

# РАЗДЕЛ ЧЕТВЕРТЫЙ

## ФИЗИКА РАДИАЦИОННЫХ И ИОННО-ПЛАЗМЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

УДК 537.534.2:679.826

### ВАКУУМНО-ДУГОВОЙ СИНТЕЗ АЛМАЗОПОДОБНЫХ ПЛЁНОК: ИСТОРИЯ, ПОСЛЕДНИЕ РАЗРАБОТКИ, ПРИМЕНЕНИЕ, ПЕРСПЕКТИВЫ

*В.Е.Стрельницкий*

*Национальный Научный Центр «Харьковский физико-технический институт»,  
ул.Академическая, 1, 61108, г.Харьков, Украина*

*E-mail: STRELNITSKI@KIPT.KHARKOV.UA*

Дійсна робота являє собою короткий огляд результатів досліджень і розробок, виконаних у ННЦ ХФТІ в області синтезу а-С плівок вакуумно-дуговим методом. Розглянуто основні результати розробок ключових вузлів технологічного устаткування – плазмових джерел з магнітними фільтрами. Приведено дані про структуру, фізико-механічні властивості та службові характеристики одержуваних плівок. Повідомляються зведення про застосування а-С плівок (покрить) у даний час, дана оцінка потенційних можливостей і перспектив практичного застосування вакуумно-дугового методу синтезу алмазоподібних вуглецевих плівок.

Настоящая работа представляет собой краткий обзор результатов исследований и разработок, выполненных в ННЦ ХФТІ в области синтеза а-С плёнок вакуумно-дуговым методом. Рассмотрены основные результаты разработок ключевых узлов технологического оборудования – плазменных источников с магнитными фильтрами. Приведены данные о структуре, физико-механических свойствах и служебных характеристиках получаемых плёнок. Сообщаются сведения о применении а-С плёнок (покрытий) в настоящее время, дана оценка потенциальных возможностей и перспектив практического применения вакуумно-дугового метода синтеза алмазоподобных углеродных плёнок.

The present work represents the brief review of results of investigations and developments executed in NSC KIPT in the field of DLC films (a-C) synthesis by a vacuum – arc method. The primary results of developments of key items of the process equipment – plasma sources with magnetic filters are described. The data on structure, physico-mechanical properties and working characteristics of deposited films is discussed. The data on application of a-C films, estimation of potential opportunities and perspectives of practical application of a vacuum - arc method of a-C films synthesis is given.

#### 1. МЕТОДЫ СИНТЕЗА АЛМАЗОПОДОБНЫХ ПОКРЫТИЙ

За неполные три десятилетия от опубликования первых сообщений о синтезе алмазоподобного углерода (АПУ) в виде тонких плёночных покрытий осаждением из потока ионов [1], нейтральных атомов [2] и углеродной плазмы [3-5] накоплен огромный объём информации о методах синтеза нового материала, о физике и химии этого процесса, о свойствах получаемых покрытий, об их применениях и о перспективах применения. Весь информационный материал рассредоточен в сотнях научных публикаций. Часть его систематизирована в обзорах [6-10]. Следует при этом отметить, что во всей массе информации выделяется два основных направления, касающихся (i) плёнок так называемого гидрогенизированного алмазоподобного углерода (а-С:Н) и (ii) покрытий на основе аморфного алмазоподобного углерода без примеси водорода (а-С).

Покрытия первого типа формируются путём разложения газообразных углеводородов в тлеющем разряде (постоянного тока, ВЧ, СВЧ) и содержат до 38 ат. % водорода [11-24]. Предполагается использование а-С:Н покрытий, в основном, в оптике в качестве защитных и просветляющих слоёв [21]; в

производстве жестких дисков памяти [22]; наземных кремниевых солнечных батарей [23]; ИК-окон; в электронике – в качестве масок для фотолитографии [24]. Современные технологии позволяют осаждать а-С:Н на достаточно большие площади и на объекты сложной формы. Однако дальнейшему расширению областей практического применения а-С:Н покрытий препятствуют их сравнительно невысокая микротвёрдость (не более 30 ГПа) и низкая термическая стойкость (не выше 400 °С).

По этим показателям и ряду других характеристик значительными преимуществами обладают а-С плёнки, не содержащие водорода и по механическим свойствам приближающиеся к алмазу. Публикации на эту тему могут быть разделены на несколько условных групп, каждая из которых включает в себя исследования, проводившиеся с использованием одного из следующих PVD методов.

**Метод катодного распыления.** Осаждение потоков нейтральных атомов углерода, получаемых катодным распылением графитовой мишени, рассмотрено в работах [2, 25-33]. В них использованы различные схемы распыления: диодная [28,32], триодная [29], магнетронная [29,30,33], распыление мишени с использованием широкоапертурного

ионного источника Кауфмана [27], распыление с дополнительной бомбардировкой подложки ионами аргона, генерируемыми отдельным источником [27]. Серьёзным недостатком перечисленных методов является низкая скорость осаждения (0,1...0,3 нм/мин [28]), объясняющаяся малым значением коэффициента распыления углерода и невысокими значениями плотности ионного потока, характерными для используемых схем распыления, за исключением магнетронного. Получаемые плёнки отличаются невысокими макрохарактеристиками: плотность – 1,8...2,1 г/см<sup>3</sup>, ширина щели – 0,4...0,74 эВ, микротвёрдость – 10...25 ГПа. Плёнки загрязнены примесями кислорода, водорода, аргона, что приводит к невоспроизводимости их электрических свойств. Исключением являются работы [2,28], в которых использовалось высоковакуумное оборудование, обеспечивающее остаточный вакуум 10<sup>-9</sup>...10<sup>-10</sup> Торр. По мнению разработчиков этого оборудования, оно может найти применение, в основном, для нанесения защитных покрытий на носители информации жёстких компьютерных дисков.

**Осаждение из ионного потока.** Использование ионных источников для получения АПУ позволяет точно контролировать состав и энергию осаждаемых частиц, что, в свою очередь, облегчает выяснение механизма синтеза алмазной структуры. Путём осаждения моноэнергетичных ионов углерода с предварительной сепарацией их по массам получены АПУ покрытия со свойствами, близкими к свойствам алмаза.

Так, плотность плёнок составляет 3,2...3,4 г/см<sup>3</sup> (для алмаза 3,55 г/см<sup>3</sup>) [34,35], износостойкость в 60 раз выше, чем износостойкость TiN покрытия [36], твёрдость – близка к твёрдости алмаза [36], электросопротивление – до 10<sup>10</sup> Ом·см [35] (для алмаза 10<sup>12</sup>...10<sup>14</sup>). Плёнки имеют аморфную структуру при концентрации sp<sup>3</sup>-связей 85...90% (остальное – графитоподобные sp<sup>2</sup>-связи).

Оптимальными для образования алмазных связей являются следующие условия: энергия ионов – в пределах 30...100 эВ, температура подложки – не выше 100...200 °С [1,35,37-39]. Авторами предложена субимплантационная модель образования sp<sup>3</sup>-связей, заключающаяся в проникновении ионов с энергией выше пороговой в подповерхностный слой растущего конденсата и увеличении локальной плотности.

Пороговая энергия ионов углерода равна энергии смещения атома в положение межузлия (30...35 эВ) минус энергия связи атомов углерода на поверхности (7,4 эВ).

Самые высокие плотности получают при энергиях, слегка превышающих пороговую. При энергиях выше пороговой и при температуре свыше 100 °С происходит термический отжиг конденсата, приводящий к образованию графитоподобных структур [35,40].

**Осаждение из плазмы, создаваемой лазерным воздействием на графитовую мишень.** При взаимодействии достаточно мощного лазерного излучения с мишенью происходит образование высокоско-

ростных потоков материала эродирующей поверхности. Энергия атомов и ионов в потоках значительно выше тепловой, что может быть использовано для получения АПУ.

Сато [41,54] впервые использовал импульсное лазерное излучение для испарения графитовой мишени и при отрицательном потенциале на подложке получил АПУ. В работе [43] использован цилиндр Фарадея, размещённый вблизи лазерного факела. На входную сетку цилиндра был подан отрицательный потенциал для экстракции ионов. При этом полученные плёнки оптического качества. Для создания несамостоятельного разряда и повышения степени ионизации лазерной плазмы использован кольцевой электрод между графитной мишенью и подложкой, соединённый с ёмкостью [44]. Коллинс [45] использовал дополнительный стержневой электрод, размещённый между подложкой и мишенью, на который подавал отрицательный или положительный потенциал 2000 В. В этом случае возбуждался несамостоятельный сильноточный разряд, значительно увеличивающий степень ионизации и энергию осаждаемых частиц. При этом был получен АПУ, по свойствам близкий к алмазу [45-47].

Следует отметить, что при использовании эксимерных лазеров с более короткой длиной волны излучения XeCl (308 нм), KrF (248 нм) и ArF (193 нм) по сравнению с Nd:YAG (1064 нм) достигалась более высокая фокусировка лазерного пятна на мишени, что позволяло улучшить свойства АПУ плёнок без использования отрицательного смещения на подложке или дополнительных несамостоятельных электрических разрядов. Это объясняется увеличением кинетической энергии ионов углерода с ростом удельной мощности в лазерном пятне. При удельной мощности свыше 3·10<sup>8</sup> Вт/см<sup>2</sup> средняя энергия ионов углерода составляла 80 эВ, и плёнки приобретали алмазоподобные свойства. Средняя скорость осаждения АПУ составляла 0,3...0,5 мкм/час на диаметре в несколько см. Из-за низкого КПД лазеров (обычно не выше 3%) метод лазерного испарения пока что может быть использован только в мелкомасштабном производстве.

**Вакуумно-дуговой метод.** Систематические исследования в области вакуумно-дугового синтеза плёнок АПУ были начаты в Харьковском физико-техническом институте (ХФТИ) в начале 70-х, когда здесь В.Е.Стрельническим с сотрудниками впервые были получены образцы таких плёнок, синтезированных конденсацией углеродной плазмы вакуумно-дугового разряда с холодным графитовым катодом [3-5].

Первые же эксперименты продемонстрировали многократные преимущества вакуумно-дугового метода перед другими способами в отношении скорости роста а-С конденсата, его адгезии к подложке и микротвёрдости. Однако, получаемые этим методом плёнки, содержали очень большое количество грубых дефектов, обусловленных присутствием в конденсируемых потоках плазмы макрочастиц материала эродирующего катода (графита). Плотность дефектов была столь высока, что возникло даже со-

мнение в возможности и целесообразности практического использования нового метода.

Существует несколько подходов к решению проблемы подавления потоков МЧ, испускаемых катодным пятном (КП) вакуумной дуги. Основными являются следующие.

1. Снижение интенсивности эмиссии МЧ повышением скорости перемещения КП по активной поверхности катода. Это достигается воздействием магнитных полей на катодную область разряда [48].

2. Снижение усреднённой по времени плотности потока МЧ при использовании импульсного вакуумно-дугового разряда [49-52].

3. Повышение соотношения плотности конденсируемого потока ионов к плотности потока МЧ с помощью магнитной фокусировки плазменного потока [52-55].

4. Удаление МЧ из плазменного потока с помощью магнитоэлектрических фильтров [56,57].

Наиболее распространённым как в лабораторной, так и в производственной практике является последний из вышеупомянутых методов. Основные достижения в этой области рассмотрены в обзорах [52,56,57]. Настоящая работа содержит краткий обзор результатов исследований и разработок, выполненных в ННЦ ХФТИ в области синтеза а-С плёнок вакуумно-дуговым методом.

## 2. ОЧИСТКА ПЛАЗМЫ ОТ МАКРОЧАСТИЦ

Впервые работы по созданию упомянутых устройств были начаты в ННЦ ХФТИ (г.Харьков) группой И.И.Аксёнова в 1974 г. Изобретение плазменного фильтра («сепаратора») с криволинейным плазмоводом, изогнутым в виде четверти тора, а также с S-образным и  $\Omega$ -образным плазмоводами зарегистрировано в 1976 г. [58,59]. Применение этого фильтра позволило получить результаты, которые сняли принципиальные ограничения на использование вакуумно-дугового разряда для формирования а-С плёнок высокого качества [60]. Именно эти результаты послужили толчком к широкомасштабным исследованиям в области а-С покрытий во всём мире [60-62].

Вакуумно-дуговой источник плазмы с фильтром является ключевым инструментом системы формирования DLC плёнок. Степенью совершенства этого инструмента определяются перспективы практического использования VAM в таких областях как микроэлектроника, оптика, точная механика. На данном этапе развития VAM узловой частью проблемы ее коммерциализации является совершенствование фильтрующей компоненты системы источник-фильтр. Проблема фильтра в основном сводится к нахождению решений двух технических задач: обеспечения необходимой степени очистки плазмы от макрочастиц и повышения эффективности транспортировки плазмы через фильтр до уровня практической целесообразности использования системы в производственной практике.

Существующие методы определения степени очистки плазмы вакуумной дуги от МЧ основаны на подсчете плотности дефектов, оставляемых частицами в конденсате. Что же касается прогнозирования степени очистки плазмы, которую должен обеспечить проектируемый фильтр, то в распоряжении разработчика имеется только один принцип: проектируемая система должна обеспечивать «отсутствие прямой видимости подложки со стороны катода». Отсутствие других критериев сильно усложняет проблему оптимизации фильтра, особенно в тех случаях, когда проектируемую систему предполагается использовать для очистки плазмы вакуумной дуги с графитовым катодом, генерирующим твёрдые, ricoшетирующие от стенок макрочастицы. Проблема упрощается при использовании компьютерного расчёта движения МЧ в плазмоведущем канале [63]. При создании математической модели движения МЧ в плазмоводе задача решалась в двумерном приближении для осесимметричных и плоскосимметричных систем. Предполагалось, что МЧ твёрдые и имеют сферическую форму; внутренние поверхности плазмовода и перехватывающие ребра гладкие; отражение частиц от стенок частично упругое; частицы эмитируются катодным пятном с равной вероятностью в любом направлении в пространство над активной поверхностью катода.

Конечно, расчёты с перечисленными допущениями не позволяют осуществить количественную оценку истинного соотношения  $N_{ex}/N_{ent}$ . Но поскольку ошибки, вносимые этими допущениями, имеют регулярный статистический характер, метод весьма полезен при сравнительной оценке фильтрующих качеств систем с различной геометрией плазмоведущего тракта, а также при конструировании новых моделей фильтров.

Другой важной характеристикой фильтра является его пропускная способность. Из общих соображений следует ожидать, что эффективность транспортировки плазмы через плазмовод фильтра должна быть тем выше, чем шире и короче является канал плазмовода. Это, очевидно, вступает в противоречие с требованиями, выполнение которых необходимо для обеспечения нужной степени очистки плазмы.

В этой связи выбор геометрии канала определяется компромиссом между конфликтующими требованиями. Минимизация потерь плазмы в канале заданной формы осуществляется подбором топографии магнитных полей. Для этих целей нами использовалась прикладная компьютерная программа SUPERFISH.

Разработанные методы позволили создать источники углеродной плазмы с магнитными фильтрами, обеспечивающими предельно высокую степень подавления макрочастиц графита при эффективности  $I_i / I_d$  до 2%. Это существенно выше соответствующих показателей других известных систем аналогичного назначения.

## 3. ШИРОКОАПЕРТУРНЫЙ

## КРИВОЛИНЕЙНЫЙ ФИЛЬТР

Ключевой проблемой, решение которой могло бы открыть путь к широкомасштабному применению вакуумно-дугового метода синтеза  $\alpha$ -C плёнок в производственной практике высоких технологий, является создание плазменного фильтра с высокой пропускной способностью. Усилиями многих специалистов создан ряд оригинальных конструкций, представляющих технические решения этой задачи [64-76]. Но ни одно из них не позволяет пока поднять коэффициент прохождения плазмы через фильтр до уровня, обеспечивающего целесообразность широкого практического применения фильтров. В этом отношении представляются перспективными последние разработки НИЦ.

Анализ данных по эффективности транспортировки плазмы вдоль криволинейных магнитных полей показывает, что наиболее высокие результаты достигаются в случае системы с преобразованием аксиальных потоков в радиальные [74-76]. Однако в ряде случаев применение такой системы представляет определённые неудобства. Поэтому достижение высокой эффективности традиционных систем, генерирующих аксиальный поток плазмы, продолжает оставаться актуальной проблемой. В связи с тем, что система, генерирующая радиальный поток плазмы, отличается от систем для формирования аксиальных потоков, главным образом, шириной плазмоведающего канала и аспектовым отношением  $R/a$ , представлялось целесообразным исследовать «аксиальную» систему с величиной  $R/a$ , мало отличающейся от того значения, которое характерно для «радиальных» систем.

Схема экспериментального вакуумно-дугового источника с широкоапертурным криволинейным фильтром и малым аспектовым отношением ( $R/a \approx 1,3$ ) представлена на рис. 1.

Здесь  $R$  – радиус кривизны плазмоведа,  $a$  – его внутренний радиус. В качестве генератора плазмы использовался источник с магнитной фокусировкой плазменного потока [77]. Анод источника длиной 300 мм служил также входной секцией плазменного фильтра «коленного» типа. Криволинейная часть магнито-электрического плазмоведающего канала формировалась в плазмоведе, имеющем форму куба с длиной ребра 310 мм. Входное и выходное отверстия имели диаметр 250 мм. Плазмовод и система магнитных катушек обеспечивали поворот плазменного потока на  $90^\circ$ . Стабильность горения дуги с графитовым катодом обеспечивалась анодной вставкой из графита.

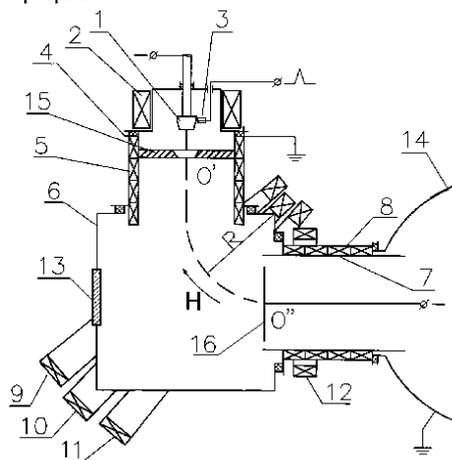


Рис.1. Схема экспериментальной установки с широкоапертурным плазменным фильтром  
1–катод; 2, 5, 8, 9-12–магнитные катушки;  
3–поджигающий электрод; 4–анод; 6–плазмовод;  
7–выходная секция плазмоведа; 13–окно;  
14–камера; 15–вставка; 16–коллектор (подложка)

Основные результаты экспериментальных исследований источника приведены в табл. 1.

Таблица 1

Фильтрующее качество ( $N_{ex} / N_{ent}$ ) и пропускная способность  $I_i / I_d$  магнитных плазменных фильтров

Тип фильтра (ссылка)	Колен. (45°) [68]	Тор. (45°) [64]	Колен. (90°) [63]	Прямоуг. [67]	Колпач. [65]	Широкоапертурный (настоящая работа)	Радиал. [74-76]
$N_{ex} / N_{ent}$ , % (рез. расчета)	1,7	25,0	0	17,0	1,7	0	0
$I_i / I_d$ , %	3,0	2,5	3,8	2,5	2,5	6	8,4

Увеличение линейных размеров поперечного сечения рассматриваемой системы (в исследуемом варианте – приблизительно до 200...300 мм) при малом аспектовом отношении ( $R/a \approx 1,3$ ), близком к минимально возможному ( $R/a=1$ ), способствует значительному повышению пропускной способности системы (до 6 %), что в два раза выше, чем для лучших устройств, разработанных в мире.

## 4. СТРУКТУРА, ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СЛУЖЕБНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ $\alpha$ -C ПЛЁНОК

Параллельно с исследованиями и разработками плазменного оборудования в лаборатории углеродных покрытий ХФТИ проводились исследования процессов синтеза DLC-покрытий и изучались физические и служебные свойства синтезируемых плёнок. При этом определены основные требования к параметрам процесса, обеспечивающего оптимальные характеристики осаждаемого конденсата: к энергетическому спектру ионной компоненты плазменного потока, температурному режиму подложки, способу организации ускоряющего потенциала на поверхности конденсации. Устранение из плазменного потока макрочастиц исключает возможность

появления в покрытии таких дефектов как проколы, наросты и островки с пониженной микротвердостью, возникающие обычно в результате бомбардировки подложки макрочастицами [78,79]. Очистка плазменного потока от нейтральных атомов малой энергии избавляет от необходимости ускорять ионный компонент до энергий, зачастую превышающих порог образования алмазной структуры. Тем самым снижается вероятность превышения энергетического порога дефектообразования, что также способствует повышению качества покрытия: снижению его шероховатости, увеличению микротвердости и удельного сопротивления [4,79,80].

В зависимости от условий осаждения (энергии ионов, температуры подложки) плотность конденсата изменяется в интервале 2,5...3,3 г/см<sup>3</sup>, микротвердость – 40 ГПа...180 ГПа и электросопротивление – 10<sup>5</sup> Ом·см...10<sup>10</sup> Ом·см. По данным, полученным методом электронной микроскопии, АПУ имеет квазиаморфную структуру с размером ОКР 0,8...1,0 нм.

Анализ структурного состояния таких пленок представляет большую трудность, т.к. длины связей углеродных атомов и межплоскостные расстояния в структурах алмаза и графита слабо отличаются друг от друга. В этой связи были проведены комплексные исследования ближнего порядка пленок методами рентгеновской эмиссионной спектроскопии, эмиссионной инфракрасной спектроскопии, рамановской спектроскопии и оптической спектроскопии [3,81-90].

Наиболее наглядно структуру пленок иллюстрируют данные рентгеновской эмиссионной спектроскопии и оптической спектроскопии в области вакуумного ультрафиолета, опубликованные в работах [81,90].

Для анализа структурных особенностей углеродных пленок были взяты покрытия (АПУ-1, АПУ-2), полученные в разных режимах и поэтому сильно отличающиеся одно от другого по своим свойствам.

На рис.2 представлены рентгеновские эмиссионные полосы углерода в АПУ покрытиях, совмещенные с таковыми, полученными для графита и алмаза различной дисперсности. Как видно из рис.2, СК<sub>α</sub>-полоса АПУ (образец №1, АПУ-1) очень близка по форме и энергетическому положению к СК<sub>α</sub>-полосе ультрадисперсного алмаза с ОКР=2 нм (кривые 2,3).

Значительное сужение вершины в СК<sub>α</sub>-полосе ультрадисперсного алмаза связано с наличием большого числа оборванных связей атомов углерода, находящихся на поверхности алмазных частиц, что является следствием их большой удельной поверхности. Однако наплыв "е" в СК<sub>α</sub>-полосе для АПУ-1 значительно шире в высокоэнергетическую область, что может быть связано с наличием в структуре плёнки большой доли π-состояний наряду с незамкнутыми тетраэдрическими связями. В то же время СК<sub>α</sub>-полоса эмиссии графита резко контрастирует с таковой в АПУ-1, а в вершине последней СК<sub>α</sub>-полоса ближе к форме полос в алмазе.

В АПУ-2 покрытиях, толщина которых минимальна (h=0,05 мкм), СК<sub>α</sub>-полоса эмиссии в общих

чертах похожа на таковую в АПУ-1, но её наплыв "е" менее ярко выражен за счёт уширения вершины на 0,5 эВ. Это может произойти, если размер тетраэдрического кластера в АПУ-2 будет больше, чем в АПУ-1, что соответствует тенденции уширения вершин СК<sub>α</sub>-полос при увеличении размеров частиц в ультрадисперсных алмазах, связанном с ростом числа электронных p-состояний, обеспечивающих sp<sup>3</sup> связи в объеме частиц.

При увеличении толщины плёнки до 4 мкм (АПУ-2) наблюдается значительное уширение вершины СК<sub>α</sub>-полосы (ΔE≈1 эВ), что приводит практически к размыванию наплыва "е". Её форма очень близка к форме СК<sub>α</sub>-полосы в ультрадисперсных алмазах с ОКР, равным 3 нм, и значительно более похожа на таковую в поликристаллическом алмазе.

Это свидетельствует о значительно больших размерах тетраэдрических кластеров в плёнке АПУ-2, толщиной 4 мкм, чем в АПУ-1 и АПУ-2, толщиной 0,05 мкм.

Анализ структуры АПУ, имеющих плотность 3,3 г/см<sup>3</sup>, свидетельствует о преимущественном типе ближнего порядка – тетраэдрическом. Оптические спектры в области вакуумного ультрафиолета и строение рентгеновских эмиссионных СК<sub>α</sub>-полос позволяют называть такие пленки аморфным алмазом. Модуль упругости E этих пленок составляет 900 ± 10 ГПа, что с точностью до ошибки измерений, совпадает с модулем Юнга алмаза [91].

#### 4.1. ФРИКЦИОННЫЕ СВОЙСТВА. ИЗНОС ТРЕНИЕМ

**Низкие скорости скольжения.** Исследовалась пара трения, состоящая из стального (ст. 45) диска с АПУпокрытием и сферического индентора из стали ШХ-15. Толщина покрытия составляла 3...4 мкм, микротвёрдость – 40 и 180 ГПа.

Испытания проводились в вакууме (10<sup>-5</sup> Па) в диапазоне скоростей скольжения 0.1...6.0 м/сек при нормальной нагрузке 10...80 Н. В воздухе (10<sup>5</sup> Па) испытания проводились при скоростях скольжения 6·10<sup>-4</sup>...6·10<sup>-2</sup> м/сек при нагрузке 10 Н. Скорость износа оценивалась по линейному износу сферического индентора.

Результаты испытаний приведены в табл.2. Полученные данные свидетельствуют о высокой износостойкости испытываемой пары, как на воздухе, так и в вакууме. Максимальной износостойкостью при минимальном значении коэффициента трения отличается пара с покрытиями, имеющими наибольшую микротвёрдость [92].

**Высокие скорости скольжения.** Исследования особенностей фрикционных свойств АПУ покрытий в парах трения с высокими относительными скоростями скольжения проводились в связи с необходимостью решения проблемы надёжности и долговечности бесконтактных газодинамических опор и электростатических подвесов высокоскоростных роторов гиросустройств.

Работы проводились совместно с предприятиями «Азимут» (г.Ленинград). Схема испытаний: сфера – плоскость. Сферический образец приводился во вра-

щение, плоский оставался неподвижным, скольжение – по экватору.

Материал образцов – сталь 40ХНЮ, используемая для изготовления элементов опоры. Наилучшей парой является АПУ покрытие (на неподвижном образце) – TiN покрытие (на подвижном образце). Коэффициент трения для этой пары не превышает 0.16 (с тенденцией к приработке до 0.09), интенсивность изнашивания чрезвычайно низкая (в среднем – 0.05 мкм/км или  $5 \cdot 10^{-11}$ ). Высокоскоростные испытания пары АПУ – TiN осуществлялись в воздухе и в вакууме в нестационарном режиме «пуск – стоп».

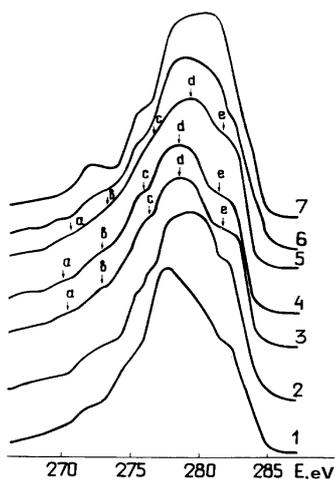


Рис.2. Рентгеновские эмиссионные спектры  $СК_{\alpha}$  полос : 1–графита; 2–ультрадисперсного алмаза (ОКР $\approx$ 2 нм); 3–АПУ1,  $d=2,4$  г/см $^3$ ; 4–АПУ2,  $d=3,3$  г/см $^3$ ; 5–АПУ2,  $d=3,3$  г/см $^3$  толщиной 4 мкм; 6–ультрадисперсного алмаза (ОКР $\approx$ 3 нм); 7–полукристаллического алмаза

Скорость относительного скольжения поверхностей образцов достигала 40 м/сек. Образцы выдерживали до 5000 циклов без существенного износа [93]. Это на два порядка больше того, что обеспечивалось использовавшимися в то время штатными покрытиями.

#### 4.2. ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Исследования оптических характеристик DLC-плёнок, показали что этот материал является аморфным полупроводником с шириной щели по подвижности примерно 1,7 эВ и достаточно прозрачен в ИК- области. Представляется целесообразным использовать такие плёнки для защиты и просветления ИК- оптики из германия и кремния. Эксперименты показали, что эффективное просветление германиевой пластины с двусторонним DLC-покрытием толщиной 1.29 мкм приходится на области длин волн 8...12 и 3...3.5 мкм для первого и второго порядков интерференции соот-

ветственно. Максимальное значение коэффициента пропускания (около 90%) соответствует длинам волн 3,3 и 10 мкм. Область минимального пропускания приходится на интервал 5...6 мкм.

Эксперименты с селенидом цинка показали, что коэффициенты пропускания для образцов из этого материала с DLC-покрытиями и без покрытий практически совпадают. Поскольку коэффициент отражения на границе ZnSe – воздух составляет приблизительно 20%, то, просветляя внутреннюю поверхность оптического элемента традиционным способом и защищая наружную поверхность DLC-покрытием, можно ожидать увеличения пропускания элемента до 80%.

#### 4.3. ЭРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ В УСЛОВИЯХ КАВИТАЦИИ

Данные об интенсивности разрушения алмазоподобных углеродных покрытий в условиях кавитационного воздействия в жидких средах дополняют картину общих представлений об их стойкости к механическим воздействиям различного характера.

С целью получения таких данных исследовались последствия микроударных нагрузок в условиях кавитации на поверхность а-С, а-СН и стеллита как наиболее кавитационно- и эрозионностойкого материала [94] по методике, описанной в работе [95].

Интенсивность кавитационного износа покрытий тем ниже, чем выше их микротвёрдость. Стальные образцы с «твёрдыми» (180 ГПа) а-С плёнками показали в несколько раз более высокую стойкость, чем стеллит. Располагая приведенными данными, можно прогнозировать также защитные качества АПУ покрытий в условиях взаимодействия с газо-пылевыми потоками, поскольку, как показано авторами работы [96], между интенсивностями кавитационно-жидкостной и газо-пылевой эрозии существует определённая, достаточно жёсткая корреляция.

#### 4. 4. ПРИМЕНЕНИЕ, ПОТЕНЦИАЛЬНЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ, ПЕРСПЕКТИВЫ

Высокая износостойкость АПУ покрытий открывает широкие возможности их применения в производстве мерительных инструментов, шаблонов, накопников активного контроля, щупов, а также для существенного повышения триботехнических характеристик узлов, работающих в условиях сухого трения.

Положительные результаты получены при использовании инструментов с АПУ покрытиями для выглаживания и полировки изделий из меди, латуни, алюминия, сталей, твёрдых сплавов и сверхтвёрдых материалов на базе кубического нитрида бора. Применение выглаживателей из высокоуглеродистой инструментальной стали с АПУ покрытиями позволило снизить шероховатость обрабатываемых изделий из немагнитных материалов (Al, Cu, латунь, бронза) на 2 – 3 класса.

Триботехнические характеристики пары АПУ – ШХ15.  $f$  – коэффициент трения;  $I$  – износ,  $V = 0,8$  м/сек, нагрузка  $L = 15$  Н, путь скольжения  $l = 1200$  м

Микротвердость АПУ покрытия		Воздух		Вакуум	
На диске	На инденторе	$f$	$I$	$f$	$I$
40		0,10	$1,6 \cdot 10^{-8}$	0,04	$8,1 \cdot 10^{-8}$
40	40	0,13	$1,7 \cdot 10^{-8}$	0,14	$1,2 \cdot 10^{-8}$
180	180	0,09	$2,4 \cdot 10^{-9}$	0,03	$0,2 \cdot 10^{-12}$

180	40	0,04	$1,7 \cdot 10^{-8}$	0,01	$2,4 \cdot 10^{-9}$
-----	----	------	---------------------	------	---------------------

При этом изготовление выглаживателя из инструментальной стали, включая заточку, полировку и нанесение покрытия, обходится дешевле, чем изготовление выглаживателя из поликристаллов АСБ и АСПК.

Применение вращающихся металлических дисков с АПУ покрытиями для полирования цветных металлов, а также сталей У10, ШХ15 и твёрдого сплава ВК-6 позволило получить зеркальные поверхности с шероховатостью, соответствующей 13 классу чистоты. Инструментом с АПУ покрытиями полируют и такие сверхтвёрдые материалы как гексанит - Р и ПТНБ.

Нанесение АПУ плёнок толщиной 1 мкм на переднюю и заднюю режущие кромки свёрл диаметром 1 мм из стали Р6М5, повышает стойкость этих свёрл в 1.5...3 раза при сверлении стеклопластика.

Примером практического применения вакуумно-дугового метода осаждения а-С покрытия в машиностроении служит разработанная нами технология нанесения этих покрытий на поршни компрессора (рис.3,а) и вытеснителя (рис.3,б) газовой криогенной машины (ГКМ), разработанной в Харьковском Физико-техническом институте низких температур НАН Украины. Долговечность поршневого узла в штатном исполнении составляет в среднем около 100 ч. Нанесение а-С покрытия приводит к повышению срока службы узла в 4 раза и более. Более низкий коэффициент трения (по сравнению со штатным вариантом узла) снижает на 40% энергопотребление машины. Высокая износостойкость элементов узла позволяет практически исключить загрязнение рабочего вещества ГКМ.

Результаты исследований функциональных свойств покрытий в условиях высоких скоростей скольжения легли в основу разработок газодинамических опор (рис.4) и вакуумных электростатических подвесов для высокоскоростных гироустройств нового поколения.

В качестве антифрикционной пары трения здесь используется «безизносная» пара покрытий АПУ – TiN. Представляется весьма перспективным применение этих покрытий в прецизионных узлах сухого трения в широком диапазоне относительных скоростей скольжения трущихся поверхностей в воздушной среде, в атмосфере инертных газов и водорода, в вакууме (в гироскопах, центрифугах, подшипниках с газовой смазкой, в поршневых парах компрессоров и т. п.).

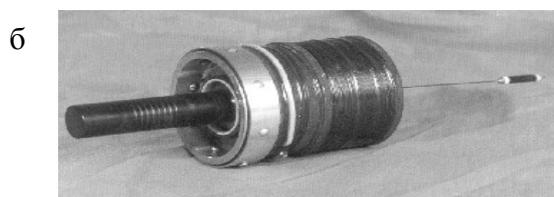


Рис. 3. Поршни компрессора и вытеснителя газовой криогенной машины с АПУ покрытиями

Высокая стойкость АПУ к воздействию агрессивных сред, стойкость в условиях эрозионного воздействия и полная биологическая индифферентность определяют привлекательность этого материала для использования в медицине (защитные покрытия в производстве хирургического и другого инструментария, в протезировании суставов, клапанов сердца и т. п.).

Рис.4. Элементы газодинамических опор с АПУ покрытиями (выпуклые полусферы) и с TiN покрытиями (вогнутые полусферы)

Оптические свойства АПУ покрытий делают перспективным их применение для защиты и просветления оптических элементов из германия, кремния, селенида цинка. К таким элементам могут быть отнесены окна ИК-систем, работающих в условиях повышенной запыленности внешней среды и морского тумана. В связи с тем, что АПУ пленки достаточно прозрачны в видимом диапазоне излучения, представляется возможным их применение для защиты и просветления элементов солнечных батарей на основе аморфного гидрогенизированного кремния.

Другой перспективной областью применения АПУ покрытий с использованием их оптических свойств в видимом диапазоне является поверхностная защита от износа фотошаблонов в микроэлектронике. Предварительные испытания фотошаблонов с такими покрытиями на операциях изготовления микросхем показали трехкратное повышение их

износостойкости. О перспективности применения АПУ в пассивных и активных элементах и структурах современной микроэлектроники свидетельствуют результаты работы [97].

Значительные успехи достигнуты в практическом освоении вакуумно-дуговой технологии осаждения сверхтонких покрытий (до 2.5 нм) в производстве систем магнитной записи и считывания информации.

Отмеченные успехи в практическом освоении технологии синтеза а-С покрытий были бы невозможны без развития ее аппаратного обеспечения, без совершенствования систем, генерирующих потоки «чистой» эрозивной плазмы углерода. Прогресс в этой области, достигнутый харьковской группой исследователей (ХФТИ) в последнее десятилетие, соответствует современному уровню мировых разработок в данном направлении, а в некоторых деталях и превосходит его.

### ЛИТЕРАТУРА

1. S.Aisenberg, R.Shabot // *J. Appl. Phys.*, 1971, v.42, N7, p.2953.
2. V.M.Golyanov, V.P.Demidov // *USSR Authors' Certificate № 411037*, 1973. (Rus.).
3. V.E.Strel'nitskij et al. // *DAN UkrSSR*. 1976, A5, p.459. (Rus.).
4. V.E.Strel'nitskij et al. // *DAN UkrSSR*, 1977, A8, p.760. (Rus.).
5. V.E.Strel'nitskij, V.G.Padalka, S.I.Vakula // *Zhurn. Tekh. Fiz.* 1978, v.48, N2, p.377. (Rus.).
6. A.B.Balakov, E.A.Konshina // *Optiko-mekhanich. promyshlennost.* 1982, v.9, N52 (Rus.).
7. A.S.Bakai, V.E.Strel'nitskij *Structural and physical properties of carbon condensates deposited by condensing high speed particles: review*. M.: TsNIAtominform, 1984 (Rus.).
8. J.Robertson // *Advances in Physics*. 1986, v.35, N4, p. 317.
9. Hsiao-chu Tsai, D.V.Body // *J. Vac. Sci. and Technol.* 1987, v.A5, N6, p.3287.
10. C.V.Deshpanday, R.F.Bunshah // *J. Vac. Sci. and Technol.* 1989, v.A7, N3, p.2294.
11. L.P.Anderson, S.Berg, H.Norstrem et al. // *Thin Solid Films*. 1979, v.63, p.155.
12. S.M.Ojha, H.Norstrem, D.Gulluch // *Thin Solid Films*. 1979, v.60, N2, p.213.
13. S.Ojha, L.Holland // *Thin Solid Films*. 1977, N40, p.31.
14. E.I.Zorin, V.V.Suhorukov, D.I.Tetelbaum // *Zhurnal Tekh. Fiz.*, 1980, v.50, N1, p.175 (Rus.).
15. L.Holland, S.Ojha // *Thin Solid Films*. 1976, N38, p.17.
16. A.B.Balakov, E.A.Balakov // *Zh. T. F.*, 1982, v.52, N4, p.810 (Rus.).
17. John C.Angus, F.Jansen // *J. Vac. Sci. and Technol.* 1988, v.A6, N3, p.1778.
18. E.H.A.Dekempeneer, R.Jansen // *J. Smeets, Thin Solid Films*. 1992, v.217, N1-2, p.56.
19. M.Okada, T.Kono, K.Tanaka et al. // *Surface and Coat. Technol.* 1991, v.47, N1-3, p.233.
20. L.Martinu, A.Raveh, A.Dominique et al. // *Thin Solid Films*. 1992, v.208, N1, p.42.
21. B.Dischler, A.Bubenzer, P.Coidl // *Appl. Phys. Lett.* 1983, v.42, N8, p.636.
22. C.J.Robinson, R.N.Payne, A.E.Bell // *J. Appl. Phys.* 1988, v.64, N9, p.4646.
23. T.J.Moravec // *J. Vac. Sci. and Technol.* 1982, v.20, N3, p. 338.
24. A.M.Durand // *Vide couches minces*. 1991, v.47, N259, p.327.
25. V.M.Golyanov, L.E.Evsin, M.I.Mikheeva // *Pis'ma v ZhETF*, 1973, v.18, N9, p.569 (Rus.).
26. Z.Mazircovic, R.Roy // *Carbon*. 1976, N14, p.329.
27. C.Weissmantel // *Proc. of the 9<sup>th</sup> Int. Vac. Congres. And 5<sup>th</sup> Int. Conf. Surface*, Madrid, Spain, 1983, p. 299.
28. N.L.Ivanova, V.M.Polyakov, D.I.Dolgiyю // *Zhurnal Prikl. Spektroskopii*, 1984, v.41, N1, p.134 (Rus.).
29. Ch.Wyone, R.Gillet, L.Lombard // *Thin Solid Films*. 1984, v.122, N3, p.203.
30. N.Savvides, B.Window // *J. Vac. Sci. And Technol.* 1985, v.A3, N6, p.2386.
31. Nakoto Kitabatake, Kiyotaka Wasa // *J. Vac. Science and Technology*. 1988, v.A6, N3, p.1793.
32. V.Amornkitbamrung, N.Sattisiri // *Surface and Coat. Technol.* 1991, v.47, N1-3, p.533.
33. A.Singh, P.Lavigne // *Surface and Coat. Technol.* 1991, v.47, N(1-3), p.188.
34. A.Antilla, J.Koskinen, M.Bister, J.Hirvonen // *Thin Solid Films*. 1986, v.136, N1, p.129.
35. Y.Lifshitz, G.D.Lempert, S.Rotter et al. // *Diamond and Related Materials*. 1993, N2, p.285.
36. J.Koskinen, H.-P.Hirvonen, A.Antilla // *Appl. Phys. Lett.* 1985, v.47, N9, p. 941.
37. Y.Lifshitz, S.R.Kasi, J.W.Rabalais // *Phys. Rev. Lett.* 1989, v.62, N11, p.1290.
38. Y.Lifshitz, S.R.Kasi, J.W.Rabalais // *Phys. Rev.* 1990, v.41 B, N5, p. 10468.
39. V.M.Puzikov, A.V.Semenov // *Surface and Coat. Technol.* 1991, N47 (1-3), p.445.
40. J.Robertson // *Diamond and Related Materials*. 1994, N3, p.361.
41. T.Sato, S.Furuno, S.Iguchi et al. // *Jpn. J. Appl. Phys.* 1987, v.26, p.1487.
42. T.Sato, S.Furuno, S.Iguchi, H.Hanabusa // *Appl. Phys.* 1988, NA45, p.355.
43. S.S.Wagal, E.M.Juengerman, C.B.Collins // *Appl. Phys. Lett.* 1988, N53, p.187.
44. J.Krishnaswamy, A.Rengan, J.Narayan et al. // *Appl. Phys. Lett.* 1989, N54, p.2455.
45. C.B.Collins, F.Davanloo, E.M.Juengerman et al. // *Appl. Phys. Lett.* 1989, v.54, p.216.
46. F.Davanloo, E.M.Juengerman, D.R.Janger et al. // *J. Appl. Phys.* 1990, N66, p.2081.

47. C.B.Collins, F.Davanloo, E.M.Juengerman et al. // *Surface and Coatings Technology*. 1991, N47, p.244.
48. B.F.Coll, D.M.Sanders // *Surface and Coatings Technology*, 1996, N81, p.42–51.
49. A.S.J.Gilmour and D.L.Lockwood // *Proc. IEEE*, 1972, N60, p.977.
50. A.I.Maslov, G.K.Dmitriyev, Y.D.Chistyakov // *Pri-bory Tekhnika Experimenta*, 1985, N3, p.146–149. (Rus.).
51. P.Siemroth, T.Schulke, T.Witke // *Surf. and Coat-ings Technology*. 1994, N68-69, p.314–319.
52. A.Anders // *Surf. And Coat. Techn.*, 1999, N1120-121, p.319.
53. I.I.Aksenov et al. // *USSR Authors' Sertificat* No.1040631,24.06.1980.(Rus.): US Patent No. 4551221, Nov. 5.1985.
54. I.I.Aksenov, V.G.Padalka, V.M.Khoroshikh. // *Fizika Plazmy*. 1979, v.5, N3, p.607–612.
55. M.Keidar, I.Beilis, R.L.Boxman, S.Goldsmith. // *12<sup>th</sup> International Symp. on Plasma Chemistry, Aug.1995*, Minneapolis, Minnesota, USA. Proc., v.3, p.1367.
56. R.L.Boxman and S.Goldsmith // *Surface and Coat. Tech*. 1992, N52, p.39–50.
57. R.L.Boxman // *Proc. Of the XIXth ISDEIV*, Xi'an, China, Sept.,2000, N1-8.
58. I.I.Aksenov, V.A.Belous, V.G.Padalka *USSR Au-thors' Certificate* No. 605425, 1978 (Rus.).
59. I.I.Aksenov et al. // *Prib. Tekhn. Ehksp*. 1978, N5, p.236 (Rus.).
60. I.I.Aksenov et al. // *Sov. Phys. Tech. Phys*. 1980, N25, p.1164.
61. A.Anders // *Surf. and Coat. Thechn*. 1999, N120-121, p.319.
62. A.Anders et al. // *Proc. of the XIXth ISDEIV*, Xi'an, China, Sept. 2000, p.541.
63. I.I. Aksenov, D.Yu. Zaleskij, V.E. Strel'nitskij // *1-st Int. Congr. on Radiation Physics, High Current Electronics and Modification of Materials*, Sept. 2000, Tomsk, Russia. Proceedings, v.3, p.130–138.
64. P.J.Martin, R.P.Netterfield, T.J.Kinder // *US Patent* No. 5,433,836. July 18,1995.
65. D.M.Sanders, S.U.Falabella // *U.S. Patent* N5,282,944, Febr. 1, 1994.
66. I.I.Aksenov // *4<sup>th</sup> Int. Symp. "Vacuum Technologies and Equipment"*, Kharkov, Ukraine, April 23-27, 2001. Proceedings, 139–144.
67. V.I.Gorokhovskiy // *U. S. Patent* N5,435,900, 1995.
68. S.Falabella, D.M.Sanders // *U.S. Patent* N5,279,723,, 1994.
69. R.P.Welty // *U.S. Patent* N5,269,898, 1993.
70. R.P.Welty // *U.S. Patent* N5,997,705, 1999.
71. R.P.Welty // *U.S. Patent* No. 5,840,163, 1998.
72. V.I.Gorokhovskiy, R.B.Bhattacharya, D.G.Bhat . *Surf. and Coat. Thechn.*, 140 (2001) 82-92.
73. I.I.Aksenov, V.A.Belous, V.V.Vasil'ev, Yu.Ya.Vol-kov, V.E.Strel'nitskij // *Diamond and Related Materials*. 1999, N8, p.468.
74. I.I.Aksenov, V.A.Belous, V.M.Khoroshikh // *Proc. of the XVIIth ISDEIV*, Berkeley, USA, July 1996, p.895.
75. I.I.Aksenov, V.M.Khoroshikh, N.S.Lomino, V.D.Ovcharenco, Yu.A.Zadneprovskiy // *IEEE Trans. on Plasma Sci*. 1999, v.27, N4, p.1026.
76. I.I.Aksenov // *Proc. "4<sup>th</sup> Int. Symp. Vac. Tech. and Equip."* Kharkov, Ukr., 2001, p.139–145.
77. I.Aksenov et al. *US Patent* N4,551,221, Nov. 5, 1985.
78. I.I.Aksenov, V.E.Strel'nitskij // *Surface and Coat-ings Tecnology*. 1991, N47, p.98.
79. И.И.Аксёнов, С.И.Вакула, В.Г.Падалка, В.М.-Хороших, В.Е.Стрельницкий // *ЖТФ*, 1980, т.50 с.2000.
80. В.Е.Стрельницкий, В.Г.Падалка, С.И.Вакула. // *ЖТФ*, 1978, т.48, с.377.
81. И.И.Аксёнов, С.И.Вакула, В.Г.Падалка, В.Е.Стрельницкий, В.А.Белоус // *Письма в ЖТФ*. 1978, т.22, с.1356.
82. С.И.Вакула, В.Г.Падалка, В.Е.Стрельницкий, А.И.Усоскин // *Сверхтвердые материалы*, 1980, №1, с.18.
83. Н.Н.Матюшенко, В.А.Гусев, В.Е.Стрельницкий // *Кристаллография*, 1981, т.26, с.484.
84. В.В.Кунченко, Н.Н.Матюшенко, Б.В.Матвиенко, И.Л.Остапенко, В.Е.Стрельницкий // *Сверх-твердые материалы*, 1986, N5, p.6.
85. В.Е.Стрельницкий, А.И.Тимошенко, А.А.Гра-вель, Ю.Б.Новиков // *Сверхтвердые материалы*, 1986, №6, с.7.
86. С.И.Вакула, В.Г.Падалка, А.И.Тимошенко, В.Е.Стрельницкий // *Сверхтвердые материалы*, 1986, №4, с.18.
87. А.С.Бакай, В.Е.Стрельницкий, А.В.Баранов // *Поверхность*, 1980, №3, с.92.
88. I.I.Aksenov, V.E.Strel'nitskij // *Surface and Coat-ings Technology*, 1991, N47, p.98.
89. Ya.Yu.Zaulichnij, E.A.Zhurakhovskij, V.E. Strel'nitskij // *Diamond and Related Materials*, 1992, N1, p.341.
90. I.I.Aksenov, S.I.Vakula, V.E. Strel'nitskij // *Dia-mond and Related Materials*, 1993, N2, p.1387.
91. B.A.Galanov, O.N.Grigor`ev, V.I.Trefilov, V.E.Strel'nitskij // *Diamond and Related Materials*, 1993, N2, p.869.
92. I.I.Aksenov, V.E.Strel'nitskij // *Surface and Coat-ings Technology*, 1991, N47, p.252-256.
93. I.I.Aksenov, M.G.Maksimov, Yu.Ya.Palij and V.E.Strel'nitskij // *Diamond and Related Materials*, 1999, N2, p.866.
94. I.I.Aksenov, S.I.Vakula, V.G.Marinin, V.E.Strel'nitskij, I.L.Ostapenko // *Diamond and Re-lated Materials*, 1992, N1, p.549–552.

95. В.С.Кирилов, В.И.Коваленко, В.Г.Маринин, В.П.Подтыкан, Ю.Я.Поляков //Поверхность, 1983, №10, с.148.
96. Г.Н.Картмазов и др. //Вопросы атомной науки и техники. Серия: «Физика радиационных повре- ждений и радиационное материаловедение», 1998, вып.5, с.71.
97. С.М.Ротнер, В.А.Мокрицкий //Proc. ISTFE, 2001, Kharkov, Ukraine, p.114.