

ВАКУУМНО ДУГОВОЙ СИНТЕЗ АЛМАЗОПОДОБНОГО УГЛЕРОДА*И.И.Аксёнов, В.Е.Стрельницкий**ННЦ Харьковский физико-технический институт**г.Харьков, Украина**E-mail: strelnitskij @ kipt.kharkov.ua; факс: +(0572)350755**тел: +(0572)356561.*

Приведено короткий обзор результатов работ Харьковського фізико-технічного інституту в області синтезу плівок алмазоподобного аморфного вуглецю (а-С) вакуумно-дуговим методом. Основна увага приділена результатам досліджень і розробок основних фізико-механічних властивостей і службових характеристик плівок, отриманих із застосуванням джерел вакуумно-дугової ерозійної плазми, очищеної від макрочасток катодного матеріалу (графіту). Приведено дані про області застосування (а-С) плівок у даний час, про потенційні можливості і перспективи практичного використання вакуумно-дугових технологій формування (а-С) плівок з урахуванням останніх розробок технологічного устаткування, здійснюваних у ХФТІ.

Приведен краткий обзор результатов работ Харьковского физико-технического института в области синтеза плёнок алмазоподобного аморфного углерода (а-С) вакуумно-дуговим методом. Основное внимание уделено результатам исследований и разработок, основных физико-механических свойств и служебных характеристик плёнок, полученных с применением источников вакуумно-дуговой эрозионной плазмы, очищенной от макрочастиц катодного материала (графита). Приведены данные об областях применения а-С плёнок в настоящее время, о потенциальных возможностях и перспективах практического использования вакуумно-дуговых технологий формирования а-С плёнок с учётом последних разработок технологического оборудования, осуществляемых в ХФТИ.

The brief review of the Kharkov Institute of Physics and Technology works in the field of diamond-like amorphous carbon films (a-C) synthesis by a cathodic vacuum - arc method is given. The basic attention is given to investigation and developments of the main physico-mechanical properties and working characteristics of films obtained with application of vacuum - arc erosive plasma filtered from macroparticles of a cathode material (graphite). The data about fields of a-C films application, about potential possibilities and perspectives of practical use of vacuum - arc technologies of a-C films synthesis are given in view of last developments of the process equipment developed by KIPT.

1. ВВЕДЕНИЕ

Систематические исследования вакуумно-дугового синтеза плёнок алмазоподобного углерода (DLC – diamond-like carbon) или «аморфного углерода» (а-С) были начаты в Харьковском физико-техническом институте В.Е.Стрельницким с сотрудниками в начале 1970-х. Первые публикации по результатам этих исследований [1-3] появились вслед за сообщениями Айзенберга и Шабота [4], а также Голянова и Демидова [5] о получении таких плёнок осаждением из потока ионов или нейтральных атомов углерода соответственно. 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 а-С плёнки содержали очень большое количество грубых дефектов, обусловленных присутствием в конденсируемых потоках плазмы макрочастиц материала эродирующего катода (графита) вакуумной дуги. Плотность дефектов была столь высока, что возникло даже сомнение в возможности и целесообразности практического использования нового метода. Вскоре, однако, путь к преодолению трудностей, связанных с макрочастицами, был найден. Кардинальное решение проблемы стало возможным с появлением магнит-

ных фильтров – устройств для удаления макрочастиц катодного материала из плазмы, генерируемой катодным пятном дугового разряда низкого давления. Работы по созданию этих устройств были начаты группой И.И.Аксёнова в 1974 г. Изобретение плазменного фильтра («сепаратора») с криволинейным плазмодомом, изогнутым в виде четверти тора, а также с S-образным и Ω -образным плазмодомами зарегистрировано в 1976г. [6]. Применение этого фильтра позволило получить результаты, которые сняли принципиальные ограничения на использование вакуумно-дугового разряда для формирования а-С плёнок высокого качества [7]. Именно эти результаты послужили толчком к широкомасштабным исследованиям в области а-С покрытий во всём мире [8-10].

Настоящая работа представляет собой краткий обзор результатов исследований и разработок, выполненных авторами и их сотрудниками в области синтеза а-С плёнок вакуумно-дуговим методом. Рассмотрены основные результаты разработок ключевых узлов технологического оборудования – плазменных источников с магнитными фильтрами; приведены данные о физико-механических свойствах и служебных характеристиках получаемых плёнок, сведения о применении а-С плёнок (покрытий) в настоящее время, дана оценка потенциальных возмож-

ностей и перспективы практического применения вакуумно-дугового метода синтеза алмазоподобных углеродных плёнок.

2. ВАКУУМНО-ДУГОВЫЕ ИСТОЧНИКИ «ЧИСТОЙ» УГЛЕРОДНОЙ ПЛАЗМЫ В ТЕХНОЛОГИИ СИНТЕЗА а-С

Разработанные в ХФТИ методы формирования а-С плёнок основаны на использовании процессов осаждения конденсата из плазмы, генерируемой катодными пятнами вакуумно-дугового разряда постоянного тока. Основные требования к параметрам процесса, обеспечивающего оптимальные характеристики осаждаемого конденсата (энергетический спектр ионной компоненты плазменного потока, температурный режим подложки, способ организации ускоряющего потенциала на поверхности осаждения), изложены нами ранее в работах [7, 11] и многократно воспроизведены в более поздних публикациях зарубежных авторов [10]. Конструкция, принцип действия и характеристики плазменных источников, используемых при осуществлении рассматриваемых процессов, приведены в работах [11, 13, 14]. Эти источники в различных вариантах исполнения широко применяются как в лабораторной практике, так и в производственных условиях (в установках типа «Булат» различных модификаций). Поскольку алмазоподобные покрытия (плёнки), приемлемого качества, как уже отмечалось, могут быть синтезированы только из «чистой» углеродной плазмы, то генераторы (источники) этой плазмы обычно оснащаются плазменными фильтрами. Источник с фильтром – ключевой инструмент, от наличия которого, как мы видели, зависело – быть или не быть вакуумно-дуговой технологии синтеза алмазоподобного аморфного углерода. Когда ситуация разрешилась в пользу «быть», вопрос трансформировался в другую форму. Теперь степень совершенства создаваемых систем «плазменный источник – плазменный фильтр» определяют перспективы расширения сферы практического применения такой уникальной технологии синтеза а-С, каковой является вакуумно-дуговая технология. От успехов в разработке этих систем зависят темпы освоения новой технологии в таких областях как микроэлектроника, оптика, точная механика, во многом определяющих ход технического прогресса в целом. Причем на данном этапе решения обсуждаемой проблемы узловой её частью является совершенствование фильтрующей компоненты систем.

Принцип очистки плазмы от макрочастиц (МЧ) с помощью магнитного фильтра заключается в следующем. Между катодом и подложкой размещается некая преграда, исключаяющая прямую видимость между этой подложкой и активной поверхностью катода, являющейся источником эрозионной плазмы с МЧ. Такой преградой может служить экран [15] или стенки изогнутой трубы – плазмоведа [16]. Макрочастицы, двигаясь прямолинейно, наталкиваются на эту преграду и не попадают на подложку, в то время как ионная компонента плазменного потока с

помощью магнитного поля определённой конфигурации направляется на подложку в обход преграды. Механизм транспортировки ионов в криволинейных магнитоэлектрических полях плазменных фильтров является предметом многочисленных исследований, результаты которых систематизированы в обзорах [8, 9].

Согласно сложившимся представлениям, транспортировка ионной составляющей плазмы в криволинейных фильтрующих системах в условиях замагниченности электронов и немагничности ионов происходит вдоль магнитных силовых линий, пересекающих активную поверхность катода. Для успешного прохождения плазмы через фильтр эти линии нигде не должны пересекаться с поверхностью плазмоведа. Эффективность транспортировки определяется уровнем потерь плазмы при её прохождении вдоль транспортирующего канала. Критерием эффективности прохождения (транспортировки) плазмы через фильтр принято считать отношение суммарного ионного потока на выходе канала к разрядному току (I_i/I_d).

Что же касается макрочастиц, то они, имея очень большую массу (по сравнению с ионами) и слабый заряд, на поле практически не реагируют. Входя в криволинейный плазмовод, эти частицы неизбежно наталкиваются на его стенки.

Вследствие того, что не все МЧ полностью теряют кинетическую энергию даже при нескольких последовательных столкновениях со стенками, заметная их часть проходит до выхода из плазмоведа и, следовательно, – на подложку. Эффективность очистки плазмы в таком случае тем выше, чем длиннее плазмовод, чем он уже и чем больше угол его суммарного изгиба. Но при этом непременно возрастают потери полезной (ионной) компоненты транспортируемого потока, производительность системы падает, а сложность её изготовления и стоимость возрастают. Попытки повысить эффективность систем и упростить их конструкцию минимизацией длины и угла изгиба плазмоведающего канала при относительно широком его поперечном сечении [17] или путём использования простейшей магнитной системы в виде двух последовательных прямолинейных соленоидов с углом между осями 45° [18] к желаемому результату не приводят: значительные конструктивные упрощения системы не сопровождаются адекватным повышением её эффективности. Упрощение магнитной системы в рассматриваемых случаях ухудшает её транспортирующие качества. Но самым серьёзным негативным последствием таких «упрощений» является снижение фильтрующих качеств систем, т. к. перечисленные пути «упрощения», очевидно, вступают в противоречия с требованиями, выполнение которых необходимо для эффективной очистки плазмы.

Следует также отметить, что все известные криволинейные фильтры характеризуются крайне неоднородным поперечным распределением плотности выходного плазменного потока. Эффективная площадь поперечного сечения потока для большинства

таких фильтров составляет всего несколько см², в лучшем случае – несколько десятков см². Это, в свою очередь, обуславливает соответствующие неудобства при использовании рассматриваемых устройств на практике. Обработка изделий с размерами, превышающими сечение плазменного потока, нанесение покрытий с равномерным распределением свойств (в первую очередь – толщины) невозможны без дополнительного усложнения систем введением сканирующих узлов [7, 19].

2.1. ОЧИСТКА ПЛАЗМЫ ОТ МАКРОЧАСТИЦ

Существующие методы определения степени очистки плазмы вакуумной дуги от МЧ основаны на подсчёте плотности дефектов, оставаемых частицами в конденсате (с прилипанием и без прилипания) [8]. Грубая оценка качества фильтрования плазмы может быть осуществлена измерением шероховатости (R_a) поверхности конденсата, полученного на полированной подложке. 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». Это сильно усложняет проблему оптимизации фильтра, особенно в тех случаях, когда проектируемую систему предполагается использовать для очистки плазмы вакуумной дуги с графитовым катодом, генерирующим твёрдые, рикошетирующие от стенок макрочастицы. Проблема упрощается при использовании компьютерного расчёта движения МЧ в плазмоведающем канале [20]. При разработке программы задача решалась в двумерном приближении для осесимметричных и плоскосимметричных систем. Предполагалось, что МЧ твёрдые и имеют сферическую форму, внутренние поверхности плазмоведа и перехватывающие ребра гладкие, отражение частиц от стенок частично упругое, частицы эмитируются катодным пятном с равной вероятностью в любом направлении в пространстве над активной поверхностью катода, т. е. функция углового распределения плотности потока МЧ имеет вид $N(\alpha) = \text{const}$. Здесь α -угол между нормалью к поверхности катода и направлением вылета МЧ. Результаты расчётов представляют собой графическое изображение траекторий как одиночных частиц, покинувших катодное пятно под углом α , так и совокупности частиц, вылетающих в любой сектор двумерного полупространства над катодом с заданным интервалом $\Delta\alpha$. Цифровые данные расчёта позволяют оценить отношение выходного потока макрочастиц N_{ex} к потоку, генерируемому катодным пятном N_{ent} . Отношение $N_{\text{ex}}/N_{\text{ent}}$ характеризует степень очистки плазмы от макрочастиц.

Конечно, расчёты с перечисленными допущениями не позволяют осуществить количественную оценку истинного соотношения $N_{\text{ex}}/N_{\text{ent}}$. Но поскольку ошибки, вносимые этими допущениями,

имеют регулярный статистический характер, метод весьма полезен при сравнительной оценке фильтрующих качеств систем с различной геометрией плазмоведающего тракта.

2.2. ТРАНСПОРТИРУЮЩИЕ КАЧЕСТВА МАГНИТНЫХ ФИЛЬТРОВ

Другой важной характеристикой системы формирования чистой эрозионной плазмы (помимо степени очистки) является пропускная способность фильтра, которая зависит от уровня потерь плазмы при её транспортировке вдоль фильтрующего канала. Из общих соображений следует ожидать, что эффективность транспортировки будет тем выше, чем короче путь L от места инжекции (активная поверхность катода) до выхода и чем шире плазмоведающий канал (радиус R в случае цилиндрического плазмоведа) [21].

Кроме диффузии частиц на стенки поперёк магнитного поля следует также учитывать их уход, обусловленный смещением потока в криволинейном поле в направлении центробежной силы вдоль радиуса кривизны (центробежный дрейф) и в направлении $[H, \text{grad } H]$ (градиентный дрейф).

Часть потерь обусловлена также отражением некоторых частиц от сужений потока силовых линий транспортирующего H поля (магнитных «зеркал»). Такие сужения из-за несовершенства конструкции системы могут возникать в местах, где «сшиваются» поля отдельных частей плазмоведающего тракта: между выходом генератора плазмы и входом тороидального плазмоведа [22], между отдельными катушками плазмоведа.

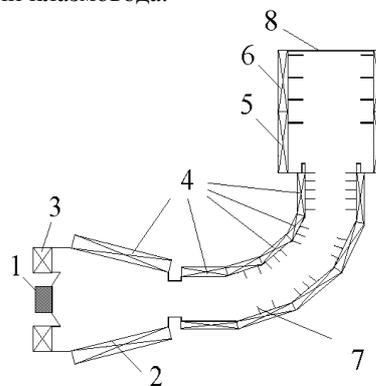


Рис. 1. Вакуумно-дуговой источник плазмы с криволинейным фильтром (тор, 90°). 1-катод; 2-анод; 3-стабилизирующая катушка; 4-плазмовод с катушками транспортирующего поля; 5-фокусирующая катушка; 6-отклоняющие катушки; 7-ребра; 8-плоскость выходного проема

Таким образом, условия прохождения плазмы вдоль плазмоведающего тракта фильтрующей системы тем благоприятнее, чем больше радиус плазмоведа R по отношению к радиусу катода r_k , чем короче путь между входом и выходом системы, чем

сильнее магнитное поле (до определённого предела [16, 22]), чем «прямее» плазмоведущий тракт (т. е. чем меньше угол изгиба плазмоведа) и чем однороднее магнитное поле вдоль оси системы (т. е., чем меньше вариации толщины пучка силовых линий, пересекающих активную поверхность катода). Очевидно, что те из перечисленных требований, которые относятся к геометрическим параметрам, вступают в противоречие с требованиями, выполнение которых обеспечивает наилучшее фильтрующее качество системы (см. предыдущий раздел). В этой связи выбор геометрических параметров R , ρ_k , Λ и ϕ (суммарный угол изгиба плазмоведа) определяется допустимым компромиссом между «конфликтующими» требованиями. Что же касается потери ионной компоненты плазменного потока, то при заданной геометрии проектируемой системы, обеспечивающей требуемую степень фильтрации, минимизировать эти потери возможно лишь подбором оптимальных напряженности и топографии транспортирующего магнитного поля. Оптимальный уровень абсолютных значений индукции поля в проектируемых источниках может быть оценен по данным, содержащимся в публикациях на эту тему [7, 16, 22]. Подбор топографии полей достаточно удобно осуществлять путём компьютерного моделирования. Нами для этих целей использовалась прикладная программа SUPERFISH [21].

2.3. ПЛАЗМЕННЫЕ ИСТОЧНИКИ С ТОРОИДАЛЬНЫМ (90°) И ПРЯМОЛИНЕЙНЫМ ФИЛЬТРАМИ

Как уже отмечалось, развитие исследований в области вакуумно-дугового синтеза а-С плёнок и разработки магнитных плазменных фильтров на начальной стадии были процессами взаимосвязанными и взаимообусловленными. Первый вариант фильтра с плазмоводом в виде четверти тора (рис. 1) [6, 16] и до настоящего времени остаётся наиболее распространённым как в лабораторной практике, так и в промышленном производстве.

Вместе с тем сложность, сравнительно низкая производительность и, как отмечают многие исследователи, далеко не идеальная очистка плазмы, обеспечиваемая этими фильтрами, тормозят дальнейшее продвижение этого устройства в производственную практику. Поэтому совершенствование существующих фильтров и поиск альтернативных решений остаются по-прежнему актуальными.

Как альтернатива криволинейному плазменному фильтру в ХФТИ разработан так называемый «прямолинейный» фильтр, схема которого представлена на рис. 2,а. Подробные описания различных вариантов этого устройства приведены в [15, 23, 24]. Устройство существенно проще криволинейного прототипа, вследствие чего оно нашло довольно широкое применение в производственной практике. Вместе с тем до недавнего времени оставался открытым вопрос о конкурентоспособности прямолинейного фильтра по отношению к «тороидально-

му» с точки зрения производительности и степени очистки плазмы от макрочастиц. Нами была предпринята попытка выяснения этого вопроса путём сравнительных испытаний двух конкурирующих систем. Для того, чтобы данные испытаний более объективно отражали принципиальные возможности сравниваемых систем, предварительно были оптимизированы геометрия их плазмоведущих каналов и топография транспортирующих магнитных полей с применением описанных выше расчётных методов.

Традиционная геометрия тороидального фильтра (рис. 1) с набором пластинчатых рёбер на внутренней поверхности плазмоведа не обеспечивает полной очистки плазменного потока от МЧ. Значительно более эффективное их подавление обеспечивается при замене пластинчатых рёбер рёбрами с треугольной формой поперечного сечения [20]. Оптимальные магнитные поля в системе выбирались с учётом опыта предыдущих работ [7, 16, 22] по максимуму ионного тока на выходе плазмоведа.

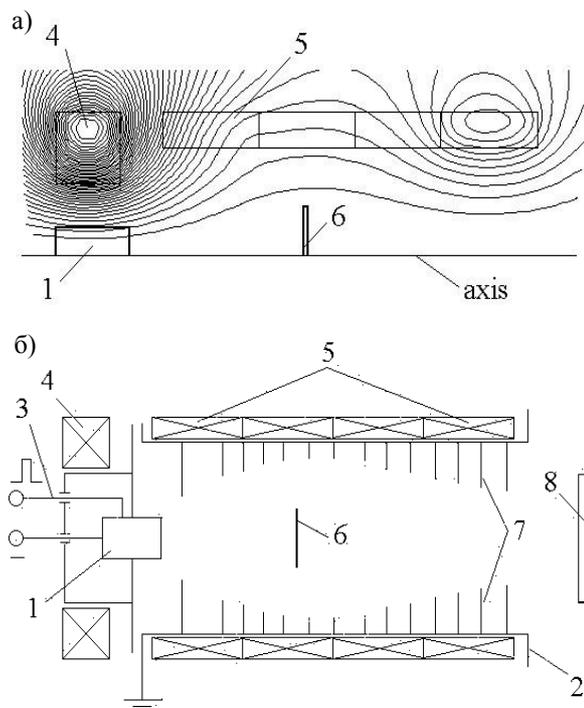


Рис. 2. Источник плазмы с прямолинейным фильтром
1-катод; 2-анод; 3-поджигающее устройство;
4-стабилизирующая катушка; 5-катушки транспортирующего магнитного поля; 6-экран; 7-ребра;
8-подложка

Результаты расчётов траектории МЧ в прямолинейном фильтре для наиболее эффективного варианта геометрии перехватывающих экранов (рёбер) приведены в работе [21]. Оптимальный ход магнитных силовых линий в прямолинейном фильтре (расчёт) показан на рис. 2,б.

Покрываются для экспериментальных исследований получали на полированных медных пластинах при токе дуги $I_d = 120$ А. Образцы размещались на рас-

стоянии 100 мм от выходного торца фильтра. Микротвёрдость измеряли с помощью нанотвердомера Nano-Indenter – II при нагрузке 5мН (~5г). Результаты исследований приведены в табл. 1. Расчеты показывают, что при определённых геометрических параметрах плазмоведа величина N_{ex} может быть снижена до пренебрежимо малого значения (вплоть до

нуля). Однако наши эксперименты, как и опыт других исследователей, не подтверждают такой вывод. Это можно объяснить тем, что в транспортировке макрочастиц кроме многократных отскоков от стенок заметную роль играют другие механизмы [25], которые не учитываются нашей моделью.

Таблица 1

Результаты испытаний тороидального (90°) и прямолинейного фильтров

Тип фильтра	d_{dep} , см	V_{dep} , мкм/час	h , мкм	Δh , %	H_{μ} , ГПа	d_{mp} , мкм	m , см ⁻²	N_{ex}/N_{ent} , % (расчет)
Тор (90°)	18*	2	1.1	±5	70±2	1...3	1·10 ⁶	0
Прямолин.	16	2.5	1.5v	±5	71±2	1...3	1.6·10 ⁷	4.4

В таблице 1: V_{dep} – скорость осаждения; d_{dep} – диаметр пятна с покрытием; h – толщина покрытия (среднее значение); Δh – отклонение толщины покрытия от среднего значения; H_{μ} – микротвердость; d_{mp} – размеры идентифицированных МЧ; m – плотность дефектов (макрочастиц) в покрытии; N_{ex}/N_{ent} – коэффициент прохождения плазмы через фильтр.

Тем не менее, как следует из приведенных данных, расчёт траекторий частиц в плазмоведе с учётом их рикошетирования позволяет дать верную качественную оценку степени подавления макрочастиц в сравниваемых между собой фильтрующих системах.

3. ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СЛУЖЕБНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ DLC ПОКРЫТИЙ

С помощью вакуумно-дуговых источников углеродной плазмы, оснащённых магнитными фильтрами, получены покрытия, обладающие предельно высокими качествами, приближающимися к свойствам алмаза: их плотность достигает 3.3...3.4 г/см³, микротвёрдость – до 180 ГПа, электросопротивление – до 10¹⁰ Ом·см, концентрация тетраэдрических (sp³) связей – до 85%, коэффициент трения в воздушной среде и в вакууме составляет 0.04 ... 0.1. Результаты исследований DLC покрытий, полученных в широком диапазоне параметров процесса их формирования, содержатся в работах [1-3, 11,12, 26-36]. Некоторые, наиболее важные служебные характеристики и обусловленные ими области практического применения DLC покрытий приведены ниже.

3.1. ФРИКЦИОННЫЕ СВОЙСТВА, ИЗНОС ТРЕНИЕМ

3.1.1. НИЗКИЕ СКОРОСТИ СКОЛЬЖЕНИЯ [29]

Исследовалась пара трения, состоящая из стального (ст. 45) диска с DLC покрытием и сферического инжектора из стали ШХ-15. Толщина покрытия составляла 3...4 мкм, микротвёрдость – 40 и 180 ГПа. Испытания проводились в вакууме (10⁻⁵ Па) в диапазоне скоростей скольжения 0.1...6.0 м/сек при нормальной нагрузке 10 ... 80 Н. В воздухе (10⁵ Па) испытания проводились при скоростях скольжения

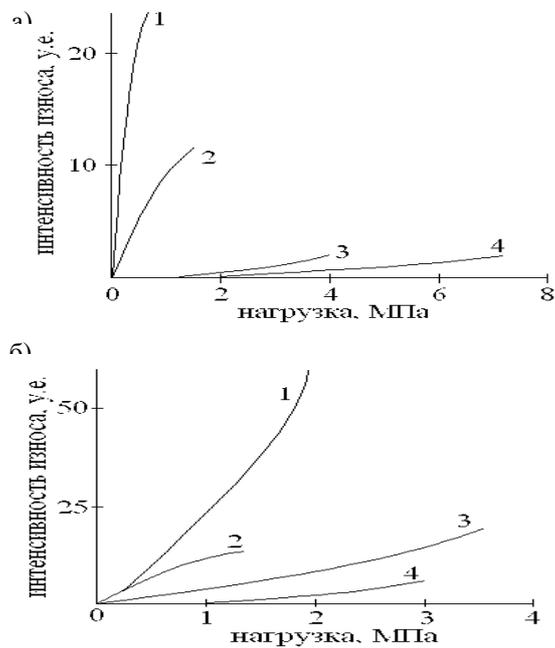
6·10⁻⁴ ... 6·10⁻² м/сек при нагрузке 10 Н. Скорость износа оценивалась по линейному износу сферического индентора. Полученные данные свидетельствуют о высокой износостойкости испытуемой пары, как на воздухе, так и в вакууме. Максимальной износостойкостью при минимальном значении коэффициента трения отличается пара с покрытиями, имеющими наибольшую микротвёрдость.

3.1.2. ВЫСОКИЕ СКОРОСТИ СКОЛЬЖЕНИЯ [30]

Исследования особенностей фрикционных свойств DLC 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 гироустройств. Работы проводились совместно с предприятиями «Азимут» (г. Ленинград).

При выборе наиболее износостойкой антифрикционной пары трения проведены сравнительные стендовые испытания образцов с а-С и TiN покрытиями, осаждённых вакуумно-дуговым методом, а также покрытия, сформированные методом электроискрового легирования (твёрдый сплав ТТ7К12), методом детонационного напыления (BK15, Al₂O₃, смесь 60% Al₂O₃ + 40% TiO₂), термохимическими методами (алитированием, хромированием с нитридизацией), а также сухим, жидкостным и газофазным борированием. Всего 23 варианта пар трения. В процессе испытаний оценивались износ, интенсивность износа и коэффициент трения. Схема испытаний: сфера – плоскость. Сферический образец приводился во вращение, плоский оставался неподвижным, скольжение – по экватору. Материал образцов – сталь 40ХНЮ, используемая для изготовления элементов опоры. Испытания проводились на воздухе при скорости скольжения до 5 м/сек, а также в нестационарном режиме трения, имитирующем режим пуск–останов газодинамической опоры. Скорость вращения при разгоне и выбеге изменялась в пределах 0...26000 об/мин (0 ... 50 м/сек).

Испытания показали, что высокой износостойкостью и низким коэффициентом трения обладают по-



крытия, нанесенные детонационным методом (BK15, Al_2O_3) (рис. 3,а) и вакуумно-дуговым методом (DLC и TiN) (рис. 3,б).

Причём наилучшей парой является DLC 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 $5 \cdot 10^{-11}$). Результаты измерений интенсивности износа и коэффициента трения для указанных пар приведены на рис. 3. Дальнейшие испытания показали, что пары покрытий DLC – DLC и DLC – TiN при сухом трении в газовых средах (воздух, гелий, водород) и в вакууме (1сПа) имеют высокую износостойкость. Коэффициент изнашивания для них составляет $(2 \dots 4) \times 10^{-10}$ (DLC - TiN) и $(4 \dots 8) \times 10^{-10}$ (DLC - DLC).

Рис.3. Зависимость интенсивности износа неподвижных образцов пар трения а - покрытия, нанесенные детонационным напылением. Al_2O_3 – BK12 (1); Al_2O_3 - Al_2O_3 (2); BK15 - Al_2O_3 (3); BK15 – BK15 (4); б – покрытия, нанесенные вакуумно-дуговым методом; TiN – TiN (1); DLC – DLC (2); DLC – TiN (3); TiN – DLC (4). Первым в каждой паре обозначен материал покрытия вращающегося образца (сферы)

Высокоскоростные испытания пары DLC – TiN осуществлялись в воздухе и в вакууме в нестационарном режиме «пуск - стоп». Скорость относительного скольжения поверхностей образцов достигала 40 м/сек. Образцы выдерживали до 5000 циклов без существенного износа. Это на два порядка больше того, что обеспечивалось использовавшимися в то время штатными покрытиями.

3.2. 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 α -C, α -CN и стеллита как наиболее кавитационно- и эрозионностойкого материала [30] по методике, описанной в работе [37].

Установлено, что стойкость исследуемых материалов покрытий к кавитационному износу зависит от материала подложки и повышается с увеличением модуля упругости последней. Интенсивность кавитационного износа покрытий тем ниже, чем выше их микротвердость. Стальные образцы с «твёрдыми» (180 ГПа) α -C плёнками показали в несколько раз более высокую стойкость, чем стеллит. Динамика потерь массы DLC покрытий и стеллита демонстрируется графиками на рис. 4.

Располагая приведенными данными, можно прогнозировать также защитные качества DLC покрытий в условиях взаимодействия с газопылевыми потоками, поскольку, как показано авторами работы [38], между интенсивностями кавитационно-жидкостной и газопылевой эрозии существует определённая, достаточно жёсткая корреляция.

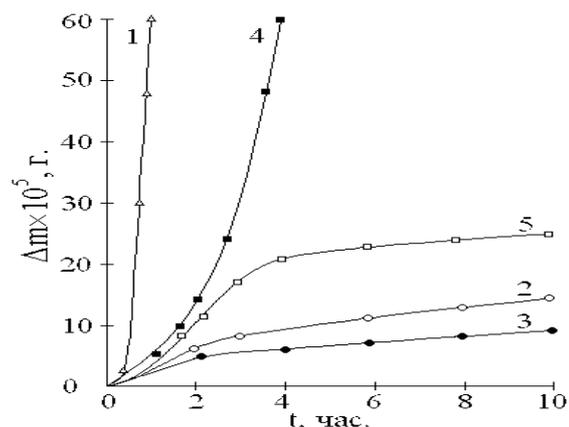


Рис. 4. Убыль массы покрытия (Δm) в зависимости от времени кавитационного воздействия α -C $H_\mu=40$ ГПа, $d=2.42/cm^3$ (1); α -C, $H_\mu=100$ ГПа, $d=3.02/cm^3$ (2); α -C, $H_\mu=180$ ГПа, $d=3.42/cm^3$ (3); α -C, $H_\mu=38$ ГПа, $d=2.42/cm^3$ (4); стеллит (5)

3.3 ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Исследования оптических свойств DLC плёнок было выполнено В. Е. Стрельницким, С. И. Вакулой и А. И. Тимошенко в начале 1980-х. Объектом исследований были углеродные плёнки, нанесенные на стеклянные подложки (для измерений в видимом диапазоне), а также на подложки из германия и селенида цинка – для экспериментов в инфракрасном диапазоне длин волн. Изучение спектров пропускания $T(\lambda)$ и отражения $R(\lambda)$ осуществлялось с применением спектрофотометра СФ-16 (в видимой области). Эталонном отражающей поверхности служило алюминиевое зеркало. Измерения R в ИК области выполнялись на спектрофотометре ИКС-29.

Величины R , T и h (толщина плёнки) использовались в качестве исходных данных при вычислении показателя преломления (n) и показателя поглощения (k) по методике, приведенной в [39]. Величина энергетической щели E_0 рассчитывалась по спектральной зависимости K экстраполяцией линейной части кривой к $K = 0$ из соотношения [40]:

$$(Kh\omega)^{1/2} = A(h\omega - E_0), \quad (1)$$

где A – постоянная величина, ω – частота волны падающего света.

Анализ полученных результатов измерений (рис. 5) показывает, что DLC плёнка является аморфным полупроводником с шириной щели по подвижности примерно 1,7 эВ и должна быть достаточно прозрачной вдали от края полосы поглощения, т. е. в ИК области. Представляется разумным использовать такие плёнки для просветления ИК оптики из германия и кремния, т. к. выполняется основное условие просветления $n^2 \sim n_s$ (n и n_s – показатели преломления плёнок и подложки соответственно).

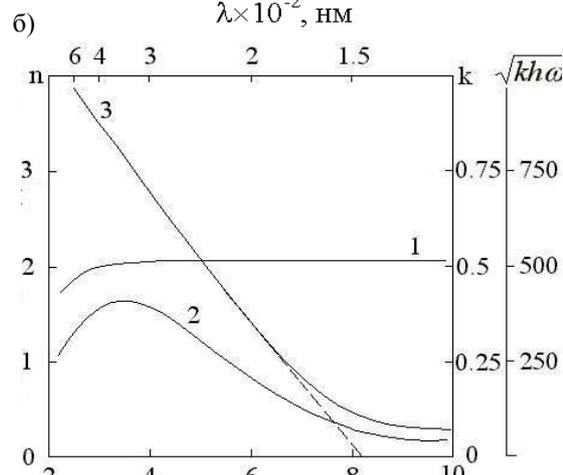
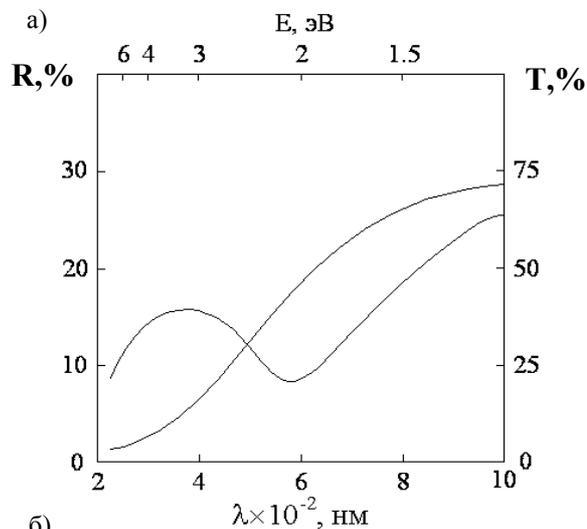
Рис. 5. Спектральные зависимости a – коэффициентов пропускания T (1) и отражения R (2); b – показателей преломления (1) и поглощения (2), а также величины $\sqrt{kh\omega}$ от E (3).

Минимум отражения системы плёнка-подложка при $nh = \pi/4$ определяется выражением [39]:

$$R = \left(\frac{n_o \cdot n_s - n^2}{n_o \cdot n_s + n^2} \right)^2, \quad (2)$$

где n_o – показатель преломления воздуха.

Для Ge ($n = 4.0$) и Si ($n = 3.6$) с DLC плёнкой ($n = 2.05 \pm 0.02$) минимумы коэффициентов отражения согласно (2) составляют соответственно 0.06% и 0.64%. Следовательно, в отсутствие поглощения в подложке и плёнке максимальное пропускание просветлённых элементов из германия и кремния с двусторонним DLC покрытием может достигать 98...99%.



Эксперименты показали, что эффективное просветление германиевой пластины с двусторонним DLC покрытием толщиной 1.29 мкм приходится на области длин волн 8...12 мкм и 3...3.5 мкм для первого и второго порядка интерференции соответственно. Максимальное значение коэффициента пропускания (около 90%) соответствует длинам волн 3.3 и 10 мкм. Область минимальных значений T_{\min} приходится на интервал 5...6 мкм. Расхождения между экспериментально наблюдавшимся просветлением и результатами теоретической оценки объясняются неодинаковостью толщин плёнок, нанесенных на разные стороны подложки, а также наличием поглощения в реальной подложке и в покрытии.

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%.

ПРИМЕНЕНИЕ, ПОТЕНЦИАЛЬНЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ, ПЕРСПЕКТИВЫ

Высокая износостойкость DLC покрытий открывает широкие возможности их применения в производстве мерительных инструментов, шаблонов, наконечников активного контроля, щупов, а также для существенного повышения триботехнических харак-

теристик узлов, работающих в условиях сухого трения.

Положительные результаты получены при использовании инструментов с DLC 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 DLC покрытиями позволило снизить шероховатость обрабатываемых изделий из немагнитных материалов (Al, Cu, латунь, бронза) на 2 – 3 класса. 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 DLC покрытиями для полирования цветных металлов, а также сталей У10, ШХ15 и твёрдого сплава ВК6 позволило получить зеркальные поверхности с шероховатостью, соответствующей 13 классу чистоты. Инструментом с DLC покрытиями полируют и такие сверхтвёрдые материалы как гексанит - Р и ПТНБ.

Нанесение DLC 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 и вытеснителя 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 часов. 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 и вакуумных электростатических подвесов для высокоскоростных гироскопов нового поколения.

В качестве антифрикционной пары трения здесь используется «безизносная» пара покрытий DLC – 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.).

Высокая стойкость DLC 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.).

Оптические свойства DLC 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 DLC 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 DLC 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 DLC в пассивных и активных элементах и структурах современной микроэлектроники свидетельствуют результаты работы [41].

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» эрозионной 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 превосходит его. Так, особый оптимизм внушают результаты последних лабораторных исследований системы с преобразованием аксиальных встречных потоков плазмы в общий радиальный поток [42, 43]. Система предложена И.И.Аксеновым в середине 1980-х гг. Анализ опубликованных данных показывает, что даже в лучших вариантах современных фильтров теряется не менее 50% ионной компоненты первичного плазменного потока. В новой же системе потери в определенных условиях практически отсутствуют. Показатель эффективности транспортировки плазмы I_f/I_d для этой системы составляет величину не менее 8.5% (против 3.5% для лучших образцов других известных систем). Эта величина приближается к тому пределу (8...10%), которым характеризуются возможности вакуумной дуги катодного типа как источника металлической плазмы [43].

ЛИТЕРАТУРА

1. В.Е.Стрельницкий и др. Рентгенографическое исследование метастабильной модификации кубического алмаза // *ДАН УССР*, 1976, А, №5, с.459–461.
2. В.Е.Стрельницкий и др. Промежуточная фаза кристаллического углерода // *ДАН УССР*, 1977, А, №8, с.760–762.
3. В.Е.Стрельницкий, В.Г.Падалка, С.И.Вакула. Некоторые свойства алмазоподобных пленок, полученных при конденсации потока углеродной плазмы в условиях использования ВЧ-потенциала // *ЖТФ*, 1978, т.48, №2, с.377–381.
4. S.Aisenberg, S.Shabot R. Ion-beam deposition of diamond-like carbon films // *J. Appl. Phys.*, 1971, v.42, N7, p.2953–2958.
5. В.М.Голянов, В.П.Демидов. Способ получения искусственных алмазов. *А.с. СССР* 1973г., №411037.
6. И.И.Аксенов, В.А.Белоус, В.Г.Падалка. Установка для нанесения покрытий в вакууме. *А.с. СССР* 1978 г., № 605425.
7. И.И.Аксенов и др. Высокоэффективный источник чистой углеродной плазмы // *ЖТФ*, 1980, т.50, №9, с.2000.
8. R.L.Boxman. Vacuum Arc Deposition: Early History and Recent Developments // *Proc. of the XIXth ISDEIV*, Xi'an, China, Sept. 2000, p.1–8.
9. A.Anders. Approaches to rid cathodic arc plasma of macro and nanoparticles: a review // *Surf. and Coat. Techn.*, 1999, v.120–121, p.319.
10. A.Anders et al. Ultrathin Diamond-like Carbon Films Deposited by Filtered Carbon Vacuum Arcs // *Proc. of the XIXth ISDEIV*, Xi'an, China, Sept. 2000, p.541–547.
11. И.И.Аксенов и др. Покрытия, полученные конденсацией плазменных потоков в вакууме // *УФЖ*, 1979, т.24, №4, с.515–525.
12. В.Е.Стрельницкий, В.Г.Падалка, С.И.Вакула. Некоторые свойства алмазоподобных пленок, полученных при конденсации потока углеродной плазмы в условиях использования ВЧ-потенциала // *ЖТФ*, 1978, т.48, №2, с.377–381.
13. И.И.Аксенов и др. *Вакуумно-дуговое устройство*. Авт.орское свидетельство СССР 1983 г., №1040631.
14. И.И.Аксенов, В.А.Белоус. Зажигание вакуумной дуги в стационарных источниках металлической плазмы // *ПТЭ*, 1979, №3, с.160–162.
15. I.I.Aksenov and V.M.Koroshikh. Filtering Shields in Vacuum Arc Plasma Sources // *Materials Sci. Forum Vols.* 1998, v.287–288, p.283–286.
16. И.И.Аксенов и др. Устройство для очистки плазмы вакуумной дуги от макрочастиц // *ПТЭ*, 1978, №5, с.236.
17. V.I. Gorokhovskiy // *US Patent* 1995, N5,435,900.
18. S.Falabella, D.M.Sanders. Filtered cathodic arc source // *US Patent* 1994, N 5,279,723.
19. И.И.Аксенов, В.А.Осипов, В.Г.Падалка, В.М.Хороших. Управление диаграммой направленности плазменных потоков // *Источники и ускорители плазмы*, 1980, т.4, с.19–23.
20. I.I.Aksenov, D.Yu.Zaleskij, V.E.Strel'nitskij. On the Efficiency of System for Filtered Cathodic Arc Deposition // *1-st Int. Congr. on Radiation Physics, High Current Electronics and Modification of Materials*, Sept. 2000, Tomsk, Russia. Proceedings, v.3, p.130–138.
21. I.I.Aksenov, D.Yu.Zaleskij, V.E.Strel'nitskij. On the Efficiency of Plasma Filters for the Cathodic Arc Synthesis of DLC Films // *Proc. of the 6th Applied Diamond Conf/ 2nd Frountier Carbon Tachnology Joint Conference*, Auburn, AL, USA, 2001.
22. S.Anders, A.Anders, I.Brown. Focused injection of vacuum arc plasmas into curved magnetic filters // *J. Appl. Phys.* 1994, v.75, N10, p.4895.
23. I.I.Aksenov, V.A.Belous, V.G. Padalka, V.M.Khoroshikh. *Arc Plasma Generator*. Canadian Patent, 1982, N1176599.
24. I.I.Aksenov et al. A rectilinear plasma filtering system for vacuum-arc deposition of diamond-like carbon coatings // *Diamond and Related Materials*. 1999, N8, p.468–471.
25. M.Keidar et al. Macroparticle distribution in a quarter-torus plasma duct of a filtered vacuum-arc deposition system // *J. Phys. D. Appl. Phys.* 1997, v.30, p.2972–2978.
26. В.Е.Стрельницкий и др. О некоторых свойствах алмазоподобных углеродных покрытий, полученных конденсацией вещества из плазменной фазы // *Письма в ЖТФ*, 1978, N4, p.1355–1358.
27. И.И.Аксёнов, В.Г.Падалка, В.Е.Стрельницкий и др. Некоторые свойства алмазоподобных углеродных покрытий и возможные области их применения // *Сверхтвердые материалы*, 1979, №1, с.25–28.
28. I.I.Akceinov, V.E.Strel'nitskij. Properties of diamond-like coaings prepared by vacuum arc deposition // *Surface and Coatings Tecnology*. 1991, v.47, p.98–105.
29. I.I.Akceinov and V.E.Strel'nitskij. Wear resistance of diamond-like carbon coatings // *Surface and Coatings Tecnology*. 1991, v. 47, p.252–256.
30. I.I.Akceinov, M.G.Maksimov, Yu. Ya.Palij and V.E.Strel'nitskij. Tribological behaviour of diamond-like carbon coatings at high rates of sliding // *Diamond and Related Materials*, 1993, N2, p. 866–868.
31. V.E.Strel'nitskij et al. Elastic characteristics of diamond-like carbon coatings // *Diamond and Related Materials*, 1993, N2, p. 869–872.
32. I.I.Akceinov, S.I.Vacula and V.E.Strel'nitskij. Optical spectra of diamond-like carbon films in the energy region between 1 and 13 eV // *Ibid.* p.1387.
33. I.I.Akceinov, S.I.Vacula, V.G.Marinin, I.I.Ostapenko and V. E. Strel'nitskij. Strength of diamond-like carbon coatings under cavitation conditions // *Diamond and Related Materials*, 1993, N2, p. 866–868.
34. V.S.Bojko, L.F.Krivenko, V.G.Marinin, I.L.Ostapenko, V.E. Strel'nitskij. Acoustic emission on microdistruction of diamond-like carbon coatings prepared by vacuum arc deposition // *Diamond and Related Materials*. 1995, N4, p.791–793.

35. Е.Л.Островская, В.Е.Стрельницкий. Влияние микромеханических свойств алмазоподобных углеродных покрытий на их фрикционное поведение при криогенных температурах // *Тр. 12-го Междунар. симп. «Тонкие пленки в электронике»*, Апрель 2001, Харьков, с.141–145.
36. Е.К.Севидова, Л.И.Пупань, Ю.Я.Волков, В.Е.Стрельницкий, А.И.Тимошенко. Сравнительная оценка некоторых характеристик α -С и α -С:Н покрытий // *Тр. 12-го Междунар. симп. «Тонкие пленки в электронике»*, Апрель 2001, Харьков, с.192–194.
37. В.С.Кирилов, В.И.Коваленко, В.Г.Маринин, В.П.Подтыкан и Ю.Я.Поляков // *Поверхность*, 1983, №10, с.148.
38. Г.Н.Картмазов и др. Исследование эрозии покрытий из нитрида титана под воздействием кавитации и воздушно-абразивного потока // *Вопросы атомной науки и техники. Серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение*, 1998, №5, с.71–74.
39. Г.В.Розенберг. *Оптика тонкослойных покрытий*. М. «Физматиз», 1958г.
40. E.A.Devis, N.F.Mott. Conduction in non-crystalline systems // *Phil. Mag.* 1970, v.22, N179, p.903–922.
41. С.М.Ротнер, В.А.Мокрицкий. Алмазоподобные пленки в микроэлектронике // *Proc. ISTFE*, 2001, Kharkov, Ukraine, p.114–115.
42. I.I.Akceinov, V.M.Khoroshikh, N.S.Lomino, V.D.Ovcharenko, Yu.A.Zadneprovsky. Transformation of Axial Vacuum-Arc Plasma Flows into Radial Streams and Their Use in Coating Deposition // *IEEE Trans. on Plasma Sci.* 1999, v.27, N4, p.1026–1029.
43. I.I.Akceinov. Formation of Radial Filtered Streams of Vacuum-Arc Erosion Plasma // *Proc. "4th Int. Symp. Vac. Tech. And Equip."* Kharkov, Ukr., 2001, p.139–145.