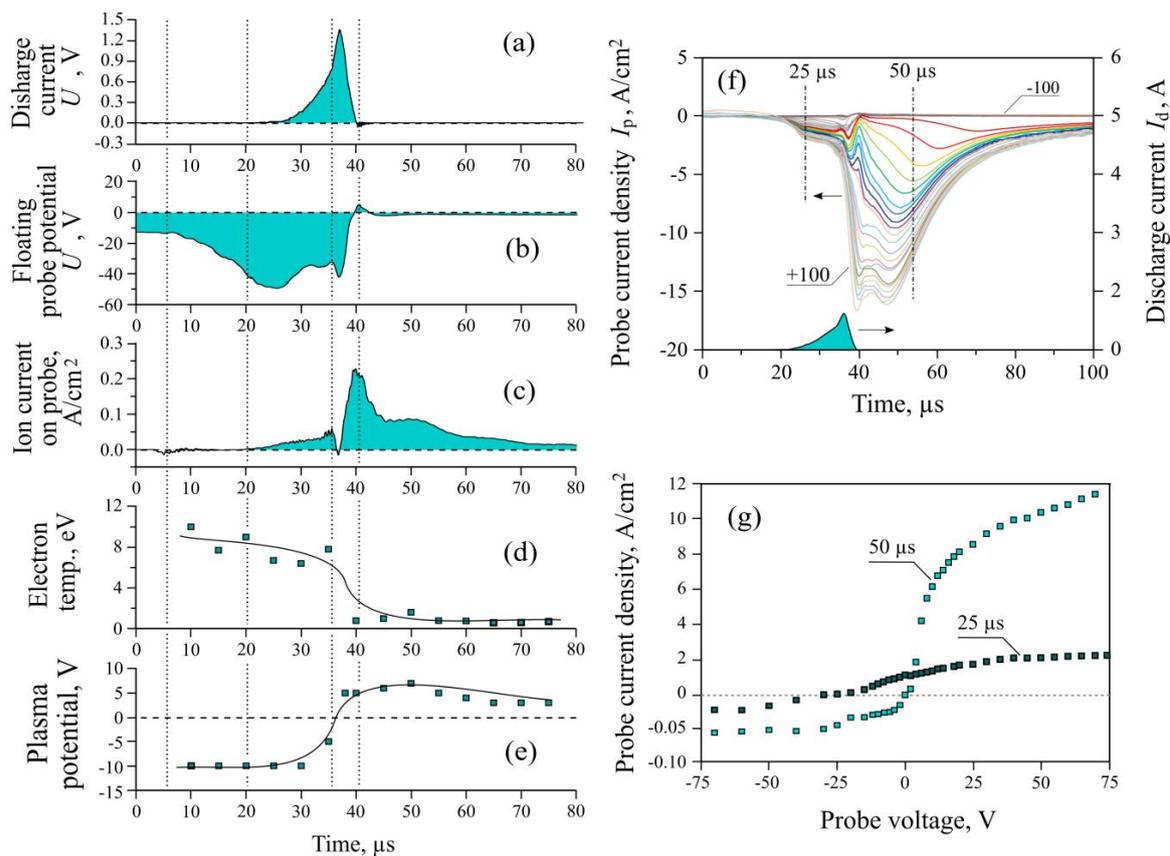


Рис. 3. Осциллограммы (a) разрядного тока, (b) плавающего потенциала зонда, (c) плотности ионного тока на зонд при потенциале смещения -100 В, (d) электронной температуры и (e) потенциала плазмы, (f) осциллограммы тока на зонд при заданном потенциале смещения, (g) зондовые вольтамперные характеристики в моменты времени 25 и 50 мкс.

Расчет электронной температуры и потенциала плазмы производился с помощью серии осциллограмм тока, протекающего на зонд при напряжении смещения от -100 до $+100$ В. Для примера, на *рис. 3f* представлены осциллограммы тока, протекающего на зонд при разном напряжении смещения. А на *рис. 3g* приведены зондовые характеристики для моментов времени 25 и 50 мкс. По углу наклона электронной ветви в логарифмическом масштабе производился расчет электронной температуры плазмы. Потенциал плазмы определялся по координате точки перегиба электронной ветви.

Результаты измерений показывают, что во время импульса магнетронного разряда электронная температура составляет 6 – 11 эВ, а плазма имеет отрицательный потенциал. После образования дуги электронная температура уменьшается до ≈ 1 эВ, что обусловлено резким увеличением концентрации заряженных частиц и их термализацией. Потенциал плазмы в это время становится положительным. Невысокая электронная температура и положительный потенциал плазмы сохраняются в течение фазы послесвечения.

Эксперименты по нанесению углеродных покрытий проводились в режимах, параметры которых приведены в *табл. 2*. Помимо комбинированных режимов ВРММ и УРММ, использовался режим среднечастотного импульсного магнетронного распыления (MFMS). В режимах УРММ и MFMS покрытия наносились на плавающую подложку, а также при подаче на нее потенциала смещения -100 В. Амплитуда положительных импульсов в ВРММ составляла $+100$ В. Во всех режимах обеспечивалась примерно одинаковая средняя мощность разряда в диапазоне 330 – 350 Вт.

В MFMS обеспечивалась более высокая скорость нанесения покрытий, по сравнению с комбинированными режимами. В режиме ВРММ она оказалась примерно в 2 раза ниже, чем в MFMS. Самая низкая скорость осаждения наблюдалась в режиме УРММ.

На *рис. 4* представлены рамановские спектры углеродных покрытий, полученных в во всех режимах магнетронного распыления. Углеродные покрытия, полученные в среднечастотном режиме MFMS (*рис. 4a-b*), имеют высокие значения соотношения I_D/I_G , равные 2.94 и 2.12 для подложки под плавающим потенциалом и под напряжением смещения соответственно. Полуширины пика G_{FWHM} при этом составляют 144 см^{-1} и 154 см^{-1} . Использование отрицательного смещения подложки (100 В) приводит к увеличению полуширины G пика.

Таблица 2

Параметры режимов осаждения углеродных покрытий

Режим	Частота импульсов, кГц	Разрядное напряжение, В	Напряжение смещения/положительного импульса, В	Скорость осаждения, нм/мин
UP MM (floating)	0.7	750	-	2.5
UP MM (biased)	0.7	750	-100	2
BP MM (floating)	0.6	750	+100	4.5
MF MS (floating)	100	530	-	12
MF MS (biased)	100	530	-100	10

Переход в комбинированный режим распыления UPMM (рис. 4.с-d) позволяет получить покрытия с меньшими соотношениями I_D/I_G и большими значениями полуширины G пика. Самое низкое соотношение I_D/I_G было получено для покрытия, нанесенного в биполярном смешанном режиме BPMM (рис. 4е). Таким образом, прослеживается тенденция к повышению содержания sp^3 гибридных атомов углерода в покрытиях, полученных в комбинированных режимах распыления. При этом биполярный режим позволяет получать углеродные покрытия с повышенным содержанием sp^3 связей без подачи потенциала смещения на подложку. Низкая скорость роста покрытий не позволила получить достаточно толстые пленки для измерения их твердости наноиндентором. Однако из литературы известно, что увеличение содержания sp^3 фазы в углеродных покрытиях приводит к увеличению их твердости и модуля упругости [19; 21].

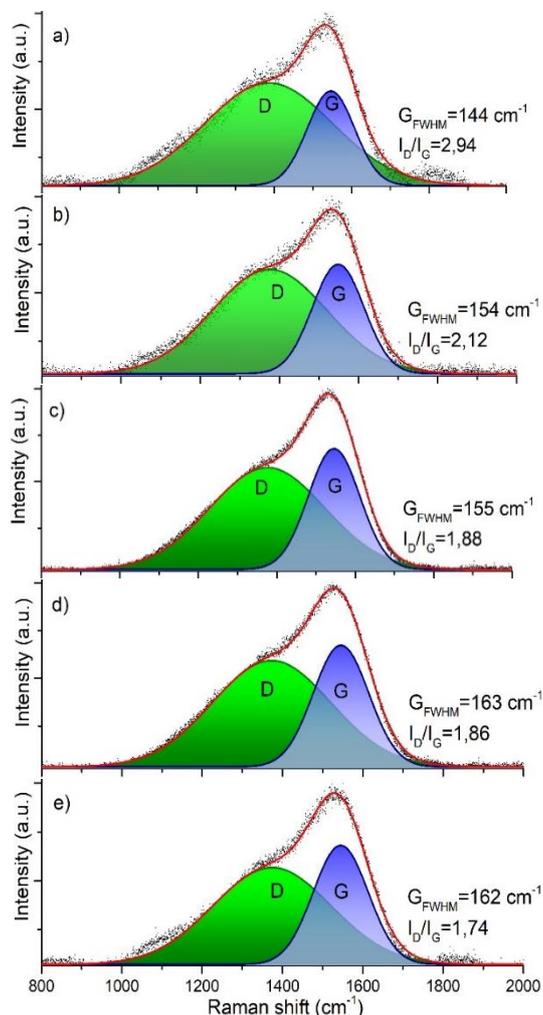


Рис. 4. Рамановские спектры углеродных покрытий, полученных в режимах:

- MFMS (подложка под плавающим потенциалом),
- MFMS (подложка под напряжением смещения -100 В),
- UPMM (подложка под плавающим потенциалом),
- UPMM (подложка под напряжением смещения -100 В),
- BPMM (подложка под плавающим потенциалом).

Выводы

В работе представлены результаты исследования биполярного комбинированного режима распыления углерода. При токе импульсного магнетронного разряда 700–800 А на поверхности графитовой мишени происходит инициирование дуги. Амплитуда импульса тока дуги достигает 1 400 А при длительности ≈ 5 мкс. Мгновенная плотность ионного тока на зонд, располагающийся на расстоянии 100 мм от мишени, в этих условиях превышает 200 мА/см². После завершения дуги к мишени прикладывается положительный импульс напряжения амплитудой до +100 В, предназначенный для ускорения ионов, образовавшихся в области ионизации, по направлению к подложке.

Углеродные покрытия, полученные в режиме биполярного комбинированного распыления, характеризуются более высоким содержанием sp³ углерода по сравнению с покрытиями, полученными в комбинированном режиме без положительного импульса и в режиме среднечастотного импульсного магнетронного распыления.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект No. 22-29-00627, URL: <https://rscf.ru/project/22-29-00627/>).

ЛИТЕРАТУРА

- Ohtake N., Hiratsuka M., Kanda K., Akasaka H., Tsujioka M., Hirakuri K., Hirata A., Ohana T., Inaba H., Kano M., Saitoh H. Properties and Classification of Diamond-Like Carbon Films // *Materials*. 2021. Vol. 14(2). Pp. 315. DOI: 10.3390/ma14020315.
- Robertson J. Diamond-like amorphous carbon // *Mater. Sci. Eng. R. Rep.* 2002. Vol. 37(4-6). Pp. 129–281. DOI: 10.1016/S0927-796X(02)00005-0.
- Alami J., Gudmundsson J. T., Bohlmark J., Helmersson U. Plasma dynamics in a highly ionized pulsed magnetron discharge // *Plasma Sources. Sci. Technol.* 2005. Vol. 14(3). Pp. 525. DOI: 10.1088/0963-0252/14/3/015.
- Gudmundsson J. T., Fischer J., Hinriksson B. P., Rudolph M., Lundin D. Ionization region model of high power impulse magnetron sputtering of copper // *Surf. Coat. Technol.* 2022. Vol. 442. 128189. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2022.128189.
- Huang M., Zhang X., Ke P., Wang A. Graphite-like carbon films by high power impulse magnetron sputtering. *Appl. Surf. Sci.* 2013. Vol. 283. Pp. 321–326. DOI: 10.1016/j.apsusc.2013.06.109.
- Lin J., Sproul W. D., Wei R., Chistyakov R. Diamond like carbon films deposited by HiPIMS using oscillatory voltage pulses. *Surf. Coat. Technol.* 2014. Vol. 258. Pp. 1212–1222. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2014.06.061.
- Sarakinos K., Braun A., Zilkens C., Mráz S., Schneider J. M., Zoubos H., Patsalas P. Exploring the potential of high power impulse magnetron sputtering for growth of diamond-like carbon films // *Surf. Coat. Technol.* 2012. Vol. 206(10). Pp. 2706. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2011.11.032.
- Lattemann M., Moafi A., Bilek M. M. M., McCulloch D. G., McKenzie D. R. Energetic deposition of carbon clusters with preferred orientation using a new mixed mode cathodic arc – Sputtering process // *Carbon*. 2010. Vol. 48(3). Pp. 918–921. DOI: 10.1016/j.carbon.2009.10.029.
- Ganesan R., McCulloch D., Marks N., Tucker M., Partridge J., Bilek M., McKenzie D. Synthesis of highly tetrahedral amorphous carbon by mixed-mode HiPIMS sputtering // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2015. Vol. 48, 442001. DOI: 10.1088/0022-3727/48/44/442001.
- Wu B., Haehlein I., Shchelkanov I., McLain J., Patel D., Uhlig J., Jurczyk B., Leng Y., Ruzic D. N. Cu films prepared by bipolar pulsed high power impulse magnetron sputtering // *Vacuum*. 2018. Vol. 150. Pp. 216–221. DOI: 10.1016/j.vacuum.2018.01.011.
- Viloana R., Gub J., Boyda R., Keraudya J., Li L., Helmersson U. Bipolar high power impulse magnetron sputtering for energetic ion bombardment during TiN thin film growth without the use of a substrate bias // *Thin Solid Films*. 2019. Vol. 688. 137350. DOI: 10.1016/j.tsf.2019.05.069.
- Batková Š., Čapek J., Rezek J., Čerstvý R., Zeman P. Effect of positive pulse voltage in bipolar reactive HiPIMS on crystal structure, microstructure and mechanical properties of CrN films // *Surf. Coat. Technol.* 2020. Vol. 393. 125773. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2020.125773.
- Nakano T., Hirukawa N., Saeki S., Baba S. Effects of target voltage during pulse-off period in pulsed magnetron sputtering on afterglow plasma and deposited film structure // *Vacuum*. 2013. Vol. 87. Pp. 109–113. DOI: 10.1016/j.vacuum.2012.03.010.
- Eichenhofer G., Fernandez I., Wennberg A. Industrial use of HiPIMS up to now and a glance into the future, a review by a manufacturer introduction of the hiP-V hiPlus technology. *Universal journal of physics and application*. 2017. Vol. 11(3). Pp. 73–79. DOI: 10.13189/ujpa.2017.110301.
- Nakano T., Murata C., Baba S. Effect of the target bias voltage during off-pulse period on the impulse magnetron sputtering // *Vacuum*. 2010. Vol. 84. Pp. 1368–1371. DOI: 10.1016/j.vacuum.2010.01.014.
- Svadkovski I. V., Golosov D. A., Zavatskiy S. M. Characterisation parameters for unbalanced magnetron sputtering systems // *Vacuum*. 2003. Vol. 68. Pp. 283–290. DOI: 10.1016/S0042-207X(02)00385-8.
- Wang X., Zhang X., Wang C., Lu Y., Hao J. High temperature tribology behavior of silicon and nitrogen doped hydrogenated diamond-like carbon (DLC) coatings // *Tribol. Int.* 2022. Vol. 175. 107845. DOI: 10.1016/j.triboint.2022.107845.
- Casiraghi C., Ferrari A. C., Robertson J. Raman spectroscopy of hydrogenated amorphous carbons // *Phys. Rev. B*. 2005. Vol. 72(8). 085401. DOI: 10.1103/PhysRevB.72.085401.
- Ferrari A. C., Rodil S. E., Robertson J. Interpretation of infrared and Raman spectra of amorphous carbon nitrides // *Phys. Rev. B*. 2003. Vol. 67. 155306. DOI: 10.1103/PhysRevB.67.155306.
- Ba E. C., Dumont M. R., Martins P. S., Pinheiro B. S., Cruz M. P., Barbosa J. W. Deconvolution process approach in Raman spectra of DLC coating to determine the sp³ hybridization content using the I_D/I_G ratio in relation to the quantification determined by x-ray photoelectro spectroscopy // *Diam. Relat. Mater.* 2022. Vol. 122. 108818. DOI: 10.1016/j.diamond.2021.1108818.
- Wang L., Zhang Z., Chen H., Wang H., Liu Y., Wang J., Wang M. Friction behavior of diamond-like carbon coatings with different sp³ contents by atomistic-scale friction dynamics // *Surf. Coat. Technol.* 2023. Vol. 464. 129580. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2023.129580.
- Oskirko V. O., Semenov V. D., Solovyev A. A., Rabotkin S. V., Pavlov A. P., Zakharov A. N. Arc energy minimization in high-power impulse magnetron sputtering // *Vacuum*. 2022. Vol. 202. 111213. DOI: 10.1016/j.vacuum.2022.111213.

Поступила в редакцию 17.09.2023 г.

DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2023.3.9

**DEPOSITION OF CARBON COATINGS IN BIPOLAR MIXED MODE
OF MAGNETRON AND ARC SPUTTERING****© V. O. Oskirko^{1,2*}, A. N. Zakharov¹, A. S. Grenadyorov^{1,2},
V. A. Semenov^{1,2}, M. I. Azhgikhin^{1,2}, A. A. Solovyev¹***¹Institute of High Current Electronics
2/3 Akademicheskij Prospekt, 634055 Tomsk, Russia.**²ООО “Applied Electronics”
15 Akademicheskij Prospekt, 634055 Tomsk, Russia.***Email: oskirkovo@gmail.com*

Diamond-like carbon (DLC) coatings with high hardness and wear resistance are widely used in a variety of industries – mechanical engineering, transportation, medicine, microelectronics, etc. The development of new methods for obtaining such coatings is an important and urgent task. The paper describes a new method of deposition of carbon coatings, which is a combination of the process of magnetron sputtering by high-power bipolar pulses and pulsed vacuum arc evaporation. As a result of the formation of a high power magnetron discharge pulse on the surface of a graphite target, an electric arc with a duration of $\sim 5 \mu\text{s}$ and a current amplitude of $\sim 1400 \text{ A}$ is initiated. A positive voltage is then applied to the target. The proposed combination allows the generation of highly concentrated fluxes of accelerated ions to bombard the growing coating. The paper presents the results of measurements of the electrical parameters of the discharge and the study of the structure of the obtained carbon coatings by Raman spectroscopy. Carbon coatings obtained in the bipolar combined sputtering mode are characterised by a higher content of sp^3 carbon compared to coatings obtained in the combined mode without positive pulses and in the medium frequency pulsed magnetron sputtering mode.

Keywords: magnetron sputtering, HiPIMS, mixed mode, arc discharge, carbon coatings.

Received 17.09.2023.