

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

---

**В.П. Кривобоков, Н.С. Сочугов, А.А. Соловьев**

## **ПЛАЗМЕННЫЕ ПОКРЫТИЯ (СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ)**

*Рекомендовано в качестве учебного пособия  
Редакционно-издательским советом  
Томского политехнического университета*

Издательство  
Томского политехнического университета  
2011

УДК 537.5  
ББК 30.61  
К82

**Кривобоков В.П.**

К82

Плазменные покрытия (свойства и применение): учебное пособие / В.П. Кривобоков, Н.С. Сочугов, А.А. Соловьев; Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2011. – 136 с.

В пособии изложен обзор основных видов тонкопленочных покрытий, наносимых с использованием низкотемпературной плазмы в вакууме. Рассмотрена роль тонкопленочных покрытий в технологических процессах и важность задачи разработки новых покрытий с улучшенными характеристиками. Сформулировано значение и описаны способы предварительной очистки поверхности перед нанесением на нее тонких пленок. Рассмотрены физические, механические и химические свойства покрытий, различающихся по химическому составу и областям применения, а также основные методы измерения и контроля параметров покрытий.

Предназначено для бакалавров, обучающихся по направлению 011200 «Физика» и магистров физики, обучающихся по программам: «Физика плазмы», «Пучковые и плазменные технологии», «Водородная энергетика».

**УДК 537.5**  
**ББК 30.61**

*Рецензенты*

Кандидат технических наук  
старший научный сотрудник  
Института сильноточной электроники СО РАН  
*Н.Ф. Ковшаров*

Кандидат физико-математических наук  
старший научный сотрудник  
Института сильноточной электроники СО РАН  
*К.В. Оскомов*

© ФГБОУ ВПО НИ ТПУ, 2011  
© Кривобоков В.П., Сочугов Н.С.,  
Соловьев А.А., 2011  
© Обложка. Издательство Томского  
политехнического университета, 2011

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	4
1. ПОДГОТОВКА ПОВЕРХНОСТИ ДЕТАЛЕЙ ПЕРЕД НАНЕСЕНИЕМ ПОКРЫТИЙ .....	5
2. ФИЗИЧЕСКИЕ, МЕХАНИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПOKPЫТИЙ .....	16
2.1. Физические и механические свойства покрытий.....	16
2.1.1. Рост и микроструктура покрытий .....	16
2.1.2. Термическое расширение, термоциклирование .....	19
2.1.3. Теплопроводность, теплозащитные покрытия .....	21
2.1.4. Взаимная диффузия .....	23
2.1.5. Адгезия.....	25
2.1.6. Внутренние напряжения .....	30
2.1.7. Твердость как показатель сопротивления износу и эрозии.....	33
2.2. Химические свойства покрытий.....	36
2.2.1. Влияние окружающей среды на деградацию системы покрытие-подложка .....	36
2.2.2. Влияние ионной имплантации.....	37
3. Области применения плазменных покрытий .....	38
3.1. Защитные износостойкие покрытия .....	38
3.2. Углеродные и углеводородные алмазоподобные покрытия.....	49
3.2.1. Свойства твердых углеводородных покрытий, формируемых из углеводородной плазмы газового разряда низкого давления.....	51
3.2.2. Свойства твердых углеродных покрытий, полученных при распылении графита в вакууме .....	61
3.3. Коррозионно- и эрозионностойкие покрытия .....	67
3.3.1. Металлические защитные покрытия.....	67
3.3.2. Неметаллические защитные покрытия.....	74
3.4. Оптические покрытия .....	76
3.4.1. Просветляющие покрытия в оптике .....	76
3.4.2. Интерференционные зеркала и фильтры .....	81
3.4.3. Длинноволновые или коротковолновые отрезающие фильтры.....	82
3.4.4. Интерференционные поляризаторы.....	84
3.5. Низкоэмиссионные покрытия .....	86
3.6. Гидрофобные и гидрофильные покрытия .....	95
3.7. Декоративные покрытия .....	100
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ .....	131

## ВВЕДЕНИЕ

В последнее время специалисты-материаловеды начали более отчетливо понимать, что наиболее эффективный способ модификации поверхности материалов – это нанесение тонкопленочных 0,01–50 мкм покрытий из различных материалов с заданными структурой и физико-механическими и химическими свойствами. При помощи таких покрытий можно существенным образом изменить механические, оптические, электрические, магнитные, тепловые и химические свойства исходного материала, получая изделия с требуемыми (например, антикоррозионными, износостойкими и др.) свойствами. Развитие материаловедения, основанного на использовании простых материалов, достигло определенных ограничений, и дальнейший прогресс в этом направлении возможен при использовании композиционных материалов, объединяющих лучшие свойства различных элементов и их соединений. К этому направлению можно отнести и применение тонкопленочных покрытий. В данной области открывается широкое поле для исследований, поскольку получение гибридных материалов связано с рядом проблем, таких, как сочетание различных материалов на границе раздела, технология нанесения покрытий и т. д.

Эксплуатационные характеристики покрытий не определяются полностью ни их толщиной, ни химическим составом материала покрытия. Состав покрытия не представляет собой совершенно независимый параметр, определяющий свойства покрытия, так как они определяются, кроме всего прочего, свойствами подложки и окружающей среды. Признаки, по которым пленки разделяются на тонкие и толстые, часто достаточно расплывчаты. Более или менее общепринятой границей между ними считается значение 1 мкм ( $10^{-3}$  мм). Хотя существует и другая точка зрения, согласно которой любое покрытие может рассматриваться как толстое или тонкое в зависимости от того, какие именно свойства в нем преобладают – объемные или поверхностные. Почти все технологические процессы нанесения покрытий с помощью плазмы могут применяться для нанесения и тонких и толстых пленок.

В литературе встречаются различные принципы классификации покрытий. В данном учебном пособии покрытия рассматриваются по областям их применения. При этом основное внимание в работе уделяется свойствам плазменных покрытий и методам контроля их качества.

## **1. ПОДГОТОВКА ПОВЕРХНОСТИ ДЕТАЛЕЙ ПЕРЕД НАНЕСЕНИЕМ ПОКРЫТИЙ**

Важнейшим параметром любого покрытия является его адгезия. При величине адгезии, на один атом не превышающей 0,4 эВ, у конденсированных атомов не наблюдается разрушения электронных оболочек и коллективизации электронов, а силы удерживающие атом на поверхности, оказываются типа сил Ван-дер-Ваальса. Такие взаимодействия называются физической сорбцией. При больших энергиях происходит перераспределение электронов, обуславливающее хемосорбцию. Еще одним видом взаимодействия между инородными атомами является взаимодействие с образованием новой фазы.

Экспериментальные исследования адгезии покрытий позволили сделать следующие выводы. Величина адгезии зависит от материалов покрытия и подложки, причем высокая адгезия достигается у одноименных материалов и материалов, активных по отношению к кислороду. Решающим фактором для получения покрытий с воспроизводимыми свойствами и высокой адгезией является чистота (вплоть до атомарно чистой) поверхности подложки. Практически все процессы, ведущие к активации поверхности перед нанесением и во время нанесения, улучшают адгезию покрытия. Достижение высокой адгезии связано с сильной хемосорбцией, возникающей при формировании промежуточного слоя, допускающего либо непрерывный переход из решетки покрытия в решетку подложки, либо образование новой, непрерывно распределенной фазы вещества на их общей границе.

При выборе методов очистки подложек следует учитывать свойства и характер загрязнений. На изделиях могут оставаться следы предыдущей обработки, такие как масло, остатки кислот и лаков после травления, кислот и щелочей после химической обработки, а также ворс, пыль, жировые следы рук и т. п. Знание характера загрязнений является решающим фактором при выборе и разработке технологических процессов очистки и обеспечивает возможность получения высокой степени чистоты изделий.

В настоящее время известно много методов очистки поверхности перед нанесением покрытия. Для подготовки поверхности применяются механические, химические, электрохимические и ионно-плазменные методы. Однако опыт показывает, что применение какого-либо одного

метода не позволяет получить стабильные результаты при нанесении покрытий вакуумными методами.

#### *Механическая очистка*

Механическая подготовка поверхности может состоять из шлифования, полирования, крацевания и пескоструйной обработки.

*Шлифование* – это процесс удаления с поверхности металла грубых неровностей путем снятия тонкого слоя металла острыми гранями мелких зерен абразивных материалов с целью получения ровной и сравнительно гладкой поверхности. Шлифование осуществляют на специальных шлифовально-полировальных станках с помощью абразивных кругов. Применяются круги двух типов: твердые, состоящие из зерен абразивного материала на цементирующей связке, и эластичные, состоящие из эластичного материала (войлочные, бязевые, фетровые, кожаные, брезентовые и др.), на периферийную поверхность которых наклеиваются абразивные зерна клеем или жидким стеклом. Абразивным материалом являются мелкие зерна (200–75 мкм и менее) корунда, наждака, кварца и др.

*Полирование* – процесс удаления с поверхности изделий малейших неровностей и сообщения ей блестящего, зеркального вида. Полирование осуществляют с помощью эластичных кругов, на рабочую поверхность которых наносится слой полировальной пасты. Для полирования кругами применяют абразивные материалы с более мелкими (50–5 мкм) зернами, чем при шлифовании (венская известь, оксид хрома, оксид алюминия, оксид железа и др.). Зерна этих абразивов связываются полутвердыми жирами (стеарин, воск, парафин и др.), образуя полировальные пасты, которые наносят на периферию круга во время его вращения.

Шлифование и полирование мелких деталей может производиться во вращающихся барабанах. Такая обработка называется галтовкой. Для полирования мелких деталей во вращающихся барабанах применяют стальные шарики диаметром 1–8 мм, обрезки кожи, фетра, войлока, древесные опилки и др.

*Крацевание* – это обработка поверхности изделий металлическими дисковыми щетками на станках с целью матирования, очистки от заусенцев, окислов травильного шлама, а также для уплотнения некоторых гальванических покрытий (оловянного, серебряного). Такая обработка производится стальными или латунными щетками с применением жидкости (воды, раствора мыла, поташа и др.) или без нее.

*Пескоструйная обработка* заключается в том, что поверхность изделий подвергается действию сильной струи сухого песка под давлением сжатого воздуха. В последнее время применяют так называемую гидро-

абразивную очистку: поверхность изделия обрабатывают струей воды, содержащей во взвешенном состоянии зерна абразивного материала.

#### *Химическая и электрохимическая очистка*

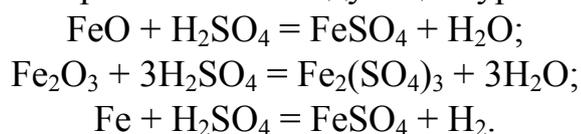
Поверхность металла, как правило, покрыта жировыми загрязнениями и оксидной пленкой. Обезжиривание проводят в щелочных растворах или органических растворителях с целью удаления жиров животного и растительного происхождения (омыляемых жиров), а также минеральных масел. Под действием щелочи омыляемые жиры разлагаются, образуя растворимые в воде соли жирных кислот и глицерин.

Минеральные масла химически не разлагаются щелочами, но под действием сил поверхностного натяжения пленка масла разрушается и собирается в капельки. Для полного освобождения поверхности металла от масла необходимо присутствие в растворе поверхностно-активных веществ, обладающих моющими и эмульгирующими свойствами, а также движение жидкости за счет нагревания или перемешивания раствора.

*Обезжиривание* в органических растворителях сводится к обычному процессу растворения жиров. Для этой цели применяют керосин, бензин, хлорированные углеводороды (трихлорэтилен, дихлорэтилен, дихлорэтан и др.). К недостаткам органических растворителей следует отнести то, что бензин и керосин легко воспламеняются, а хлорированные углеводороды токсичны.

*Электрохимическое обезжиривание* проводится на катоде или аноде в щелочных растворах примерно того же состава, что и при химическом обезжиривании. Эффективность электрохимического обезжиривания выше химического. Механизм процесса электрохимического обезжиривания сводится к уменьшению смачиваемости маслом поляризованной поверхности. Кроме того, эмульгирование масел и жиров облегчается выделяющимися пузырьками газов водорода или кислорода. Обезжиривание проводят при температуре раствора 60–80 °С и плотности тока 300–1000 А/м<sup>2</sup>.

*Травление* производят с целью удаления окалины и толстых оксидных пленок. При химическом травлении черных металлов применяют, главным образом, серную и соляную кислоты. Травление стальных изделий в серной кислоте протекает по следующим уравнениям:



Скорость растворения оксидов зависит от концентрации и температуры кислоты. Травление проводят в растворах, содержащих 5–10 % серной

кислоты или 10–15 % соляной при температуре 40–60°C в первом растворе и 20–40 °С – во втором.

#### *Ультразвуковая очистка*

Ультразвуковой метод очистки позволяет осуществлять быструю и высококачественную очистку изделий сложной конфигурации, а в ряде случаев удалить загрязнения, не поддающиеся удалению другими методами, заменить токсичные органические растворители более дешевыми щелочными растворами, механизировать трудоемкие операции очистки.

Данный метод основан на следующих физических явлениях. Под воздействием мощного ультразвукового излучателя в жидкостной среде возникают переменные давления, изменяющиеся с частотой возбуждающего поля и создающие высокие плотности энергий. При амплитудах звукового поля, превышающих некоторое пороговое для данной жидкости значение, возникает кавитация. Это явление характеризуется ростом в жидкости пузырька в течение некоторой части полупериода положительных давлений. Пузырек вырастает до некоторого максимального размера и захлопывается. Захлопываясь, он создает ударные волны большой силы – импульсы давления, достигающие нескольких десятков тысяч МПа. Такие высокие ударные давления вызывают сильные кавитационные разрушения на поверхности изделий. При этом происходит разрыв поверхностной пленки загрязнений. Под пленкой начинают образовываться пузырьки, открывающие и дробящие ее при захлопывании.

Кавитационные пузырьки различны по размерам и их диаметры колеблются от 0.01 до 1 мм. Наиболее интенсивные импульсы давлений создают пузырьки, собственные частоты которых близки или кратны частоте возбуждающего ультразвукового поля.

В процессах ультразвуковой очистки существенное значение имеют акустические течения – стационарные вихревые потоки, образующиеся в жидкости. Они играют большую роль в очистке растворимых загрязнений и способствуют уносу загрязненного растворителя.

Технологические жидкости, используемые в процессе ультразвуковой очистки, подразделяют на моющие среды и жидкости для дополнительной обработки (предварительного замачивания, промывки, консервации изделий).

В качестве моющих сред при ультразвуковой очистке используют воду, водные растворы щелочей и поверхностно-активных веществ, растворы кислот, органические растворители.

Вода при ультразвуковой очистке применяется, как правило, дистиллированная. Однако при изготовлении полупроводниковых прибо-

ров промывка и дистиллированной водой не всегда дает удовлетворительный результат.

Широкое использование при ультразвуковой очистке получили водные растворы щелочей и поверхностно-активных веществ. К моющим растворам предъявляют следующие требования: наличие хорошей смачиваемости загрязнений и очищаемой поверхности, разрушение связи загрязнений с поверхностью и перевод загрязнений в раствор, стабилизация загрязнений в моющем растворе с целью предотвращения их ресорбции, индифферентность по отношению к материалу очищаемого изделия.

При ультразвуковой очистке применяют также водные растворы едких щелочей (например, едкий натр  $\text{NaOH}$ ), карбонаты (кальцированная сода  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), фосфаты, силикаты (жидкое стекло  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$ ). Добавление в щелочные растворы поверхностно-активных веществ, способных снижать поверхностное натяжение жидкости, позволяет моющему раствору хорошо смачивать поверхность очищаемых изделий и свободно проникать в узкие щели. Составы наиболее распространенных водных моющих растворов, применяемых при ультразвуковой очистке, а также основные рекомендации по их использованию представлены в табл. 1.

Очистка изделий в органических растворителях основана на растворении удаляемых продуктов. Обладая низким поверхностным натяжением, органические растворители проникают в узкие щели и отверстия, растворяя находящиеся там загрязнения. Действие ультразвука, так же, как и повышение температуры жидкости, сказывается на ускорении процесса растворения загрязнений. Типичным представителем растворителей является бензин. Кроме него широко используется трихлорэтилен, четыреххлористый углерод, различные фреоны. Типы органических растворителей, применяемых при ультразвуковой очистке, их назначения и рекомендации по применению представлены в табл. 2.

Действие ультразвука приводит к нарушению пограничного слоя растворителя, транспортированию пограничного слоя растворителя к очищаемой поверхности и эвакуации отделившихся частиц загрязнений из зоны очистки. Растворитель, внедряясь вглубь загрязнений, нарушает их однородность. Это создает условия для более интенсивного растворения загрязнений благодаря увеличению площади соприкосновения растворителя с растворяемым веществом. Применение органических растворителей для удаления нерастворимых пленок и частиц, прочно связанных с материалом изделий, когда процесс очистки протекает преимущественно за счет кавитационных явлений, нецелесообразно. Очистку в органических растворителях применяют, как правило, в тех слу-

чаях, когда щелочные растворы не приемлемы по причине коррозионного или кавитационного разрушения материала, образования пассивной пленки, длительности процесса сушки и т. п.

Таблица 1. Состав некоторых водных моющих растворов

Компоненты	Загрязнения	Материал очищаемых изделий	Температура, °С	Содержание, г/м <sup>3</sup>
Едкий натр Сода кальцированная Жидкое стекло Нитрид натрия Неионогенное ПАВ Сульфанол	Обильные масляные и жировые загрязнения, консервационные смазки	Сталь	60...80	20...30 10...20 20 5...10 5 0.5...1.5
Тринатрий-фосфат Неионогенное ПАВ Сульфанол	Полировочные пасты, консервационные смазки, минеральные масла и жировые пленки	Сталь, медные сплавы	55...80	20...35 3 0.5...1.5
Сода кальцированная Жидкое стекло Неионогенное ПАВ	То же	То же	55...80	15...20 8...10 3
Дистиллированная вода	Пыль, вода	Полимерные пленки	45...55	–

Очистка в эмульсионных составах представляет собой попытку скомбинировать действие органического растворителя с действием водного раствора. Эмульсионные составы используют, если полная очистка изделий в органическом растворителе (например, при наличии на поверхности изделия загрязнений жирового и неорганического происхождения) не представляется возможной. В состав эмульсии вместо воды может быть введен раствор солей щелочных металлов. После эмульсионной очистки производится ультразвуковая очистка водой или растворителем.

Таблица 2. Органические растворители, применяемые при ультразвуковой очистке

Компоненты	Загрязнения	Материал очищаемых изделий	Температура, °С	Содержание, г/м <sup>3</sup>
Трихлорэтилен	Минеральные масла, парафин, смолы, пасты, каучук	Все металлы, кроме алюминия	5...70	0.01
Четыреххлористый углерод	Минеральные масла, парафин, смолы, пасты, воск	Сталь	5...70	0.02
Бензин	Минеральные масла, парафин, пасты	Все металлы, кроме цинка, пластмассы	20	0.1...0.3
Метанол	Канифоль и канифольные флюсы, смолы, жиры, масла	То же	20	0,05
Этанол	То же	То же	20	0,1
Ацетон	Канифоль, краски, жиры, масла (животные и растительные)	Все металлы	20	0,2

Окисные пленки (продукты коррозии), образующиеся на поверхности изделий, всегда препятствуют механической, химической и другой обработке и должны быть удалены с их поверхности. Удаление пленок осуществляется травлением их с помощью кислотных растворов. Ультразвуковые колебания могут быть сгенерированы непосредственно в травильной ванне или использованы для удаления шлама после травления изделий.

#### *Ионно-плазменная очистка*

Химические и механические методы, успешно применяемые для очистки больших загрязнений, не пригодны для удаления адсорбционных газов с поверхности изделий и устройств, находящихся в вакуум-

ной камере. В процессе напыления адсорбированный газ из-за термической активации начинает интенсивно испаряться с различных поверхностей внутри камеры и изменяет процентный состав газов. На свойства же осажденных пленок решающее влияние оказывает не абсолютное значение давления остаточных газов, а величина парциальных давлений химически активных газов таких, как кислород, вода, углеводородные радикалы.

После механической очистки, промывки, очистки химическими растворителями и сушки детали возникает необходимость в ее очистке от адсорбированных слоев и в уменьшении процентного содержания активированных газов в атмосфере камеры. Исследования показали, что для достижения этой цели наиболее эффективным из традиционных методов является очищающее действие тлеющего разряда. Кроме того, очистка подложки в тлеющем разряде позволяет получать покрытия с высокими адгезионными свойствами.

Перед загрузкой деталей в вакуумную камеру полезно их обезжиривать нагревом, особенно при загрузке больших партий деталей. Несмотря на эффективность очистки подложек тлеющим разрядом, этот процесс в вакуумной технологии носит предварительный характер, так как высокая адгезия покрытий при плазменном напылении в вакууме достигается в основном процессом ионного травления (ионной очистки) ионами того материала, который будет использован для нанесения покрытий.

Процесс ионного травления заключается в бомбардировке очищаемой поверхности ионами с энергией до 1–2 кэВ и в создании атомарно чистой поверхности подложки, в легировании ее атомами того материала, который будет использован для нанесения покрытия, в создании дефектного поверхностного слоя с большим количеством активных центров сорбции и предварительном нагреве поверхности перед напылением.

Очистка поверхности подложки при ионной обработке происходит вследствие:

- 1) десорбции загрязнений, происходящей под воздействием ионов, электронов и нейтральных частиц;
- 2) фотодесорбции под действием ультрафиолетового излучения из ионного источника или области тлеющего разряда;
- 3) термодесорбции загрязнений из-за нагрева подложки падающими частицами;
- 4) изменения структуры и фазового состава поверхности подложек под действием быстрых частиц.

Механизм 4 обуславливает активацию поверхности подложки, которая заключается в разрыве поверхностных связей подложки, вследствие чего облегчается процесс образования новых связей.

Процесс ионного травления предпочтительнее проводить с использованием автономных источников ионов, т. к. они позволяют лучше контролировать такие важные параметры как поток и энергию ионов. Метод ионного травления позволяет удалять все виды загрязнений (жиры, адсорбированную воду, газы, окислы, карбиды, нитриды). Вследствие этого можно очищать поверхности металлов, сплавов, полупроводников, диэлектриков, имеющих любую твердость и прочность сцепления с материалом. Достоинством этого метода очистки является и то, что использование относительно низкой энергии ионов (~300 эВ) не вызывает заметных повреждений приповерхностных слоев материала. В практике применяют для очистки пучки ионов с плотностью тока до 10 мА/см<sup>2</sup> и энергией ионов до 30–50 кэВ. В случае полимерных подложек, например полипропилена, ионная обработка поверхности позволяет не только удалять адсорбированные атомы, но и образовывать радикалы из молекул газа. Эти радикалы, взаимодействуя с поверхностью полимера, увеличивают ее химическую активность, способствуя образованию прочных химических связей между наносимой пленкой и полимером.

Рассмотрим условия, обеспечивающие наибольшую эффективность процесса ионного травления.

Известно, что на поверхности материала существуют насыщенные газом поверхностные слои толщиной  $h_{загр}$ . В частности эти слои могут быть окисными пленками, имеющими толщину  $h_{загр} = 0,03–0,5$  мкм. Следовательно, на первом этапе ионного травления осуществляется удаление этого поверхностного слоя.

Ионное травление происходит при одновременном протекании процессов распыления атомов с поверхности, попадания молекул остаточного газа с плотностью  $j_k$  на поверхность подложки из объема вакуумной камеры и поступления атомов загрязнений с плотностью  $j_d$  из объема материала детали за счет стравливания поверхности и диффузии. Режим эффективной динамической очистки с движением границы внутрь материала достигается при выполнении условия:

$$j_{расп} > j_{загр} = j_d + j_k,$$

где  $j_{расп}$  – плотность распыленных частиц с поверхности детали.

Многочисленные исследования показали, что среди различных факторов, влияющих на процесс формирования покрытия, существенным является температура подложки. При некоторых характерных температурах происходят качественные изменения механизма и кинетики

образования покрытий, что приводит к резким изменениям структурных и физических свойств получаемых конденсатов.

Еще одним методом повышения адгезии является *ионное ассистирование*. Это разновидность процесса атомарного нанесения пленок при одновременном воздействии на подложку потока ионов. Для получения хорошей адгезии важны следующие возможности:

- создание и поддержание чистой поверхности до конца образования пленки вследствие распыления;
- создание высокой плотности потока энергии, достаточной для нагрева поверхности без нагрева основной массы образца, чтобы усилить процессы диффузии, химические реакции и т. д.;
- изменение напыляемой поверхности из-за создаваемых дефектов и физического перемешивания пленки с материалом подложки.

Экспериментальные исследования показали, что с помощью ионного ассистирования можно влиять на формирование и структуру тонких пленок. На ранней стадии формирования пленки главный эффект ионной бомбардировки связан с увеличением концентрации центров конденсации. Дальнейший рост пленки определяется увеличением подвижности атомов под действием ионного облучения. Активизируется также миграция островков, что воздействует на механизм роста пленки и ее структуру.

Степень очистки подложки зависит от ее исходного состояния и требований, предъявляемых процессом нанесения покрытия. Обработка, необходимая для стального листа со смазкой и окалиной, значительно отличается от обработки тонкой или хрупкой пластины либо подложки для прецизионных деталей. В табл. 3 очерчен широкий круг типов поверхностей и возможных операций их очистки и обработки.

*Таблица 3. Операции подготовки поверхности перед нанесением покрытия*

Тип поверхности или загрязнения	Обработка
Запыленная поверхность	Отсасывание пыли
Твердая грязь, плохо сцепленная с поверхностью	Зачистка жесткой или мягкой щеткой; отсасывание
Твердая грязь, хорошо сцепленная с поверхностью	Абразивная, пескоструйная или дробеструйная обработка частицами разных размеров (металлической дробью, стеклянными бусинками или керамическими гранулами)

Тип поверхности или загрязнения	Обработка
Органические загрязнения: жир, масло	Промывка в органическом растворителе
Неорганические загрязнения: окалина известного состава, например ржавчина	Шлифовка; стравливание в соответствующей кислоте и (или) щелочи с промежуточной промывкой; электроочистка катодная (или анодная)
Смачиваемые подложки	Промывка в чистой или деионизированной воде
Неплотная окалина	Травление в кислоте или щелочи и промывка
Мелкие частицы или мусор	Ультразвуковая очистка
Операция окончательного обезжиривания	Очистка парами органического растворителя при принятии соответствующих мер предосторожности; растворители: трихлорэтилен, ксилол и т. п.
Чрезмерная шероховатость	Соответствующая обработка давлением
Специфический случай металлургически несовместимых поверхностей	Термообработка для изменения фазового состава и (или) микроструктуры или нанесение с помощью подходящей методики промежуточных слоев, играющих роль диффузионных барьеров

## **2. ФИЗИЧЕСКИЕ, МЕХАНИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ**

### **2.1. Физические и механические свойства покрытий**

В данном разделе рассмотрим свойства покрытий в трех взаимосвязанных областях:

1. Физические свойства покрытий, т. е. свойства связанные с микроструктурой покрытий и температурой, например, термическое расширение, термоциклирование, теплопроводность и взаимная диффузия элементов.

2. Физико-механические свойства, такие, как адгезия, напряженное состояние покрытий, прочность и твердость.

3. Механические свойства, такие как износ и разрушение поверхности.

Физические и механические свойства оказывают влияние друг на друга и чувствительны к химическим свойствам материала.

#### ***2.1.1. Рост и микроструктура покрытий***

##### *Общая характеристика*

Покрытия часто имеют микроструктуру и свойства, отличающиеся от структуры и свойств массивных материалов. Основными факторами, влияющими на образование покрытий, являются: 1) подложка; 2) температура подложки и температура самого процесса; 3) среда, в которой происходит осаждение покрытия; 4) скорость осаждения; 5) совместимость материалов подложки и покрытия.

Способы нанесения покрытий бывают различными. Покрытие, которое создается при нанесении макроскопических объемов материала, нуждается в каком либо механическом закреплении на подложке и должно иметь хорошее сцепление с новыми порциями наносимого материала. Осаждаемый материал, прибывающий к подложке в виде заряженной или нейтральной частицы из паров материала покрытия, прежде чем образовать сплошной слой, должен пройти стадии нейтрализации, поиска мест зародышеобразования, поатомного построения зародышей и последующего их роста в кристаллическую или аморфную фазу в зависимости от условий. Микроструктуры покрытий, создаваемые при этих двух типах осаждения, различны в соответствии с различающимися условиями их роста.

### Роль подложки

Рост покрытия может начинаться либо с образования трехмерных зародышей на подходящих местах на поверхности подложки и последующего их роста в боковых направлениях и в толщину, либо с первоначального образования сплошной пленки без стадии островкового роста. Первый вариант встречается в случае слабого взаимодействия между покрытием и подложкой и соответственно при плохом их сцеплении. Результатом преимущественного роста зародышей вверх во многих случаях является образование столбчатой структуры. Вторым вариантом роста покрытий наблюдается в условиях, когда отсутствуют какие-либо препятствия для хорошего сцепления покрытия с металлической подложкой, например оксидные пленки. Для некоторых процессов важным фактором, определяющим возможность нанесения сплошного покрытия по всей поверхности подложки, является геометрическая форма подложки. В таких случаях для предотвращения дефектов покрытия вследствие «затенения» части подложки необходимо принимать соответствующие меры предосторожности.

Повышение температуры подложки приводит к усилению подвижности осаждающихся атомов покрытия. Для облегчения эпитаксиального роста пленки желательно увеличивать кинетическую энергию осаждаемых атомов. Это может быть достигнуто путем частичной ионизации паров материала.

Широко известна трехзонная модель структуры покрытий в зависимости от температуры (рис. 1) [1].

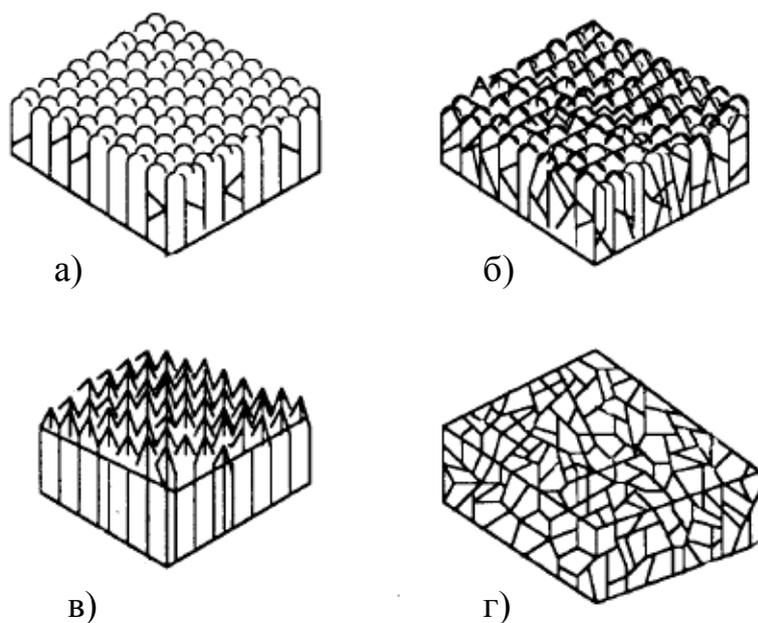


Рис. 1. Структурные зоны покрытий (по классификации Мовчана-Демчишина, зона  $T$  – модель Торнтон).  
а – зона 1,  $T=(0,1-0,4)T_m$ ;  
б – зона  $T$ ,  $T=(0,4-0,7)T_m$ ;  
в – зона 2,  $T=(0,7-0,8)T_m$ ;  
г – зона 3,  $T=(0,8-1,0)T_m$ .

- Зона 1: пористая структура, состоящая из конических кристаллитов, разделенных пустотами;
- Зона Т: переходная структура, состоящая из плотно упакованных волокон;
- Зона 2: структура из столбчатых зерен;
- Зона 3: структура из рекристаллизованных зерен.

По модели Мовчана-Демчишина при низких температурах подвижность атомов покрытия ограничена, и структура покрытия является столбчатой, с коническими наростами и слабыми открытыми границами. Такая структура также называется «ботироидальной» (botyroidal) и соответствует зоне 1. Если температура подложки  $T_s$  превышает 0,3 температуры плавления  $T_m$  (К) материала покрытия, то соответствующая структура (зона 2), хотя и остается столбчатой, становится более мелкозернистой с параллельными границами, перпендикулярными поверхности подложки. Температура  $T_s$  перехода от зоны 1 к зоне 2 составляет 0,3  $T_m$  для металлов и 0,22–0,26  $T_m$  для оксидов. Границы в зоне 2 прочнее, чем в зоне 1, и в них нет пор. При температуре подложки  $T_s$  выше 0,45 температуры плавления  $T_m$  материала покрытия соответствующая структура (зона 3) покрытия приобретает морфологию равноосных зерен. Переход между структурами разных зон происходит плавно. Формирование структуры зоны 2 связано с усилением поверхностной диффузии, а зоны 3 – объемной диффузии в покрытии. В материалах с высокой температурой плавления структура, соответствующая зоне 3, часто не проявляется.

Тип микроструктуры ( $M$ ) покрытия зависит также от других параметров процесса, при котором оно наносилось, например,  $M = f(T_s/T_m, P_{Ar})$ ,  $M = f(T_s/T_m, U_S)$ ,  $M = f(T_s/T_m, E_P)$ , где  $P_{Ar}$  – давление аргона,  $U_S$  – смещение подложки и  $E_P$  – энергия, приходящаяся на один наносимый атом.

Основными параметрами, определяющими микроструктуру пленок, считаются отношение  $T/T_m$  и энергия  $E_P$ .

Так как осаждение материала покрытия при его испарении происходит по прямолинейным траекториям, то любая неровность или выступ на подложке будут затенять часть поверхности, и их влияние будет возрастать с уменьшением угла между поверхностью подложки и потоком паров. Чаще всего при этом вследствие теневого эффекта, вызванного неровностями поверхности, происходит быстрый локальный рост столбчатых дефектов, слабо связанных с остальным покрытием. Снизить число и размеры (ширину) открытых столбчатых дефектов, хотя и не полностью, можно путем уменьшения исходной шероховатости поверхности образца. Улучшение качества осаждаемого покрытия достигается варьированием угла падения потока паров при вращении образца.

### *Влияние давления газа*

Высокое давление газовой среды во время осаждения подавляет поверхностную подвижность атомов и, следовательно, может явиться причиной формирования столбчатой структуры покрытия даже при повышенных температурах.

Модель, предложенная Мовчаном и Демчишиным (рис. 1), была впоследствии изменена с учетом влияния газовой среды, а затем модифицирована Торнтоном, включившим в нее дополнительную переходную зону (зона Т, рис. 1, б). Зона Т формируется между зонами 1 и 2 и представляет собой столбчатую структуру, сходную со структурой зоны 1, но с более мелкими волокнистыми кристаллитами и достаточно плотными границами, обеспечивающими хорошие механические свойства покрытия.

### *2.1.2. Термическое расширение, термоциклирование*

Чаще всего деформация контактирующих слоев из разных материалов связана с их неодинаковым термическим расширением, что особенно важно для керамических теплозащитных покрытий. Коэффициент термического расширения керамических материалов составляет около  $8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , а стали – около  $14 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . Поэтому для частичной компенсации деформации несоответствия между ними можно помещать тонкие промежуточные слои оксидов и металлов. Покрытия, нанесенные ионным осаждением, имеют прекрасную адгезию и стойкость к термоударам и вибрации.

Данные по термическому расширению материалов, особенно покрытий всех видов, уже достаточно хорошо известны и доступны. В табл. 4 собраны данные для оксидных и нитридных покрытий.

Проводились работы по изучению возможности использования материалов с отрицательным коэффициентом термического расширения. Показано, что наилучшим способом получения покрытий с очень низкими коэффициентами термического расширения, по-видимому, является использование композитных материалов. Существует много оксидов, имеющих отрицательный коэффициент термического расширения при низких температурах, но лишь некоторые материалы обладают отрицательным значением этого параметра при комнатной температуре или выше.

Таблица 4. Коэффициенты термического расширения оксидных и нитридных покрытий

Материал покрытия	$\alpha, 10^6 \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$
$\text{Al}_2\text{O}_3$	8–9
$\text{CoO}$	15
$\text{Cr}_2\text{O}_3$	7–7,8, 9,6
$\text{MgO}$	12,9–13,9
$\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ (шпинель)	9,1
$\text{NiO}$	14–17,1
$\text{SiO}_2$	3
$\text{ZrO}_2$	8–10
$\text{ZrO}_2 + \text{MgO}$	10–12
$\text{SiAlON}$	3 3,2
$\text{Si}_3\text{N}_4$	3
$\text{SiC}$	3,7–4,8

Следствием несоответствия коэффициентов термического расширения, например, теплозащитного покрытия и подложки может быть усталостное растрескивание покрытия. Для ликвидации резкого перехода от металла (коэффициент термического расширения  $17 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ ) к керамике ( $10 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ ) применяются материалы, имеющие промежуточное значение коэффициента термического расширения. Особенно желательно получить однофазный промежуточный слой с таким коэффициентом термического расширения, чтобы точно скомпенсировать возникающую деформацию. При небольших нагрузках и температурах выше  $850 \text{ }^\circ\text{C}$  перспективно применение недавно разработанных сплавов типа  $\text{MeCrAlY}$  ( $\text{Me} - \text{Ni, Co}$ ), имеющих температуру вязкохрупкого перехода  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  и способных деформироваться со скоростью  $0,1 \text{ \%}/\text{с}$ . Такие промежуточные связующие слои при высоких температурах могут деформироваться и обеспечивать эффективную деформационную изоляцию подложки от внешнего керамического теплозащитного покрытия. Окисление, коррозия и старение в связующем слое могут постепенно увеличивать его жесткость и тем самым снижать его способность к деформационной изоляции.

Важной задачей является получение покрытий, способных выдерживать большие перепады температур в условиях термоциклирования.

Плазменное напыление на кокили для литья металлов, условия работы которых связаны с термоциклированием, самозалечивающихся покрытий приводит к тому, что кокили выдерживают вдвое больше раз-

ливок (до 2000), одновременно обеспечивая более низкие скорости охлаждения отливок, что является большим преимуществом, так как позволяет исключить нежелательную закалку при отпуске. Такие покрытия применяются и для головок поршней двухтактных дизельных двигателей, в процессе работы подвергающихся термоударам и сернистой коррозии под воздействием топлива. Такие поршни выдерживают без повреждения работу в течение 28 000 ч и 230 млн. термоударов. Самозалечивающиеся покрытия также хорошо себя проявили и на форсунках в камерах сгорания, в колоннах для проведения крекинг-процесса (например, крекинг-реактор из стали AISI 321 при температуре 2300 °С на горячей поверхности покрытия  $ZrO_2$  имел температуру подложки под покрытием 510 °С). Самозалечивающиеся покрытия состоят из внешнего (верхнего) слоя, например  $ZrO_2$ , промежуточного слоя, например  $Cr + ZrO_2$ , и внутреннего (нижнего) слоя, например  $Cu-Ni$ .

Главными факторами, определяющими высокотемпературную стойкость и стойкость к термоциклированию покрытий, нанесенных плазменным напылением, являются различие коэффициентов термического расширения материалов покрытия и подложки, характер поведения связующего покрытия, эффекты на границах раздела фаз и слоев во время термообработки, фазовые превращения и изменения химического состава.

### ***2.1.3. Теплопроводность, теплозащитные покрытия***

Высокая теплопроводность покрытия повышает его стойкость к термоударам, хотя, с другой стороны, бывают случаи, когда желательно иметь покрытия с низкой теплопроводностью. Для повышения излучательной способности стенок, свода и пода печей, необходимого для экономии топлива за счет обратного отражения тепла, требуются огнеупорные покрытия. Мелкозернистая структура покрытий снижает пористость стенок, что влияет на их теплопроводность и излучательную способность. Излучательная способность стали меняется при нанесении на нее алюминиевых или кремниевых покрытий.

Керамические материалы впервые были испытаны в качестве покрытий в период с 1940 по 1950 г. и уже в 1960-х годах в качестве наиболее вероятных объектов их применения рассматривались сопла ракетных двигателей и металлическая обшивка камер сгорания газовых турбин. Гораздо более широкие испытания на деталях турбин были проведены в 1970-е годы, и в настоящее время применение керамических покрытий на деталях газовых турбин и дизельных двигателей, работающих при высоких температурах, – обычный способ их защиты.

Теплозащитные покрытия (ТЗП) в том виде, в каком они известны сегодня, представляют собой как минимум двухслойные композиции с металлическим нижним слоем, обеспечивающим сцепление с подложкой, и верхним керамическим слоем. Рабочие характеристики ТЗП, такие, как стойкость и долговечность, зависят от стойкости как верхнего, так и нижнего слоев покрытия.

ТЗП делятся на тонкие ( $< 0,5$  мм) и толстые (до 6,25 см). Тонкие покрытия применяются в газовых турбинах и для защиты головок поршней и клапанов дизельных двигателей и двигателей внутреннего сгорания. Это покрытия типа Ni-Cr, Ni-Al или MeCrAlY с внешними теплозащитными покрытиями, например  $ZrO_2$  или  $MgZrO_3$ . Для повышения стойкости к термоударам первоначально предлагалось создавать покрытия с постепенно изменяющимся составом, нижний слой которых металлический, а верхний – оксидный. Металлический слой служит для защиты от окисления, так как оксидный слой является пористым и такой защиты не обеспечивает. Такая непрерывно-слоистая структура необходима для толстых ТЗП. Сразу после напыления покрытия обычно имеют очень низкую теплопроводность, но при нагреве она может значительно возрасти вследствие усадки при спекании.

Распространение трещин в ТЗП блокируется применением слоя более пластичного материала, например NiCrAlY, но его наличие ухудшает стойкость покрытия при горячей коррозии. Покрытия из стабилизированного оксидом иттрия диоксида циркония имеют высокую плотность микротрещин вблизи границы раздела со связующим слоем покрытия, что ухудшает стойкость в условиях термоциклирования такого покрытия по сравнению с покрытием  $ZrO_2$ , стабилизированным оксидом магния.

В настоящее время качество ТЗП достигло столь высокого уровня, что они находят применение в современных газотурбинных двигателях. На рис. 2, а показано распределение температуры по сечению системы «металлическая подложка – связующее покрытие – ТЗП». При максимально допустимой температуре в местах перегрева  $2280$  °С, входном давлении 3,85 МПа, температуре теплоносителя  $538$  °С и его давлении 40,4 МПа расчетная температура незащищенной поверхностью турбинной лопатки во всасывающем контуре равна  $1055$  °С. Слой керамического покрытия толщиной 0,127 мм на металлической поверхности понижает ее температуру на  $189$  °С, а градиент температуры по сечению керамики при этом составляет почти  $400$  °С. Температурный профиль значительно модифицируется при многослойной структуре ТЗП (рис. 2, б) или при комбинировании различных методов осаждения покрытий. Например, применение плазменного и электронно-лучевого

методов PVD позволяет реализовать достоинства обоих методов и с помощью предварительного осаждения нижнего слоя плазменным методом PVD получить характерную для него хорошую адгезию всего покрытия, наносимого затем более быстрым электронно-лучевым методом PVD. Независимо от используемого метода осаждения важнейшими факторами процесса, определяющими надежность сцепления покрытия с подложкой, являются состояние поверхности подложки и использование промежуточных связующих покрытий.

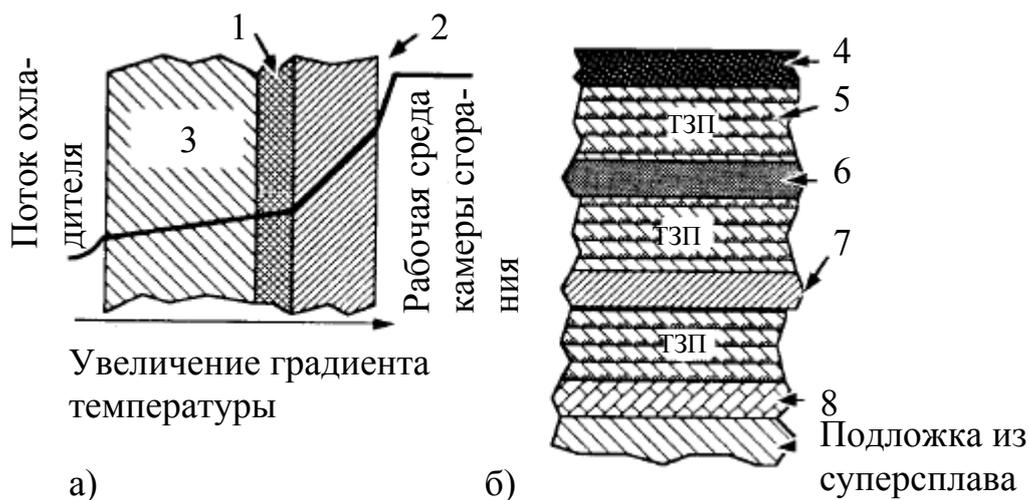


Рис. 2. Схемы простого и многослойного теплозащитных покрытий:

*а* – распределение температур, показывающее теплозащитные свойства ТЗП; *б* – многослойные уплотняющие, диффузионно-барьерные и связующие покрытия, чередующиеся со слоями керамики с контролируемой пористостью для повышения стойкости к термоударам.

1 – связующее покрытие; 2 – керамический теплозащитный слой;

3 – подложка из суперсплава; 4 – верхнее уплотняющее покрытие;

5 – стабилизированный диоксид циркония (20 % оксида иттрия);

6 – барьерное покрытие; 7 – барьерное покрытие, препятствующее диффузии кислорода ( $ZrSiO_4 + SiAlON$ ); 8 – связующее покрытие  $CoCrAlY$ .

#### 2.1.4. Взаимная диффузия

Многие методы поверхностной обработки зависят от диффузии легирующих элементов в поверхностной области материала (пример – упрочнение поверхности при науглероживании (цементации), азотировании или борировании стали). Углерод и азот быстро диффундируют по междоузлиям кристаллической решетки, и азотирование ферритных сталей может проводиться уже при таких достаточно низких температурах, как 500 °С. Диффузия Al и Cr – более медленный процесс, и для нее требуются более высокие температуры.

Как весьма перспективные материалы для использования в качестве диффузионных барьеров в элементах конструкции первой стенки термоядерного реактора рассматриваются покрытые карбидом титана Mo и графит. Были проведены испытания термической стабильности покрытий TiC, нанесенных методами ионного осаждения, магнетронного распыления и CVD на молибден и графит, причем особое внимание обращалось на взаимодействие между слоем TiC и подложкой. Было установлено, что покрытие TiC при повышенных температурах наиболее стабильно на графитовой подложке. Это может быть связано с диффузией углерода из подложки. И наоборот, слой покрытия TiC на подложке Mo испытывает наибольшую потерю массы при температурах выше 1800 °C за счет испарения Ti из покрытия, что по крайней мере частично, можно связать с образованием Mo<sub>2</sub>C при взаимодействии пленки покрытия с подложкой. Тенденция к потере массы при высоких температурах сильнее для покрытий, нанесенных ионным осаждением и магнетронным распылением при низких температурах [2].

Покрyтия из оксида иттрия толщиной 0,1 мкм, полученные распылением, значительно снижают взаимодействие между металлами и керамикой на основе Si. Кремний, присутствующий в керамике в виде Si-SiC, при температурах выше 950 °C способен реагировать с никелем, содержащимся в покрытии, с образованием эвтектики Ni-Si. Покрyтия Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на подложке SiC выдерживают 26 термоциклов в интервале между 1100 и 25 °C, но на никеле они отслаиваются уже после четырех циклов. Однако, когда подложки из SiC и Ni с нанесенными покрытиями Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> сначала раздельно подвергались термоциклированию, после которого отслоившаяся пленка покрытия удалялась, а затем вместе подвергались нагреву в течение 100 часов при 1000 °C, благодаря взаимной диффузии остаточного оксида иттрия происходило формирование эффективного защитного слоя (хотя и не заметного в микроскопе). Диффузионным барьерным слоем могло быть соединение Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> [2].

Соединение подложки с покрытием посредством взаимной диффузии в настоящее время рассматривается как перспективный технологический прием. Известен пример соединения Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> и ZrO<sub>2</sub> без помощи давления, а только лишь путем твердофазного взаимодействия и присутствия CaSiO<sub>3</sub>. Как было установлено, твердофазное взаимодействие керамических деталей в ряде случаев обеспечивает более высокие рабочие характеристики всей системы в условиях коррозионного высокотемпературного воздействия, чем горячее прессование.

### 2.1.5. Адгезия

Конечной целью любого процесса нанесения покрытий является получение свойств всего обрабатываемого объекта, которые наилучшим образом соответствуют именно той конкретной среде, для работы в которой он и сконструирован. Выбор материала покрытия следует признать неудачным, если после воздействия внешней среды поверхностный слой полностью или частично отслаивается от поверхности, на которую он был нанесен. Это может происходить либо из-за недостаточно хорошего контакта между подложкой и покрытием, либо вследствие взаимодействия поверхности с внешней средой в процессе работы. Здесь мы рассмотрим лишь первую из этих двух причин и кратко обсудим факторы, влияющие на соединение покрытия с подложкой и их адгезию.

Плохая адгезия может быть следствием каких-либо причин на любой из трех основных стадий процесса нанесения покрытия:

1. Подготовка: а) состояние подложки; б) чистота исходных компонентов материала покрытия; в) чистота применяемого оборудования.

2. Формирование связи между подложкой и начальным конденсатом; рост покрытия.

3. Окончательная совместимость подложки с покрытием в условиях воздействия рабочей среды и температуры.

Подготовка поверхности подложки, отсутствие на ней примесей и чистота реагентов, а также их состав – важнейшие из факторов. Окончательная обработка поверхности проводится перед нанесением покрытия и входит во все технологические процессы.

Важными параметрами, определяющими адгезию, являются шероховатость поверхности подложки, энергия активации объемной и поверхностной диффузии, а также энергия связи атома покрытия с материалом подложки. Последние две характеристики связаны между собой, пропорциональны температуре плавления и лежат в основе зонной модели структуры покрытия Мовчана и Демчишина (см. рис. 1). Столбчатая структура (зона 1, низкие отношения  $T/T_m$ ) обусловлена осаждением конденсата из потока пара, поступающего в одном направлении, с последующей незначительной поверхностной диффузией. Объем межстолбчатых пор растет с увеличением угла падения парового потока. С увеличением температуры (ростом отношения  $T/T_m$ ) столбчатая структура покрытия исчезает, но некоторые остаточные столбчатые или линейные дефекты в виде нерегулярностей поверхности могут сохраняться и в структурах, соответствующих зонам 2 и 3. Важным с этой точки зрения является качество поверхности подложки, которая должна быть

гладкой и гомогенной. Часто для подавления столбчатой структуры зоны 1 применяют ионную бомбардировку. Замечено, что адгезия распыленного покрытия лучше, чем нанесенного простым испарением и конденсацией.

Адгезия прокрытая зависит от прочности связи с подложкой и от микроструктуры границы раздела. Связь может быть химической, ван-дерваальсовой и (или) электростатической. Самая сильная связь – химическая (энергия связи несколько электрон-вольт). Силы Ван-дер-Ваальса связаны с поляризацией (0,1–0,4 эВ), а электростатическая связь обусловлена образованием двойного слоя (0,1–0,4 эВ). Энергия связи 0,2 эВ должна обеспечивать прочность адгезии до  $5 \cdot 10^8$  Па. Нарушение адгезии часто происходит вследствие появления в покрытиях внутренних напряжений, превышающих это значение, и развития микроструктуры с трещинами.

Термодинамика смачивания поверхности и ее зависимость от типа связи обсуждены в [3]. На поверхности образуются три типа связей: основные (ковалентные, электростатические или металлические с энергией 40–400 кДж/моль), побочные (обусловленные силами Ван-дер-Ваальса с энергией 4–8 кДж/моль) и водородные (с энергией 8–35 кДж/моль). Если бы было возможно осуществить тесный молекулярный контакт между двумя материалами, то посредством одних лишь сил Ван-дер-Ваальса, хотя они и являются слабейшими из всех сил взаимодействия, можно было бы обеспечить адгезию покрытия, намного превосходящую наблюдаемую на практике. Сила притяжения молекул контактирующих материалов при расстоянии между ними около 0,5 нм примерно в 104 раз выше, чем на расстоянии около 10 нм, которое обычно реализуется на практике. «Смачивание» происходит в результате молекулярного контакта. Металлы имеют высокую поверхностную энергию (около 1 Дж/м<sup>2</sup>), но как все высокоэнергетичные поверхности легко адсорбируют загрязнения.

Для получения качественных покрытий Zn и Al на стали необходимо обеспечить смачивание ее поверхности. В сталях, содержащих небольшое количество активных оксидообразующих элементов, например Al и Si, возникает проблема слабого сцепления покрытий. В процессе подготовки поверхности в ряде случаев возможно образование внутренних оксидов. Если обрабатываемая поверхность предварительно окисляется путем нагрева, то образуются главным образом поверхностные оксиды железа, которые затем, перед нанесением жидкого металла (Al или Zn), легко восстанавливаются, что обеспечивает хорошую смачиваемость поверхности и качество покрытия. Если же восстановительный нагрев поверхности стали перед нанесением покрытия прово-

дится без ее предварительного окисления, то сцепление покрытия с подложкой будет плохим, так как условия восстановительного отжига являются благоприятными для образования на поверхности стали оксида алюминия.

Границы раздела между подложкой и покрытием классифицируются как резкие, с образованием промежуточных соединений (например, интерметаллидов), диффузионные (для образования которых требуется существенная взаимная растворимость компонентов) и псевдодиффузионные, образующиеся, например, при одновременном осаждении нескольких элементов для создания граничного слоя переменного состава по поперечному сечению или после пескоструйной обработки либо травления для получения неровной границы раздела. Границы раздела, представляющие собой соединения, могут быть хрупкими, и вследствие этого их толщина должна быть минимальной. Для создания диффузионных границ можно использовать нанесение промежуточного слоя, растворимого в материале, как подложки, так и покрытия. Наличие резких границ раздела ослабляет силы Ван-дер-Ваальса. Если плотность зародышей покрытия на поверхности подложки мала, то их боковой рост приводит к появлению пор на границе раздела и ухудшению адгезии вследствие уменьшения площади контакта покрытия с подложкой и облегчения распространения трещин. Если перед нанесением покрытия поверхность подложки очищается распылением, то на ней образуются поверхностные дефекты, наличие которых приводит к увеличению плотности зародышей покрытия и сводит к минимуму опасность появления пор на границе раздела, а также облегчает диффузию.

При использовании магнетронных распылительных систем очистка поверхности подложки распылением необходима практически всегда. Подложку помещают под отрицательным потенциалом смещения, и распыление материала подложки вместе с загрязнениями производится под воздействием ионов из плазмы. Параметры этого процесса следующие: плотность тока ионов  $1-5 \text{ мА/см}^2$ , напряжение смещения от 100 до 1000 В, продолжительность обработки 5-20 мин (при этом удаляется слой толщиной 200–1000 Å). Для подложек из изоляторов требуется высокочастотное смещение. Неровные границы раздела оказывают более высокое сопротивление прохождению через них трещин, так как для этого трещины должны либо изменить свое направление, либо пройти через более прочный материал.

Легкоокисляющиеся металлы часто имеют хорошее сцепление со стеклом и керамикой, и предварительная очистка поверхности подлож-

ки распылением не требуется. Вследствие этого такие металлы, как Ti, Cr, Nb, Ta и W, применяются в качестве промежуточных слоев при нанесении покрытий Cu, Ag и Au на стекло или керамику.

В таблице 5 приведены данные о сопротивлении отрыву для ряда металлических покрытий на стекле при отрыве посредством пленки коллодия, предварительно прижатой к металлу. Все покрытия наносились в вакууме, создаваемом масляным диффузионным насосом.

Таблица 5. Сцепляемость металлических пленок со стеклом

Элемент	Степень легкости отделения от стекла*	Элемент	Степень легкости отделения от стекла*
Be	–	Ag	±
Al	–	In	±
Cr	–	W	–
Mg	–	Pt	+
Ni	±	Au	+
Cu	±	Pb	–
Rh	+	U	–
Pd	+		

(+) – легко; (±) – в зависимости от определенных условий; (–) – не отделяется.

Из данных этой таблицы следует, что в этих условиях родий слабо сцепляется со стеклом. Однако он дает прочное покрытие при нанесении в установках с ртутными диффузионными насосами, снабженными ловушками с жидким воздухом. Причина непрочности родиевых покрытий неясна; она может состоять как в наличии углеводородных покрытий на подложке (масляный диффузионный насос), так и в том, что в данной установке отсутствовала ловушка с жидким воздухом.

На адгезию металлических пленок так же оказывает влияние химическое состояние поверхности стекла, поскольку поверхность стекла непосредственно после изготовления покрыта нейтральным слоем гидроксидов OH, образовавшимся в результате реакции атмосферной влаги со свежей поверхностью стекла. Предполагается, что связывание металла происходит в результате его химической реакции с этим слоем.

Платиновые пленки, полученные катодным распылением в атмосфере кислорода, загрязнены PtO<sub>2</sub> и поэтому связываются со стеклом прочнее.

Слабая связь благородных металлов со стеклом легко обнаруживается по образованию трещин после воздействия на покрытие влажной атмосферы. Возможно, что пары воды проникают в пленку сквозь мелкие отверстия и, смачивая стекло, отделяют и отрывают слой от его поверхности. Известно, что золото хорошо сцепляется со стеклом, обла-

дающим плохой смачиваемостью водой, а также что пленка золота, защищенная слоем окиси кремния (непроницаемой для воды при толщине  $\sim 10$  нм), с трудом отрывается от стекла. Связь пленок благородных металлов со стеклом также может быть улучшена путем предварительного нанесения на подложку окиси металла.

Максимальная толщина покрытий часто ограничена появлением в них остаточных напряжений и их ростом с увеличением толщины покрытия. Эти напряжения влияют и на прочность соединения покрытия с подложкой. Величина сжимающих напряжений, возникающих в пленке  $Al_2O_3$  при ее осаждении высокочастотным магнетронным распылением, зависит от толщины пленки, давления в рабочей камере, мощности распыления и хорошо коррелирует с величиной адгезии. Осаждение пленки TiN в дуговом разряде на подложку из быстрорежущей стали показало повышение адгезии в два раза при изменении потенциала смещения подложки от 0 до 100 В. Покрытие имело высокую плотность и очень хорошее сцепление с поверхностью подложки. Максимальная пластичность и адгезия титановых покрытий достигаются при их нанесении методом вакуумного плазменного напыления, который обеспечивает низкую пористость покрытия.

Аналогичное улучшение адгезии наблюдалось и для покрытий TiN, нанесенных реактивным магнетронным распылением на быстрорежущие стали. Усиление адгезии с ростом температуры, достигающее максимума в интервале 400–500 °С, связано с образованием на границе раздела между покрытием и подложкой оксида FeO в результате разложения  $Fe_2O_3$  и  $Fe_3O_4$  при повышении температуры подложки. Ti в качестве промежуточного слоя повышает адгезию, но лишь до тех пор, пока температура подложки не превысит 400 °С. При более высоких температурах образуется карбид титана TiC и адгезия ухудшается. Распределение карбидов в стали влияет аналогичным образом. Такие карбиды, как VC со структурой, близкой к структуре FeO и небольшим несоответствием параметров решетки, способствуют улучшению адгезии. Общее правило таково: понижение энергии границы раздела повышает адгезию.

Механизмы адгезии обычно связываются с механическим зацеплением поверхностей, сплавлением материалов покрытия и подложки, действием сил Ван-дер-Ваальса, эпитаксией и т. п.

Идеальная методика испытания на адгезию должна давать количественные результаты, применимые для разных толщин и материалов, быть экономичной, требовать минимальной механической обработки образцов, обладать высокой чувствительностью, обеспечивать хорошую воспроизводимость результатов и, наконец, быть достаточно простой.

### *2.1.6. Внутренние напряжения*

Внутренние напряжения – важный параметр в технологии нанесения покрытий, так как их величина часто определяет максимально допустимую толщину покрытия, которое может быть осаждено без опасности его отслаивания каким-либо из методов напыления. Необходимо более внимательное изучение механизмов образования и распространения напряжений в покрытиях разных типов и толщины для разработки методов создания покрытий с более однородной компенсирующей напряжением структурой.

#### *Влияние толщины пленки; напряжения, возникающие при ионной бомбардировке*

Внутренние напряжения, возникающие в подложке и покрытии, следует учитывать при разработке моделей, прогнозирующих поведение деталей с покрытиями. В тонких пленках напряжения могут возникать при их осаждении вследствие различия коэффициентов термического расширения материалов подложки и конденсата. Межатомное взаимодействие, особенно на стадии зарождения на границе раздела подложка/пленка, является еще одним источником напряжений, вклад которого, впрочем, снижается с увеличением толщины пленки. Напряжения также могут возникать и вследствие отражения от мишени нейтральных частиц с высокой энергией, таких, как нейтрализованные ионы аргона, что приводит к эффекту атомной нагартовки поверхности бомбардируемой пленки (и подложки). Если поток таких частиц достаточно силен, то в результате структура поверхности искажается, возникает высокая концентрация дефектов и могут появляться аномально высокие сжимающие напряжения.

Ионная бомбардировка в процессе осаждения пленки увеличивает напряжения посредством смещения атомов из узлов кристаллической решетки, в которых они обладают минимальной энергией, особенно в пленках тугоплавких металлов. При осаждении покрытий с помощью диодного распыления плазма контактирует с покрытием. Одновременно с ионной бомбардировкой происходит и электронное облучение (с энергией электронов 100–1000 эВ) подложки из катода, приводящее к ее нагреву, очистке поверхности, образованию радиационных дефектов и мест преимущественного зарождения пленки. Недостаток таких установок – относительно высокое давление рабочей газовой среды, что вызывает торможение распыленных атомов, и за время, необходимое для достижения подложки, их скорость падает до значений, близких к термически равновесным в данных условиях. При триодном распылении

возможен захват Ag и его замуравывание в покрытие. Метод магнетронного распыления свободен от недостатков, обусловленных эффектами бомбардировки. Уже получены некоторые результаты по влиянию ионной бомбардировки пленок в процессе осаждения на такие их свойства, как твердость, прочность и т. п.

В пленках, полученных методами испарения и осаждения, возникают растягивающие напряжения, а в пленках, полученных распылением, – сжимающие. Оценка внутренних напряжений по изменению параметров решетки, определенному с помощью рентгенографического анализа, может приводить к ошибочному результату, так как такой способ не учитывает силы межзеренного взаимодействия. Измерения изгиба балки дают более надежные данные. Появление внутренних напряжений иногда вызывается несоответствием коэффициентов термического расширения материалов покрытия и подложки, и такая причина характерна в основном для материалов с низкой температурой плавления. При комнатной температуре внутренние сжимающие или растягивающие напряжения приводят к появлению неровностей на поверхности пленки в виде бугорков и впадин. Для пленок, осажденных методом распыления, повышение давления в камере, температуры и дополнительное распыление под небольшими углами приводят к снижению внутренних напряжений. Сжимающие напряжения могут быть полезными, так как препятствуют распространению трещин. Низкое давление газа и малые углы падения способствуют получению пленки с гладкой поверхностью и сжимающими внутренними напряжениями; высокое давление и большие углы падения приводят к формированию грубой поверхности и растягивающих напряжений. Температура перехода от сжатия к растяжению растет с увеличением отношения атомных масс материала покрытия и рабочего газа. Величина остаточных напряжений линейно растет с увеличением толщины покрытия. Требуется продолжить исследования с целью установления корреляции между механическими свойствами покрытий и их микроструктурой.

Среди причин появления напряжений в покрытиях исключительную роль играют оксидные включения. Окисление, вызывающее увеличение объема, приводит к деформации несоответствия и появления больших гидростатических напряжений в окружающей включение упругой среде.

#### *Релаксация напряжений*

Для снятия или компенсации внутренних напряжений в покрытиях часто применяется ударная обработка. Возможны более 21 000 модификаций ударной обработки, различающихся по таким параметрам, как

тип абразива (практически неограниченный выбор из твердых, жидких и газообразных веществ), давление, расстояние, угол падения абразивных частиц, качество материала и размер. Область применения ударных методов обработки простирается от полного разрушения поверхности до ее декоративной обработки. Их можно использовать для продувки или гравировки поверхности, а также создания антифрикционных поверхностей или поверхностей с прецизионной шероховатостью. В процессе ударного воздействия возникают напряжения, которые могут ухудшать качество покрытий или, наоборот, давать определенные преимущества.

Дробеструйная обработка является операцией предварительной подготовки поверхности для металлургических покрытий. Известно, что дробеструйная обработка создает предварительное напряженное состояние поверхности, в которой индуцируются сжимающие напряжения, которые впоследствии компенсируют напряжения, возникающие при нанесении покрытия или в процессе эксплуатации детали. При столкновении разогнанной до высокой скорости дробинки с поверхностью и углубления в нее примерно на  $1/10$  своего диаметра на поверхности образуется ямка диаметром  $d$ . Поверхность подложки при этом растягивается на величину, примерно равную  $d$ , и возникает сжимающая сила, стремящаяся сохранить первоначальную форму поверхности. Таким образом, посредством ударной обработки детали в ней можно создать сжимающие напряжения. Так как уже надежно установлено, что в большинстве случаев катастрофическое разрушение деталей происходит под действием приложенных или остаточных поверхностных растягивающих напряжений, то предварительное создание сжимающего напряженного состояния на поверхности должно способствовать эффективной компенсации растягивающих напряжений и может быть рекомендовано как способ подготовки поверхности, препятствующий любым нарушениям ее сплошности. Выбор типа дробинки для нагартовки поверхности прямо связан с типом обрабатываемого материала. Для создания больших остаточных сжимающих напряжений в материале он должен быть «обстрелян» веществом, имеющим одинаковую с ним твердость. Для обработки высокопрочной стали применяется твердая дробь, для цветных металлов – дробь из стекла, керамики или нержавеющей стали; тонкие детали нагартовываются легкими дробинками.

### **2.1.7. Твердость как показатель сопротивления износу и эрозии**

#### *Общая характеристика*

Все твердые материалы можно разделить на три больших класса по преобладающему типу химической связи – металлической, ковалентной или ионной. Бориды, карбиды и нитриды переходных металлов, например TiC, VC, WC, TiB<sub>2</sub>, TiN, имеют преимущественно металлический характер; бориды, карбиды и нитриды алюминия, кремния и бора представляют собой материалы с ковалентной связью; оксиды Al, Be, Ti и Zr являются ионными кристаллами. На первый взгляд все эти материалы можно отнести к одной группе керамических материалов, однако на основании одного лишь характера химической связи невозможно ни объединить, ни четко различить их. Керамика на основе переходных металлов (их боридов, карбидов и нитридов), рассматриваемая как наиболее твердый и самый химически инертный материал, характеризуется сложной структурой связей, включающей в себя и ковалентные, и металлические, и ионные связи. Все известные химические соединения этого класса отличаются высокой твердостью и температурой плавления, но различаются по другим физическим свойствам. Коэффициенты термического расширения, как правило, уменьшаются при переходе от твердых материалов с ионной связью к материалам с металлической и ковалентной химической связью. Первые из упомянутых имеют самые низкие модули упругости.

Существует трехуровневое разделение факторов, определяющих свойства покрытий:

1. Факторы, связанные с параметрами процесса нанесения покрытия. Это температура подложки и самого процесса, взаимодействие реагентов и продуктов реакции, механические напряжения, возникающие в покрытии вследствие термического и ударного воздействия при бомбардировке ионами и различными частицами.

2. Факторы, связанные с состоянием подложки, покрытия и всей системы подложка/покрытие в целом.

3. Факторы, связанные с микроструктурой, среди которых размер и ориентация зерен, границы зерен, плотность (пористость).

Для оптимизации свойств твердых материалов требуется достижение вполне определенного соотношения между фундаментальными характеристиками этих материалов в условиях высоких температур, реализуемых на практике. К таким характеристикам относятся: 1) характер связи в конкретных материалах; 2) стехиометрия; 3) фазовые соотношения и превращения; 4) анизотропия; 5) характер растворимости в конкретных системах, определяющий образование в твердых материалах покрытия и в подложке твердого раствора, интерметаллидов и т. п.

Другие, более тонкие критерии отбора твердых материалов для их применения в качестве покрытий включают учет взаимодействия поверхности твердого покрытия с окружающей средой и обрабатываемой деталью (если нанесение покрытия – операция окончательной обработки инструмента), твердость самого покрытия, его усталостная прочность, вязкость разрушения и способность к аккомодации механических напряжений, а также сцепление и взаимодействие (если оно имеет место) с материалом подложки и несоответствие их коэффициентов термического расширения.

Перспективной областью применения трибологических покрытий является энергетика, в том числе ядерная, не говоря уже о такой традиционной сфере, как изготовление инструмента, что связано с химической инертностью этих покрытий, их низкой теплопроводностью, эрозийной стойкостью и способностью сохранять свои свойства при трении. В ядерных реакторах они применяются для повышения сопротивления статической адгезии (сцепление металлических поверхностей при их статическом контакте), коррозионному истиранию в вакууме и износу (образование задиров при износе вызывает появление механических напряжений), для снижения трения без смазки и повышения химической стойкости.

Можно сделать общий вывод, что твердые материалы с металлической связью обладают подходящим комплексом свойств, необходимых для покрытий различного назначения (кроме химически стойких покрытий для работы в агрессивных средах). Твердые материалы с ионной связью ввиду их высокой стабильности и слабой склонности к взаимодействию лучше всего подходят в качестве материалов покрытия для финишной обработки поверхности. Однако, наилучшие по качеству системы подложка/покрытие с оптимальной износостойкостью могут быть созданы только на основе многофазных и многослойных покрытий. В настоящее время уже разработаны технологии поверхностной обработки и нанесения более чем 30 типов покрытий, обеспечивающие получение оптимальных характеристик износа.

### *Твердость и износ*

Твердость материала характеризует меру его способности сопротивляться пластической деформации, а вязкость разрушения есть мера его сопротивления распространению трещин и разрушению. Для инструментальных материалов главным образом применяются твердые покрытия, обеспечивающие хорошие функциональные характеристики и стойкость обрабатываемого инструмента, но в то же время они являются слишком жесткими и плохо противостоят изгибным нагрузкам, воз-

никающим под действием сил резания, и ударам, происходящим из-за прерывистого характера резания при высоких скоростях резания и подачи инструмента. При оптимальном сочетании твердости и сопротивления разрушению срок службы покрытия определяется его эрозией и износом.

Существуют различные виды износа:

1. *Адгезионный износ* (заедание, схватывание) особенно сильно может проявляться между парами со взаимной растворимостью, даже находящимися в скользящем контакте, а также часто происходит в инертной окружающей среде, когда отсутствуют даже тонкие оксидные пленки, разделяющие проскальзывающие детали. Следствием такого износа может быть микросварка (прихватывание) поверхностей. Если такая сварка происходит на неровностях поверхности, то в результате сдвига и последующего срыва при повторном скольжении происходит сильное огрубление более слабой поверхности.

2. *Абразивный износ*, который происходит при вращательном или линейном проскальзывании, обычно при приложении нагрузки, попадании на поверхности деталей твердых частиц, резании, биениях.

3. *Фреттинг-износ* (истирание при трении) характеризуется малой амплитудой внешней нагрузки и (или) незначительным перемещением, вызывающим локализованную точечную коррозию (эрозию). Износ в результате распространения подповерхностных усталостных трещин называется расслаивающим износом.

4. *Коррозионный износ*, возникающий тогда, когда продукты коррозии вследствие химического и механического взаимодействия дают вклад в каждый из упомянутых выше трех видов износа.

5. *Диффузионный износ*, происходящий при высоких температурах из-за селективной диффузии и приводящий к образованию ослабленных областей и кратеров.

Если толщина покрытия мала по сравнению с толщиной подложки, то его деформация будет определяться главным образом деформацией основного материала. При износе поверхности под действием мягкого абразива тонкие покрытия ненадежны из-за локального отслаивания при пересечении бороздок, оставляемых частицами абразива, а в более толстых накапливаются контактные упругие напряжения и возможна их деградация путем микровыкрошивания или действия механизма полировки. Износ под действием жесткого абразива вызывает когезионное разрушение толстого покрытия. В эрозионной среде при воздействии на поверхность остроугольных частиц большую долговечность показывают толстые покрытия, в то же время рабочие характеристики тонких покрытий достаточно высоки при эрозии тупыми частицами. Накапли-

вающиеся в результате эрозии или царапания поверхности внутренние напряжения вызывают отслаивание тонких покрытий.

## **2.2. Химические свойства покрытий**

Для более полной оценки качества покрытий изучают также химические свойства. Эта группа свойств выражает степень активности материала к химическому взаимодействию с реагентами внешней среды и, кроме того, способность сохранять постоянным состав и структуру материала в условиях инертной окружающей среды. Большинство материалов проявляют активность при взаимодействии с кислотами, щелочами, агрессивными газами и другими средами. Постепенное или быстрое изменение структуры и ее разрушение под влиянием агрессивных химических и электрохимических процессов в материале называют коррозией. Для повышения долговечности изделий применяют специальные защитные коррозионностойкие покрытия. Особенно актуально вопрос деградации покрытий стоит в газотурбостроении (судовые и авиационные двигатели, энергосиловые установки), топочных устройствах, атомной энергетике и трибологических устройствах.

### ***2.2.1. Влияние окружающей среды на деградацию системы покрытие-подложка***

Износ покрытия и его разрушение в первую очередь определяются следующими факторами: 1) способом его нанесения, 2) совместимостью его с подложкой, 3) совместной реакцией покрытия и подложки на воздействие окружающей среды.

Разрушение покрытия связано с процессом его нанесения четырьмя параметрами: 1) состав покрытия, его зарождение и рост; 2) толщина покрытия и его однородность; 3) связь (адгезия) покрытия и подложки; 4) дефекты покрытия (такие, как поры, трещины, отслоение) и микроструктура, сформировавшаяся в условиях нанесения и/или термической обработки.

В принципе состав покрытия определяется характером воздействия окружающей среды и подложкой, на которую оно наносится. В процессе осаждения покрытия на открытые участки подложки необходимо учитывать геометрию системы подложка-мишень с целью достижения однородности покрытия. Во всех процессах с этой целью используются механические и электрические устройства, обеспечивающие движение

подложки и/или мишени, поскольку нельзя полностью полагаться на подвижность осаждающихся частиц. Для обеспечения надежной адгезии необходимы надлежащие подготовка поверхности и контроль температуры, а также контроль времени осаждения, ибо от него зависит получение желаемой толщины, сцепления и однородности покрытия. С целью улучшения адгезии, кроме химической очистки, используется предварительная обработка поверхности ионной бомбардировкой или имплантацией для создания сжимающих напряжений либо подача отрицательного потенциала на подложку. Дробеструйная или пескоструйная обработка подложки, а также образование промежуточного оксидного слоя обеспечивают хорошие зародышеобразование и адгезию. Для улучшения связи покрытия с подложкой часто требуется термическая обработка после нанесения покрытия.

В процессе нанесения в покрытии возникают такие физические дефекты, как поры, пустоты, микротрещины и дислокации при зародышеобразовании и росте кристаллов. Они могут вызывать также структурные изменения в промежуточном слое, изменения взаимодействия подложки с покрытием и диффузионные явления, ведущие к изменениям состава и микроструктуры. Хотя термическая обработка не столь существенна, но ее следует предусматривать. В частности, столбчатая структура нежелательна при горячей коррозии независимо от химической стойкости покрытия. Нанесение барьерных и различных изолирующих слоев компенсирует этот недостаток покрытий, вполне пригодных в других отношениях.

### ***2.2.2. Влияние ионной имплантации***

Значительное уменьшение деградации сталей путем окисления привлекло внимание к ионной имплантации как способу модифицирования поверхности. Используются такие имплантанты, как иттрий и церий, в металлах (Ti, Zr, Cr, Fe, Ni и Cu), а также в разнообразных сплавах (от нержавеющей сталей до Fe-Ni-Cr-Al). Во всех случаях благоприятные эффекты могут быть получены путем подбора нужной микродобавки и ее оптимальной дозы.

Радиационные повреждения и превышение дозы ионной имплантации считаются ответственными за разрушение модифицированной поверхности. Радиационные повреждения и атомные радиусы имплантанта являются важными параметрами вместе с растворимостью и образованием интерметаллических соединений и тройных оксидов.

Последующие исследования показали, что любые радиационные повреждения решетки вследствие ионной бомбардировки в процессе имплантации полностью отжигаются при температуре окисления или ниже ее. Ионная бомбардировка также вызывает распыление, которое оказывает сложное влияние на окисление. Физическое влияние ионной имплантации может быть лучше понято при исследовании влияния собственно имплантации. В этом отношении изменения дозы, скорости и температуры бомбардировки, а также температуры отжига перед окислением особенно информативны. Только когда роль радиационных повреждений, распыления и других факторов будет выявлена, можно будет различать более сложное химическое влияние примесных атомов.

Хотя ионная имплантация стала распространенной методикой в коррозионных исследованиях, еще предстоит найти ей практическое применение для защиты от коррозии. Проводимое в настоящее время укрупнение оборудования для имплантации сделает использование метода экономически выгодным. Однако решающим фактором с точки зрения практической применимости является устойчивая тенденция положительного влияния имплантации на деградацию.

### **3. Области применения плазменных покрытий**

#### ***3.1. Защитные износостойкие покрытия***

Наиболее ярким примером использования износостойких покрытий являются покрытия на режущем инструменте. Повысить работоспособность режущего инструмента можно благодаря такому изменению поверхностных свойств инструментального материала, при котором контактная поверхность инструмента будет наиболее эффективно сопротивляться абразивному, адгезионному, коррозионно-окислительному и др. видам износа, как при комнатной, так и при повышенной температурах. Так же инструментальный материал должен обладать достаточным запасом прочности при сжатии, изгибе, приложении ударных нагрузок.

Большинство инструментальных материалов обладают лишь несколькими из указанных выше свойств, что резко снижает их область применения. Например, инструменты, изготовленные из быстрорежущей стали, обладают относительно невысокой теплостойкостью, средней твердостью, небольшими прочностью при изгибе и ударной вязкостью; керамические режущие инструменты имеют повышенную твердость, износостойкость и высокую теплопроводность, но им свойственны низкая ударная вязкость и повышенная хрупкость.

Одним из наиболее эффективных и прогрессирующих способов обработки рабочей поверхности инструмента, направленных на повышение ее прочности, является нанесение на эту поверхность покрытий из твердых соединений. Данный способ позволяет резко повысить эксплуатационные качества режущего инструмента тем самым, расширяя его область применения.

К износостойким покрытиям для режущего инструмента предъявляются следующие требования:

Во-первых, покрытие должно обладать: высокой твердостью, превышающей твердость материала инструмента; устойчивостью к высокотемпературной коррозии; отсутствием схватываемости с обрабатываемым материалом во всем диапазоне температур резания; устойчивостью к разрушению при колебании температур и напряжений; постоянством механических свойств, даже при температурах, близких к температурам разрушения инструментального материала.

Во-вторых, необходима совместимость свойств материала покрытия со свойствами материала инструмента: сродство кристаллохимического строения материала покрытия и инструмента; оптимальное соотношение материалов покрытия и инструмента по модулям упругости, коэффициентам Пуассона и линейного расширения, теплопроводности; малая склонность к образованию хрупких вторичных соединений.

В-третьих, это требования к технологическим особенностям метода нанесения покрытий: создание в процессе нанесения покрытия условий, не оказывающих существенного влияния на физические и кристаллохимические свойства материала подложки.

В-четвертых, требования, относящиеся к покрытиям в целом: покрытие должно быть сплошным и иметь постоянную плотность по всему объему, тем самым, защищая материал инструмента от соприкосновения с обрабатываемым материалом и газовой средой; стабильность свойств покрытия во времени; малость колебаний толщины покрытия в процессе работы, позволяющая не изменять рельеф материала инструмента.

#### *Соединения, используемые в качестве покрытий*

Наиболее широко в качестве износостойких покрытий применяются соединения тугоплавких металлов IV-VI группы Периодической системы элементов с кислородом, углеродом и азотом. Это связано с особенностями их кристаллохимического строения.

Во-первых, эти металлы имеют недостаток электронов на внутренних  $s$ ,  $p$  и  $d$  орбиталях. Это приводит к тому, что они с достаточной легкостью могут приобретать электроны от атомов углерода, азота и кислорода.

Во-вторых, большинство переходных металлов имеют достаточно большие атомные радиусы и при образовании соединений с атомами С, N и O могут подчиняться правилу Хэгга, согласно которому отношение радиуса атома неметалла к радиусу атома металла меньше критического значения 0.59. Для соединений металлов IV группы (Ti, Zr, Hf) достаточно точно выдерживается правило Хэгга, что приводит к образованию простых структур, в которых превалирует связь металл-металл, а атомы С, Н, О можно рассматривать как вставленные в решетку атомов металла.

В-третьих, большинство переходных металлов имеют широкие области гомогенности, что позволяет в зависимости от содержания кислорода, азота и углерода достаточно сильно изменять физико-механические свойства их карбидов, нитридов и оксидов.

В-четвертых, переходные металлы и некоторые их соединения, в первую очередь соединения с простой кубической структурой типа NaCl (ZrC, ZrN, TiN, VC, TaC), отличаются очень высокими температурами плавления.

Соединения металлов IV-VI групп с кислородом, углеродом и азотом можно рассматривать и как наиболее устойчивый (в термодинамическом отношении) материал для покрытий, способный противостоять твердо- и жидкофазным диффузионным реакциям, коррозии и окислению при высоких температурах. Ниже будет показано, что свойства соединений тугоплавких металлов с O, N и C при обычных и повышенных температурах сильно зависят от многих факторов: состава (стехиометрии), наличия примесей, микроструктуры и текстуры, пористости и т. д.

Классификация износостойких покрытий по химическому составу приведена в табл. 6.

#### *Одноэлементные, однослойные покрытия.*

*Карбиды.* Карбиды обладают рядом противоречивых свойств, что осложняет детальное изучение их физической природы. В частности, строение монокарбидов с кубической решеткой соответствует структуре типа NaCl. Однако электропроводность карбидов сравнима с электропроводностью металлов. Высокая твердость карбидов проявляется за счет ковалентной связи атома углерода с атомом металла.

Наибольшая склонность к образованию энергетически стабильных конфигураций  $sp^3$  проявляется у карбидов металлов IV группы (Ti, Zr, Hf). Это обусловлено большей донорской способностью этих металлов (особенно Ti) при относительно высоком содержании углерода в карбиде (до 20 %). Поэтому карбиды обладают повышенной жесткостью кристаллической решетки, определяющей их высокую твердость, теплоустойкость и хрупкость [4].

Таблица 6. Классификация износостойких покрытий

Одноэлементные	На основе соединения одного тугоплавкого металла. Пример: TiN, TiC.
Многоэлементные	На основе соединения двух или более тугоплавких металлов. Пример: (Ti-Cr)N.
Многокомпонентные	На основе смесей двух или более соединений одного металла. Пример: TiCN.
Композиционные	На основе смесей двух или более соединений, двух или более металлов. Пример: TiCr-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiN.

При переходе к карбидам V группы донорская способность металлов этой группы снижается, что приводит к снижению статистического веса устойчивости  $sp^3$ -конфигурации карбидов и соответственно уменьшается их твердость. Область их гомогенности сужается, в составе наряду с карбидами MC образуются низшие карбиды  $M_2C$  с гексагональной структурой. Так, например, твердость TiC равна 31,7 ГПа, а твердость TaC – 17,4 ГПа, Nb<sub>2</sub>C – 21 ГПа [4].

У карбидов тугоплавких металлов VI группы (Cr, Mo, W) содержание углерода падает до 6 %, снижается число обобществленных электронов. Поэтому статический вес атомов наиболее стабильной электронной конфигурации  $sp^3$  оказывается очень низким. Карбиды металлов VI группы имеют меньшую твердость и хрупкость (CrC, MoC, WC), чем твердость и хрупкость карбидов IV группы (TiC, ZrC, HfC). Карбиды тугоплавких металлов V группы занимают промежуточное положение. У карбидов VI группы имеются узкие области гомогенности. Образование карбидов таких металлов связано с сильными искажениями кристаллической решетки металла (Cr) либо с нарушением порядка упаковки (Mo, W). Вследствие этого, у карбидов VI группы могут возникать и прямые связи C-C (MoC, CrC) [4].

*Нитриды.* По своим свойствам и строению нитриды весьма похожи на карбиды, однако между ними существуют определенные различия. Главное различие состоит в сильном снижении связи металл – неметалл из-за уменьшения валентности азота (трехвалентный) по сравнению с валентностью углерода (четыревалентный).

Атом азота в нитридах, имеющий в изолированном состоянии конфигурацию валентных электронов  $s^2p^6$ , может быть как донором, так и акцептором электронов. Акцепторная способность азота преимущественно проявляется при образовании нитридов металла IV–VI групп, у которых преобладает ковалентно-металлическая ионная связь.

Вследствие резкого снижения донорской и роста акцепторной способности металлов VI группы (Cr, Mo, W) для этой группы может проявляться и донорская способность азота с образованием избыточных (не участвующих в химической связи) электронов, которые снижают температуру плавления этих нитридов.

Хотя особенность конфигурационного строения нитридов переходных металлов ( $s^2p^6$ ) свидетельствует об их высокой коррозионной стойкости (снижение склонности к твердо- и жидкофазным диффузионным реакциям), необходимо отметить меньшую термодинамическую устойчивость нитридов, по сравнению с карбидами. Практически это означает, что нитриды имеют более низкую по сравнению с карбидами сопротивляемость к высокотемпературному окислению, коррозии. Причем, при переходе нитридов металлов IV группы (TiN, ZrN, HfN) к нитридам металлов V (VN, NbN, TaN) и особенно VI группы (CrN, MoN, WN) сопротивляемость к высокотемпературному окислению снижается.

Вместе с тем нитриды имеют и свои преимущества. Они более пластичны и менее хрупки, чем карбиды.

*Оксиды.* Оксиды обладают твердостью, сравнимой с твердостью нитридов. Так, например, твердость TiN равна 20,5 ГПа, а твердость Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 19,9 ГПа. Между тем, по коррозионным свойствам оксиды превосходят нитриды. Хрупкость оксидов сравнима с хрупкостью карбидов.

Характеристики однослойных покрытий, создаваемых на основе вышеуказанных соединений, зависят не только от физико-химических свойств данных соединений, но также и от ряда других факторов, к которым относятся: однородность покрытия, его пористость, толщина, метод нанесения на рабочую поверхность. Последний из факторов играет наиболее значимую роль, определяя предшествующие ему факторы.

### *Многослойные покрытия*

Так как покрытия являются промежуточной средой между инструментальным и обрабатываемым материалами, то использование одного из тугоплавких соединений в качестве покрытия не всегда удовлетворяет всему комплексу требований к покрытию. Поэтому на практике, при производстве режущего инструмента все большее применение находят многослойно-композиционные покрытия с переменными свойствами и химическим составом. Кроме того, они способны хорошо сопротивляться хрупкому разрушению в условиях развития трещин или при сильных пластических деформациях режущей части.

Многослойные покрытия рекомендуется наносить на весьма хрупкие и кристаллохимически несовместимые с инструментальным мате-

риалом системы, обладающие наибольшей термодинамической устойчивостью среди всех известных соединений. К таким системам можно отнести некоторые оксиды (особенно  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), бориды ( $\text{HfB}_2$ ,  $\text{NbB}_2$ ,  $\text{TaB}_2$ ) и  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Такие соединения способны сохранять высокую твердость при больших температурах, имеют повышенную пассивность по отношению к обрабатываемым материалам. Эти соединения должны входить в состав многослойно-композиционных покрытий в качестве барьерных слоев, которые могли бы эффективно сдерживать диффузионные процессы, служить своеобразным термоизолирующим слоем, снижать склонность инструментального материала к коррозии и окислению при высоких температурах.

Значительный интерес в качестве основы покрытий представляют двойные и тройные системы карбидов, нитридов, а также карбонитридов переходных материалов:

пары карбид-карбид:  $\text{TiC-ZrC}$ ;  $\text{ZrC-TaC}$ ;  $\text{MoC-WC}$ ;  $\text{TiC-TaC}$ ;

пары нитрид-нитрид:  $\text{TiN-ZrN}$ ;  $\text{ZrN-HfN}$ ;  $\text{TaN-CrN}$ ;  $\text{TiN-HfN}$ ;

пары карбид-нитрид:  $\text{TiC-TiN}$ ;  $\text{ZrN-ZrC}$ ;  $\text{TiC-ZrN}$ ;  $\text{NbC-TiN}$ .

Высокая термодинамическая устойчивость, твердость и прочность этих соединений обусловлена большим подобием структур и близкими размерами атомов, с чем связано и наличие значительных областей растворимости. Двойные и тройные соединения имеют широкую область растворимости и перспективны при разработке композиционных покрытий.

На практике часто используются двухслойные структуры, состоящие из промежуточного слоя карбидов, нитридов, карбонитридов металлов IV–VI групп,  $\text{AlN}$  и  $\text{SiO}_2$  (для керамических инструментов) и поверхностного слоя  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , обеспечивающего достаточную защиту от коррозии. Толщина подслоя в них изменяется в пределах от 0,1 до 10 мкм, а наружного слоя – от 1 до 10 мкм. Такие двухслойные покрытия, как правило, наносятся на нитридокремниевые керамические покрытия. Кроме того, они обеспечивают превосходную износостойкость и ударную вязкость твердых сплавов. В частности, представляет интерес двухслойное износостойкое покрытие на керамическом инструменте (основа –  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ). Оно состоит из внутреннего слоя толщиной 0,5–20 мкм, представляющего собой смесь  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с  $\text{AlN}$ , и внешнего слоя  $\text{Al}_2\text{O}_3$  толщиной 1–10 мкм. Такое покрытие может также наноситься на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , карбиды и нитриды кремния [5].

$\text{Al}_2\text{O}_3$  в качестве внешнего слоя снижает усилия резания и благодаря устойчивости при высоких температурах обеспечивает наилучшую стойкость инструмента при обработке стали и чугуна с большими скоростями. Из-за низкой теплопроводности  $\text{Al}_2\text{O}_3$  применяют в качестве

промежуточного слоя. Слой  $Al_2O_3$  толщиной 0,2–0,3 мкм наносят также для образования диффузионного барьера перед осаждением TiN и TiC, что благоприятно влияет на стойкость инструмента.

В многослойных покрытиях используют TiC (нижний слой), так как данное соединение обеспечивает высокую адгезию с материалом инструмента, TiN (верхний слой), соединение, обладающее меньшей адгезией и менее хрупкое, чем TiC и Ti(C,N) в качестве промежуточного слоя. Покрытия на основе титана повышают стойкость твердосплавных режущих пластин в 4–6 раз, на 50–100 % увеличивают скорость резания [6].

При резании со значительными скоростями и ударными нагрузками эффективно многослойное покрытие WC/TiC + TiC + Ti(C,N). При высоких скоростях резания с большей тепловой нагрузкой эффективно покрытие TiC + TiB<sub>2</sub>.

Как правило, толщина покрытий на твердосплавном инструменте составляет 4–10 мкм (иногда до 15 мкм), а дальних слоев (в зависимости от их количества) – от 1 до 3–4 мкм. Большая толщина в связи с хрупкостью соединения может снизить суммарную вязкость материала.

Существенно повысить стабильность кристаллохимических свойств материала можно путем применения покрытий на основе системы (Ti, Cr)N, которая обладает высокой сопротивляемостью к окислению и сохраняет свои характеристики при более высоких температурах, чем покрытия из TiC и TiN. Такая стабилизация свойств обусловлена большей прочностью связи атомов в кристаллической решетке, которая формируется в процессе замещения атомов азота атомами хрома, имеющими меньший размер.

Особый интерес вызывает композиционное покрытие двойного нитрида (Ti, Al)N. Это покрытие обладает такой же кубической структурой, как и TiN, но имеет меньший период решетки, что отражается на его твердости. Покрытие (Ti,Al)N стабильно при температуре 710–830 °С, в то время, как покрытие TiN начинает окисляться при 550 °С. Объясняется это тем, что на поверхности (Ti,Al)N формируется защитный аморфный слой  $Al_2O_3$ , предотвращающий дальнейшее окисление. Следовательно долговечность инструмента с покрытием из (Ti,Al)N значительно превосходит долговечность инструмента с нитридотитановым слоем.

Например, стойкость сверла из быстрорежущей стали с покрытием из (Ti,Al)N при сверлении отверстия в чугуне и сплаве Al-Si соответственно в 12,3 раза выше, чем у сверла с нитридотитановым слоем. Данное покрытие наносят, как правило, методами физического газофазного осаждения на любые инструментальные материалы.

Состав и свойства износостойких покрытий в значительной степени зависят от методов их нанесения. Методы нанесения путем осаждения делятся на две большие группы: физические (PVD) и химические (CVD) (рис. 3). Внутри этих двух основных групп существует довольно большое количество разновидностей. Кроме того, применяются комбинированные методы или методы с поддержкой или активацией от других источников энергии.

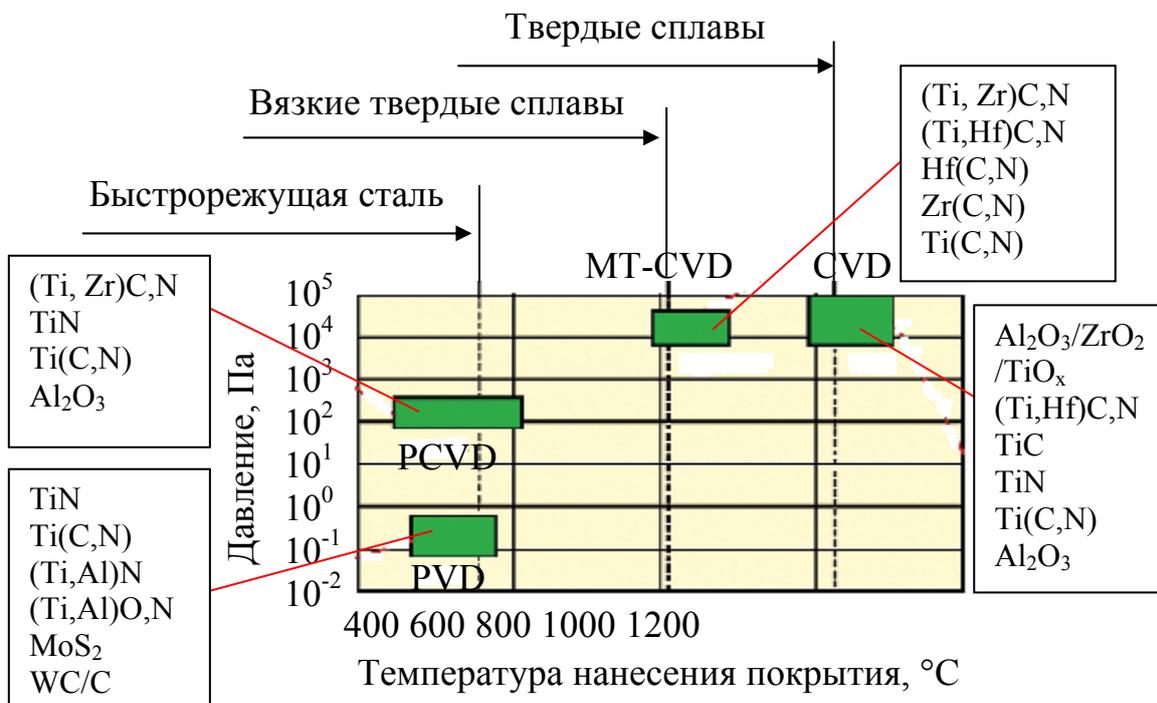


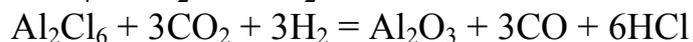
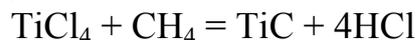
Рис. 3. Область применения методов нанесения износостойких покрытий

*PCVD – метод ассистированного плазмой химического газофазного осаждения, MT-CVD – среднетемпературный метод химического газофазного осаждения*

Нанесение покрытий методом PVD происходит при невысокой температуре (до 450 °C), что не приводит к практическим ограничениям по материалам, на которые наносится покрытие. Это особенно важно при нанесении покрытия на быстрорежущую сталь, так как температура не превышает температуру отпуска закаленной стали (около 550 °C).

В противоположность процессам PVD, при которых твердые материалы покрытия переводятся в газообразную фазу путем испарения или распыления, при процессе CVD в камеру подается смесь газов, где происходят химические реакции на или около поверхности покрываемого материала. Если процесс протекает при заполнении пространства кислородом, азотом или углеводородом, то происходит нанесение оксидных, нитридных и карбидных покрытий, соответственно. Например, при

осаждении основных видов покрытия TiN, TiC и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> происходят следующие реакции:



Для протекания необходимых химических реакций требуется температура до 1100°. Это необходимое условие существенно ограничивает число материалов, на которые можно нанести покрытие методом CVD. Если твердые сплавы выдерживают такой нагрев практически без последствий, то термообработанные быстрорежущие стали теряют все свои свойства в результате отпуска. Хотя и для твердых сплавов такие температуры приводят к неприятным последствиям – в поверхностном слое наблюдается снижение вязкости твердого сплава с покрытием по сравнению с твердым сплавом без покрытия. Это является следствием обезуглероживания граничной зоны, что приводит к образованию хрупкой поверхностной зоны толщиной 3–5 мкм.

Процессы CVD происходят в менее глубоком вакууме при давлениях между 100 и 1000 Па. В результате обеспечивается нанесение покрытия на всю поверхность изделия. Отпадает необходимость вращения изделия, как при методе PVD. Это одно из преимуществ метода CVD.

Рынок покрытий разделен между двумя методами следующим образом. Инструменты из быстрорежущей стали по указанным выше причинам покрываются только методом PVD. Для остальных инструментальных материалов (твердого сплава, керамики и сверхтвердых материалов) доля инструментов с покрытием CVD составляла в 2000 году около 41 % , доля инструментов с покрытием PVD – 12 % .

### *Влияние технологических параметров процесса нанесения и состава износостойкого покрытия на его физико-механические свойства*

#### *1. Влияние температуры конденсации $T_k$ .*

Температура конденсации оказывает существенное влияние на свойства износостойких покрытий (табл. 7) [7]. Так, снижение величины  $T_k$  приводит к увеличению дефектности износостойкого покрытия и повышению его механических свойств, что выражается в снижении значений периода кристаллической решетки, повышении твердости, остаточных сжимающих напряжений и, следовательно, износостойкости. В то же время при снижении температуры  $T_k$  происходит уменьшение прочности сцепления покрытия с инструментальной основой (рост коэффициента отслоения  $K_0$ ). С точки зрения получения наибольшей трещиностойкости покрытия оптимальными являются значения  $T_k = 450\text{--}500\text{ }^\circ\text{C}$  [7].

Таблица 7. Влияние температуры конденсации на структурные и механические свойства [7]

Температура $T_k, ^\circ\text{C}$	Структурные свойства		Механические свойства	
	$a, \text{нм}$	$\sigma_0 \cdot 10^9, \text{Па}$	$H, \text{ГПа}$	$K_0$
350	0,4250	-420	27,0	2,4
450	0,4250	-150	25,2	1,5
550	0,4249	-100	23,2	1,1
650	0,4242	+220	21,2	1,1

## 2. Влияние содержания легирующего элемента

При легировании износостойкого покрытия простого состава (например, TiN) химическими элементами (металлы – Zr, Mo, Cr, Fe, Al и др., неметаллы – Si) образуются одно- и двухфазные системы (например, TiAlN и TiSiN в первом случае и TiZrN, TiMoN – во втором). При этом наблюдаемые изменения периода кристаллической решетки свидетельствуют о наличии в ней остаточных упругих деформаций. Последнее подтверждается более высокими остаточными сжимающими напряжениями по сравнению с TiN (табл. 8) [7].

Таблица 8. Параметры структуры и механические свойства покрытий [7]

Покрытие	Свойства		
	$a, \text{нм}$	$\sigma_0 \cdot 10^9, \text{Па}$	$H, \text{ГПа}$
TiN	0,4247	+190	26,0
TiZrN	0,4274	-500	41,5
TiFeN	0,4235	-750	31,4
TiAlN	0,4224	-840	40,0

Изменение состава износостойкого покрытия отражается на его микротвердости и коэффициенте отслоения, при этом данные зависимости носят экстремальный характер (рис. 4 [7]). В целом для износостойкого покрытия сложного состава характерны более высокие структурные и механические свойства по сравнению с покрытиями простого состава. При этом наибольшей работоспособностью обладает режущий инструмент с покрытием, для которого характерны одновременно высокая микротвердость и низкий коэффициент отслоения (рис. 4).

## 3. Влияние состава газовой среды при конденсации

Изменение содержания ацетилена ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ) в смеси реакционных газов существенно сказывается на структурных параметрах и механических свойствах износостойкого покрытия. Из рис. 5 видно, что изменение содержания ацетилена приводит к значительным изменениям микротвердости и коэффициента отслоения.

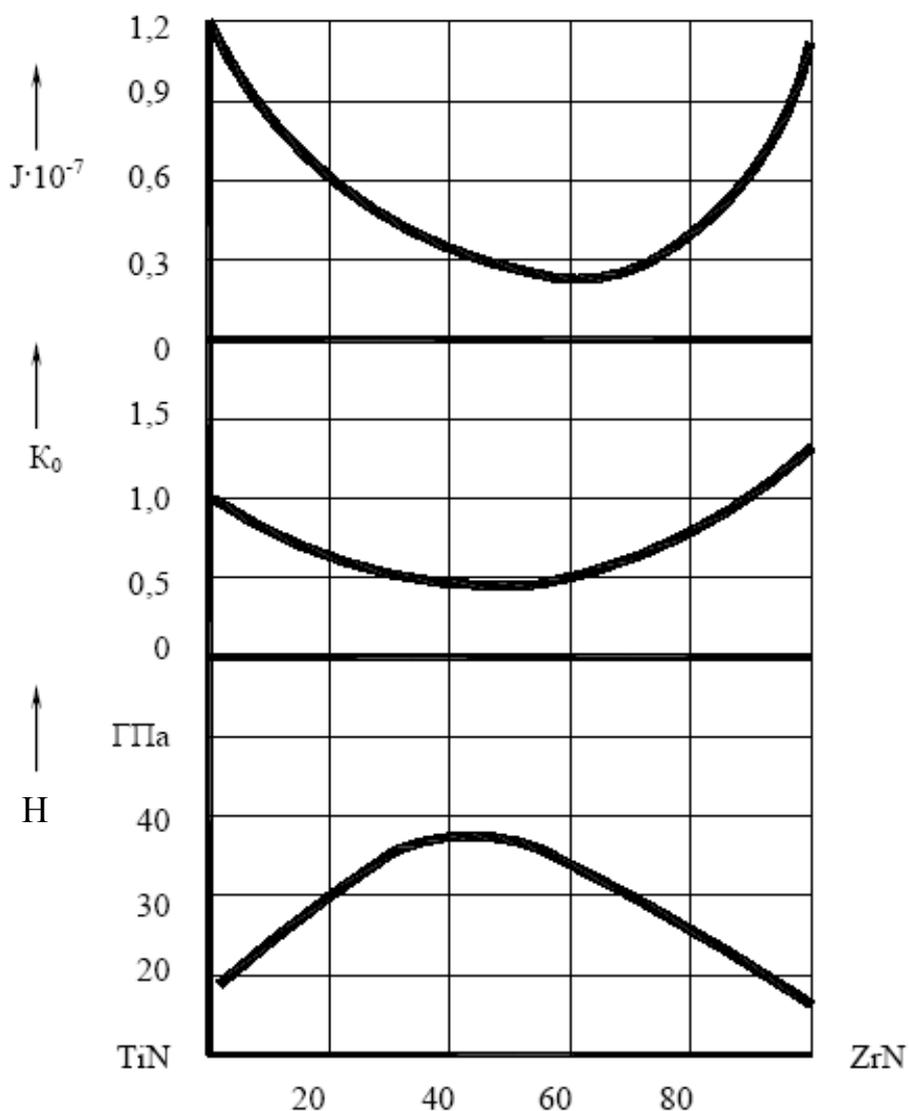


Рис. 4. Влияние состава покрытия  $TiZrN$  на микротвердость ( $H$ ), коэффициент отслоения ( $K_0$ ) и интенсивность износа ( $J$ ) инструмента

Повышение содержания ацетилена в покрытии до (20 – 40) % приводит к росту микротвердости, которая в данном интервале достигает максимального значения. Дальнейшее увеличение содержания ацетилена ведет к ее снижению. Такое немонотонное изменение микротвердости связано со структурными изменениями покрытия. Зависимость коэффициента отслоения от содержания ацетилена также носит немонотонный характер, практически повторяя зависимость микротвердости (рис. 5 [7]).

Максимальное значение коэффициента  $K_0$  наблюдается при максимальной микротвердости покрытия, что объясняется меньшей пластичностью материала покрытия при повышении его микротвердости. Наиболее благоприятное сочетание микротвердости и прочности сцепления

с инструментальной основой способствует повышению работоспособности режущего инструмента с покрытием.

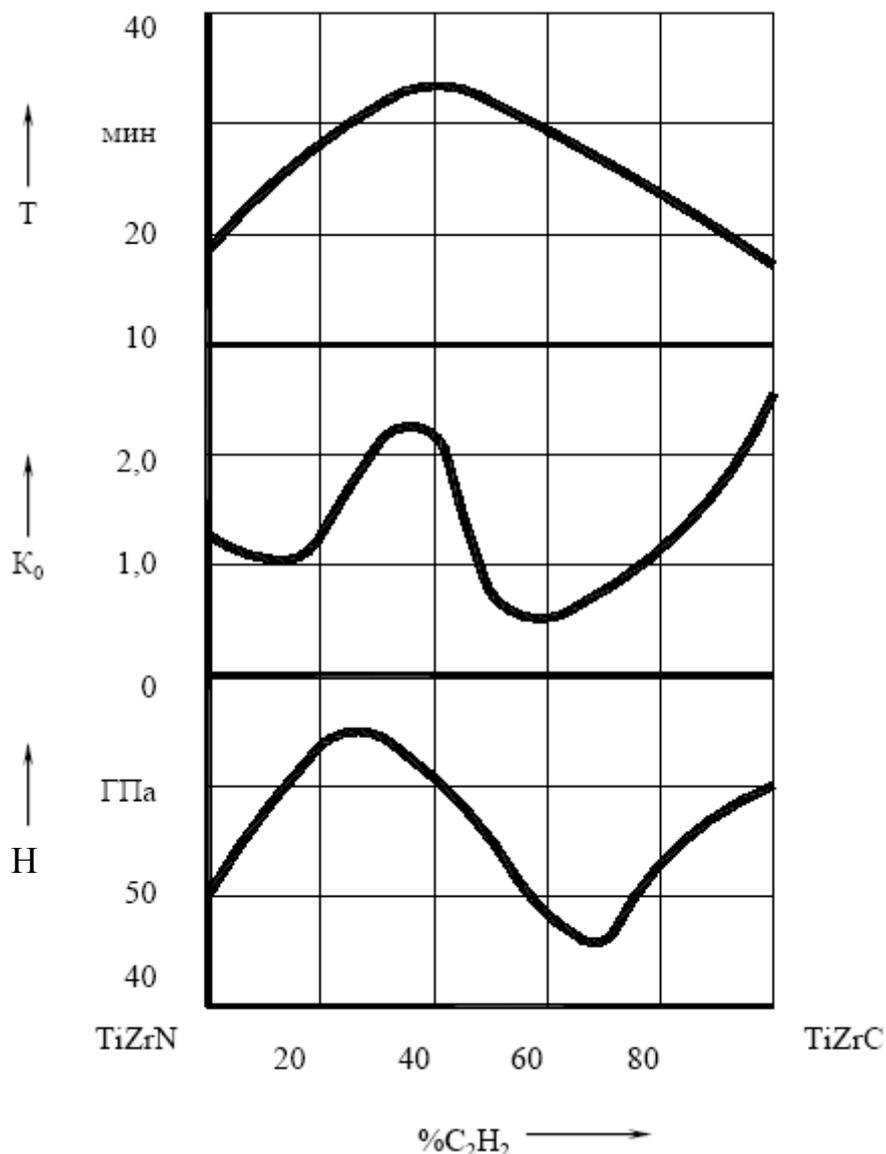


Рис. 5. Влияние содержания ацетилена в смеси реакционных газов на микротвердость ( $H$ ), коэффициент отслоения ( $K_0$ ) и период стойкости ( $T$ ) пластин ВК6 с покрытием  $TiZrCN$

### 3.2. Углеродные и углеводородные алмазоподобные покрытия

Аморфные углеродные пленки обладают высокой твердостью и износостойкостью, низким коэффициентом трения, диэлектрическими свойствами, химической инертностью, оптической прозрачностью, биологической совместимостью, гладкостью поверхности и способностью избирательно поглощать фотоны. Из-за наличия  $sp^3$ -гибридизированного углерода в пленке некоторые ее физические характеристики (твердость,

электрические свойства, плотность) близки к свойствам алмаза. Поэтому такие пленки в литературе часто называют алмазоподобными (DLC). Твердые углеродные покрытия нашли применение в электронике, оптике, инструментальной промышленности, медицине, производстве пар трения и т. д.

Уникальные свойства аморфных алмазоподобных покрытий (АПП) уже более 30 лет вызывают, не имеющий себе равного, интерес к ним. Термин «алмазоподобные» имеет отношение к покрытиям, частично или полностью состоящим из атомов углерода с  $sp^3$ -гибридизацией электронных оболочек, но не содержащих крупных кристаллитов. Такие покрытия подразделяются на два больших класса. К первому относятся твердые покрытия на основе аморфного углерода (а-С пленки), наносимые методом физического газофазного осаждения (PVD). Свойства а-С пленок напрямую зависят от соотношения атомов углерода с  $sp^3$  и  $sp^2$  электронной гибридной структурой. Наибольший практический интерес представляют пленки со значительной долей алмазоподобной компоненты (> 50 %). Они имеют твердость более 20 ГПа, низкий коэффициент трения и, при наличии достаточной адгезии, могут использоваться в качестве износостойких в трущихся металлических парах. Присутствие большого числа атомов углерода с  $sp^2$  гибридной структурой не сказывается на твердости АПП из-за отсутствия протяженных фрагментов кристаллического графита.

Ко второму классу АПП относятся гидрогенизированные аморфные углеродные покрытия (а-С:Н), наносимые методом химического газофазного осаждения (CVD). Они отличаются высоким содержанием водорода (до 50 %). Количество водорода, также как и соотношение  $sp^3$  и  $sp^2$  углерода, влияет на свойства а-С:Н пленок. Так, например, твердость покрытия обратно пропорциональна, а его прозрачность в видимом диапазоне прямо пропорциональна доле водорода. Кроме того, известно, что водород в атомарном состоянии способствует стабилизации алмазоподобной компоненты. Как правило, а-С:Н пленки, содержащие около 50 % водорода уже обладают повышенной твердостью (5–10 ГПа), но еще являются достаточно прозрачными в видимой области спектра. Такие покрытия могут быть использованы в качестве защитных на деталях из мягких оптических материалов, например, на пластиковых линзах, фотоматрицах и др.

Наиболее распространенными в настоящее время являются методы нанесения твердых углеродных покрытий из холодной неравновесной плазмы. Они не требуют нагрева рабочего газа для его диссоциации, как это делается в случае пиролиза углеводородов методом горячей нити [8] или в пламени газовой горелки [9]. При этом исключается нагрев под-

ложки, приводящий к графитизации  $sp^3$  углерода, и появляется возможность наносить пленки на легкоплавкие диэлектрики. Процесс образования а-С и а-С:Н пленок может происходить как путем конденсации из ионно-плазменных потоков на подложке, так и путем нуклеации и роста непосредственно в газовой фазе, активируемой электрическим разрядом. Физические механизмы этих явлений, а также характеристики создаваемой при этом плазмы существенно различаются. Поэтому далее они будут рассмотрены отдельно и более подробно.

### ***3.2.1. Свойства твердых углеводородных покрытий, формируемых из углеводородной плазмы газового разряда низкого давления***

В осаждении а-С:Н пленок задействован механизм конденсации на подложке ионно-плазменных потоков, формируемых из углеводородной плазмы. Наиболее распространенным методом получения объемной углеводородной плазмы является использование тлеющего, ВЧ и СВЧ разрядов и их модификаций.

Впервые для осаждения а-С:Н пленок было предложено использовать тлеющий разряд постоянного тока. В работе [10] подробно описан процесс осаждения а-С:Н пленок с помощью плазмы данного разряда. Плоские проводящие подложки помещались на вращающуюся платформу, которая являлась катодом, а в качестве анода использовалась вакуумная камера. Между электродами подавалось постоянное напряжение величиной 1 кВ. Давление метана в камере и мощность разряда изменялись в пределах 40–120 мТорр и 100–250 Вт соответственно. Скорость роста пленки составляла 720 нм/ч, ее твердость достигала 25 ГПа, а отношение атомов углерода с тетрагональными и тригональными связями ( $sp^3/sp^2$ ) равнялось 0,63. Несмотря на низкое содержание алмазоподобного углерода, данные покрытия имеют хорошие трибологические свойства и могут использоваться в парах трения.

Достоинством тлеющего разряда является простота его реализации, но существует ряд факторов, ограничивающих его использование. Главным из них является то, что подложка находится на катоде под постоянным отрицательным потенциалом порядка 1000 В. Так как наносимые а-С:Н пленки обладают хорошими изолирующими свойствами, то их поверхность заряжается разрядным током и перестает бомбардироваться ионами. Зарядка пленки может также привести к ее пробое, что скажется на качестве пленки. К недостаткам тлеющего разряда можно также отнести высокие рабочие давления (10–300 мТорр), низкую концентрацию плазмы (примерно  $10^9$  см<sup>-3</sup>) и небольшие плотности тока на подложке (0,1–0,2 мА/см<sup>2</sup>). Это приводит к тому, что в ионно-

плазменном потоке на подложку доля ионов не превышает 3–5 %. Поэтому получающиеся пленки содержат большое количество полимероподобной фазы вследствие недостаточной энергии на осаждающийся атом углерода (10–20 эВ).

В литературе [11] для нанесения а-С:Н пленок использовался тлеющий разряд с полым катодом, достоинством которого является более высокая концентрация плазмы ( $10^{10}$ – $10^{11}$  см<sup>-3</sup>). Свойства полученных пленок в зависимости от типа рабочего газа приведены в табл. 9.

*Таблица 9. Свойства а-С:Н покрытий нанесенных с помощью тлеющего разряда с полым катодом*

Рабочий газ	Этан	Метан
Скорость нанесения, мкм/ч	12	3–4
Износостойкость, м <sup>3</sup> /Нм	$8 \cdot 10^{-15}$	$0,5 \cdot 10^{-15}$
Твердость, ГПа	15	20
Модуль Юнга, ГПа	150	175
Содержание металла (Ti), ат. %	0,1	1
Сопротивление, Ом	3	0,05
Коэффициент трения	–	0,17

Пленки, нанесенные из метана, имеют лучшие механические и трибологические свойства. Исследование пленок с помощью сканирующего микроскопа показало значительное отличие в их микроструктуре. Так, пленки, полученные из этана, имеют структуру, состоящую из мелких частиц, встроенных в аморфную матрицу, а пленки из метана имеют плотную столбчатую структуру. Возможной причиной этого является тенденция к полимеризации молекул этана вследствие их множественных химических связей и низкая скорость диффузии при данном давлении, которая может привести к включению макрочастиц в растущую пленку. Также было обнаружено, что нанесение слоя титана толщиной 330 нм перед нанесением углеродной пленки позволяет значительно повысить адгезию последней к подложке.

Первые результаты по использованию плазмы ВЧ разряда для нанесения а-С:Н пленок были получены в начале 1980-х годов. Достоинством этого разряда является возможность нанесения а-С:Н пленок на диэлектрические подложки, так как заряд не скапливается на их поверхности. Кроме того, ВЧ разряд характеризуется большей концентрацией плазмы ( $10^{10}$  см<sup>-3</sup>) и меньшими рабочими давлениями (0,1–100 мТорр), чем тлеющий разряд постоянного тока.

В работе [12] подробно описано влияние параметров процесса нанесения а-С:Н пленок ВЧ разрядом емкостного типа на их механические и трибологические свойства. В качестве рабочего газа использовался метан, давление которого изменялось в пределах от 0,7 до 10,7 Па. В данной работе отрицательный постоянный потенциал самосмещения изменялся от 100 до 1000 В. Исследования показали, что увеличение потенциала самосмещения приводит к увеличению температуры на подложке, снижению внутренних напряжений, твердости и плотности пленки. Утверждается, что самосмещение является главным параметром, определяющим основные свойства а-С:Н пленок, в то время как давление больше связывается со скоростью роста пленки и эффективностью процесса нанесения. Обнаружено, что износостойкость пленки повышается с увеличением ее твердости. В свою очередь твердость и внутренние напряжения пленки увеличиваются с повышением плотности пленки. Характеристики полученных пленок и параметры их нанесения объединены в табл. 10.

*Таблица 10. Свойства и параметры нанесения а-С:Н покрытий полученных с помощью ВЧ разряда*

Давление, Па	1,7	1,7	9,2	9,2	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5	0,7
Самосмещение, В	241	800	232	800	550	550	550	550	550	101
Температура нанесения, °С	25	117	42	188	70	82	89	82	82	52
Скорость роста, нм/мин	5,2	10	8,7	10,3	7,8	7	8	8,6	7,3	5,7
Плотность, г/см <sup>-3</sup>	1,87	1,8	1,7	1,3	1,4	1,53	1,51	1,53	1,48	1,78
Твердость, ГПа	18,9	18,5	16,3	10	11,9	14	13,3	16,3	12,8	23,7
Внутренние напряжения, ГПа	2,1	1,2	1,6	0,3	0,7	0,9	0,7	0,9	0,9	1,6
Содержание водорода, %	24	23	29	27	29	24	28	30	22	26
Износостойкость, мк <sup>3</sup> ·10 <sup>6</sup>	1	0,8	1,03	2,04	1,19	0,95	1,05	1,32	1,39	0,89

Авторы считают, что наиболее оптимальными условиями нанесения износостойких пленок являются низкое давление (0,7–2,5 Па) и среднее значение потенциала самосмещения (около 550 В). Похожие результаты были опубликованы в работах [13] и [14], где исследовалось влияние величины самосмещения и давления на свойства пленок, нанесенных из метана и ацетилена.

В работе [15] исследовалось влияние температуры подложки на свойства а-С:Н пленок нанесенные при частоте 35 кГц, несмотря на то, что обычные ВЧ источники работают на частоте 13,56 МГц. В экспериментах использовалась диодная система электродов без блокирующего конденсатора в цепи и поэтому отрицательное самосмещение на катоде не возникало.

В качестве рабочего газа использовалась смесь метана с водородом при давлении 100 мТорр, в которой содержание метана равнялось 25 % . Скорость нанесения а-С:Н пленки составила 42 нм/ч, что значительно меньше, чем в системе, работающей на частоте 13,56 МГц вследствие меньшей эффективности диссоциации метана на низких частотах. Однако в случае низких частот ионы в плазме приобретают большую кинетическую энергию, что положительно сказывается на качестве пленки. Увеличение температуры подложки приводит к уменьшению скорости нанесения пленки, что, по-видимому, связано с эффектом травления пленки атомарным водородом. Также показано, что увеличение температуры подложки от 100 до 300 °С приводит к увеличению плотности пленки, снижению содержания в ней водорода и улучшению адгезии. Но, к сожалению, это также приводит к снижению твердости пленки вследствие графитизации алмазоподобного углерода.

Основным недостатком ВЧ разряда с диодной системой электродов является отсутствие независимого контроля параметров разряда и смещения на подложке. Зависимость потенциала смещения от соотношения площадей катода и анода является большим недостатком с точки зрения универсальности технологии. Также крайне плохо, что поток ионов на подложку и их энергия взаимосвязаны и не могут изменяться независимо.

В работе [16] а-С:Н пленки наносились с помощью многоструйного источника ВЧ плазмы с полым катодом, работающего на частоте 13,56 МГц. Метан и ацетилен как источники углерода напускались в пространство между источником и подложкой. В качестве транспортирующего газа использовался гелий. При мощности разряда 400 Вт максимальный потенциал самосмещения равнялся 450 В. В общей сумме 48 плазменных струй извлекалось из отверстий в катоде, имеющем диаметр 152 мм. Давление в камере изменялось от 50 до 100 Па. Максимальная измеренная концентрация плазмы равнялась  $2 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}$ . Такую плотность плазмы нельзя получить с помощью простого ВЧ разряда с диодной системой электродов. Однородность пленки лежала в пределах  $\pm 3,5 \%$  на подложке диаметром 12,5 см. Для данного метода характерна скорость нанесения пленки 4,8 мкм/ч (в метане). Пленки, выращенные из метана, имеют меньшее содержание водорода и большую плотность, чем пленки, выращенные из ацетилена. Однако последние нано-

сятся с большей скоростью (9,6–12 мкм/ч). Возможно, это происходит вследствие увеличения ионизации вызываемой атомарным водородом из диссоциирующих молекул ацетилена. Было обнаружено, что при увеличении потенциала самосмещения размеры микрокристаллов графита сначала увеличивались, а затем начали снижаться. Оптимальное значение потенциала самосмещения находилось в диапазоне от –350 до –420 В. В этом случае пленки имели максимальное содержание  $sp^3$  углерода, максимальную твердость (30 ГПа) и коэффициент преломления (2.3). Показано, что твердость и коэффициент преломления а-С:Н пленки коррелируют с ее размером зерна.

Одним из факторов, определяющих стоимость и время производства а-С:Н пленок, является скорость их нанесения, которая в свою очередь зависит от плотности углеводородной плазмы. В обычных системах плотность плазмы повышается за счет увеличения ВЧ мощности. Однако это также приводит к увеличению потенциала самосмещения и графитизации а-С:Н пленки в случае высоких энергий ионов. Наиболее выгодным является повышение плотности плазмы вследствие ее локализации магнитным полем. Так в литературе [17] описан способ нанесения а-С:Н пленок из плазмы ВЧ разряда (13,56 МГц) с магнитным удержанием. Магнитное поле с максимумом 200 Гс, созданное с помощью магнитных катушек, направлялось параллельно плоскому катоду и, соответственно, перпендикулярно линиям электрического поля. Нанесение пленки происходило в среде чистого метана при давлении 20 мТорр. При фиксированной ВЧ мощности потенциал самосмещения уменьшался примерно на 100 В при наложении магнитного поля величиной 100 Гс, в то время как скорость роста пленки увеличивалась. Если без магнитного поля скорость пленки при мощности 40 Вт равнялась 144 нм/ч, то при использовании магнитного поля она выросла почти на порядок и составила 1380 нм/ч.

Это произошло в результате увеличения скорости диссоциации частиц в более плотной плазме. Кроме того, наложение магнитного поля привело к небольшому улучшению свойств пленки, т. е. к снижению шероховатости пленки от 0,12 до 0,06 нм, увеличению твердости от 20 до 22 ГПа и модуля упругости от 200 до 220 ГПа. Магнитное поле, сильно снижающее подвижность электронов поперек своих силовых линий, значительно повышает плотность плазмы.

Также об а-С:Н пленках, нанесенных с помощью ВЧ плазмы с магнитным полем говорится в литературе [18]. Полученные пленки имели

твердость 50 ГПа, содержание  $sp^3$  углерода и водорода 50 % и 29 %, соответственно.

ВЧ разряд емкостного типа может применяться также и для плазменно-иммерсионного ионного осаждения (ПИИО) [19]. В Лос-Аламосской национальной лаборатории (США) для этих целей использовалась цилиндрическая камера диаметром 1,5 м и длиной 4,6 м. В качестве рабочего газа использовался ацетилен, давление в камере составляло от 0,07 до 0,33 Па. Разряд мощностью 100–1000 Вт возбуждался в камере с помощью ВЧ (13,56 МГц) антенны (катод), а заземленная камера использовалась как анод, при этом концентрация плазмы изменялась в пределах  $10^8$ – $10^9$  см<sup>-3</sup>. Подложки располагались в центре камеры на отдельном держателе, а площадь обрабатываемой поверхности достигала 3 м<sup>2</sup>. Благодаря большой длине свободного пробега (15–20 см), плазма заполняла однородно (с точностью  $\pm 10$  %) весь рабочий объем. На подложкодержатель подавались прямоугольные импульсы напряжения смещения амплитудой от –200 до –4000 В, длительностью 20 мкс и частотой около 12 кГц. Аморфные гидрогенизированные алмазоподобные пленки наилучшего качества были получены при давлении 0,07 Па и амплитуде импульса смещения –600 В. Твердость пленок достигала 26 ГПа, доля  $sp^3$ -связанного углерода составляла 50–70 %, а содержание водорода – около 20 %. Однако, скорость осаждения покрытия в данном режиме составляла всего 150 нм/час, что обусловлено низким рабочим давлением и низкой концентрацией плазмы.

Следует уделить отдельное внимание стадии предварительной плазменно-иммерсионной ионной имплантации (ПИИИ) подложки, так как этот этап является важным в достижении адгезии к ней а-С:Н пленки. Известно, что углеродные покрытия имеют хорошую адгезию к карбидообразующим материалам (Si, Ti, Mo, некоторые виды сталей) и не имеют ее вовсе к материалам, которые не образуют химически устойчивых соединений с углеродом (Cu). Переходный адгезионный слой может быть образован с помощью предварительной имплантации подложки углеродосодержащими ионами, а затем с помощью ионного перемешивания атомов пленки и подложки на начальных стадиях роста покрытия. Причем, переходный слой может представлять собой как химическое соединение (карбид), так и просто твердый раствор углерода, например, в металле.

Триодная геометрия электродов хорошо приспособлена для этих целей и позволяет реализовать процесс предварительной ПИИИ в тлеющем разряде постоянного тока или в ВЧ разряде. В работе [20] помимо процесса нанесения а-С:Н пленки большое внимание уделено изучению

ПИИИ. В цилиндрической камере диаметром 50 см и длиной 65 см с помощью антенны возбуждался ВЧ разряд (13,56 МГц) индуктивного типа мощностью 30 Вт. Полированные пластины кристаллического кремния (100) и нержавеющей стали помещались на держателе, расположенном в центре камеры, давление метана в которой поддерживалось на уровне 0,25 Па. На подложки подавались прямоугольные импульсы смещения амплитудой от  $-5$  до  $-20$  кВ, длительностью 50 мкс и частотой 100 Гц. Ток смещения на подложку во время импульса составлял в среднем 300 мА, процесс имплантации продолжался 2 часа. С помощью Оже-спектроскопии было показано, что в случае ПИИИ при напряжении смещения  $-20$  кВ формируется переходный слой за счет того, что атомы углерода проникают вглубь подложки, и ширина этого слоя в несколько раз больше, чем в случае осаждения а-С:Н без предварительной ПИИИ. После образования переходного слоя начинается рост а-С:Н пленки на его поверхности. Исследования такой пленки с помощью рамановской спектроскопии показали, что она состоит преимущественно из  $sp^2$ -связанного углерода, причем доля графитоподобного углерода растет с увеличением потенциала смещения от  $-5$  до  $-20$  кВ. Это объясняется, по-видимому, графитизацией пленки за счет перехода избыточной энергии бомбардирующих ионов в тепловую. Исследования покрытия, проведенные методом акустической эмиссии, показали значительное улучшение его адгезионных характеристик по сравнению с обычной а-С:Н пленкой, полученной методом PACVD без предварительной ПИИИ. То же самое можно сказать и о трибологических свойствах – коэффициент трения и износ покрытия, полученного методом ПИИИ, были в несколько раз ниже, чем в случае а-С:Н пленок, нанесенных любыми другими известными способами.

Низкие скорости роста покрытий в ВЧ разряде связаны, прежде всего, с низкой концентрацией и степенью ионизации плазмы. Это объясняется низким коэффициентом передачи энергии от ВЧ-генератора плазме. Существенно повысить эти параметры можно, используя ВЧ-ЭЦР или СВЧ-ЭЦР плазму для нанесения а-С:Н покрытий.

В работе [21] исследовалось влияние характеристик плазмы ВЧ-ЭЦР разряда на свойства получаемых а-С:Н пленок. Данный разряд реализовывался в рабочем объеме с помощью наложения индуктивно возбуждаемого электрического ВЧ поля (13,56 МГц) и поперечного постоянного магнитного поля. В центре камеры находился держатель подложек диаметром 12,5 см, на который подавалось ВЧ напряжение смещения. Камера заполнялась ацетиленом при давлении от 0,02 до 0,2 Па. Для магнитного поля соответствующего отношению циклотронной частоты к

частоте электрического поля  $\omega_c/\omega \approx 3,3$  наблюдалось явление электронно-циклотронного резонанса во всем диапазоне рабочих давлений. Плотность ионного тока  $j$  на подложку увеличивалась от  $0,4 \text{ мА/см}^2$  до  $1,8 \text{ мА/см}^2$  при возрастании мощности ВЧ разряда от 100 до 500 Вт и не зависела от ВЧ смещения на подложке. Напротив, энергия бомбардирующих поверхность ионов определялась ВЧ потенциалом на подложке и не зависела от мощности разряда. Характерными особенностями данного вида разряда являются низкие рабочие давления в сочетании с высокой плотностью ( $>10^{13} \text{ см}^{-3}$ ) плазмы, что приводит к высокой степени ионизации ( $> 80 \%$ ). Плотная плазма обуславливает эффективную диссоциацию и ионизацию углеводородного газа в разряде, причем поток ионов на поверхность подложки значительно преобладает над потоком нейтральных частиц. Это приводит к образованию высококачественных а-С:Н покрытий с высокими скоростями роста. В данном случае скорость осаждения пленок зависела от плотности ионного тока на поверхность подложки (т. е. от мощности ВЧ-ЭЦР разряда) и составляла  $5,4 \text{ мкм/ч}$  при  $j = 1,5 \text{ мА/см}^2$  ( $P = 400 \text{ Вт}$ ). Полученные покрытия обладали твердостью 60 ГПа, содержали 70 %  $sp^3$ -связанного углерода, имели плотность  $2,85 \text{ г/см}^3$  и коэффициент преломления равный 2,5. Аналогичным образом могут быть получены твердые а-С:Н пленки с помощью СВЧ-ЭЦР разряда.

Несмотря на то, что а-С:Н пленки нанесенные с помощью плазмы ВЧ-ЭЦР и СВЧ-ЭЦР разрядов имеют высокое качество и высокие скорости роста, их применение проблематично вследствие высокой стоимости оборудования для реализации этих разрядов, сложности его изготовления и обслуживания.

Большой интерес представляет метод нанесения а-С:Н пленок из плазмы дугового разряда низкого давления. В работе [22] авторы получали а-С:Н пленки из плазменного потока, генерируемого с помощью плазменного источника на основе каскадной дуги постоянного тока. Объем плазменного дугового источника был отделен от остальной вакуумной камеры диаметром 0,5 м и длиной 1,2 м, за счет чего между ними создавался перепад давлений. Давление аргона внутри плазменного источника составляло  $5 \cdot 10^4 \text{ Па}$ , напряжение и ток разряда равнялись 85 В и 20–90 А соответственно. В таких условиях в дуге генерировалась термическая плазма с концентрацией около  $10^{16} \text{ см}^{-3}$  и электронной температурой порядка 1 эВ, которая через отверстие в аноде истекала в вакуумную камеру, находящуюся под давлением 25 Па. В сформированный таким образом плазменный пучок добавлялся ацетилен.

Так как электронная температура в камере была достаточно низкой ( $\sim 0,2$  эВ), то основным механизмом разложения ацетилена в плазме был не электронный удар, а ионизация через обменно-зарядную реакцию с аргоном с последующей диссоциативной рекомбинацией. Реактивная плазменная смесь транспортировалась по направлению к водоохлаждаемому держателю образцов, температура поверхности которого достигала  $100^{\circ}\text{C}$ . Таким образом, в данном случае углеводородные радикалы, осаждающиеся на подложку уже имели необходимую энергию (около 100 эВ) для формирования достаточно твердой а-С:Н пленки.

Качество покрытий зависело от тока разряда и от расхода ацетилена, что объясняется зависимостью степени его диссоциации от этих параметров. Твердость полученных а-С:Н пленок составляла 13 ГПа, их плотность равнялась  $1,7 \text{ г/см}^3$ , содержание водорода и показатель преломления в видимом диапазоне достигали 23–34 % и 2,05, соответственно. По своим параметрам данные покрытия уступают а-С:Н пленкам, полученных с помощью плазмы ВЧ, ВЧ-ЭЦР и СВЧ-ЭЦР разрядов. Однако этот недостаток компенсируется очень высокой скоростью роста покрытий, достигающей 252–258 мкм/ч.

Существуют другие конструкции источников плазмы на основе дуги, например, генератор плазмы на основе несамостоятельного дугового разряда без катодного пятна в газе низкого давления («ПИНК») [23]. Данный разряд существует в области давлений  $10^{-2}$ –1 Па, напряжение его горения составляет 50–70 В, а ток регулируется накалом нити и может достигать 100 А. При этом концентрация плазмы составляет около  $10^{10} \text{ см}^{-3}$ , а температура электронов равняется 4 эВ, причем генерируемая плазма заполняет всю анодную полость (рабочую камеру) с однородностью не хуже  $\pm 20$  % от среднего значения.

Эффективным способом нанесения а-С:Н пленок является их осаждение с помощью ионного пучка, генерируемого автономным ионным источником при разложении углеводородного газа. Известно об а-С:Н пленках, полученных с помощью ионных источников Кауфмана, торцевого Холловского ИИ и ИИ с замкнутым дрейфом электронов и протяженной зоной ускорения. Однако наибольший интерес представляют а-С:Н пленки наносимые с использованием протяженного ИИ с анодным слоем, поскольку он обладает наилучшими возможностями для однородного нанесения пленок на подложки большой площади. Свойства получаемых с его помощью пленок приводятся в литературе [24]. Зависимость твердости а-С:Н пленки от энергии ионов углерода показана на рис. 6.

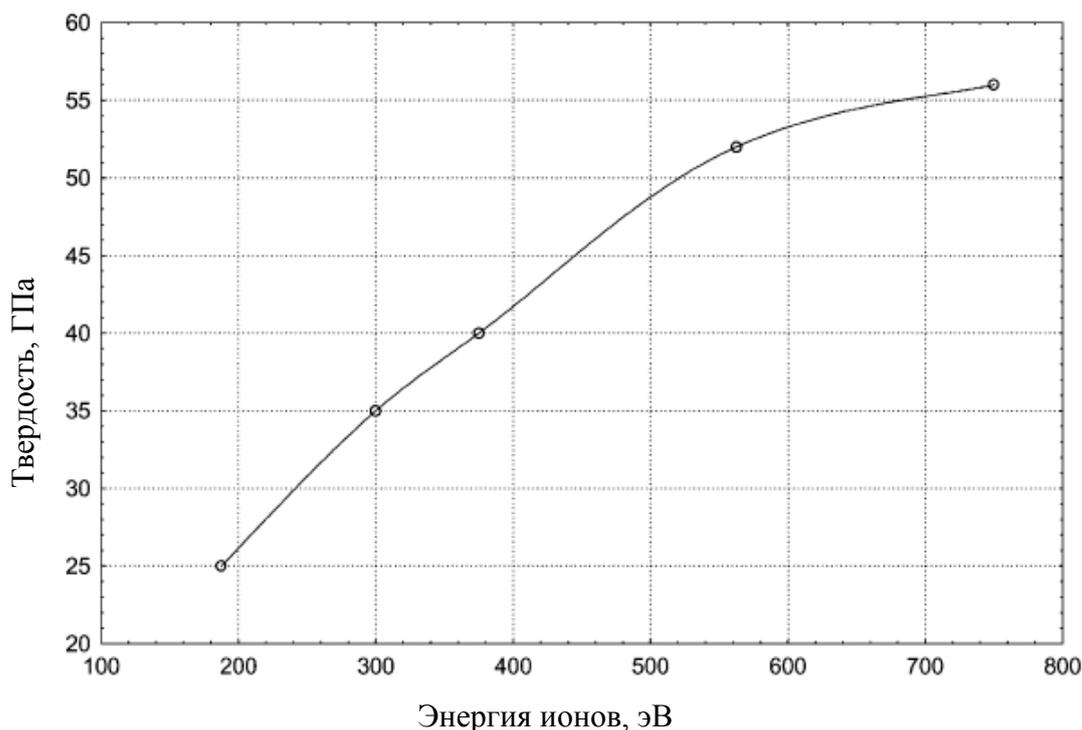


Рис. 6. Зависимость твердости та-С:Н пленки от средней энергии ионов углерода [24]

Максимальная твердость достигает значения 56 ГПа. Интересно отметить, что диапазон оптимальных энергий ионов, который равен 120–150 эВ для та-С пленок, сдвинут в сторону высоких энергий (325–750 эВ). Кроме того, не было замечено уменьшения твердости а-С:Н пленок, бомбардируемых ионами с энергией до 1000 эВ как это было в случае а-С пленок, подвергаемых воздействию ионами с энергией больше 200 эВ. Это может быть вызвано двумя причинами. Во-первых, присутствие водорода в процессе роста пленки может задерживать возникновение графитизации, которая вызывается термическими выбросами, производимыми высокоэнергетичными ионами при столкновении с поверхностью пленки. Во-вторых, зарядка поверхности пленки может уменьшать эффективную энергию ионов. Полученные пленки при содержании водорода 20–22 % имели содержание  $sp^3$  углерода выше 66 % и плотность, равную 2,7 г/см<sup>3</sup>. Также авторами было показано, что создание функционального слоя на поверхности стеклянной подложки за счет имплантации в нее высокоэнергетичных ионов углерода приводит к уменьшению внутренних напряжений в растущей пленке и улучшению адгезии.

### ***3.2.2. Свойства твердых углеродных покрытий, полученных при распылении графита в вакууме***

Для формирования а-С пленок из углеродосодержащих ионно-плазменных потоков используются следующие методы: распыление ионным пучком, импульсное лазерное распыление графита, вакуумное дуговое катодное распыление графита, а также магнетронное распыление постоянным и ВЧ током.

В 1971 году появилось первое сообщение о синтезе а-С пленок вакуумно-плазменным методом [25], авторами которого были Айзенберг и Шабо. Они использовали осаждение пленки из ионного пучка низкой энергии, который формировался экстракцией из плазмы, образующейся при распылении графитовых электродов в дуге при давлениях 0,27–6,7 Па. Использование дифференциальной откачки позволяло поддерживать низкое давление  $\sim 10^{-4}$  Па в напылительной камере. Энергия ионов, поступающих на подложку, составляла 40 эВ и регулировалась подачей переменного или ВЧ потенциала смещения, чтобы избежать зарядки поверхности растущей диэлектрической пленки. Скорость роста покрытия составляла 18 мкм/ч, а некоторые его свойства были близки к характеристикам природного алмаза. Полученные а-С пленки были тверже стекла, прозрачными при толщине 3 мкм, имели диэлектрическую проницаемость от 8 до 14 (у алмаза 16,5), удельное сопротивление порядка  $10^{11}$  Ом·см и показатель преломления 2,0 (у алмаза 2,4). Также наблюдалась устойчивость их к длительному воздействию химически агрессивных сред. Позже были проведены более детальные исследования роста а-С пленок из моноэнергетичных  $C^+$ ,  $C^-$  и  $C^{-2}$  углеродных ионных пучков [26]. Было показано, что покрытия наилучшего качества образуются в интервале энергий 30-150 эВ. Таким образом, данный метод позволял получать качественные а-С пленки на различных подложках, но диаметр зоны однородного осаждения покрытия не превышал 2–3 см.

Для того чтобы повысить площадь осаждения в работе [27] использовали распыление графитовой мишени ионным пучком. Графитовый диск диаметром 10 см распылялся пучком ионов аргона диаметром 25 мм, угол падения пучка на мишень составлял  $30^\circ$  с нормалью к ее поверхности, ионный ток и энергия равнялись 60 мА и 1200 эВ соответственно. Давление в камере поддерживалось на уровне  $7 \cdot 10^{-3}$  Па. Подложка располагалась вблизи мишени почти параллельно пучку, чтобы ионы бомбардировали поверхность растущей пленки под скользящим углом, передавая ей лишь часть своей энергии. Плотность ионного тока на мишень и на подложку составляла 1 и 0.04 мА/см<sup>2</sup>, соответственно. Таким образом, распыляемые атомы графита, прибывающие на подлож-

ку с тепловыми скоростями, получали дополнительную энергию вследствие ионной бомбардировки. Это приводило к образованию а-С пленки, которая имела высокую твердость (более чем 30 ГПа), но была сильно поглощающей в видимом диапазоне и проводящей, скорость роста а-С пленки составляла 300-400 нм/ч. Рамановская спектроскопия также выявила значительное содержание  $sp^2$ -углерода в покрытии. Добавление водорода в камеру непосредственно через ионный источник приводило к росту более прозрачных и диэлектрических а-С пленок, что, по-видимому, связано с травлением  $sp^2$ -углерода ионами водорода.

Модификацией данного метода является использование двух ионных источников – одного для распыления графитовой мишени и второго для бомбардировки подложки [28]. Наличие второго ионного источника позволяет: 1) независимо регулировать интенсивность энергетического воздействия на подложку, 2) улучшать адгезию покрытия путем предварительной очистки и ионного перемешивания на начальных стадиях его роста. В камере поддерживалось давление 0,04 Па. Ионный ток и энергия распыляющего пучка составляли 30 мА и 700 эВ, а плотность тока и энергия бомбардирующего подложку пучка – 0,051 мА/см<sup>2</sup> и 400 эВ, соответственно. В качестве рабочего газа в обоих случаях использовался аргон. Скорость роста а-С пленки составила около 50 нм/ч, что намного меньше, чем в предыдущем случае. Это может быть связано как с меньшим током и энергией распыляющего пучка, так и с более интенсивной бомбардировкой растущей пленки. Полученное покрытие содержало около 50 %  $sp^2$ -углерода, но обладало достаточно высокой плотностью (2,9 г/см<sup>3</sup>) и твердостью. К недостаткам этого метода можно отнести низкую скорость роста и все еще небольшую площадь подложки. Кроме того, энергия распыленных атомов мишени лежит в тепловом диапазоне (~0,1–1 эВ), что вынуждает использовать дополнительное ионное ассистирование процесса роста а-С пленки.

Применение импульсного лазерного распыления мишеней из графита, в отличие от ионного пучка, позволяет достигать гораздо более высокой мгновенной плотности мощности, а, следовательно, и более высокой энергии частиц, осаждающихся на подложку. Улучшение свойств а-С пленок, наносимых методом лазерной абляции графитовых мишеней, достигается следующими факторами: уменьшением длины волны излучения (увеличением энергии фотонов), увеличением импульсной плотности мощности, использованием напряжения смещения подложки и изменением температуры подложки.

Анализ продуктов абляции с помощью время-пролетного масс-спектрометра в работе [29] показал, что уменьшение длины волны излучения приводит к уменьшению размеров углеродных частиц в потоке и уве-

личению их кинетической энергии (до 600 эВ при длине волны 193 нм). При увеличении плотности мощности наблюдается увеличение степени ионизации плазмы и энергии частиц, но при этом происходит увеличение количества макрочастиц графита в потоке, уносимом с мишени. Причем существует пороговое значение плотности мощности при котором содержание  $sp^3$  углерода в наносимой пленке меняется от низкого до высокого (70–85 %), как, например, в [30] где этот порог составил  $1,4 \cdot 10^8$  Вт/см<sup>2</sup> при длине волны 248 нм. В работе [31] было показано, что наиболее оптимальной является комнатная температура подложки во время нанесения пленки, а при температуре 150–200 °С начинается переход алмазоподобного углерода в графитоподобный.

В литературе [32] использовался ультрафиолетовый импульсный лазер с длиной волны 248 нм и длительностью импульса 17 нс. Энергия в импульсе изменялась в пределах 50–300 мДж, при этом мгновенная плотность мощности на поверхности мишени составляла  $2 \cdot 10^8$ – $1 \cdot 10^9$  Вт/см<sup>2</sup>. Частота повторения импульсов равнялась 20 Гц. С помощью зондовой диагностики плазмы и спектроскопии было показано, что основной компонентой плазмы являются однозарядные ионы углерода с энергиями около 400 эВ и 1500 эВ, а фракция нейтральных частиц пренебрежимо мала. В этих условиях формировалась твердая а-С пленка (55–65 ГПа) с высоким содержанием  $sp^3$ -углерода. Скорость роста покрытия была пропорциональна плотности мощности лазера  $w$  и достигала 0.6 мкм/ч при  $w = 1 \cdot 10^9$  Вт/см<sup>2</sup>. При этом качество пленки было значительно лучше, чем в случае ионного распыления графита.

Площадь обрабатываемой поверхности данным методом по-прежнему остается довольно низкой – несколько квадратных сантиметров. Наибольшие подложки, на которые осуществлялось нанесение пленок методом импульсного лазерного распыления, имели диаметр 100–150 мм [33]. Поэтому импульсное лазерное осаждение а-С пленок не может рассматриваться в качестве метода, лежащего в основе высокопроизводительной технологии.

Вакуумное дуговое распыление (ВДР) графита, пожалуй, наиболее успешно применяется для осаждения а-С пленок с большим содержанием  $sp^3$ -углерода (до 80–90 %) и очень высокой твердостью (до 80–90 ГПа). Свойства а-С пленок и характеристики плазмы в случае ВДР и импульсного лазерного распыления близки друг к другу. Хотя особенностью ВДР является возможность получать покрытия на больших поверхностях и с более высокими скоростями роста. Вакуумная дуга характеризуется большим током (сотни ампер), малым (десятки вольт) напряжением горения разряда и низким рабочим давлением ( $10^{-2}$ – $10^{-3}$  Па). Большая плотность тока ( $10^4$ – $10^8$  А/см<sup>2</sup>) в области катодного пятна спо-

способствует эффективной абляции графита. Это приводит к тому, что образующаяся плазма имеет высокую концентрацию (до  $10^{13} \text{ см}^{-3}$ ) и состоит в основном (на 70 %) из однозарядных ионов углерода. Однако это также приводит и к наличию крупной капельной фракции в плазменном потоке, что отрицательно сказывается на качестве получаемых покрытий. Для повышения стабильности горения дуги и уменьшения капельной фракции используют наложение магнитного поля, а также экраны и магнитные фильтры различных конструкций. Скорость роста а-С покрытия в случае ВДР постоянного тока обычно составляет 1–3 мкм/ч. Достаточно высокие скорости роста и низкие рабочие давления приводят к низкому содержанию примесных атомов из газовой атмосферы в покрытии.

В работе [34] использовался импульсный электродуговой источник углеродной плазмы. Ток разряда с длительностью импульсов 400 мкс и амплитудой 3 кА имел частоту следования импульсов 0.1–35 Гц. Вблизи подложек, расположенных на расстоянии 35–40 см, концентрация и степень ионизации плазмы составляли  $2 \cdot 10^{12}$ – $5 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$  и 80–95 % соответственно, что выше, чем в случае постоянного ВДР. Следует отметить, что столь высокие показатели были достигнуты без использования магнитных фильтров для удаления макрочастиц. Энергия ионов углерода составляла 40–80 эВ, что позволяло получать а-С пленки твердостью 70 ГПа без подачи дополнительного потенциала смещения на подложку. Кроме того, средняя скорость роста покрытия увеличилась на порядок по сравнению с постоянным ВДР и составила 15 мкм/ч при частоте следования разрядных импульсов 15 Гц и зоне напыления диаметром 8 см.

В некоторых случаях на подложку подается импульсное напряжение смещения, амплитуда которого позволяет управлять свойствами а-С пленок. Так в [35] пленки, нанесенные методом ВДР, состояли из чередующихся твердых ( $\sim 60$  ГПа) и «мягких» ( $\sim 20$ – $25$  ГПа) слоев, сформированных благодаря использованию импульсного напряжения смещения с амплитудой  $-100$  В и  $-2$  кВ, соответственно. Это позволило значительно снизить внутренние напряжения в пленке и, в какой-то мере, решить проблему нанесения толстых а-С пленок.

Магнетронное распыление материалов позволяет получать покрытия на подложках большой площади с достаточно высокими скоростями роста. Однако в данном методе, также как и при ионном распылении графита, требуется дополнительная активация поверхности растущей пленки ионной бомбардировкой. Для этого необходимо повышать степень ионизации плазмы вблизи подложки и энергию поступающих на нее ионов.

Для нанесения а-С пленок в основном используется магнетронное распыление графита постоянным током. Высокочастотное магнетронное распыление используется реже по нескольким причинам. Во-первых, ВЧ магнетроны используются, как правило, для распыления непроводящих материалов. Во-вторых, стоимость ВЧ источников питания значительно выше источников, работающих на постоянном токе. В-третьих, углеродные пленки, нанесенные ВЧ магнетронами имеют меньшую скорость роста и твердость, чем пленки нанесенные методом постоянного магнетронного распыления.

В работе [36] а-С пленки толщиной 2 мкм наносились на стеклянные и кварцевые подложки, нагретые до температуры 300–530 К, путем распыления графитовой мишени диаметром 8,5 см в атмосфере аргона. Скорость нанесения пленки составляла 0,7 мкм/ч при плотности мощности 1–2 Вт/см<sup>2</sup>. Оценка содержания  $sp^3$  углерода в полученных пленках с помощью инфракрасной спектроскопии с Фурье-преобразованием показала, что максимальное отношение  $sp^3/sp^2$  равнялось 12,5. При этом внутренние напряжения в пленках и их твердость находились в диапазонах 0,5–4 ГПа и 19–23 ГПа, соответственно. Наилучшие параметры пленок были получены при подаче отрицательного потенциала смещения амплитудой 100 В на проволочную сетку, расположенную в непосредственной близости от поверхности подложки.

В работе [37] исследовалось влияние давления, напряжения смещения подложки и количества метана в его смеси с аргоном на свойства а-С пленок, получаемых на кремнии методом обычного магнетронного распыления. Пленки наносились при мощности 960 Вт. На подложку подавалось напряжение смещения до –150 В от ВЧ источника питания (13,56 МГц). Было показано, что увеличение давления от 0,17 до 2,8 Па приводит к снижению твердости и внутренних напряжений в пленках от 25 до 16 ГПа и от 0,7 до 0,3 ГПа, соответственно. Это может объясняться увеличением количества абсорбированного газа на границах растущих зерен или кластеров, который приводит к недостаточному их соединению. При низких давлениях энергии ионов аргона и атомов углерода, прибывающих на подложку, достаточно для удаления газовых включений с ее поверхности. Увеличение давления приводит к снижению средней энергии конденсирующихся на подложке атомов углерода. Подача на подложку отрицательного смещения величиной 100 В позволила получить пленку с твердостью 50 ГПа. Такое увеличение твердости может быть также вызвано уменьшением газовых включений в пленке, приводящим к увеличению контактов между соседними кластерами и уменьшению рассеивания электронов на многочисленных границах кластеров. Также было показано, что небольшое добавление ме-

тана к аргону ведет к увеличению внутренних напряжений и твердости а-С:Н пленок по сравнению с а-С пленками. Картины электронной дифракции всех исследуемых пленок показали, что атомы углерода связаны преимущественно  $sp^2$  связями. Это доказывает, что твердые пленки могут формироваться и с большим содержанием  $sp^2$  углерода, также как и в работе [38].

Большой интерес с точки зрения эффективности нанесения твердых углеродных пленок представляет несбалансированное магнетронное распыление. В [39] описано нанесение а-С:Н пленок с помощью несбалансированного магнетрона, работающего в атмосфере аргона и метана. Плазменные измерения показали, что концентрация плазмы и плотность ионного тока в области подложки почти в 10 раз больше чем в случае обычного сбалансированного магнетронного распыления, и они равняются  $8 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-3}$  и  $3 \text{ мА/см}^2$ , соответственно при мощности 1 кВт и давлении аргона 0,27 Па. Это позволяет наносить пленки со скоростью 3,6 мкм/ч. Смещение, подаваемое на подложку, было импульсным для предотвращения зарядки поверхности и имело частоту 50 кГц. Полученные пленки имели твердость 14 ГПа.

В работе [40] исследовалось влияние параметров импульсного смещения подложки на пленки, наносимые методом несбалансированного магнетронного распыления. Было показано, что увеличение амплитуды импульсов смещения от 20 до 90 В приводит к увеличению тока смещения от 90 до 190 мА и твердости пленки от 16 до 33 ГПа. Увеличение частоты следования импульсов от 50 до 250 кГц приводит к увеличению тока смещения от 190 до 320 мА, но к уменьшению твердости пленки от 40 ГПа (75 кГц) до 17,9 ГПа (250 кГц). Исследования микроструктуры пленок, полученных при наиболее оптимальных параметрах нанесения, показали, что пленки имеют очень однородную и плотную структуру с гладкой поверхностью и прочной связью с подложкой. Пленки имели коэффициент трения и скорость износа, лежащие в диапазонах 0,08-0,16 и  $10^{-18}$ - $10^{-16}$ , соответственно. Т. о. меняя параметры импульсного смещения подложки можно управлять свойствами а-С пленок в довольно широких пределах. Увеличение твердости пленок выше 25 ГПа, по-видимому, связывается не с алмазной структурой, а с формированием поперечных межатомных связей внутри графитоподобных структур.

Существует другой способ повышения степени ионизации плазмы в случае магнетронного распыления. Это использование импульсного питания магнетронного разряда. В литературе [41] распыление графитовой мишени диаметром 15 см осуществлялось импульсами с длительностью 100 мкс, следующими с частотой 140 Гц. Мощность в импульсе

достигала значения 300 кВт, напряжение и ток равнялись 700 В и 300 А, соответственно. Получаемые а-С пленки имели плотность  $2,7 \text{ г/см}^3$ , что значительно превышает плотность пленок, наносимых постоянным магнетронным распылением ( $\sim 2,0 \text{ г/см}^3$ ). Оптические эмиссионные спектры, снятые как для постоянного, так и для импульсного магнетронного разрядов, показывают значительное увеличение степени ионизации плазмы и количества однократно заряженных ионов углерода в плазме импульсного разряда.

Из обзора вакуумно-плазменных методов нанесения а-С пленок можно сделать вывод, что магнетронное распыление обладает наибольшим потенциалом, с точки зрения масштабирования процесса нанесения покрытий с приемлемыми скоростями роста.

### **3.3. Коррозионно- и эрозионностойкие покрытия**

#### ***3.3.1. Металлические защитные покрытия***

Защитными металлическими покрытиями называют наносимые на поверхность защищаемого изделия слои металла с целью защиты его от коррозии. Если наряду с защитой от коррозии покрытие служит также для декоративных целей, его называют защитно-декоративным. Роль покрытия, как средства защиты от коррозии, сводится, в основном, к изоляции металла от внешней среды.

#### *Классификация металлических защитных покрытий*

Металлические покрытия различаются по назначению, условиям эксплуатации, методам нанесения, механизму защиты.

По назначению металлические покрытия подразделяются:

- на защитные, применяемые для предохранения основного металла от коррозии;
- защитно-декоративные, применяемые для деталей, требующих, наряду с защитой от коррозии, также и декоративной отделки;
- покрытия, более широкого назначения, применяемые для специальных целей, например, для повышения твердости, износостойкости, антифрикционных свойств деталей и др.

По условиям эксплуатации покрытия подразделяются на эксплуатируемые в агрессивной среде, в атмосферных условиях, при высоких температурах.

По методам нанесения металлические защитные покрытия подразделяются на гальванические, горячие, термодиффузионные, металлизационные, плакировочные.

К гальваническим относятся покрытия, которые получают путем осаждения слоя металла из электролита, содержащего ионы этого металла, под действием постоянного тока.

Горячие покрытия получают при погружении защищаемого изделия в ванну с расплавленным металлом (например, покрытие листового железа, проволоки).

Термодиффузионные покрытия образуются в результате насыщения поверхностных слоев защищаемого металла атомами защищающего металла при высоких температурах.

Металлизация – способ нанесения металлических защитных покрытий путем распыления расплавленного металла струей сжатого воздуха или инертного газа.

Плакировочное покрытие получается путем нанесения на обе стороны защищаемого металла слоя коррозионно-стойкого металла. Прочное соединение получается в результате взаимной диффузии на границе двух металлов в процессе горячей прокатки.

Независимо от способа нанесения, все металлические покрытия должны удовлетворять следующим основным требованиям:

- быть прочносцепленными с основой и не отслаиваться при любых условиях эксплуатации;
- быть плотными, мелкокристаллическими, обеспечивающими коррозионную стойкость изделия;
- иметь минимальную пористость;
- удовлетворять специальным требованиям к покрытию: твердости, износостойкости, удельному электросопротивлению, оптическим свойствам, антифрикционным свойствам и др.

По механизму защиты металлические покрытия подразделяются на анодные и катодные. К катодным покрытиям относятся покрытия, потенциалы которых в данной среде имеют более положительное значение, чем потенциал основного металла. По отношению к стали катодными покрытиями являются медные, никелевые, золотые, серебряные, палладиевые и др. Катодные покрытия могут служить надежной защитой от коррозии только при отсутствии в них пор, трещин и других дефектов, т. е. при условии их сплошности. При повреждении покрытия или наличии пор возникает коррозионный элемент, в котором основной металл служит анодом и растворяется, а материал покрытия – катодом, на котором идет процесс или восстановления водорода, или ионизации кислорода (рис. 7, а).

Анодные покрытия имеют более отрицательный потенциал, чем потенциал основного металла. По отношению к стали анодными покрытиями являются цинковое, кадмиевое, марганцевое и др. В случаях применения анодных покрытий условие сплошности необязательно. При наличии дефектов в покрытии при действии агрессивных растворов возникает коррозионный гальванический элемент, в котором основной металл будет катодом, а металл покрытия – анодом, поэтому защищаемое изделие не будет корродировать (рис. 7, б).

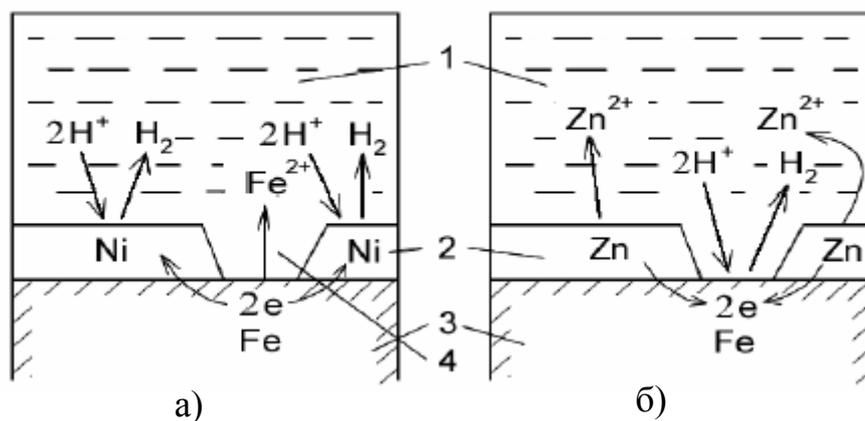


Рис. 7. Схема коррозии металла в кислом растворе при нарушении металлических покрытий:

а – катодного, б – анодного; 1 – раствор, 2 – покрытие, 3 – основной металл, 4 – дефект в покрытии

Защитные свойства и продолжительность срока службы анодных покрытий зависят от их толщины, а катодных покрытий – не только от толщины, но и от их сплошности. При выборе покрытия, наряду с конструктивными соображениями, необходимо учитывать условия эксплуатации детали, коррозионную стойкость металлов, допустимость гальванических пар, возникающих при сопряжении деталей в узлы, и характеристику защитных свойств покрытия. Вид покрытия выбирается с учетом электрохимических свойств металлов основы и покрытия. Величиной, определяющей электро-химические свойства металла является электродный потенциал.

При сопряжении деталей в узлы не допускается образования гальванических пар, вызывающих коррозию металла. В справочниках машиностроителя имеются специальные таблицы, где приведены допустимые и недопустимые гальванические пары, например, хром, олово, медь и ее сплавы, нержавеющая сталь образуют недопустимые гальванические пары с цинком и его сплавами.

## Гальванические покрытия

Гальванические покрытия, как защитные покрытия от коррозии, нашли широкое применение во многих отраслях промышленности благодаря надежной защите от коррозии и высокой экономичности процессов осаждения. Для защиты от коррозии и в защитно-декоративных целях широко используются цинковое, никелевое, хромовое и другие гальванические покрытия.

*Электролитическое цинкование.* Цинк – серебристо-белый металл, на воздухе тускнеет, покрываясь пленкой оксида цинка или его углекислой солью. Электролитическое покрытие цинком применяют для защиты стали и чугуна от коррозии. Цинк обладает более отрицательным потенциалом, чем железо, поэтому в гальванической паре с железом он является анодом. Цинковое покрытие, разрушаясь в процессе эксплуатации, предохраняет от коррозии основной металл, и чем большую толщину имеет цинковое покрытие, тем дольше оно защищает. Цинковые покрытия широко применяются для покрытия деталей приборов, изделий, крепежных деталей, труб, резервуаров.

*Электролитическое кадмирование.* Кадмий – металл серебристо-белого цвета, мягкий, пластичный, ковкий, легко полируется. Электрохимический потенциал кадмия близок к потенциалу железа. В растворах, содержащих хлориды, потенциал кадмия более электроотрицателен, чем потенциал железа, поэтому кадмиевые покрытия рекомендуют для изделий, подвергающихся воздействию атмосферы или влажной среды, содержащей хлориды (морская, тропическая атмосфера). Поскольку кадмий значительно пластичнее цинка, резьбовые и другие свинчиваемые детали предпочитают кадмировать.

*Электролитическое никелирование.* Никель – твердый и ковкий металл, отличается высокой стойкостью против атмосферных воздействий. На воздухе никель покрывается прозрачной пассивной пленкой, вследствие чего долго сохраняет блеск. Никелевые покрытия широко применяются для защитно-декоративных целей. Широкому распространению никелевого покрытия способствовала его высокая антикоррозионная стойкость в атмосфере, в растворах щелочей и некоторых органических кислот. Так как никель является более благородным металлом, чем железо, то защита от коррозии никелевым покрытием возможна только при отсутствии в нем пор. Для повышения коррозионной стойкости стальные детали обычно покрывают сначала относительно толстым (25–35 мкм) слоем меди, а затем слоем никеля толщиной 10.15 мкм.

*Электролитическое хромирование.* Хром – металл серебристо-стального цвета, твердый, хрупкий, имеет более отрицательный потен-

циал, чем железо, но не защищает его электрохимически на воздухе и в окислительной среде, так как вследствие сильно выраженной способности к пассивированию он приобретает свойства благородных металлов. Поэтому электролитические осадки хрома долго сохраняют на воздухе блеск. Кроме того, хром стоек в азотной кислоте, а органические кислоты и сероводород на него вообще не действуют, растворяется в соляной и горячей серной кислотах.

Хромовые покрытия жароустойчивы и обладают большой твердостью и износостойкостью. По твердости они превосходят высокоуглеродистую и закаленную стали. Хромирование получило широкое применение в промышленности при изготовлении режущих инструментов, осей, цилиндров двигателей, лопастей водяных и паровых турбин, пресс-форм, штампов. Хромирование широко применяется и как защитно-декоративное покрытие. Электролитические осадки хрома, особенно блестящие, отличаются большой пористостью, склонностью к растрескиванию. В связи с этим хромовое покрытие, нанесенное непосредственно на поверхность стали, не обеспечивает надежной защиты ее от коррозии. Для повышения коррозионной стойкости изделие сначала покрывают слоем меди (15–20 мкм), затем слоем никеля (10–15 мкм) и тонким слоем хрома.

Пористость хромовых покрытий в некоторых случаях используют для увеличения срока службы трущихся деталей, требующих постоянной смазки поверхности. Хромовое покрытие, пронизанное микротрещинами, впитывает смазочный материал, обеспечивая тем самым смазку без непрерывной подачи ее извне.

### *Диффузионные, горячие, металлизационные и плакированные покрытия*

#### *Нанесение покрытия методом погружения в расплавленный металл*

Способ горячего нанесения металлических покрытий заключается в погружении детали (после обезжиривания и травления) в расплавленный металл. Для получения покрытий горячим способом необходимы следующие условия:

– металл покрытия должен образовывать химическое соединение или твердый раствор с основным металлом, в противном случае расплавленный металл не смачивает поверхность металла и образование покрытия невозможно;

– металл покрытия должен иметь более низкую температуру плавления, чем температура плавления основного металла.

Этот метод используют для покрытия стальных изделий цинком, оловом, сплавами свинца и алюминия. Горячее лужение применяется в

основном для защиты от коррозии аппаратов и изделий пищевой и медицинской промышленности. Горячее цинкование используют для защиты листов кровельного железа, проволоки, ленты и готовых изделий от коррозии в атмосфере, воде и ряде нейтральных растворов. В химическом машиностроении большое распространение получило покрытие сплавами свинца. Расплавленный свинец не смачивает железо, поэтому в него добавляют олово или сурьму, которые растворяются и в свинце, и в стали.

Метод погружения в расплавленный металл имеет ряд недостатков:

- трудность регулирования толщины покрытия;
- неравномерность толщины покрытия;
- большой расход металла.

### *Диффузионные покрытия металлами*

Изделия из железных сплавов обладают недостаточной стойкостью против газовой коррозии. Повышения жаростойкости металла можно достичь насыщением его поверхности другими металлами. Диффузионные покрытия обладают сравнительно высокой коррозионной стойкостью и жаростойкостью.

Диффузионные покрытия получают в результате насыщения поверхностных слоев защищаемого металла атомами защищающего металла при высоких температурах. В результате взаимной диффузии образуются покрытия, толщина которых определяется температурой и временем обработки.

Покрытия имеют переменный состав: поверхность покрытия состоит из чистого металла, а по мере удаления вглубь уменьшается процент металла покрытия.

Практическое применение нашли покрытия алюминием (алитирование), кремнием (термосилицирование), титаном (титанирование), хромом (термохромирование). Эти покрытия обладают высокой коррозионной стойкостью и жаростойкостью вследствие образования на поверхности оксидов защищающего металла.

Диффузионное покрытие получают при совместном нагревании защищаемых изделий и металла покрытия при определенной температуре. Насыщение можно проводить в порошкообразных смесях, в расплавленных средах и в газовой фазе. Возможность образования диффузионных покрытий связана с процессом диффузии в твердых телах при нагревании. При этом атомы металла могут покидать свои места в кристаллической решетке в результате тепловых колебаний и миграции,

образуя вакантные места, происходит перемещение как атомов, покинувших свои места в решетке, так и пустых мест – «дырок». С повышением температуры количество «дырок» увеличивается. В тех случаях, когда «дырки» заполняются инородными атомами растворяемого вещества, совершается процесс диффузии одного элемента в другой.

Термохромирование повышает жаростойкость, твердость стали и сопротивление износу. Жаростойкость термохромированной стали повышается до 800 °С. Высокая твердость поверхностного слоя обусловлена образованием карбидов хрома.

Силицирование повышает жаростойкость стали до 850 °С, а также коррозионную стойкость в азотной и соляной кислотах. Силицированные изделия из углеродистой стали приобретают свойства, присущие железозкремнистым сплавам. Этому процессу подвергают, в основном, стальные кислотопроводы, детали насосов для перекачки кислот, различную арматуру аппаратов, применяемую в химической промышленности.

Алитирование – процесс насыщения алюминием поверхностных слоев стали, чугуна и меди – предназначено для повышения жаростойкости изделий.

### *Металлизационные покрытия*

Металлизация – способ получения металлических защитных покрытий на различных аппаратах, деталях судов и т. д. При этом способе расплавленный металл с помощью струи сжатого воздуха или инертного газа наносится на защищаемую поверхность. Этим методом можно получить слои любой толщины и с хорошим сцеплением с основным металлом.

Широкое применение в промышленности имеет металлизация цинком, кадмием, свинцом, алюминием, никелем, медью, молибденом, вольфрамом, титаном и другими металлами.

### *Плакирование*

Плакирование применяется для защиты коррозионно-нестойких металлов металлами, обладающими повышенной коррозионной стойкостью в данной среде.

Суть плакирования заключается в том, что на одну или обе стороны металла наносится коррозионно-стойкий слой металла (в виде пакета), который затем подвергают горячей прокатке. При этом образуется прочное соединение вследствие диффузии на границе двух металлов.

Таким образом, сталь плакируют медью, латунью, никелем, алюминием, нержавеющей сталью; медь плакируют золотом, серебром; дюралюминий – алюминием и т. д.

### *3.3.2. Неметаллические защитные покрытия*

Неметаллические покрытия также находят применение в качестве защитных покрытий от коррозии. Существенное отличие неметаллических покрытий от металлических состоит в том, что они не электропроводны, и поэтому их разрушение вызывается химическими и механическими факторами, а не электрохимическими процессами.

#### *Лакокрасочные покрытия*

Применение лакокрасочных покрытий является наиболее распространенным способом защиты от коррозии, так как они обладают рядом преимуществ по сравнению с другими видами покрытий: относительно простой технологией нанесения, возможностью получения покрытий любого цвета, сравнительно низкой стоимостью. К недостаткам лакокрасочных покрытий следует отнести их низкую термостойкость, невысокую механическую прочность, недостаточную стойкость в водной среде.

Лакокрасочные материалы подразделяются на лаки, краски и эмали. В состав лакокрасочных материалов входят органические пленкообразующие вещества и пигменты (красители).

Лакокрасочные покрытия наносят с помощью кисти, погружением, распылением, в электрическом поле. Рассмотрим подробнее последний метод, в котором используется разряд в газе.

Окраска в электрическом поле основана на физическом явлении – электрофорезе (перенос в электрическом поле электрически заряженных частиц). В окрасочной камере устанавливаются рамки с натянутыми на них тонкими проволоками – электродными сетками. От источника постоянного тока к сеткам подается отрицательный потенциал высокого напряжения – до 130 кВ. Положительная клемма источника высокого напряжения заземляется. Вдоль электродных сеток на конвейере перемещаются изделия, конвейер заземлен. Между подвешенными на нем изделиями и электродными сетками появляется электрическое поле высокого напряжения. При возникновении разряда появляется слабое свечение – корона вокруг проволочного электрода. При этом частицы воздуха ионизируются, образуя положительно заряженные частицы (катионы) и отрицательно заряженные (анионы). Частицы краски, распыленные сжатым воздухом, вносимые в поле коронного разряда, будут заряжаться, притягиваться к изделию, осаждаться на нем, покрывать его ровным слоем и отдавать приобретенный заряд. По сравнению с простым воздушным распылением окраска в электрическом поле позволяет максимально сократить потери краски, при этом краска ложится на изделие ровным слоем необходимой толщины.

### *Оксидные защитные пленки*

*Оксидирование стали.* Естественные оксидные пленки образуются на поверхности металлов под влиянием кислорода воздуха. Однако такие пленки имеют незначительную толщину и поэтому не могут служить надежной защитой от коррозии. Оксидные пленки большой толщины можно получить искусственным путем. Оксидирование может осуществляться паротермическим, химическим и электрохимическим способами.

Оксидирование черных металлов нашло широкое применение в промышленности для защиты от атмосферной коррозии. Оксидную пленку на стали можно получить электрохимическим окислением в электролитах, путем химической обработки в кислых или щелочных окислительных растворах, а также нагревом в атмосфере водяного пара. Наибольшее распространение в промышленности получили химические методы щелочного и паротермического оксидирования стали [056].

*Оксидирование алюминия и его сплавов.* Оксидирование алюминия и его сплавов осуществляют химическим или электрохимическим методами. В результате химического оксидирования получают малопрочные пленки толщиной 1–2 мкм, поэтому этот процесс распространен в промышленности недостаточно широко.

Электрохимическое оксидирование алюминия и его сплавов (анодирование) применяется для защиты изделий от коррозии, для декоративной отделки, придания электроизоляционных свойств. Анодирование осуществляется в серноокислых, хромовокислых и щавелевокислых электролитах. Анодирование в щавелевой кислоте применяется для получения оксидной пленки, обладающей электроизоляционными свойствами. В промышленности нашло широкое применение анодирование в серной кислоте с концентрацией 200 г/л. Процесс ведут при анодной плотности тока 80–250 А/м<sup>2</sup>, комнатной температуре в течение 0,5 ч. Изделия навешивают на анодную штангу, а катодом служит листовой свинец.

### *Эмалевые покрытия*

Эмаль представляет собой стекловидную массу, жаростойкую, устойчивую во всех органических и минеральных кислотах, за исключением фтористоводородной кислоты и ее солей. Этот вид покрытия распространен в производстве аппаратов для химической промышленности и изделий домашнего обихода.

Эмаль состоит из стеклообразующих и вспомогательных компонентов. Стеклообразующими материалами являются диоксид кремния в виде кварцитов или речного песка, борный ангидрид, оксиды свинца, цинка, алюминия. К вспомогательным материалам относятся: окислите-

ли (нитраты натрия или калия, оксид марганца), оксиды, способствующие лучшему сцеплению эмали с металлом (оксиды натрия и никеля), глушители (фторид кальция, криолит), красящие вещества, приводящие эмаль в непрозрачное состояние (сульфид кадмия, оксиды кальция, алюминия, хрома и др.).

Высокая химическая стойкость эмалей обусловлена присутствием буры и кремнезема, термостойкость обеспечивается близостью температурных коэффициентов линейного расширения покрытия и металла.

### **3.4. Оптические покрытия**

Развитие оптики многослойных тонкопленочных покрытий тесно связано с прогрессом в оптоэлектронике и квантовой электронике, оптическом приборостроении, спектроскопии и голографии. Интерференционные покрытия применяют для получения высоких коэффициентов отражения (зеркальные покрытия), для увеличения пропускания и контрастности (просветляющие покрытия), для спектрального и энергетического разделения и сложения оптических сигналов и их хроматической коррекции (узко- и широкополосные отрезающие фильтры), для изменения поляризации излучения (интерференционные поляризаторы).

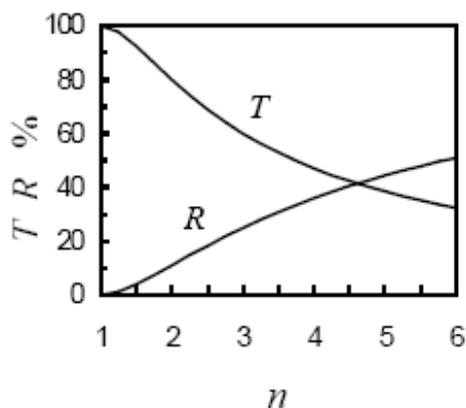
Для получения многослойных интерференционных покрытий наряду с традиционными методами термического резистивного испарения в вакууме, широкое распространение получил метод электроннолучевого испарения, позволяющий получать пленки и покрытия на основе тугоплавких оксидов металлов и полупроводников.

Рассмотрим конкретные типы покрытий, которые в настоящее время широко применяются в приборах оптоэлектроники.

#### ***3.4.1. Просветляющие покрытия в оптике***

Просветление поверхностей элементов оптических систем используется по двум причинам. Во-первых, для уменьшения потерь интенсивности падающего излучения на отражение, т. е. увеличения пропускной способности оптического элемента. Это особенно актуально при разработке различных фотоприемных устройств, в частности солнечных элементов. Во-вторых, если на плоскость изображения попадает свет, претерпевший многократные отражения от поверхностей элементов (так называемые «блики»), то это приводит к уменьшению контраста и четкости изображения. Создание антибликовых покрытий за счет их просветления особенно актуально при разработке устройств отображения информации: электровакуумных мониторов, кинескопов, а также входных оптических систем фото- и видеоаппаратуры [42].

На рис. 8 приведены зависимости вычисленного по формуле Френеля [43] коэффициента отражения  $R$  на границе раздела сред воздух-вещество и коэффициента пропускания  $T$  плоскопараллельной пластинки из того же вещества от показателя преломления вещества  $n$ . Этот рисунок красноречиво показывает, насколько велики могут быть потери на отражение оптических систем из различных материалов, которые в реальных случаях могут быть гораздо выше для более чем одной пластины из разных веществ.



$$T = \frac{1 - R}{1 + R}$$

$$R = \left( \frac{1 - n}{1 + n} \right)^2$$

Рис. 8. Зависимости пропускания  $T$  плоскопараллельной пластинки, вычисленного сложением интенсивностей, и отражения  $R$  одной поверхности от показателя преломления пластинки  $n$

#### *Пленочные материалы для просветляющих покрытий*

В зависимости от конструкции просветляющего покрытия и волнового диапазона просветления выбираются покрытия различных материалов. Поскольку эти покрытия создаются методами напыления, то важно, чтобы качество оптических пленочных материалов удовлетворяло ряду важных критериев:

- 1) прозрачность;
- 2) оптимальный показатель преломления;
- 3) оптическая однородность;
- 4) относительная плотность;
- 5) высокие адгезия и твердость, низкие механические напряжения;
- 6) подходящие к эксплуатации химические свойства (растворимость, реактивность);
- 7) стабильность поведения в условиях среды эксплуатации.

Рассмотрим кратко некоторые требования к пленочным материалам, подробная информация о которых может быть найдена в [44].

*Прозрачность.* Световые потери в пленках должны быть минимальны, что особенно важно при создании многослойных просветляющих покрытий из разных материалов.

Обычно считается, что полные потери в многослойных системах – это сумма потерь на рассеяние и истинное поглощение. Какой из этих факторов является доминирующим, во многом зависит от конкретной ситуации. Потери, связанные с рассеянием, уменьшаются технологически при получении пленок максимально оптически однородных, не содержащих на поверхности и в объеме пор, трещин, пузырьков и других подобных дефектов.

Потери, обусловленные истинным, присущим данному материалу, поглощением, могут быть уменьшены только правильным подбором сорта материала к длине волны. Учитывая дисперсию показателя поглощения  $k$  выбираемого материала, под  $\lambda_{\text{раб}}$  используется область дисперсии достаточно далекая от края поглощения материала.

Чтобы световые потери в многослойных просветляющих покрытиях оставались незначительными, потери в пленках толщиной 100 нм должны быть меньше 0,01 %. Это соответствует  $k \approx 0,44 \cdot 10^{-4}$  или  $\alpha \approx 10 \text{ см}^{-1}$ .

*Показатель преломления* диэлектрических и полупроводниковых пленок зависит от нескольких факторов:

- от природы материала или, точнее, от типа химической связи в материале [44]. Обычно показатель преломления возрастает с увеличением атомного веса элемента; например, для углерода  $n = 2,38$ , для Si  $n = 3,4$ , для Ge  $n = 4,0$  (на  $\lambda = 4 \text{ мкм}$ ). У соединений с преимущественно ионными связями показатель преломления ниже, чем у соединений с доминирующей ковалентной связью. Так, для  $\text{PbF}_2$   $n = 1,76$ , для  $\text{PbO}$   $n = 2,6$ , для  $\text{PbTe}$   $n = 3,9$ ;

- от кристаллической структуры. Для пленок  $\text{TiO}_2$  характерна сильная зависимость  $n$  от температуры подложки ( $T_s$ ), определяющей структуру пленок. Так, в интервале от 20 до 400 °C пленки могут быть либо аморфные, либо со структурой анатаза или рутила, либо представлять смесь аморфной и кристаллической фаз. При таком  $\Delta T_s$   $n = 1,9 \dots 2,6$  при  $\lambda = 550 \text{ нм}$ ;

- от изменения размера зерен, плотности, концентрации поглощенных паров воды и состава пленок [44].

Относительная плотность  $\rho$  есть отношение плотности пленки  $\rho_f$  к плотности массивного образца  $\rho_m$ . Относительная плотность и показатель преломления связаны соотношением:

$$\rho = \frac{\rho_f}{\rho_m} = \frac{n_f^2 - 1}{n_f^2 + 2} \cdot \frac{n_m^2 + 2}{n_m^2 - 1},$$

где  $n_f$  и  $n_m$  – показатели преломления для пленки и массивного образца, соответственно.

Уменьшение  $\rho$  может быть связано со структурными дефектами, обусловленными внедрением в пленку молекул газа, реиспарением внедренных молекул, наличием микропор. Увеличение  $T_s$  обычно приводит к возрастанию  $\rho$ .

Рассмотренным требованиям к пленочным материалам многослойных интерференционных просветляющих покрытий удовлетворяют диэлектрические и полупроводниковые материалы. Среди диэлектриков чаще всего применимы оксиды, фториды, некоторые хлориды, сульфиды и селениды. Среди полупроводников – кремний, германий и теллур.

В таблице 11 приведены значения оптических постоянных наиболее распространенных диэлектрических и полупроводниковых пленочных материалов, полученных различными методами. Таблица составлена по данным отечественных и зарубежных работ [45]. Следует отметить, что оптические постоянные существенно зависят как от способа получения пленок, так и от технологических режимов. Следовательно, их следует рассматривать как ориентировочные.

Таблица 11. Параметры и методы получения пленочных материалов оптических покрытий

Пленочный материал	Способ получения	Область прозрачности, мкм	Показатель преломления $n$ в интервале длин волн от $\lambda_1$ до $\lambda_2$		Показатель поглощения $k$ на длине волны $\lambda$ , мкм	
			$n$	$\lambda_1-\lambda_2$	$k$	$\lambda$
1	2	3	4	5	6	7
$\text{Na}_3\text{AlF}_6$	ТИ, ЭЛИ	0,20–14	1,37–1,32	0,20–2	–	–
$\text{MgF}_2$	ТИ, ЭЛИ	0,11–10	1,40–1,32	0,25–2	$6,0 \cdot 10^{-6}$ $9,0 \cdot 10^{-5}$	1,06 0,52
$\text{ThF}_4$	ТИ	0,20–15	0,57–1,5	0,25–2	$2,0 \cdot 10^{-6}$ $5,0 \cdot 10^{-6}$	1,06 0,52
$\text{CeF}_3$	ТИ	0,30–5	1,69–1,59	0,25–2	–	–
$\text{LaF}_3$	ТИ, ЭЛИ	0,22–2	1,65–1,57	0,25–2	$1,0 \cdot 10^{-3}$	0,25
$\text{NaF}_3$	ТИ, ЭЛИ	0,22–2	1,68–1,58	0,25–2	–	–
$\text{PbF}_2$	ТИ	0,24–20	1,75–1,7	0,55–1	–	–
$\text{SiO}_2$	ЭЛИ, КР, ВР, МР, ОР	0,20–8	1,46–1,44	0,4–1,6	$2,0 \cdot 10^{-6}$ $1,5 \cdot 10^{-5}$	1,06 0,52
$\text{Al}_2\text{O}_3$	ЭЛИ, КР, МР, ВР	0,20–11	1,65–1,57	0,5–1,6	$8,0 \cdot 10^{-6}$ $2,3 \cdot 10^{-5}$	1,06 0,52
$\text{U}_2\text{O}_3$	ЭЛИ, ТИ	–	1,95–1,77	0,25–2	$4,0 \cdot 10^{-3}$	0,25
$\text{HfO}_2$	ЭЛИ, КР	0,25–9	2,31–1,97	0,25–2	$1,6 \cdot 10^{-3}$	0,25

Пленочный материал	Способ получения	Область прозрачности, мкм	Показатель преломления $n$ в интервале длин волн от $\lambda_1$ до $\lambda_2$		Показатель поглощения $k$ на длине волны $\lambda$ , мкм	
			$n$	$\lambda_1-\lambda_2$	$k$	$\lambda$
1	2	3	4	5	6	7
ZrO <sub>2</sub>	ЭЛИ, КР	0,25–9	2,32–1,98	0,25–2	1,0·10 <sup>-2</sup>	0,25
CeO <sub>2</sub>	ТИ, ЭЛИ	0,46–2	2,52–1,92	0,40–2	–	–
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	ЭЛИ, КР, МР, ВР, ОР	0,30–2	2,50–2,06	0,25–2	8,0·10 <sup>-3</sup>	0,3
TiO <sub>2</sub>	ТРИ, ЭЛИ, КР, МР, ОР	0,40–3	2,55–2,1	0,40–1,5	2,5·10 <sup>-4</sup> 7,5·10 <sup>-1</sup>	1,06 0,52
ZnS	ТИ, ЭЛИ	0,38–25	2,35–2,2	0,40–5	3,0·10 <sup>-6</sup> 2,7·10 <sup>-4</sup>	1,06 0,52
ZnSe	ТИ	0,60–15	2,60–2,3	0,50–2	–	–
Si	ТИ, ЭЛИ	1,10–9	3,4	3	–	–
Ge	ТИ, ЭЛИ	1,70–23	4,4	2	–	–
PbTe	ТИ, ЭЛИ	3,50–20	5,6	1–8	–	–
CdTe	ТИ, ЭЛИ	0,96–28	2,7	1–8	–	–
MoO <sub>2</sub>	МР	0,50→1	2,01–2,04	0,5–0,9	1,5·10 <sup>-3</sup>	0,5
WO <sub>3</sub>	МР, ОР	0,40→1	2,2	0,5–0,9	5,0·10 <sup>-4</sup>	0,6

*Обозначения.* ТИ – термическое испарение; ТРИ – термическое реактивное испарение; ЭЛИ – электронно-лучевое испарение; КР – катодное распыление; ВР – высокочастотное распыление; МР – магнетронное распыление; ОР – осаждение из растворов.

#### *Особенности технологии изготовления просветляющих покрытий*

Для изготовления просветляющих покрытий наибольшее применение получили вакуумные методы нанесения пленок. В настоящее время используются как традиционные методы испарения в вакууме, так и современные методы ионно-плазменного распыления. Последние удобны более широкими возможностями получения композиционных материалов и смесей (например – диэлектриков с разными показателями преломления), распыление которых позволяет получать слои с заданными оптическими постоянными в промежуточном диапазоне (между относительно низкопреломляющим и высокопреломляющим диэлектриком). Возможность получения пленок сложного состава имеет место и в ме-

тодах испарения, но она более дорогая и связана с проблемой совместного испарения материалов, имеющих разные температуры испарения. Тем не менее, резистивные и электроннолучевые методы испарения хорошо отработаны для изготовления просветляющих покрытий.

Для получения покрытия любыми методами вакуумная установка должна удовлетворять, по крайней мере, двум важным требованиям. Первая – высокая однородность получаемой пленки по толщине, вторая – наличие системы контроля оптической толщины пленки.

### **3.4.2. Интерференционные зеркала и фильтры**

Зеркальные интерференционные покрытия применяются с целью увеличения коэффициента отражения в определенном интервале длин волн. Конструктивно они менее разнообразны, чем просветляющие покрытия. Как правило, зеркала состоят из четвертьволновых или кратных им по толщине чередующихся пленок с высоким и низким показателями преломления. Коэффициент отражения такой многослойной системы зависит от разницы в показателях преломления чередующихся слоев и их числа и может превышать 99,5 %. Диэлектрические зеркала, имеющие пренебрежимо малый коэффициент поглощения, успешно конкурируют с металлическим зеркалами, у которых поглощение может достигать 25–30 %. Кроме того, многослойные покрытия на основе таких материалов, как тугоплавкие оксиды, обладают более высокой химической устойчивостью и механической прочностью по сравнению с широко применяемыми пленками алюминия и серебра.

Определенные трудности встречаются при изготовлении широкополосных зеркал, т. е. зеркал с широкой областью высокого отражения. В этом случае можно использовать набор зеркал, нанесенных на одну подложку со смежными полюсами высокого отражения. Недостатком такого метода является необходимость нанесения большого числа слоев. Другой путь изготовления широкополосных зеркал заключается в нанесении большого числа чередующихся слоев, оптическая толщина которых монотонно изменяется по определенному закону. Такие покрытия очень чувствительны к точности нанесения слоев, поэтому при их реализации предъявляются высокие требования к методу контроля их толщины. Некоторого увеличения области высокого отражения можно достичь, увеличивая разницу в показателях преломления слоев, составляющих покрытие, но этот метод ограничен выбором материалов с необходимыми параметрами. Существуют работы [46], в которых решается проблема расчета и изготовления зеркал, имеющих две области высокого отражения. И если конструирование и реализация большинства таких покрытий сравнительно несложны, то их применение в качестве

зеркал лазерного резонатора может вызвать значительные трудности. В этом случае к ним предъявляются кроме высокого отражения такие требования, как низкие потери (т. е. потери на поглощение и рассеяние света) для лазеров с небольшим коэффициентом усиления, высокая лучевая прочность для мощных лазеров и ряд других требований, которые, в конечном счете, определяют КПД и долговечность лазеров. Эти задачи решаются в каждом конкретном случае выбором материалов слоев и оптимальной технологии их нанесения.

Так, например, высокоотражающие покрытия на излучающих гранях полупроводниковых лазеров играют важную роль в уменьшении величины порогового тока накачки. Причем диэлектрические многослойники имеют преимущество перед металлическими зеркалами, т. к. они не разрушаются в процессе пайки кристалла к держателю и не шунтируют  $p-n$ -переход полупроводниковой структуры. Вследствие этого интерференционные зеркала изготавливают на основе пленок  $Si-Al_2O_3$ ,  $Si-SiO_2$ ,  $ZnS-MgF_2$ . Но перечисленные конструкции лазерных зеркал также не свободны от недостатков. Пленки  $Si$  обладают поглощением на длинах волн меньше 1 мкм, а их оптические свойства сильно зависят от условий напыления. Зеркала же на основе  $ZnS-MgF_2$ , изготовленные для ИК области спектра, подвержены растрескиванию из-за высоких растягивающих напряжений в пленках  $MgF_2$ .

В последние годы наибольшее распространение получили зеркала на основе  $TiO_2-SiO_2$  и  $ZrO_2-SiO_2$ , причем предпочтение отдается обычно первой системе из-за более высокого показателя преломления  $TiO_2$ . Это позволяет формировать покрытия, состоящие из меньшего числа слоев. Однако, с точки зрения устойчивости к лазерному излучению, более эффективными являются зеркальные системы  $ZrO_2-SiO_2$ . Об этом свидетельствуют результаты измерений порога разрушения указанных зеркал в зависимости от длины волны лазерного облучения при длительности импульсов 10–14 нс и диаметре светового пятна 120 мкм [47].

### ***3.4.3. Длинноволновые или коротковолновые отрезающие фильтры***

Решение различных задач квантовой электроники требует создания покрытий, обладающих одновременно областями высокого пропускания и отражения в выделенных спектральных интервалах. Создание областей с высоким отражением проводится на основе периодических систем слоев с чередующимися высоким и низким показателями преломления. Для таких систем характерно наличие побочных максимумов между областями высокого отражения. Подавление этих максимумов нередко позволяет получать хорошее приближение к искомой спектральной характеристике. Известны приемы как одностороннего, так и

двухстороннего подавления побочных максимумов. Подавление побочных максимумов с коротковолновой или длинноволновой стороны от области высокого отражения позволяет получить длинноволновые или коротковолновые отрезающие фильтры.

Рассмотрим некоторые из этих покрытий. Например, описанная в работе [47] конструкция покрытия с малым коэффициентом отражения в коротковолновой полосе пропускания зеркала при произвольном выборе прозрачных сред, обрамляющих зеркало, имеет вид:

$$S \frac{C_1}{2} (BH \dots B) \frac{C_2}{2},$$

где  $S$  – подложка; знаки  $B$  и  $H$  обозначают четвертьволновые слои с высоким и низким показателями преломления;  $C_1/2$  и  $C_2/2$  – согласующие слои с оптическими толщинами, равными  $\lambda_0/8$ .

При изготовлении такого отрезающего фильтра следует иметь в виду, что область высокого пропускания является наиболее чувствительной к систематическому рассогласованию оптических толщин слоев, вызванному наличием дисперсии (разной у различных материалов) показателей преломления и ошибок, возникающих при сквозном контроле оптических толщин слоев. Это приводит к появлению характерной полосы повышенного отражения в области пропускания системы. Поэтому контроль толщины слоев целесообразно осуществлять в области  $\lambda_0/\lambda = 2$  по изменению отраженного от покрытия сигнала.

Приходится также учитывать технологические факторы, влияющие на отклонение параметров покрытия от расчетных значений. Так, например, систематические ошибки в толщинах слоев могут быть связаны с неоптимальным расположением контрольной пластины и подложек относительно испарителей. Значения показателей преломления слоев могут заметно меняться в зависимости от метода испарения материалов и таких технологических параметров, как остаточное давление в вакуумной камере, температура подложек и др. Указанные отклонения могут приводить к значительному изменению спектральной характеристики даже при достаточно высокой точности устройства контроля оптической толщины слоев.

Приведем пример фильтрующего покрытия. На рис. 9 показана расчетная спектральная характеристика фильтра. Остаточное отражение в полосе пропускания покрытия не превышает 1 % в диапазоне волн, по ширине равном видимой области спектра. Рассматриваемое покрытие экспериментально было получено методом испарения на основе оксидов  $TiO_2 - SiO_2$ , и его спектральная характеристика была близка к расчетной [44]. Для работы в условиях воздействия лазерного излучения на длинах волн 0,53 и 1,06 мкм с повышенной плотностью мощности разработано покрытие на основе оксидов  $ZrO_2 - SiO_2$ .

Покрытие состоит из 25 основных слоев с оптическими толщинами  $\lambda_0/4$  и одним внешним согласующим слоем оптической толщиной  $\lambda_0/8$ . Покрытие обеспечивает получение коэффициента пропускания менее 0,3 % на волне 1,06 мкм и более 95 % на длине волны 0,53 мкм.

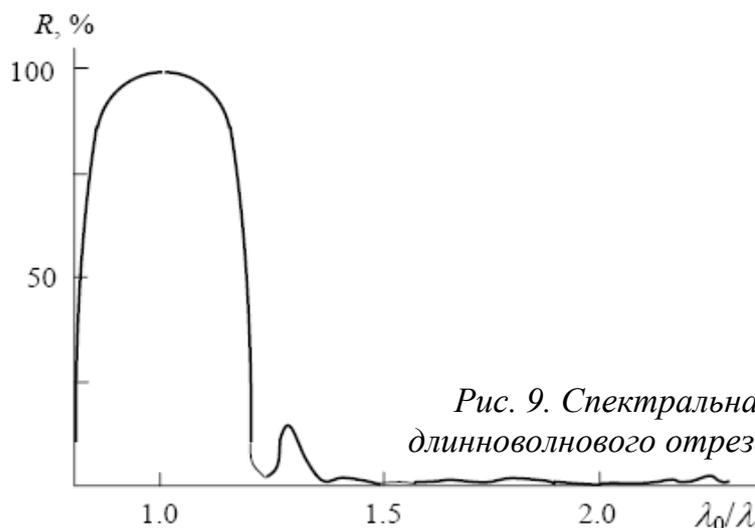


Рис. 9. Спектральная характеристика длинноволнового отрезающего фильтра [44]

#### 3.4.4. Интерференционные поляризаторы

При создании интерференционных поляризаторов исходят из различия коэффициентов отражения (пропускания)  $p$ - и  $s$ -поляризованных компонент излучения (электрический вектор колеблется в плоскости падения и перпендикулярно ей) при наклонном падении света на слоистую систему. Это различие можно усилить, соответственно подбирая параметры пленочной системы, угол падения и показатели преломления сред, окаймляющих покрытие.

В настоящее время интерференционные поляризаторы широко применяются в лазерной технике, успешно конкурируя с кристаллическими и подчас полностью заменяя их. Основное преимущество кристаллических поляризаторов — ахроматичность — оказывается малосущественным для лазерных применений вследствие высокой монохроматичности лазерного излучения. Основной недостаток интерференционных поляризаторов — сильная угловая зависимость их оптических характеристик — компенсируется малой расходимостью излучения лазерных источников. Кроме того, они относительно недороги и пригодны для массового производства, так как их изготовление не требует дорогостоящего сырья.

Для поляризации лазерного излучения может быть использовано отражающее покрытие, состоящее из слоев с чередующимися высоким и низким показателями преломления четвертьволновой оптической толщины, ориентированное под углом к направлению распространения излучения. На рис. 10 приведены спектральные зависимости коэффициентов отражения различно поляризованных компонент излучения 15-слойного по-

крытия, состоящего из слоев ZnS и MgF<sub>2</sub>, расположенного под углом 56°. Видно, что спектральная ширина области высокого отражения *s*-поляризованного излучения больше, чем *p*-поляризованного. Таким образом, длину волны лазерного излучения можно расположить так, что она попадает в область высокого отражения *s*-поляризованной компоненты и в область высокого пропускания *p*-поляризованной компоненты. В соответствии с рис. 10 контрольную длину волны  $\lambda_0$  следует выбирать таким образом, чтобы длина волны лазерного излучения  $\lambda$  совмещалась с  $\lambda_0/\lambda = 0,96$ . В этом случае зеркало можно использовать как эффективный поляризатор.

Однако эта система оказывается весьма неустойчивой: при малых вариациях толщин слоев наблюдается заметное увеличение коэффициента отражения *p*-компоненты излучения. Расширить область отражения *p*-поляризованного излучения можно, сглаживая вторичный пик отражения, достигающий 30 %. Уменьшение этого пика отражения достигается оптимизацией характеристик покрытия путем вариации толщин слоев. Спектральная характеристика полученного в результате оптимизации отражающего покрытия приведена на рис. 10.

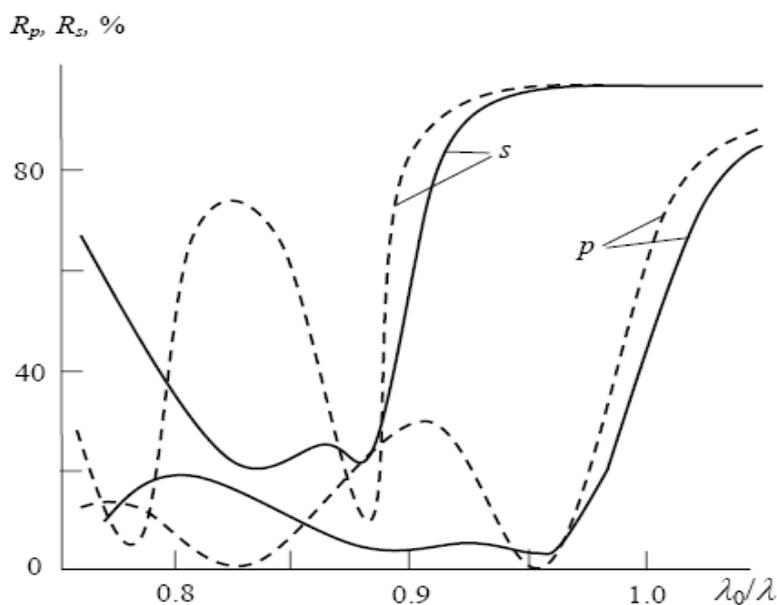


Рис. 10. Спектральные характеристики 15-слойного покрытия зеркального типа, ориентированного под углом 56° к направлению распространения излучения до оптимизации (пунктирные линии) и после (сплошные линии)

Для получения более широкой спектральной области сохранения поляризующих свойств системы, следует выбирать пленочные материалы с возможно большим отношением показателей преломления. Поэтому рассматриваемые поляризаторы представляют наибольший интерес с

точки зрения их использования в ИК области спектра, для которой известны материалы с большим отношением показателей преломления.

В качестве поляризаторов лазерного излучения могут быть также использованы покрытия, состоящие из четвертьволновых по ходу луча слоев, ориентированные под углом 70–80° к направлению распространения излучения. В этом случае показатели преломления удается выбрать таким образом, что покрытие имеет нулевое отражение *p*-поляризованной компоненты излучения, а коэффициент отражения *s*-поляризованной компоненты излучения составляет 85–95 %. Поэтому для получения удовлетворительной степени поляризации требуется по крайней мере две поверхности с таким покрытием.

Большой угол падения излучения на поверхность с покрытием не является ограничением для практического применения поляризатора. В ряде случаев это создает дополнительные преимущества, поскольку поверхность, содержащая покрытие, оказывается разгруженной по плотности мощности лазерного излучения (площадь светового пятна увеличивается обратно пропорционально косинусу угла падения излучения на покрытие).

В таблице 12 приведены основные параметры некоторых поляризующих покрытий, работающих при различных углах падения излучения.

*Таблица 12. Основные параметры некоторых поляризующих покрытий*

Материалы слоев	Число слоев	Угол, град.	$T_p$ , %	$T_s$ , %	Стойкость, ГВт/см <sup>2</sup>
$\text{SiO}_x$ ( $x = 1,8-1,5$ ) – $\text{MgF}_2$	7	70	98	2.5	0.85
$\text{ZrO}_2$ ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) – $\text{SiO}_2$	9	70	97.5	2.5	1.50
$\text{Y}_2\text{O}_3$ – $\text{MgF}_2$	7	75	98	1	1.50
$\text{ZnS}$ – $\text{SrF}_2$	4	80	98	1	2.00

В зависимости от конструкции прибора, для которого предназначен поляризатор, он может быть выполнен либо в виде плоскопараллельной пластины, на обе стороны которой нанесены покрытия, либо в виде двух призм, соединенных через воздушный промежуток, с поляризующими покрытиями, нанесенными на внутренние грани.

### 3.5. Низкоэмиссионные покрытия

Известно, что для управления интенсивностью лучистого теплообмена между телами оказывается достаточно нанесения на поверхность тел тонких слоев с определенными эмиссионными свойствами. Одним из актуальных направлений фундаментальных и прикладных исследований

в этой области является создание покрытий с максимально низким коэффициентом излучения в инфракрасном диапазоне длин волн. Громадный интерес к исследованиям в данной области в настоящее время обусловлен созданием архитектурных стекол с теплоотражающими (теплосберегающими) покрытиями.

В странах с холодным климатом условия заставляют уделять серьезное внимание проблемам сбережения тепловой энергии. Известно, что самым слабым местом в тепловой защите зданий являются окна, т. к. через них теряется до половины всего тепла, расходуемого на отопление. В мировой практике проблема снижения потерь тепла через остекление решается применением теплосберегающих стекол, называемых также низкоэмиссионными или спектрально-селективными. Это позволяет снизить расход тепла на 10–15 %.

Теплосберегающее стекло – это чистое стекло с нанесенным на одну из его сторон тонким покрытием, имеющим свойства спектральной селективности. Это покрытие имеет высокую прозрачность  $T$  (около 80 %) в видимом диапазоне длин волн (350–700 нм) и высокий коэффициент отражения  $R$  (85–95 %) в инфракрасном (тепловом) диапазоне (5–50 мкм). Основным параметром, характеризующим качество теплосберегающего стекла, считается коэффициент излучения  $\varepsilon = 1 - R$ . Чем ниже коэффициент излучения, тем выше качество теплосберегающего стекла.

Согласно действующим нормативным документам, в России приведенное сопротивление теплопередаче (ПСТ) окон для большинства регионов России должно быть не менее 0,55–0,65 м<sup>2</sup>С<sup>0</sup>/Вт.

В таблице 13 даны приведенные сопротивления теплопередаче для различных конструкций деревянных окон. Можно видеть, что наши стандартные окна с двумя и даже с тремя стеклами не удовлетворяют требованиям СНиП для многих регионов России, в особенности, для районов Севера и Сибири. И лишь четырехслойное остекление позволяет получить необходимое ПСТ.

*Таблица 13. Приведенные сопротивления теплопередаче различных конструкций деревянных окон*

Конструкция окна	ПСТ, м <sup>2</sup> С <sup>0</sup> /Вт
Двойное остекление в отдельных переплетах	0,44
Тройное остекление в отдельно – спаренных переплетах	0,55
Однокамерный стеклопакет	0,38
Двухкамерный стеклопакет	0,54
Стекло + двухкамерный стеклопакет	0,68

В таблице 14 даны приведенные сопротивления теплопередаче различных конструкций деревянных окон с одним теплоотражающим стеклом.

Как можно видеть, варианты трехслойного остекления, в котором лишь одно стекло теплоотражающее, удовлетворяют требованиям СНиП для всех регионов России с большим запасом.

В мировой практике теплосберегающие стекла используются уже очень активно. В настоящее время выпускается два типа теплосберегающего стекла, которые условно называются стеклами с «мягкими» и «твердыми» селективными покрытиями.

*Таблица 14. Приведенные сопротивления теплопередаче деревянных окон с одним теплоотражающим стеклом*

Конструкция окна	ПСТ, м <sup>2</sup> ·С <sup>0</sup> /Вт
Однокамерный стеклопакет с теплоотражающим стеклом	0,56
Двухкамерный стеклопакет с теплоотражающим стеклом	0,68
Стекло + однокамерный стеклопакет с теплоотражающим стеклом	0,72
Двухкамерный стеклопакет с теплоотражающим стеклом и аргоновым заполнением	0,86

«Мягкое» селективное покрытие наносится на стекло методом магнетронного распыления в вакууме. По составу «мягкое» селективное покрытие представляет собой слоистую структуру с общей формулой оксид/металл/оксид. Главную роль играет тонкая пленка металла, обладающая свойством спектральной селективности. Обычно это пленка серебра толщиной 10–20 нанометров. Пленки серебра такой толщины обладают высокой прозрачностью для видимого света, но, в то же время имеют высокий коэффициент отражения в ИК диапазоне. В качестве оксидных слоев может быть использован достаточно широкий ряд прозрачных оксидов: олова, кремния, титана, цинка и др. Слои оксида металла выполняют функции коррекции спектральной характеристики пленки серебра и ее защиты от внешних воздействий.

Достоинством этих покрытий является низкий коэффициент излучения (менее 0.1), а недостатком – невысокая стойкость пленки, что ограничивает его применение только установкой в стеклопакеты. Это обусловлено использованием в многослойной структуре этих покрытий пленки серебра, которое придает покрытию теплосберегающие свойства, но обладает очень низкой коррозионной стойкостью. Низкая коррозионная стойкость пленки обусловлена разрушением слоя серебра органическими кислотами и сульфидными соединениями по следам абразивного воздействия и микропорам.

Дальнейшему развитию «мягких» теплоотражающих покрытий способствовала разработка конструкций типа «double low-E». В этой системе для увеличения селективности (увеличения коэффициента отражения в диапазоне длин волн 1–2,5 мкм) используется «сдвоенная» структура типа «single low-E». Одна из лучших подобных структур – ZnO/AgTi/ZnO/AgTi/TiO<sub>2</sub>/ZnO имеет пропускание в видимом диапазоне 79 % и излучательную способность – 0,045. Однако даже покрытия этого типа принципиально не решают задачу механической и коррозионной стойкости. Наличие мягкого металлического слоя приводит к эффекту тонкого льда, т. е. продавливанию прочного диэлектрического слоя при абразивном воздействии и как следствие, к последующему коррозионному разрушению серебра под действием внешних факторов.

В настоящее время наиболее распространены технологии изготовления герметичных стеклопакетов для стекол с теплоотражающими покрытиями, в которых два или три стекла герметично соединены между собой с помощью дистанционных рамок и различных герметизирующих мастик. Расстояние между стеклами составляет 6–16 мм. Для снижения теплопроводности газовой прослойки стеклопакеты могут заполняться осушенным воздухом, или инертными газами (аргон, криптон).

В последние годы в мире активно ведутся исследования по созданию промышленных технологий изготовления вакуумных стеклопакетов. Такой стеклопакет состоит из двух стекол, сваренных герметично с зазором между ними 0,1–0,3 мм. Газ из зазора откачивается, что полностью устраняет имеющийся в обычных стеклопакетах канал теплопотерь за счет теплопроводности газовой прослойки. Для предотвращения разрушения стекол под действием давления атмосферы между стеклами на расстоянии 20–30 мм друг от друга располагаются опорные элементы в виде твердых шариков диаметром 0,1–0,3 мм. Термосопротивление вакуумных стеклопакетов превышает значения, характерные даже для двухкамерных аргононаполненных стеклопакетов, и может достигать величины 1 м<sup>2</sup>С°/Вт.

Другим перспективным материалом для создания теплосберегающих покрытий являются пленки оксидов некоторых металлов, которые при определенной стехиометрии проявляют полупроводниковые свойства и имеют высокую электропроводность. Они образуют «твердые» покрытия, которые наносятся непосредственно в процессе изготовления листового стекла, на горячую флоат – ленту из жидкой фазы методом распыления, после чего отжигаются. К таким пленкам относятся оксиды индия, олова, цинка. К настоящему времени создана промышленная технология нанесения допированного фтором оксида олова пиролитическим методом.

«Твердые» покрытия по сравнению с «мягкими» имеют ряд преимуществ: они обычно однослойные, механически и коррозионно стойкие. Однако на сегодняшний день имеется и ряд существенных недостатков: получаемые «твердые» покрытия имеют более высокую излучательную способность (0,12–0,16) по сравнению с мягкими покрытиями, а пиролитическая технология их получения не является экологически чистой. Совершенствование характеристик таких покрытий и разработка экологически чистых методов их производства являются важными научными задачами.

В последнее время в качестве замены дорогостоящим In-Sn покрытиям рассматриваются оксиды олова и цинка, для улучшения электрофизических свойств которых широко применяется легирование различными химическими элементами. Легированный алюминием оксид цинка (ZnO:Al или ZAO) обладает меньшим удельным сопротивлением и лучшими оптическими свойствами, чем оксид олова, легированный фтором [48].

В работе [49], например, пленки допированного алюминием оксида цинка (ZnO:Al) наносились методом реактивного магнетронного распыления металлической мишени (Zn (98 вес. %) + Al (2 вес. %)) в смеси аргона и кислорода. Покрытия наносились на стеклянные подложки, предварительно нагреваемые до 80–150 °С. Был проведен комплекс экспериментов, позволивших выбрать оптимальный диапазон параметров процесса осаждения покрытия (рабочее давление, состав газовой смеси, температура подложки, время нанесения), при котором полученные пленки имели максимальный коэффициент отражения в ИК диапазоне. Результаты исследований оптических свойств ZnO:Al пленок, полученных при двух режимах нанесения, представлены на рис. 11. Для сравнения на рис. 11, б приведена спектральная характеристика коэффициента отражения низкоэмиссионного стекла с серебряным функциональным слоем. Удельное поверхностное сопротивление пленок, измеренное четырехзондовым методом, составило  $7 \cdot 10^{-4}$  Ом·см.

Структурный анализ пленок методом атомно-силовой микроскопии, показал, что увеличение объемного содержания кислорода в смеси приводит к уменьшению размера зерен покрытия и при содержании кислорода более 30 % покрытия становится практически аморфной. Вместе с тем показано, что размер зерна мало зависит от температуры подложки. Твердость покрытий, измеренная с помощью наноиндентера составила 900 кг/мм<sup>2</sup>, что сравнимо с твердостью стекла, в комплексе с высокой адгезией дает возможность говорить о том, что механическая прочность покрытия ZnO:Al выше, чем у пленок с серебряным функциональным слоем.

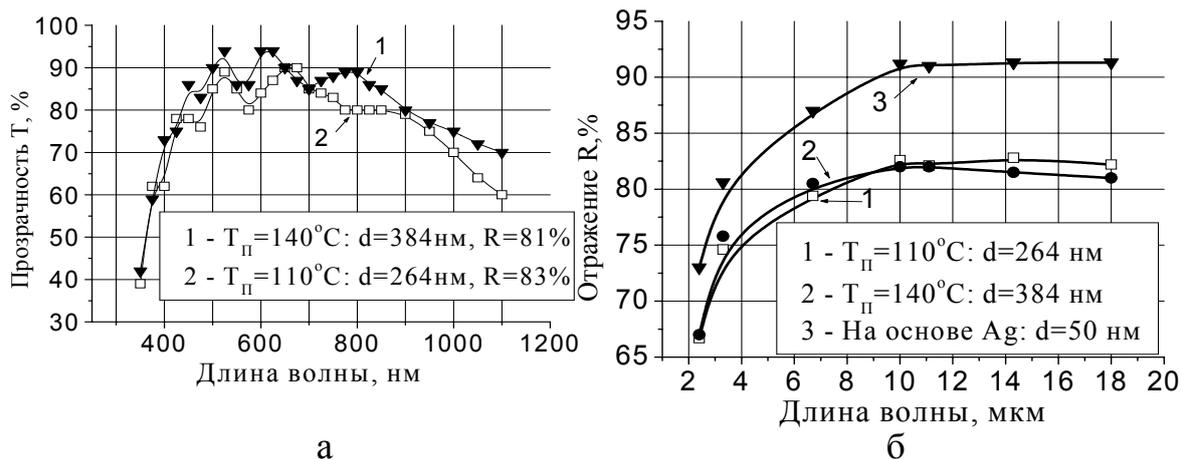
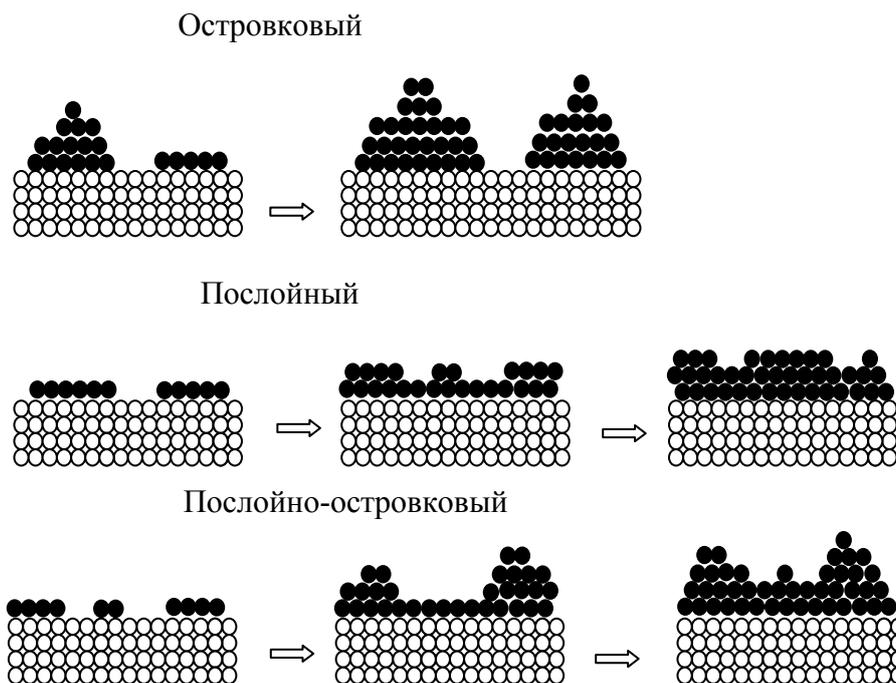


Рис. 11. Прозрачность в видимом диапазоне (а) и коэффициент отражения в ИК диапазоне (б) ZnO:Al пленки

Несмотря на недостатки «мягких» теплоотражающих покрытий с серебряным функциональным слоем, связанные с низкой коррозионной стойкостью серебра, исследования пленок последнего не прекращаются и по настоящие дни. Интерес ученых и разработчиков аппаратуры к ультратонким металлическим пленкам (Au, Ag, Cu) толщиной до 20 нм вызван тем, что они обладают уникальными свойствами, нехарактерными для материалов в массивном состоянии. Это происходит в результате того, что атомы поверхностного слоя связаны меньшим числом химических связей с соседними атомами по сравнению с атомами, находящимися в объеме. Поэтому изменяется взаимное расположение атомов поверхностного слоя, как вдоль поверхности, так и поперек ее.

#### Ультратонкие пленки серебра, наносимые методами PVD

Рост пленок из паровой фазы на начальной стадии состоит из двух этапов: образования зародыша на поверхности подложки и его роста. При столкновении на поверхности двух атомов между ними может возникнуть химическая связь, в результате чего они дольше остаются на поверхности и успевают присоединить следующий атом и т. д. Так образуются островки (скопления адсорбированных атомов), которые могут быть длительно связаны с подложкой и которые растут за счет падающих атомов, мигрирующих по подложке атомов и мелких кластеров. После формирования на подложке сети островков происходит заполнение пустот между ними и образуется сплошная пленка. При этом в зависимости от условий осаждения, свойств подложки и наносимого материала возможны три различных механизма роста пленки: островковый, послойный и, смешанный, послойно-островковый рост (рис. 12). Механизм роста определяется взаимодействием атомов пленки между собой и с атомами подложки.



*Рис. 12. Основные механизмы роста тонких пленок*

Островковый рост имеет место, если атомы напыляемой пленки сильнее взаимодействуют между собой, чем с атомами подложки. Послойный рост происходит при образовании больших по площади двумерных зародышей на поверхности подложки вследствие того, что атомы напыляемого материала сильнее связываются с атомами подложки. Послойно-островковый рост имеет место, когда островки начинают расти после того, как сформируется пленка толщиной в несколько атомных слоев. Основным механизмом начальной стадии роста пленок многих металлов, в частности серебра, является островковый.

Для большинства применений пленки серебра должны иметь поверхность с низкой шероховатостью, быть однородными, сплошными, характеризоваться хорошей адгезией к подложке, низким удельным сопротивлением и относительной химической инертностью, исключаящей деградацию пленок до и после нанесения защитных диэлектрических покрытий. Так как удовлетворение всем перечисленным характеристикам на практике добиться довольно сложно, работы по исследованию ультратонких пленок серебра остаются актуальными на протяжении длительного промежутка времени.

Пленки серебра с островковым механизмом роста имеют шероховатую поверхность, пониженную плотность, высокое удельное сопротивление и разупорядоченную кристаллическую структуру. Для управления свойствами пленок серебра необходимо углубить понимание как процессов, происходящих на границе раздела пленка–подложка, так и

процессов воздействия ионно-плазменного потока на растущую пленку. Наиболее предпочтительной ориентацией тонких пленок является направление перпендикулярное к плоскости с наименьшей поверхностной энергией, что для металлических пленок соответствует плоскости с наиболее плотной упаковкой. Пленки металлов с гранецентрированной кубической решеткой (Ag, Al, Cu) имеют преимущественную ориентацию в плоскости максимально плотной упаковки (111). Однако росту пленки исключительно с этой ориентацией препятствует целый ряд факторов, например, ориентация кластеров на ранней стадии роста, в свою очередь, зависящая от соотношения энергии абсорбции адатомов к поверхности и энергии связи между адатомами. Таким образом, чтобы влиять на структуру пленок необходимо искать пути изменения соотношения этих энергий, или вводить дополнительные факторы воздействия на растущую пленку.

В работе [50] исследовано влияние структуры диэлектрической подложки на свойства тонких пленок серебра, наносимых методом магнетронного распыления на постоянном токе. Показано, что при неизменных параметрах процесса распыления, структура подложки существенно влияет на проводимость, структуру и термическую стабильность пленок серебра. Установлено, что пленка серебра, осаждаемая на аморфный слой станната цинка ( $Zn_2SnO_4$ ) является кристаллической, но не имеет преимущественной ориентации, тогда как пленка, осаждаемая на кристаллический оксид цинка (ZnO), имеет выделенную структуру, зависящую от ориентации кристаллитов оксида цинка. Результаты данной работы показывают, что в качестве одного из методов управления текстурой пленок может быть использовано нанесение дополнительного ориентирующего подслоя.

В работе [51] приведены результаты исследований эволюции текстуры и свойств пленок серебра, наносимых методом магнетронного распыления, в зависимости от температуры подложки, давления в рабочей камере и мощности распыления. Показано, что изменение этих параметров позволяет в больших пределах изменять текстуру и электрические свойства пленок. В частности, повышение динамической скорости роста с 70 до 700 нм·м/мин на 20 % уменьшает удельное сопротивление пленок. Однако следует отметить, что в работе исследовались достаточно толстые (300 нм) пленки серебра и, следовательно, в ней не выявлено влияние указанных факторов на начальную стадию роста, которая особенно важна в тонких пленках.

В работе [52] исследовано влияние ионной бомбардировки на текстуру пленок серебра, наносимых методом ионизованного магнетронного распыления. Приведены веские доказательства в пользу механизма изме-

нения текстуры пленки основанного на повышении подвижности адатомов серебра под действием ионной бомбардировки. Показано, что максимально текстурованная (111) пленка образуется при энергии бомбардирующих ионов 50–100 эВ, при которых эффект перераспыления мал. Однако поскольку скорости осаждения покрытия были достаточно низкими (менее 1 нм/сек), остается неясным возможно ли применение этого способа управления текстурой пленок при высоких скоростях роста пленки и в импульсном режиме. Кроме того, как и в предыдущей работе исследовались пленки с большой толщиной (более 1 мкм), что не позволяет однозначно судить о важности предложенного механизма на стадии нуклеации.

Влияние низкоэнергетичной ионной бомбардировки на формирование тонких пленок, в том числе на стадии нуклеации, более подробно исследовалось в работе [53]. Автором рассмотрены различные эффекты, инициируемые на поверхности твердого тела и границе подложка–пленка, в зависимости от энергии бомбардирующих ионов. Отмечено, что наиболее эффективно использовать для управления процессом нуклеации пленки бомбардировку ионами с энергиями в десятки – сотни электрон вольт. Такая бомбардировка позволяет увеличить количество центров нуклеации, повысить плотность пленки, но не производит дополнительных дефектов. Отдельно следует указать на продемонстрированную в работе возможность осуществления гомоэпитаксиального роста Ag на Ag (111) при импульсной бомбардировке растущей пленки ионами аргона с энергиями 600 эВ. Конечно, случай роста пленки серебра на монокристаллической поверхности серебра является частным, реализованные в работе скорости роста пленок также были невысокими, но представляется перспективным использовать данный подход и при высокоскоростных режимах роста. Более важным с практической точки зрения является рост пленок металлов на диэлектрических аморфных или поликристаллических подложках, поэтому исследованиям в этом направлении посвящено значительное количество работ.

В работе [54] методом атомно-силовой микроскопии исследовалась начальная стадия роста пленок серебра на подложке из аморфного оксида титана. Было показано, что рост пленки идет по островковому механизму, а слияние островков происходит при их толщине около 12 нм. Аналогичный результат был получен и в работе [55], при электроннолучевом осаждении пленок серебра на подложки из ZnS. Пленка представляет собой отдельные островки с размерами порядка 100 нм. Для улучшения структуры пленки авторы работы использовали метод ионно-плазменного ассистирования процесса осаждения. Бомбардировка пленки осуществлялась ионами с энергией 200 эВ, плотность ионного тока составляла 0,6 мА/см<sup>2</sup>. Было обнаружено, что ионная бомбардировка

даже невысокой интенсивности позволила уменьшить толщину, при которой происходит коалесценция островков с 12 до 9 нм.

Приведенные данные подтверждаются также результатами работы [56], в которой исследовалось влияние ионной бомбардировки на оптические свойства и шероховатость поверхности пленки серебра, наносимой на оптическое стекло. Согласно полученным результатам спектры отражения пленок серебра сразу после напыления, имеют практически одинаковый вид, вне зависимости от того, были получены эти пленки с ассистированием или без него. Однако данные атомно-силовой микроскопии свидетельствуют о сильном отличии морфологии их поверхностей. Использование ионного ассистирования позволяет снизить среднеквадратическую шероховатость пленки с 7,33 нм до 3,54 нм. К сожалению, авторы [56] не приводят данных, характеризующих шероховатость подложки. Отмечается также, что удельное сопротивление пленок сильно зависит от энергии ассистирующего ионного потока. Пленка толщиной 43 нм, полученная без ассистирования, имеет удельное сопротивление  $3,24 \cdot 10^{-6}$  Ом·см. При нанесении с ассистированием пучком ионов аргона с энергией 150 эВ и плотностью тока  $10$  мкА/см<sup>2</sup> сопротивление пленки увеличивается до  $4,21 \cdot 10^{-6}$  Ом·см, а ионов аргона с энергией 250 эВ и такой же плотностью тока до  $10,17 \cdot 10^{-6}$  Ом·см. Такое увеличение сопротивления может объясняться внедрением аргона в пленку, что приводит и к уменьшению коэффициента отражения. Другой возможной причиной уменьшения проводимости является уменьшение среднего размера зерна при использовании ионного ассистирования. Это приводит к уменьшению средней длины пробега электронов проводимости и увеличению сопротивления.

В работе [57] для увеличения адгезии и устойчивости пленок серебра во влажной среде также было предложено наносить их с использованием ионного ассистирования. Отмечается, что при этом изменяется характер напряжений. Пленки, полученные без ассистирования, характеризуются напряжениями растяжения, а с ассистированием – сжатия.

### **3.6. Гидрофобные и гидрофильные покрытия**

Гидрофильность и гидрофобность, понятия, характеризующие сродство материалов к воде. Это сродство обусловлено силами межмолекулярного взаимодействия. То насколько данная поверхность гидрофильна или гидрофобна можно оценить по растеканию капли воды на поверхности твердого тела.

Мерой гидрофобности обычно служит контактный (краевой) угол  $\theta$  между смачиваемой поверхностью и поверхностью жидкости (рис. 13).

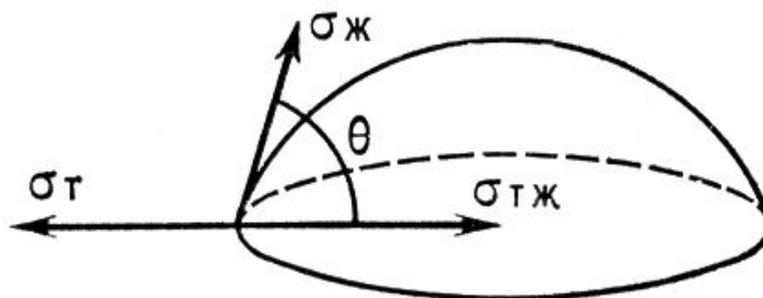


Рис. 13. Схема измерения контактного угла  $\theta$  капли жидкости на поверхности твердого тела

При статическом равновесии краевой угол  $\theta$  связан с поверхностным натяжением жидкости ( $\sigma_{ж}$ ), поверхностным натяжением твёрдого тела ( $\sigma_T$ ) и межфазным натяжением на границе твёрдое тело – жидкость ( $\sigma_{ТЖ}$ ) уравнением Юнга:

$$\cos \theta = \frac{\sigma_T - \sigma_{ТЖ}}{\sigma_{ж}}$$

Поверхностное натяжение характеризует нескомпенсированность межмолекулярных сил в поверхностном (межфазном) слое или, что то же самое, избыток свободной энергии в поверхностном слое по сравнению со свободной энергией в объёмах соприкасающихся фаз. Поверхностное натяжение важнейшая термодинамическая характеристика поверхности раздела фаз. Именно за счет поверхностного натяжения жидкость при отсутствии внешних силовых воздействий принимает форму шара, отвечающую минимальной величине поверхности и, следовательно, наименьшему значению свободной поверхностной энергии.

Иными словами, краевой угол смачивания зависит от соотношения сил сцепления молекул жидкости с молекулами или атомами смачиваемого тела (адгезии) и сил сцепления молекул жидкости между собой (когезии). Для керосина на поверхности стекла  $\theta = 0^\circ$ , то есть наблюдается полное смачивание. Для ртути на поверхности стекла  $\theta = 180^\circ$ , что означает полное несмачивание.

Измерение угла смачивания является традиционной методикой для определения поверхностных свойств какого-либо материала. Краевые углы смачивания определяют методом неподвижной капли и методом капиллярного поднятия.

Гидрофильные и гидрофобные свойства материалов используются в покрытиях, которые по своему назначению можно объединить в следующие группы: водоотталкивающие, анти-запотевающие, самоочищающиеся и антибактериальные.

*Антизапотевающие покрытия.* Наносятся на очковые линзы, ветровые стекла водного и автомобильного транспорта, зеркала, маски для плавания и т. п. Антизапотевающие свойства поверхности могут быть получены как использования гидрофобных, так и гидрофильных покрытий. При использовании гидрофобных покрытий, например, на очковых линзах, запотевание будет устраняться за счет отталкивания капель воды, которые и создают эффект помутнения. При использовании гидрофильных покрытий конденсат будет растекаться тонкой пленкой по поверхности линзы, сохраняя ее прозрачность.

*Самоочищающиеся покрытия.* Наносятся на оконные стекла, стены зданий и другие строительные конструкции, которые располагаются в труднодоступных для чистки местах (например, на высоте). Нанесение на такие конструкции самоочищающихся покрытий может сильно сократить расходы на их очистку. Свойствами самоочистки обладают материалы с фотокаталитической активностью, а так же материалы с гидрофобными и гидрофильными свойствами. Капли воды, попав на гидрофобную поверхность, принимают форму шариков и при соскальзывании с поверхности уносят с собой частички загрязнения (рис. 14).

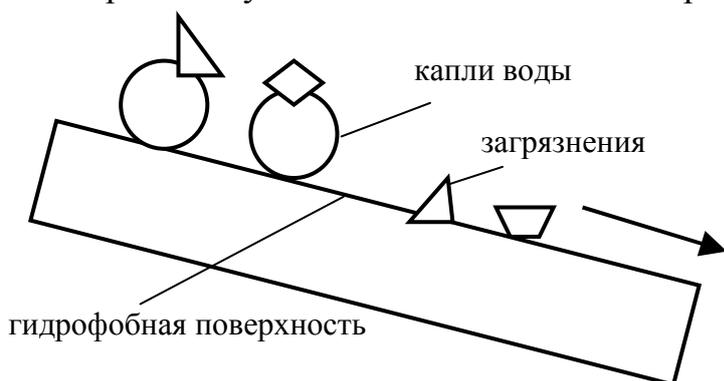


Рис. 14. Принцип действия самоочищающегося покрытия

На гидрофильном покрытии капли воды растекаются по поверхности тонкой пленкой, которая, стекая, уносит с собой загрязнения.

*Водоотталкивающие покрытия.* Используются для защиты строительных материалов (дерева, металла, бетона), различных тканей, кожи и других материалов от разрушительного воздействия коррозии и влажности. К этому виду покрытий можно отнести:

Антикоррозионные покрытия – предотвращающие попадание воды на поверхность материалов подверженных коррозии и гниению.

Покрытия, уменьшающие обледенение. Это покрытия препятствующие налипанию снега или обеспечивающие удаление льда при повторяющихся циклах замерзания-оттаивания, не позволяющие ему формироваться в большие ледяные натеки.

В результате использования водоотталкивающих покрытий можно снизить поглощения воды поверхностью материалов в 5–20 раз, повы-

сильно водо-, воздухо-, морозостойкость материалов в 5–10 раз, увеличить срок эксплуатации материалов, улучшить внешний вид зданий за счет устранения мокрых пятен, отслоения защитно-отделочных покрытий.

*Антибактериальные покрытия.* Покрытия стен в больницах, поликлиниках и других местах общественного пользования. Такие покрытия могут быть получены за счет использования материалов, обладающих фотокаталитической активностью.

Существуют и другие, более специфические применения гидрофильных и гидрофобных покрытий. В качестве примера можно привести нанесение тонкого слоя гидрофобного покрытия на катетер, для снижения поверхностного натяжения во время его введения в вену или использование гидрофобных покрытий для повышения уровней высоковольтной изоляции.

В настоящее время в качестве материала для гидрофильных покрытий в основном используют диоксид титана  $\text{TiO}_2$ . Помимо своих гидрофильных свойств  $\text{TiO}_2$  обладает еще и очень интересным свойством фотокаталитической активности. Фотокаталитическая активность – это способность вещества разлагать органические загрязнения, находящиеся на ее поверхности под воздействием ультрафиолетового излучения. Этот эффект был обнаружен в 1969 году японскими учеными и получил название эффект Хонда-Фуджишима [58].

При попадании воды на поверхность, обладающую фотокаталитической активностью, под действием ультрафиолета могут образовываться радикалы  $\text{OH}^\cdot$  и отрицательные ионы кислорода  $\text{O}_2^-$ . Радикалы  $\text{OH}^\cdot$  и ионы  $\text{O}_2^-$  обладают сильной окислительно-восстановительной способностью и, вступая в реакцию с находящимися на поверхности бактериями, органическими и некоторыми неорганическими загрязнениями, разлагают их. Затем остаточные продукты реакции могут быть смыты водой.

Известно, что диоксид титана это полупроводник, ширина запрещенной зоны которого около 3 эВ. Поэтому он может проявлять свои фотокаталитические свойства лишь при облучении ультрафиолетовым светом. Но в солнечном свете всего 3 % излучения находится в УФ диапазоне и, следовательно, фотокаталитические свойства будут проявляться не в полной мере. Чтобы решить эту проблему, в работе [59] авторы сместили чувствительность фотокатализатора в видимую область спектра. Они создали многофункциональное покрытие, в котором сочетаются низкоэмиссионные свойства и чувствительная в видимом диапазоне фотокаталитическая активность. Низкоэмиссионные свойства двухслойного покрытия были получены за счет слоя диоксида олова допированного фтором ( $\text{SnO}_2:\text{F}$ ). Сверху этот слой покрывался слоем  $\text{TiO}_2$ .

Увеличение фотокаталитической активности  $\text{TiO}_2$  на длине волны  $\lambda \geq 370$  нм было достигнуто за счет бомбардировки покрытия ионами Н и N с энергией 0.2 кэВ.

Первые гидрофобные покрытия наносили методами центрифугирования или окунания в раствор гидрофобного материала, как правило, представляющего собой лак на основе фторсодержащего кремнийорганического соединения, а затем высушивали или отверждали полученный слой на воздухе либо в термостате. Большинство современных гидрофобных покрытий наносится вакуумными ионно-плазменными методами.

В работе [60] гидрофобные покрытия наносились методом химического газофазного осаждения с асистируванием плазмой ВЧ и СВЧ разряда. В качестве рабочих газов использовались кремнийорганические соединения и фтороалкилсиланы. Максимальный контактный угол составил  $108^\circ$ . Пленки наносили при температуре подложки менее  $100^\circ\text{C}$ .

В другой работе этих же авторов [61] говорится о получении супергидрофобных покрытий с контактным углом около  $160^\circ$  из смеси тетраметилсилана с фтороалкилсиланом методом PECVD. Осаждение происходило при следующих параметрах: скорость роста пленки 140 нм/мин, рабочие давление от 25 до 50 Па, температура подложки  $70^\circ\text{C}$ . Было показано, что гидрофобные свойства покрытия зависят от содержания фтора и шероховатости поверхности.

В работе [62] с помощью комбинированного процесса, состоящего из осаждения покрытия методом PECVD на основе СВЧ разряда с последующей обработкой в плазме кислорода, были получены покрытия с контактным углом  $150^\circ$ . Параметры процесса осаждения: рабочий газ – триметилметоксилан, температура подложки  $60^\circ\text{C}$ , давление 30 Па, толщина пленки 630 нм. Обработка пленки плазмой кислорода позволила повысить твердость пленки с 0,3 до 1,2 ГПа и снизить среднеквадратичную шероховатость пленки с 80 до 58 нм. Пленка в видимом диапазоне длин волн имела прозрачность 80 % .

Известно, что гидрофобными свойствами обладают так называемые алмазоподобные покрытия. В работе [63] для получения аморфных углеродных покрытий на стеклянных подложках использовался метод PACVD, в котором генерация плазмы осуществлялась с помощью автономного источника ионов. Нанесение покрытий происходило в атмосфере углеводородных газов. Полученное покрытие имело контактный угол  $\theta = 100^\circ$  и твердость 30 ГПа. Показано, что гидрофобные покрытия, полученные таким методом, имеют коэффициент пропускания в видимом диапазоне 95 %.

### 3.7. Декоративные покрытия

В качестве декоративных покрытий на изделиях из металла, стекла, керамики и пластмассы традиционно используются прежде всего золото, серебро, платина и для широкого потребления бронза, латунь, алюминий. В последнее время в качестве заменителей драгоценных металлов стали использовать нитриды титана, циркония.

Особое применение нашел класс тонкопленочных покрытий на основе оксидов и оксикарибидов металлов IV-VI групп, алюминия, железа, кобальта, никеля. Путём применения различного сочетания реактивных газов (азота, ацетилена, кислорода, углекислого газа) можно получить практически любой цветовой оттенок.

Декоративно-защитные покрытия наносятся вакуумными методами на изделия из меди, латуни, мельхиора, нейзильбера, стали, алюминиевых сплавов, томпака, пластмасс, стекла, керамики, и т. д. Для исправления недостатков шероховатости и фактуры поверхности заготовок, получения требуемых механических и коррозионных свойств поверхности изделий необходимо наносить на некоторые материалы дополнительно барьерные (запирающие) слои. В качестве барьерных слоёв применяются гальванические (хром, медь-хром), лакокрасочные материалы (например, при напылении на пластмассы). Иногда на декоративные покрытия наносятся защитные плёнки (например, лаковые при напылении на пластик).

Качество декоративно-защитных покрытий целиком и полностью определяется качеством поверхности заготовок (шероховатость, фактура и т. д.), качеством подготовки поверхности заготовок (наличие загрязнений, наличие окисных плёнок, степенью активации поверхности ионным травлением), культурой производства.

В настоящее время проверены и практически используются оксидные покрытия в следующих направлениях:

- художественная отделка посуды из силикатного стекла, хрусталя, фарфора, фаянса – это цветная тонировка, придание блеска и высокой светоотражающей и лучепреломляющей способности;
- художественная отделка облицовочной строительной плитки – это цветное окрашивание поверхности в требуемый цвет, придание блеска и высокоотражающей способности;
- художественная отделка поверхности бижутерии и пуговиц из стекла и керамики, металлической фурнитуры для одежды, обуви и аксессуаров.
- тонирование оконного и витринного стекла для гражданского и промышленного строительства. Применение оксидных покрытий для

этих целей значительно удешевляет и упрощает процесс нанесения свето- и теплоотражающего слоя и, по сравнению с существующими технологическими процессами нанесения многослойных покрытий на основе металлов, повышают срок службы тонированного стекла и расширяют цветовую гамму его окраски;

– тонирование строительного профиля из пластмасс и стеклопластиков, используемых для изготовления оконных и дверных переплётов (каркасов), облицовочных панелей.

Вакуумное ионно-плазменное напыление является финишной операцией. Не допускается последующая механическая обработка деталей, их пайка, сварка. Себестоимость нанесения декоративно-защитных покрытий зависит от характерного габарита, формы и материала деталей; требований, предъявляемых к покрытию; годовому объёму деталей (вакуумные ионно-плазменные методы напыления относятся к промышленным методам производства).

Цвета декоративно-защитных покрытий принято представлять в так называемых единицах «Cielab», полученных в результате обработки данных отражения покрытий от источника света, наиболее сильно приближающегося к спектральному распределению дневного света (типа «С») по параметрам:  $L^*$  (блеск покрытия),  $+a^*$  (красный цветовой компонент),  $-a^*$  (зелёный цветовой компонент),  $+b^*$  (жёлтый цветовой компонент),  $-b^*$  (синий цветовой компонент).

*Металлические покрытия.* Для получения декоративных покрытий металлического цвета на деталях из пластмасс широко используется в качестве материала катода алюминий. Алюминий обладает более высоким коэффициентом отражения, по сравнению с титаном, цирконием. Алюминий также является более легкоплавким металлом по сравнению с ними. Но так как поверхность алюминия очень быстро окисляется, необходимо на алюминиевую плёнку наносить защитное лаковое покрытие.

*Нитриды титана и циркония.* Очень широко используются для получения покрытий золотого цвета. Покрытия золотого цвета на основе титана и циркония по сравнению с золотыми покрытиями имеют тот недостаток, что они имеют более низкие коэффициенты отражения.

Сравнение цветов золота и нитрида титана приведено в табл. 15.

*Таблица 15. Цветовые компоненты покрытий из золота и нитрида титана*

Материал/цвет	$L^*$ (блеск покр.)	$+a^*$	$+b^*$
Золото (24 кар.)	89	3,0	40
Нитрида титана	71	3,2	34

Цветовые компоненты покрытий из  $TiN_y$  в зависимости от расхода  $N_2$  приведены в табл. 16.

Таблица 16. Цветовые компоненты покрытий из нитрида титана в зависимости от расхода азота

Расход $N_2$ , мл/мин	$L^*$	$+a^*$	$+b^*$
15	72	0,9	6
20	75	0,8	5,5
25	74	0,87	5,7
35	73	0,5	12
38	73	0,63	18
40,5	75	1,5	22,3
44	71	3,2	34
47	70	6,4	35

Карбиды, оксикарбиды, карбонитриды титана и циркония. При использовании ацетилена, углекислого газа в качестве реактивных газов в процессе распыления титана и циркония возможно получить серые, чёрно-серые и коричнево-чёрно-серые цвета.

Цветовые компоненты покрытий из  $Ti_xN_yC_z$  в зависимости от расхода  $N_2$  и  $C_2H_2$  приведены в табл. 17.

Таблица 16. Цветовые компоненты покрытий из  $Ti_xN_yC_z$  в зависимости от расхода азота и ацетилена

Расход $N_2$ , мл/мин	Расход $C_2H_2$ , мл/мин	$+a^*$	$+b^*$
27,0	4,1	2,1	27,3
26,5	5,0	4,7	27,0
23,5	8,0	8,8	19,8
23,3	8,3	4,9	19,2
23,1	8,4	2,8	18,9
22,7	9,0	3,2	17,4
22,5	9,4	3,9	16,5
22,4	9,5	3,5	15,6

#### 4. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА ВАКУУМНО-ПЛАЗМЕННЫХ ПОКРЫТИЙ

Для получения высококачественных покрытий с заданными характеристиками необходимо строго контролировать параметры их нанесения. Особенности контроля параметров тонкопленочных покрытий обусловлены их малыми толщинами (от нескольких десятков до сотен нанометров). Параметры покрытий можно контролировать как в процессе их осаждения в вакуумной камере, так и после нанесения, т. е. вне камер. Наиболее важен контроль в камере, так как в зависимости от его результатов можно откорректировать параметры осаждения покрытия и свести к минимуму отклонения от заданных характеристик.

Рассмотрим основные методы измерения и контроля таких параметров пленок как, толщина, электрическое сопротивление, адгезия и скорость нанесения. В зависимости от назначения покрытий обычно выбирается метод их контроля и количество контролируемых параметров.

##### *Измерение толщины пленок*

Наиболее распространенными методами измерения толщины пленок являются микровзвешивание и многолучевая интерферометрия. Метод микровзвешивания состоит в определении приращения массы  $\Delta m$  подложки после нанесения на нее покрытия. При этом среднюю толщину пленки определяют по формуле:

$$d_{II} = \Delta m / (S_{II} \rho_M),$$

где  $S_{II}$  – площадь пленки на подложке,  $\rho_M$  – удельная масса нанесенного вещества.

Этот метод не сложен, но требует хорошего состояния и простой формы поверхности подложки. На точность измерений влияет удельная масса нанесенного материала, которая зависит от технологических режимов нанесения (остаточного давления, наличия загрязнений и т. д.). При измерении толщины данным методом обычно принимается, что плотность нанесенного вещества равна плотности массивного. Под измеренной толщиной пленки понимается толщина, которую она имела бы при равномерном распределении нанесенного вещества по поверхности с плотностью, равной плотности массивного материала.

Чувствительность метода зависит от чувствительности весов и площади пленки на подложке.

Метод многолучевой интерферометрии основан на наблюдении в микроскоп интерференционных полос, возникающих при рассмотрении

в монохроматическом свете двух поверхностей, расположенных под углом друг к другу.

Перед измерением получают на образце так называемую ступеньку – резкую боковую границу пленки на подложке. Для этого можно маскировать часть подложки при осаждении пленки или химически удалять часть осажденной пленки. В микроскоп наблюдается сдвиг интерференционных полос (рис. 15). Чередующиеся светлые и темные интерференционные полосы с шагом  $L$  на поверхности пленки и подложки смещаются относительно друг друга у их границы на значение  $l$ .

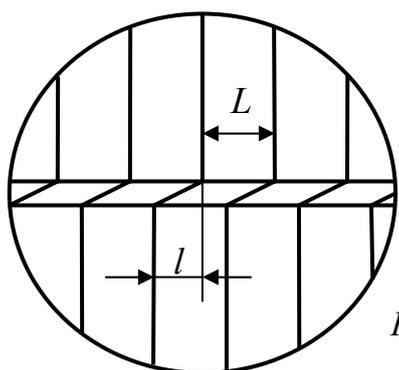


Рис. 15. Сдвиг интерференционных полос.

Измеряя с помощью интерференционного микроскопа смещение какой-либо интерференционной полосы можно рассчитать толщину пленки по формуле:

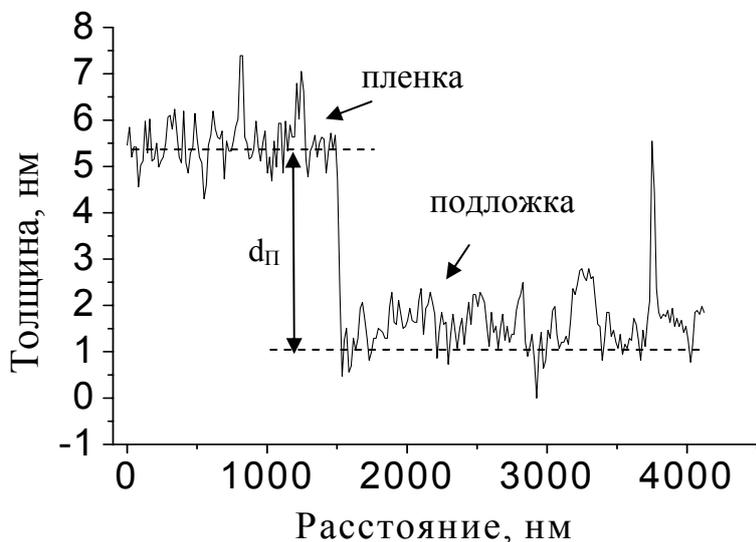
$$d_{II} = \frac{1}{2} \lambda_c (l/L),$$

где  $\lambda_c$  – длина волны монохроматического света, равна 0,54 мкм;  $L=1/2\lambda_c$  – шаг между двумя соседними интерференционными полосами;  $l$  – смещение интерференционной полосы.

Точность этого метода измерения толщины пленки составляет 15–30 нм.

Однако описанные выше методы измерения толщины не подходят для пленок толщиной несколько нанометров. Толщину таких ультратонких пленок определяют при помощи атомно-силового микроскопа. Атомно-силовая микроскопия обычно используется для получения изображения рельефа поверхности. Принцип работы атомно-силового микроскопа основан на сканировании поверхности образца при помощи зонда, острие которого имеет радиус кривизны менее 10 нм и длину от 3 до 15 микрон. Отклонения зонда во время сканирования записываются в память компьютера, формируя топографический образ поверхности образца. Измерение толщины пленки происходит следующим образом. Создается каким-либо способом ступенька между пленкой и подлож-

кой. Затем при исследовании образца атомно-силовым микроскопом получается картина рельефа пленки и подложки. Из полученной картины вычисляется высота ступеньки, которая принимается равной толщине пленки (рис. 16). Данный метод, например, использовался авторами в работе [64] для измерения толщины пленок серебра, наносимых магнетронным распылением на стеклянные подложки.



*Рис. 16. Профиль пленки серебра толщиной ~4 нм на стеклянной подложке, полученный с помощью атомно-силовой микроскопии [64]*

Очень точные измерения толщины для тонких металлических пленок можно, провести, используя рентгеновские лучи.

Наиболее ранним методом измерения толщины был метод поглощения, который основан на измерении ослабления в пленке соответствующего пучка рентгеновских лучей, дифрагированных кристаллической подложкой. Однако имеются серьезные ограничения этого метода, так как на измерение интенсивности оказывают влияние характеристики пленки, такие как: размер кристаллитов, напряжения и предпочтительная ориентация. Он может быть применен тогда, когда подложка содержит значительное количество элементов присутствующих в пленке.

Видоизмененный метод поглощения заключается в измерении ослабления в пленке характеристического излучения материала подложки. Ослабление для данной длины волны является экспоненциальной функцией толщины пленки и зависит от коэффициента объемного поглощения материала пленки. Он не подвержен влиянию не основных примесей. Интервал измеряемых толщин зависит от энергии излучения подложки и коэффициента поглощения пленки. Обычно он используется для толстых однокомпонентных пленок (от 100 нм до 1000 мкм) с точностью  $\pm 5\%$ .

В случае поликристаллических пленок можно использовать интерференционные полосы, получаемые при отражении рентгеновских лу-

чей при почти скользящем падении. Этот метод можно использовать только в случае относительно тонких пленок ( $d < 60$  нм), но зато он дает точность до 1 % и нечувствителен к кристаллической структуре пленок, но зависит от качества поверхности и от изменения толщины пленки вдоль ее длины.

Другой метод основан на дифракции рентгеновских лучей. Если металлическая пленка является кристаллической и хорошо ориентирована, то вокруг дифракционного пятна, соответствующего плоскостям, параллельным подложке, появляется система полос с очень малой интенсивностью, меняющейся как  $(\sin x/x)^2$ . Этот метод очень чувствителен к ориентации и размеру кристаллитов и к вариациям толщины, поэтому им можно пользоваться только в случае высококачественных пленок. Если тщательно приготовленная металлическая пленка представляет собой плоскопараллельную пластинку, то ее толщина может быть определена с точностью до  $\pm 0,1$  нм.

Метод эмиссии рентгеновских лучей интенсивно используется с момента его первого применения. Материал пленки возбуждается источником высокой энергии, таким как: рентгеновские лучи, пучок электронов или радиоактивный источник. При этом измеряется интенсивность селективной длины волны характеристического излучения, эмиттируемого материалом пленки. Интенсивность эмиттируемого излучения прямо пропорциональна толщине для тонких пленок и растет экспоненциально для более толстых пленок, достигая максимальной величины.

Метод применяется более широко, чем метод поглощения, так как требует одного условия, чтобы материал подложки не содержал ни одного элемента, имеющегося в пленке. Могут быть также измерены многокомпонентные пленки. В общем, значения толщин, подсчитанные из рентгеновских данных, используются для целей анализа состава пленок. Метод ограниченно селективен, так как элементы легче, чем  $Z=11$  (Na) не могут быть легко определены. Элементы от  $Z = 11$  до 22 (от Na до Ti) требуют использования вакуумных или гелиевых спектрометров. Метод применим для пленок толщиной от 2 до 1000 нм с площадью от 0,2 до 5 см<sup>2</sup>. При этом может быть достигнута точность  $\pm 2$  %.

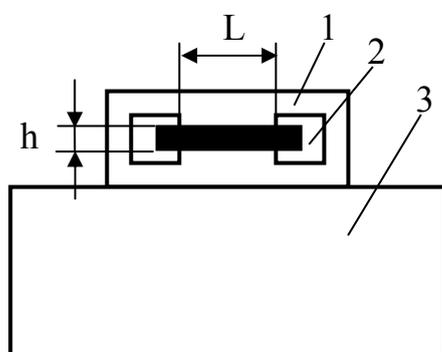
Рентгенографический метод требует использования приборов, дорогостоящих, но легких в управлении. Кроме того, необходимо иметь эталоны, которые должны быть прокалиброваны другими методами измерения толщины. Полученные данные являются усредненными по измеряемой площади. Если эталоны для применяемого типа материала пленки имеются, то измерения проводятся достаточно быстро. Этот ме-

тод является одним из лучших неразрушающих методов для непрозрачных пленок.

### *Измерение электрического сопротивления пленок*

Одним из основных электрофизических параметров вещества является его удельное сопротивление  $\rho$  (Ом·см) или обратная ему величина – удельная электрическая проводимость (Ом<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>).

Метод резистивного датчика. Электрическое сопротивление пленок в процессе их роста обычно измеряют с помощью резистивного датчика (рис. 17). Этот метод основан на том, что по мере утолщения пленки во время роста ее сопротивление уменьшается. Это позволяет непосредственно при нанесении пленки контролировать ее сопротивление и при достижении нужной толщины прекратить процесс.



*Рис. 17. Измерение сопротивления наносимой пленки методом резистивного датчика:  
1 – контрольная подложка,  
2 – электрические контакты,  
3 – рабочая подложка*

При измерениях изготавливают специальную контрольную подложку (свидетель) 1 из непроводящего материала, например, стекла. Затем на нее наносят плоские контакты 2 из серебра или другого металла с высокой проводимостью. Эта подложка устанавливается в рабочей камере как можно ближе к рабочей подложке 3. Это необходимо для того, чтобы обе подложки находились в одинаковых условиях при нанесении пленки. Резистивную пленку наносят на контрольную и рабочую подложки одновременно.

При монтаже резистивного датчика в рабочую камеру контакты «свидетеля» соединяются с измерительной схемой, в результате чего сопротивление «свидетеля» регистрируется внешним прибором. В процессе осаждения резистивного материала происходит рост пленки, как на рабочих подложках, так и на контрольной, т. е. формируется «резистор-свидетель». По мере роста сопротивление пленки уменьшается и соответственно уменьшается сопротивление «резистора-свидетеля». При достижении заданного сопротивления пленкой на «свидетеле» по цепи обратной связи поступает сигнал, который либо отключает источ-

ник питания источника наносимого материала, либо закрывает подложку заслонкой.

Поскольку принимается, что характеристики пленок на подложке-свидетеле и рабочей подложке одинаковы, то внешний измерительный прибор может быть отградуирован в единицах измерения сопротивления (при постоянной температуре подложки).

Погрешность измерения сопротивления этим методом составляет примерно 10 % и определяется неравномерностью толщины пленки на поверхности (т. е. отличием сопротивлений «свидетеля» и подложки), а также погрешностями измерений.

Методом резистивного датчика можно определять и толщину пленок. В этом случае толщину пленки определяют по формуле:

$$d_{II} = \rho_y L / (R_{CB} h),$$

где  $\rho_y$  – удельное сопротивление пленки,  $R_{ce}$  – сопротивление пленки на «свидетеле» между контактами,  $L$  и  $h$  – длина и ширина пленки на «свидетеле».

Чувствительность метода составляет 1–5 нм, а предельная толщина измеряемых пленок – около 1 мкм.

Под толщиной пленки при этом понимается толщина, которую имел бы ее слой, если бы его удельное сопротивление было равно удельному сопротивлению массивного металла. Вследствие неопределенности значения удельного сопротивления наносимых пленок, точность измерения данным методом невелика.

*Метод Ван-дер-Пау.* Удельное сопротивление пленок после их нанесения в основном определяют с помощью четырехзондового метода (метода Ван-дер-Пау). Данный метод быстр, удобен, позволяет выполнять измерения не только на однородных образцах, но и на диффузионных, эпитаксиальных и ионно-легированных слоях.

Рассмотрим метод Ван-дер-Пау с планарным размещением зондов. Измерения происходят следующим образом. На поверхность покрытия устанавливаются четыре контакта в виде металлических иглол – зондов, имеющих малую площадь соприкосновения с поверхностью и позволяющих измерять разность потенциалов. Схематически размещение зондов показано на рис. 18. Зонды 1, 2, 3, 4 сделаны пружинящими, чтобы обеспечить надёжный контакт зонда с покрытием. Четырёхзондовую головку крепят к манипулятору, с помощью которого её можно поднимать и опускать.

При измерении удельного сопротивления ток  $I$  подводится через зонды 1 и 4, а разность потенциалов измеряется между зондами 2 и 3.

Сопротивление для данной конфигурации контактов подсчитывается по формуле:

$$\rho_{14,23} = \frac{U_{23}d}{LI_{14}},$$

где  $U_{23}$  – падение напряжения между контактами 2 и 3,  $I_{14}$  – ток, подводимый к контактам 1 и 4,  $d$  – толщина пленки,  $L$  – поправочный коэффициент, учитывающий геометрию образца.

Затем геометрия измерений меняется: через зонды 1 и 2 пропускается ток, а между другой парой (3 и 4) определяется падение напряжения. Из полученных данных находят значения  $\rho_{12,34}$ . Истинное сопротивление пленки находится по формуле:

$$\rho = \frac{\rho_{14,23} + \rho_{12,34}}{2}.$$

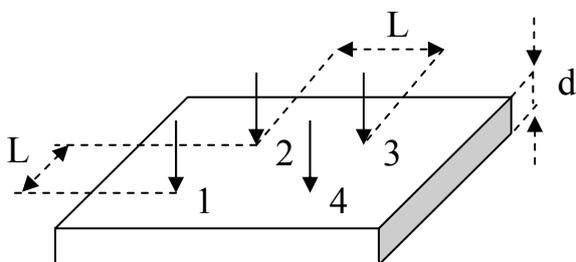


Рис. 18. Размещение зондов в планарном варианте метода Ван-дер-Пау:  
1–4 – зонды,  $L$  – расстояние между зондами,  $d$  – толщина пленки

При использовании зондового метода нужен непосредственный контакт с покрытием. Поэтому такие измерения могут приводить к разрушению образцов. Потребность в методах измерения, не требующих непосредственного контакта с образцом, привела к появлению бесконтактных методов измерений. Они основаны на использовании отражения или поглощения электромагнитной волны, индуктивной или емкостной связи образца с измерительной схемой. В силу этого бесконтактные методы являются оптическими или высокочастотными.

### *Измерение адгезии пленок*

Адгезией называется сцепление (прилипание) поверхностей разнородных тел. Адгезия пленки к подложке зависит от материала пленки и скорости ее осаждения, а также от чистоты поверхности и температуры подложки.

Применяемые в промышленности методы контроля прочности сцепления основаны на таких методах как крацевание, изгиб, растяжение, нанесение сетки царапин и т. д. [65]. Однако эти методы не дают количественных значений величины прочности сцепления. Для количественного

определения величины адгезии используют методы прямого отрыва пленки от подложки либо сдвига относительно последней [66, 67].

Наиболее часто выполняют сравнительный контроль, при котором измеряют усилие отрыва пленки от подложки напаянным к ее поверхности металлическим цилиндром. Свободный торец цилиндра соединяют гибким тросиком через рычаг с чашкой весов, на которую помещаются грузы с известной массой. Чтобы по усилию отрыва  $P$  определить адгезию  $G_a$ , необходимо точно знать площадь контакта  $S_k$  и исключить, вызывающий неравномерное распределение усилия по его площади перекос цилиндра. Рассчитывают адгезию по формуле:

$$G_a = P/S_k .$$

Обычно площадь торца цилиндра около  $1 \text{ мм}^2$ . Для получения надежных данных следует проводить измерения адгезии несколько раз, контролируя, не произошел ли отрыв по месту спая, и не растворилась ли пленка в припое.

К недостатку данного метода следует отнести вероятность проникновения клеевого соединения на границу раздела пленка-подложка и изменения характеристик сцепления.

Разновидность этого метода – контроль адгезии металлических пленок по отрыву от подложки с помощью тонкой проволоки, присоединяемой к пленке термокомпрессией. При этом площадь контакта составляет  $50\text{--}200 \text{ мкм}^2$ , что позволяет более точно определять адгезию локальных участков пленки.

Для определения прочности сцепления покрытий и механических свойств материалов используют также метод царапания [68], который является простым и быстрым способом оценки адгезионных характеристик покрытий.

Однако, несмотря на широкое его применение, имеются трудности в количественной оценке прочности сцепления. Как правило, при испытаниях царапанием прочность сцепления характеризуют величиной критической нагрузки, приводящей к сцарапыванию пленки.

В работе [69] описывается устройство для определения адгезионных свойств тонких пленок (толщиной от нескольких сотен ангстрем) к твердым подложкам методом царапания.

На рис. 19 изображена схема устройства, которое состоит из подвижной платформы 1, приводимой в движение винтом 2, соединенным с электродвигателем РД-09 3. На платформе размещалось коромысло 4. Царапающий индентор 5 устанавливался на одном конце коромысла, которое сбалансировалось с помощью подвижного груза 6. Нагрузка на индентор создавалась с помощью добавочного груза 7, который располагался на стержне с индентором. Вначале вся система балансировалась

так, что индентор лишь слегка касался подложки с покрытием 8, размещенной на горизонтальном столе 9. Во время передвижения платформы происходило сцарапывание пленки.

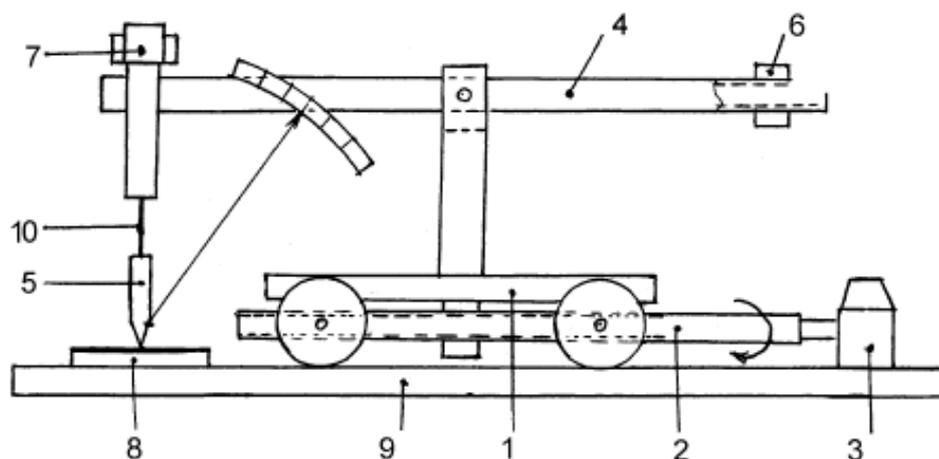


Рис. 19. Схема устройства для измерения адгезионных характеристик покрытий [69]:

1 – платформа; 2 – винт; 3 – электродвигатель; 4 – коромысло;  
5 – индентор; 6 – противовес; 7 – вертикальная нагрузка; 8 – образцы;  
9 – стол; 10 – пружинная вставка

Ширина царапин измерялась на микроинтерферометре МИИ-4. В качестве царапающего острия использовался индентор с радиусом закругления острия  $\sim 80$  мкм, изготовленный из твердого сплава ВК-8. Для определения горизонтальной силы, возникающей при сцарапывании, между индентором и местом сосредоточения нагрузки имелась вставка (10) из упругой стали. Когда индентор двигался через пленку, его конец отклонялся в сторону от вертикальной оси. По величине отклонения, предварительно прокалиброванного по известной нагрузке, определялась горизонтальная сила при перемещении индентора через покрытие. Скорость перемещения индентора составляла 1.36 см/мин. При движении индентора через медное покрытие последнее деформируется и раздвигается в стороны с образованием характерных навалов по краям царапины, как это показано на рис. 20.

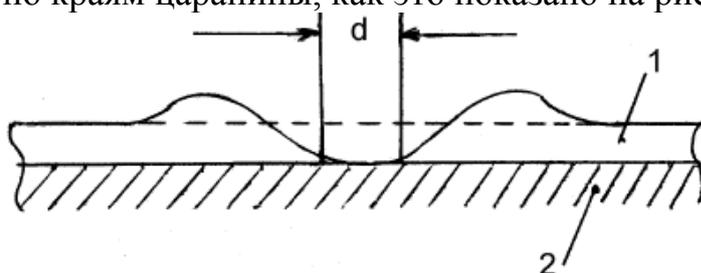


Рис. 20. Схема поперечного сечения царапины [69]:  
 $d$  – ширина следа; 1 – медь;  
2 – стекло

При разработке данной методики авторы исходили из предположения, что сцепление с подложкой обеспечивает слой покрытия, непосредственно прилегающий к подложке. В связи с этим определялись следующие силы при движении индентора через медное покрытие:

$F_{общ}$  – сила, необходимая для перемещения индентора через медное покрытие при такой вертикальной нагрузке на индентор ( $P_1$ ), когда на следе от индентора остается чистое стекло (наличие остатков медного покрытия  $\leq 5\%$  от площади следа);

$F_{cu}$  – сила, необходимая для перемещения индентора через медное покрытие при такой вертикальной нагрузке ( $P_2$ ), когда на следе от индентора чистое стекло составляет менее 5% от площади следа;

$F_{ст}$  – сила, возникающая при движении индентора по стеклу при вертикальной нагрузке, равной  $P_1 - P_2$ .

При соблюдении этих условий сила сцепления медного покрытия со стеклом может быть найдена из уравнения:

$$F_{cu} = F_{общ} - F_{cu} - F_{ст}.$$

Прочность сцепления медного покрытия с подложкой получим из формулы:

$$P_{cu} = F_{cu} / s,$$

где  $s$  – площадь, освобождаемая индентором на стекле при его прохождении по нему за 1 с.

$$s = d \times l / t,$$

где  $d$  – ширина следа индентора на стекле;  $l$  – общая длина передвижения индентора;  $t$  – время перемещения. Так при ширине царапины  $d \sim 2 \times 10^{-2}$  мм и скорости перемещения индентора  $v = 0,23$  мм/с рассчитанная прочность сцепления соответствует отделению участка покрытия площадью  $\sim 2,5 \times 10^{-2}$  мм<sup>2</sup> от подложки.

Для оценки корректности прочности сцепления проводилось сравнение полученных величин с литературными данными. Данные показали удовлетворительное согласие с результатами, полученными в настоящей работе, что указывает на корректность разработанных устройства и метода определения прочности сцепления тонких металлических покрытий с твердыми подложками.

### *Измерение скорости нанесения пленок*

Измерять скорость нанесения пленки непосредственно в процессе ее осаждения можно методом кварцевого датчика, который часто называют резонансно-частотным.

Принцип действия кварцевого датчика основан на зависимости частоты генерируемых сигналов от изменения массы кварцевого элемента

при нанесении на его поверхность пленки. С увеличением массы кварцевого элемента его резонансная частота падает. Для линейного участка зависимости частоты от массы нанесенной пленки справедливо следующее соотношение:

$$\Delta f / f_0 = \Delta m / m_0 ,$$

где  $m_0$  и  $f_0$  – масса и резонансная частота кварцевого элемента до нанесения пленки,  $\Delta m$  и  $\Delta f$  – изменение массы кварцевого элемента и резонансной частоты после нанесения пленки.

Таким образом, по изменению скорости (сдвига) резонансной частоты, фиксируемому измерительным прибором, определяют скорость роста пленки.

Основной частью кварцевого датчика (рис. 21) является кварцевый элемент 5, на обе стороны которого для подачи напряжения наносят тонкие слои золота или серебра.

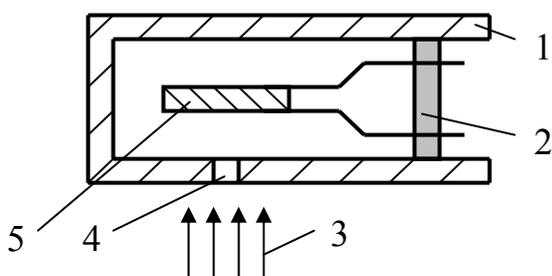


Рис. 21. Схема кварцевого датчика:  
1 – кожух, 2 – керамический изолятор,  
3 – поток частиц осаждаемого материала,  
4 – отверстие, 5 – кварцевый элемент

Кварцевый элемент крепится на изоляторе 2 и закрывается кожухом 1. В кожухе имеется сквозное отверстие для пропускания потока наносимого материала к кварцевому элементу. Кожух необходимо эффективно охлаждать проточной водой. Это объясняется тем, что кристаллы кварца очень чувствительны к изменениям температуры. При нанесении пленок источники излучают значительное количество теплоты, что вызывает повышение температуры кварцевого элемента. Нестабильность температуры кварцевого элемента является основной причиной неконтролируемого изменения частоты. Для исключения погрешности измерений из-за нестабильности температуры датчика кожух охлаждают.

Этим методом можно также с учетом геометрических размеров кварцевого элемента и массы нанесенной пленки измерять ее толщину, используя следующую формулу:

$$d_{II} = m_0 \Delta f / (\rho_{II} S_{II} f_0),$$

где  $S_{II}$  – площадь кварцевого кристалла, покрытая пленкой наносимого вещества;  $\rho_{II}$  – плотность наносимой пленки.

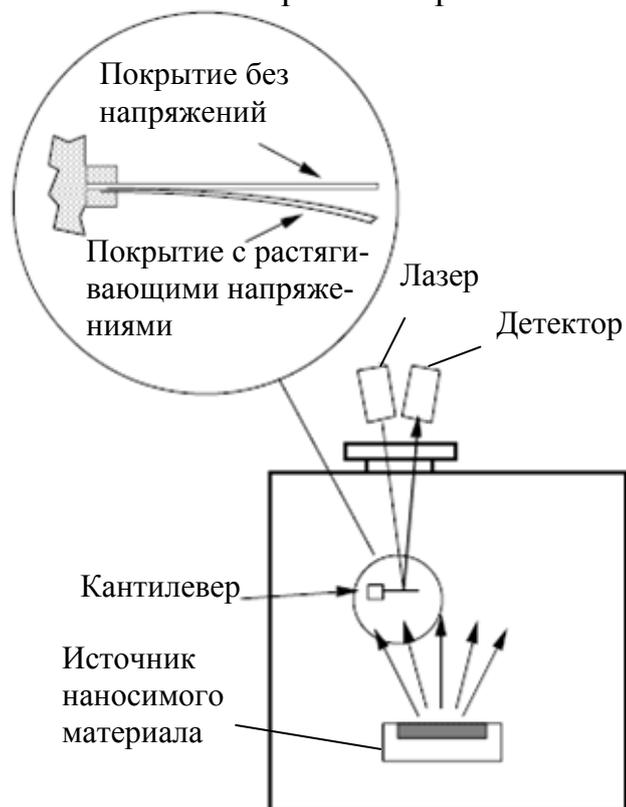
Точность измерения толщины тонких металлических и диэлектрических пленок в интервале от 10 нм до 5 мкм составляет  $\pm 10\%$ .

Приборы позволяют задавать требуемую толщину пленки, после нанесения которой подается сигнал, останавливающий процесс. Для выполнения точных измерений приборы градуируют отдельно для каждого материала.

Максимально допустимая суммарная толщина пленки, наносимой на кварцевый датчик, определяется максимальным сдвигом частоты и примерно составляет 20 мкм алюминия. Максимальное значение измеряемой толщины можно увеличить, перекрывая периодически кварцевый элемент экраном.

### *Измерение внутренних напряжений в покрытии*

При осаждении тонких пленок в результате нагрева или различия коэффициентов термического расширения пленки и подложки, как в первой, так и во второй могут возникать механические напряжения. Существуют промышленные устройства для измерения механических напряжений непосредственно во время осаждения покрытия, принцип работы которых схематически изображен на рис. 22.

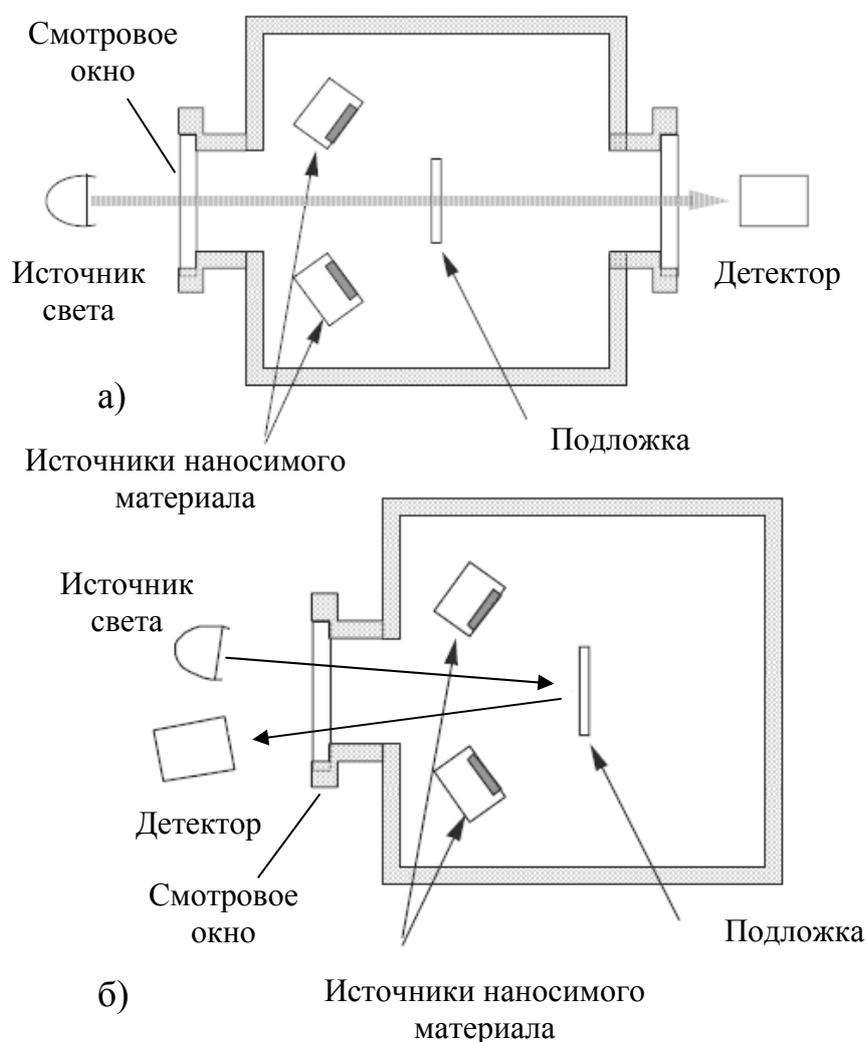


*Рис. 22. Устройство для измерения механических напряжений в покрытии непосредственно во время его осаждения*

Кантилевер, один конец, которого жестко закреплен, при осаждении на него покрытия с растягивающими напряжениями будет изгибаться в направлении, показанном на рис. 22. В случае сжимающих напряжений в покрытии, кантилевер будет изгибаться в противоположную сторону (вверх на рис. 22). Измеряя отклонение кантилевера от первоначального положения, с помощью лазера определяют величину механических напряжений в покрытии.

#### *Фотометрические методы контроля оптических параметров пленок*

Характеристики линз и зеркал, на которые наносятся покрытия для улучшения их оптических свойств, часто определяются непосредственно в вакуумной камере в процессе осаждения покрытия. При этом контроль характеристик может осуществляться по изменению пропускания либо отражения света от исследуемого покрытия (рис. 23).



*Рис. 23. Схема измерения оптических характеристик покрытия по пропусканию (а) и отражению (б) света*

В некоторых случаях необходимо контролировать оптические свойства покрытий при определенной длине волны излучения. Интерпретация данных по пропусканию или отражению света покрытием может усложняться поглощением или отражением света смотровым окном вакуумной камеры. Поэтому необходимо выбирать материал смотрового окна, который обладает хорошей прозрачностью для излучения, длина волны которого используется при измерениях.

При этом измерения прозрачности и коэффициента отражения покрытия могут также использоваться для определения его толщины. Интенсивность отраженного света будет изменяться по закону синуса по мере роста покрытия.

Это будет происходить вследствие усиливающей интерференции между светом отраженным от поверхности покрытия ( $I_f$ ) и светом, отраженным от границы раздела покрытие-подложка ( $I_s$ ). Отражение света происходит согласно следующему закону:

$$\lambda/2 = d \sin(\theta),$$

где  $\lambda$  – длина волны падающего света,  $d$  – толщина покрытия,  $\theta$  – угол между падающим пучком света и нормалью к поверхности.

По измерениям прозрачности также можно определять толщину покрытия непосредственно во время его осаждения с учетом эффекта поглощения света подложкой (рис. 24). Естественно для этого требуется предварительная калибровка устройства.

Интенсивность пучка света, прошедшего через какой-либо материал, определяется по следующей формуле:

$$I/I_0 = e^{-ad},$$

где  $I_0$  – интенсивность падающего пучка света,  $I$  – интенсивность прошедшего пучка,  $a$  – коэффициент поглощения материала на определенной длине волны,  $d$  – толщина материала.

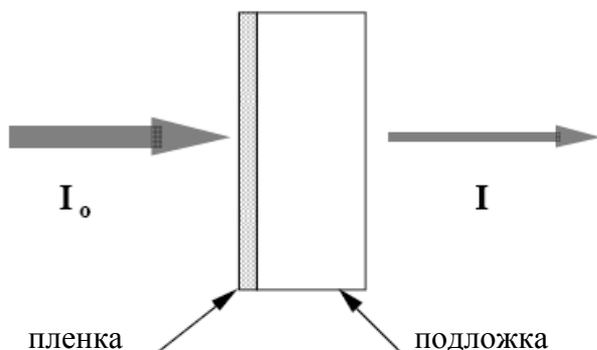


Рис. 24. Прохождение света через подложку с покрытием

Для определения прозрачности покрытия необходимо вычитать предварительно измеренную прозрачность подложки от измеряемой в процессе осаждения покрытия прозрачности системы покрытие-подложка.

В фотометрическом методе контроля толщины пленки легко реализуется автоматическое окончание осаждения слоя, что позволяет исключить ошибку оператора. Это особенно важно при изготовлении многослойных покрытий и покрытий, изготавливаемых с высокой скоростью осаждения (единицы секунд), например полупрозрачных слоев металлов.

### Эллисометрические измерения

Хотя измерения пропускания и отражения в принципе проще и распространены более широко, эллисометрические методы открывают большие возможности при проведении прецизионных измерений на тонких пленках. Отличительная черта этих методов состоит в том, что измеряемой величиной является не интенсивность прошедшего и отраженного света, а углы, разности фаз и отношения амплитуд компонент световой волны.

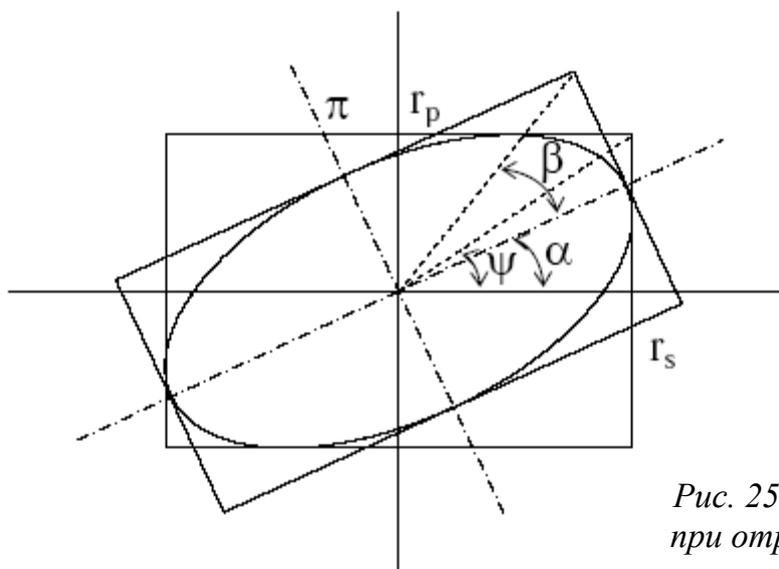


Рис. 25. Эллипс поляризации при отражении от металла

Если толщина поглощающей пленки достаточно велика, так, что пленка в целом непрозрачна, то ее оптические константы можно определить, проведя эллисометрические измерения на единственном образце. Смысл различных эллисометрических параметров, включая  $\Delta$  и  $\Psi$ , иллюстрирует рис. 25. Параметры, характеризующие отраженный пучок, удобно выразить через отношение осей эллипса поляризации отраженного луча и разность фаз компонент, электрические векторы которых параллельны и перпендикулярны плоскости падения:

$$\frac{r_p}{r_s} = e^{i\Delta} \operatorname{tg} \Psi .$$

Следовательно, связь между углами  $\alpha$  и  $\beta$  (рис. 25), и  $\Psi$ ,  $\Delta$  определяется равенствами

$$\cos 2\theta = \cos 2\alpha \cos 2\beta \text{ и } \operatorname{tg}\Delta = \frac{\operatorname{tg}2\beta}{\sin 2\alpha}.$$

Из этих соотношений получаем:

$$n^2 - k^2 = n_0^2 \sin \theta_0 \left( 1 + \frac{\operatorname{tg}^2 \theta_0 (\cos^2 2\Psi - \sin^2 2\Psi \sin^2 \Delta)}{(1 + \sin 2\Psi \cos \Delta)^2} \right) \quad (4.1)$$

$$nk = \frac{n_0^2 \sin^2 \theta_0 \operatorname{tg}^2 \theta_0 \sin 2\Psi \cos 2\Psi \sin \Delta}{(1 + \sin 2\Psi \cos \Delta)^2}. \quad (4.2)$$

Следовательно,  $n$  и  $k$  можно определить по измеренным значениям  $\Delta$  и  $\Psi$  для любого угла падения  $\theta_0$ . Анализ эллиптичности проводится одним из стандартных методов, в которых обычно используется компенсатор для преобразования эллиптически поляризованного отраженного луча в плоскополяризованный. При измерениях главного угла падения  $\theta$  (т. е. угла, при котором одна ось эллипса поляризации отраженного луча лежит в плоскости падения, а другая – перпендикулярна ей) одновременно с главным азимутом  $\Psi$  выражения (4.1, 4.2) упрощаются, поскольку для главного угла падения разность фаз  $\Delta = \pi/2$ . При оптимальных условиях углы  $\theta$  и  $\Psi$  можно определить с точностью до одной дуговой минуты.

Для области значений  $n$  и  $k$ , соответствующих большинству материалов в оптической области спектра, чувствительность эллипсометрического метода позволяет реализовать точность около 1 %.

Практически существует неограниченное число способов проведения эллипсометрических измерений. Приведем пример одного из них. Изменяется вносимая компенсатором оптическая разность хода, и либо поляризатор, либо анализатор поворачиваются до момента гашения луча. Тогда положение компенсатора определяет величину  $\Delta$ , а положение анализатора (или поляризатора) – величину  $\Psi$  (рис. 26).

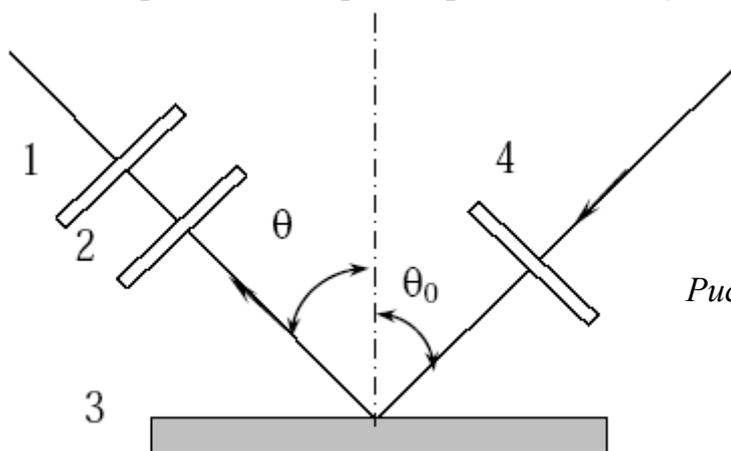


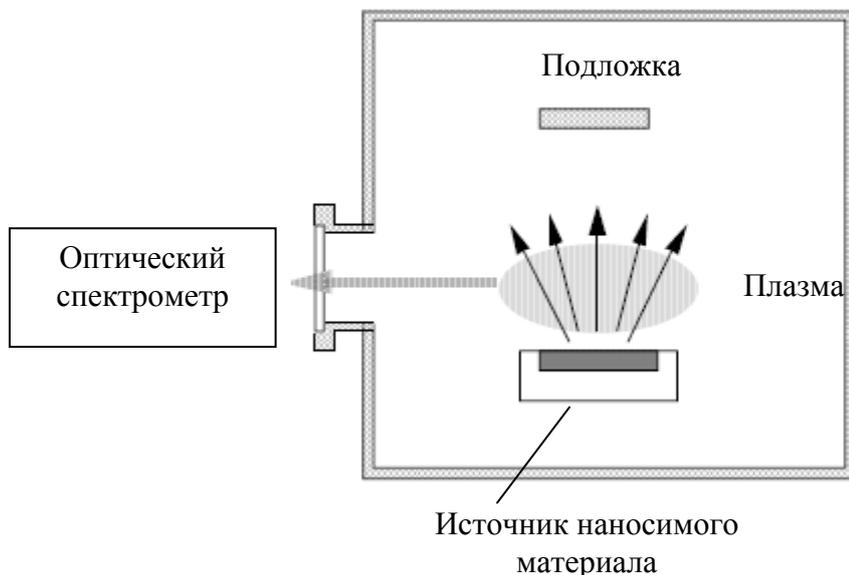
Рис. 26. Схема эллипсометра:  
1 – анализатор,  
2 – компенсатор,  
3 – образец,  
4 – поляризатор

Вычисление значений  $\Delta$  и  $\Psi$  для конкретного вида отражающей системы при всех известных ее параметрах составляет содержание прямой задачи эллипсометрии. В математическом плане это относительно простая задача – вычисление по известной формуле. Осложнение состоит лишь в том, что необходимо пользоваться комплексной алгеброй и тригонометрией, так как показатели преломления в общем случае – величины комплексные.

Обратная задача эллипсометрии – определение всех или некоторых параметров отражающей системы по измеренным при одном или нескольких углах падения значениям  $\Delta$  и  $\Psi$ . Эта задача существенно сложнее математически, так как она не имеет аналитического решения. Для ее решения привлекаются разнообразные численные нелинейные методы. Их основа – многократное решение прямой задачи с выбранным по некоторым правилам искомым параметрам системы и сравнение полученных расчетных значений  $\Delta$  и  $\Psi$  с экспериментальными; такая процедура продолжается до тех пор, пока разница между вычисленными и экспериментальными значениями  $\Delta$  и  $\Psi$  не станет меньше некоторого заданного значения.

### *Спектроскопические измерения*

Во многих методах осаждения покрытий используется метод спектроскопии для исследования химического состава плазмы и количества возбужденных и ионизованных частиц (рис. 27).



*Рис. 27. Схема исследования оптическим спектрометром светового излучения из плазмы в процессе нанесения покрытий*

Интенсивность пиков в спектрах, получаемых данным методом пропорциональна концентрации частиц в плазме. Например, можно выделить какую-либо интересующую спектральную линию (4189 Å для кислорода) и контролировать изменение ее интенсивности в течение процесса нанесения покрытия. Оптические спектрометры позволяют осуществлять обратную связь с оборудованием, используемым для осаждения покрытий и тем самым повысить контролируемость и воспроизводимость свойств получаемых покрытий.

### *Рентгеноструктурный анализ*

При исследовании износостойких покрытий важно определить их механические свойства и структурные параметры. Исследования структурных параметров проводятся методами рентгеновской дифрактометрии (например, на дифрактометре «ДРОН-3М»). Измерения, основанные на дифракции рентгеновских лучей, являются универсальными неразрушающими методами, позволяющими получать детальную информацию о кристаллической структуре образцов.

К структурным параметрам относятся:

1. Период кристаллической решетки  $a$ , нм.
2. Вектор Бюргерса  $b$ , нм – мера искажения кристаллической решетки материала вокруг дислокаций, он является характеристикой дислокации, определяет ее энергию, подвижность и т. п.
3. Полуширина рентгеновской линии  $\beta$ , град, увеличение которой свидетельствует об искажениях кристаллической решетки.
4. Параметр текстуры  $J_{111}/J_{200}$ , показывающий, какая доля кристаллитов в покрытии имеет преимущественную ориентацию в кристаллографической плоскости [111].
5. Остаточные напряжения 1-го рода  $\sigma_0$ , Па – напряжения, возникающие в покрытии в процессе конденсации в результате различия коэффициентов термического расширения и перепадов температуры при конденсации (тепловая составляющая), взаимодействия кристаллов покрытия с инструментальной основой и между собой (структурная составляющая) и др. Остаточные напряжения могут быть как сжимающими, так и растягивающими.

Кристаллическая решетка – это правильное трехмерное распределение (кубическое, ромбовидное и т. д.) атомов в пространстве. Атомы расположены так, что они образуют набор параллельных плоскостей на расстоянии  $a$  друг от друга, которое определяется природой материала. Для любого кристалла существует множество таких плоскостей с различными ориентациями, каждая со своим характерным значением межплоскостного расстояния  $a$ .

При падении на кристалл монохроматического пучка рентгеновских лучей с длиной волны  $\lambda$  под углом  $\theta$  дифракция происходит только в том случае, когда расстояние, пройденное лучами, отраженными от двух последовательных плоскостей, различается на полное число длин волн  $n$ . В поликристаллических материалах при изменении угла падения  $\theta$  закон Брэгга выполняется при различных значениях  $a$ . Каждому углу  $\theta$  соответствует определенная интенсивность пика дифракции излучения. Эта зависимость представляет собой дифрактограмму, характеризующую образец. Общая схема измерений представлена на рис. 28.

Рентгеновские лучи, в основном, взаимодействуют с электронами внутри атомов. Поэтому в экспериментах по дифракции упруго рассеянные рентгеновские лучи несут информацию об электронном распределении в образце. Волны, дифрагированные от различных атомов, могут интерферировать между собой. Если атомы, как в кристаллах, выстроены периодически, то дифрагированные волны будут формировать резкие интерференционные максимумы (пики) с той же симметрией, с которой распределены атомы. Следовательно, обработка дифрактограмм позволяет получать информацию о распределении атомов в образцах.

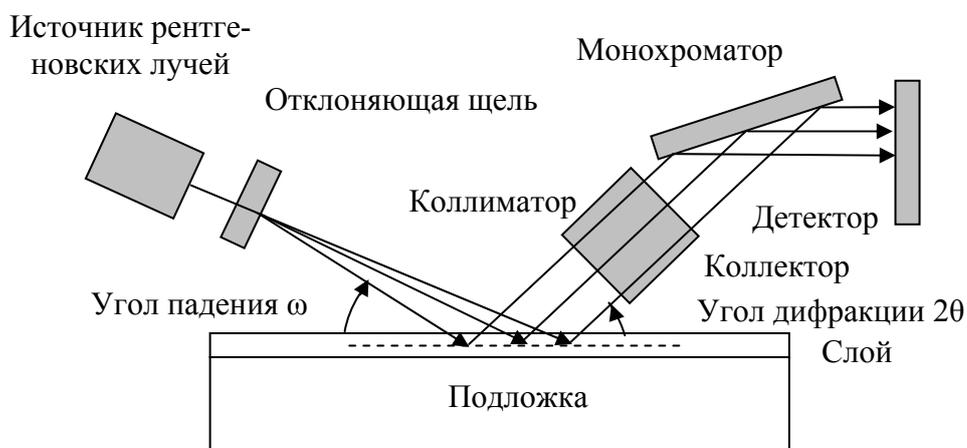


Рис. 28. Схема метода дифрактометрии рентгеновских лучей, падающих на поверхность под малыми углами

Пики на рентгеновских дифрактограммах непосредственно связаны с межатомными расстояниями. Рассмотрим взаимодействие падающего пучка рентгеновских лучей с атомами, расположенными периодическим образом. Атомы, представленные как твердые сферы, формируют различные наборы плоскостей в кристалле. Для данного набора кристаллографических плоскостей с межплоскостным расстоянием  $a$  условие максимума дифракции отвечает закону Брэгга:

$$2d \sin \theta = n\lambda,$$

где  $\lambda$  – длина волны рентгеновского излучения,  $\theta$  – угол рассеяния, а  $n$  – порядок дифракционного пика.

Межплоскостные расстояния определяются по расположению пиков дифракции, а размер кластеров рассчитывается по интегральной ширине пиков.

#### *Анализ поверхности с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии*

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (XPS), известная так же, как электронная спектроскопия для химического анализа (ESCA), была разработана в шестидесятых годах прошлого века и является основой мощного и эффективного метода анализа поверхности. Метод XPS заключается в облучении образца моноэнергетическими мягкими рентгеновскими лучами и последующем анализе энергии эмитированных электронов. Обычно используются линии рентгеновского излучения Mg K $\alpha$  (1253,6 эВ) или AlK $\alpha$  (1486,6 эВ) (табл. 17). Взаимодействие рентгеновских фотонов с атомами поверхности образца приводит к эмиссии электронов. Эмитированные электроны направляются на детектор, расположенный за полусферической зеркальной системой, где измеряется энергия электронов.

*Таблица 17. Энергия и ширина линий Mg и Al рентгеновских источников.*

Рентгеновская линия	Энергия, эВ	Ширина линии, эВ
Mg K $\alpha$	1253,6	0,70
AlK $\alpha$	1486,6	0,85

Поскольку каждый элемент имеет специфический набор энергии связи, метод XPS может быть использован для определения химического состава и концентрации элементов на поверхности образца. Изменение энергии связи или химического сдвига определяется разностью химических потенциалов и поляризуемостью смесей. Эти химические сдвиги могут быть использованы для идентификации химического состояния анализируемых материалов.

Идеальный фотонный источник должен быть достаточно мощным, чтобы удовлетворительно разрешать близкорасположенные уровни ядра, а его интенсивность должна быть достаточной для производства электронного пучка, который можно детектировать. Он также должен иметь узкую спектральную линию, быть простым в использовании и монтаже. Ширина XPS пика зависит от нескольких факторов, но основной вклад дает ширина рентгеновской линии.

В исследованиях поверхности отсчет энергии идет от уровня Ферми ( $E_F$ ) образца, при этом образец электрически соединен со спектрометром. Таким образом, их уровни Ферми совпадают. Кинетическая энергия эмитированных фотоэлектронов ( $E_{kin}$ ) дается следующей зависимостью:

$$E_{kin} = h\nu - E_b - \Phi_{sp},$$

где  $h\nu$  – энергия фотонов,  $E_b$  – энергия связи для атомной орбиты, на которой находился эмитированный электрон, а  $\Phi_{sp}$  – аппаратная функция спектрометра. Энергия связи может быть определена как разность энергий для начального и конечного состояний атома. Поскольку имеются различные конечные состояния иона для каждого атома, то и эмитированные электроны имеют соответствующие различные значения кинетической энергии.

### *Определение пористости материалов*

В настоящее время пористые низкоразмерные структуры широко используются в производстве сорбентов, катализаторов, в качестве носителей магнитных структур в носителях информации.

После открытия фотолюминесценции в пористом кремнии в видимой области спектра постоянно растет число физических и химических способов превращения Si в эффективный излучатель света. Однако структура и морфология пористого кремния изучены недостаточно и, кроме того, эти параметры существенно зависят от режимов получения пористого кремния. Одной из важнейших характеристик этого материала является значение пористости  $P$ , которая определяет спектр фотолюминесценции, коэффициент сорбции пористого слоя, рассеяние света. Пористость показывает отношение объема пор в слое определенной толщины к объему самого этого слоя  $P = V_{пор} - V_{слой}$ . В частности, известно, что при пористости менее 55 % не удается получить видимого свечения пористого материала.

Используемые в настоящее время методы жидкостной порометрии имеют существенные недостатки, такие как загрязнение образцов при измерении, необходимость значительных затрат времени, а также получение информации лишь об открытых порах.

Оказывается, для определения пористости кремния можно использовать метод, основанный на поглощении рентгеновских лучей, который позволяет избежать недостатков жидкостной порометрии и заметно повысить точность определения пористости.

Метод основан на определении плотности вещества рентгеновским методом. Плотность пористого кремния  $P_{pSi}$  определяется из измеряе-

мой экспериментально  $\rho_{pSi}$  при известной плотности монокристаллического кремния  $\rho_{Si}$ . Пористость определяется по формуле:

$$P_{pSi}, \% = \frac{\rho_{Si} - \rho_{pSi}}{\rho_{Si}} \cdot 100\%,$$

где значения  $\rho_{pSi}$  определяются по поглощению рентгеновских лучей при прохождении через слой вещества толщиной  $d$ .

$$\rho_{pSi} = \frac{\ln I_0/I}{(\mu/\rho)_{Si} (d/\cos \varphi)},$$

где  $I_0$  и  $I$  – интенсивности падающего и прошедшего рентгеновского излучения (в имп/с),  $(\mu/\rho)_{Si} = \mu_m$  (Si) (см<sup>2</sup>/г) – массовый коэффициент поглощения излучения веществом с плотностью  $\rho_{Si} = 2.33$  г/см<sup>3</sup>,  $\varphi$  – угол между нормалью к поверхности образца и падающим пучком рентгеновского излучения.

Поскольку измерения пористости проводятся для пористого кремния на подложке монокристаллического Si, для расчетов пористости необходимо знание толщины пористого слоя  $d_{pSi}$ . Для этого необходимо знать скорость вытравливания пористого слоя (которая в среднем составляет от 0,01 до 10 мкм/с, в зависимости от условий получения). Толщину пористого слоя можно измерить непосредственно в эксперименте. Для этого в пористом слое вытравливается разбавленным раствором КОН окно небольших размеров.

Таким образом, метод рентгеновской порометрии позволяет проводить экспрессные измерения пористости кремния, включая и закрытые поры. Метод не требует специальной подготовки образцов, не разрушает и не загрязняет их и не портит их морфологию. Кроме того, метод может быть реализован на любом стандартном рентгеновском спектрометре.

### *Измерение твердости*

Измерение твердости различных покрытий является одним из видов контроля их механических свойств. В зависимости от величины используемой нагрузки на вдавливаемый в покрытие инструмент (индентор) различают измерения микротвердости и нанотвердости.

При измерении микротвердости используются нагрузки в диапазоне от 2 до 200 г. Основным устройством для измерения микротвердости, применяемым в лабораториях различного профиля, является прибор ПМТ-3. В качестве индентора в нем применяется алмазная пирамидка с квадратным основанием и углом при основании 136°. При испытании измеряют длину диагонали отпечатка и вычисляют твердость  $H$  как ча-

стное от деления приложенной нагрузки  $P$  (в кг) на поверхность  $S$  (в мм<sup>2</sup>) полученного отпечатка в предположении, что углы у отпечатка такие же как у самой пирамиды:

$$H = \frac{P}{S} = \frac{2P \sin \frac{\alpha}{2}}{d^2} = \frac{1.854P}{d^2},$$

где  $\alpha$  – угол при вершине алмазной пирамиды (136° или 2,47 радиан).

Если  $P$  выразить в граммах, а  $d$  в микронах, то формула для вычисления примет вид:

$$H = \frac{1854P}{d^2} \text{ кг/мм}^2.$$

При выборе места расположения отпечатка на поверхности металлического образца следует руководствоваться нижеуказанными правилами.

1. Расстояние от центра отпечатка до края образца или между центрами соседних отпечатков должно быть не менее  $2d$  ( $d$  – диагональ отпечатка).

2. Толщина испытуемого образца должна быть не менее  $1,5d$ . При испытании отдельных структурных составляющих металлических сплавов применяются эти же правила, причем за границу объекта принимается граница испытуемого зерна.

3. Однако в том случае, если испытуемое зерно залегает в металлической массе приблизительно таких же механических свойств, то наибольшая допустимая величина отпечатка может быть большей, чем, если бы это зерно испытывалось изолированно.

При испытании на микротвердость получаем характеристику материала в его микрообъеме. О том, какова может быть величина этого объема, можно увидеть из следующего примера. Испытание, при котором величина диагонали равна 10 мкм, является обычным испытанием. Для вполне правильного испытания надо, чтобы расстояние от края отпечатка до края образца, как уже указывалось, было не меньше 10-кратной глубины отпечатка (или что то же самое  $1,5 d$ ). Следовательно, при величине диагонали 10 мкм, допустимые размеры испытуемого объекта будут  $50 \times 50 \times 15$  мкм. Такой объем для железа соответствует весу  $3 \cdot 10^{-4}$  мг. В том случае, если величина диагонали равна 5 мкм, то вес соответствующей наименьшей частицы, твердость которой определена, будет  $40 \cdot 10^{-6}$  мг.

Наноиндентация используется для исследования твёрдости и модуля упругости поверхностного слоя материалов. Испытания на нанотвёрдость производятся, например, прибором с индентором Берковича

при значительно меньших нагрузках ( $P = 1\text{--}200$  мН). Индентор Берковича представляет собой трёхгранную пирамиду с образующим углом полураствора  $65,3^\circ$ . В процессе испытания с высокой точностью регистрируется зависимость перемещения индентора от нагрузки  $h(P)$  (рис. 29). Анализ полученных данных можно производить широко известным методом Оливера и Фарра [70].

Данный метод связан с определением величины  $h_c$  часто называемой «контактной глубиной» и представляющей собой расстояние от окружности контакта до максимальной глубины проникновения. Она определяется по формуле:

$$h_c = h_{\max} - 0.75P_{\max} \left( \frac{dh}{dP} \right)_{P_{\max}},$$

где  $h_{\max}$  – максимальная глубина проникновения индентора,  $P_{\max}$  – максимальная нагрузка.

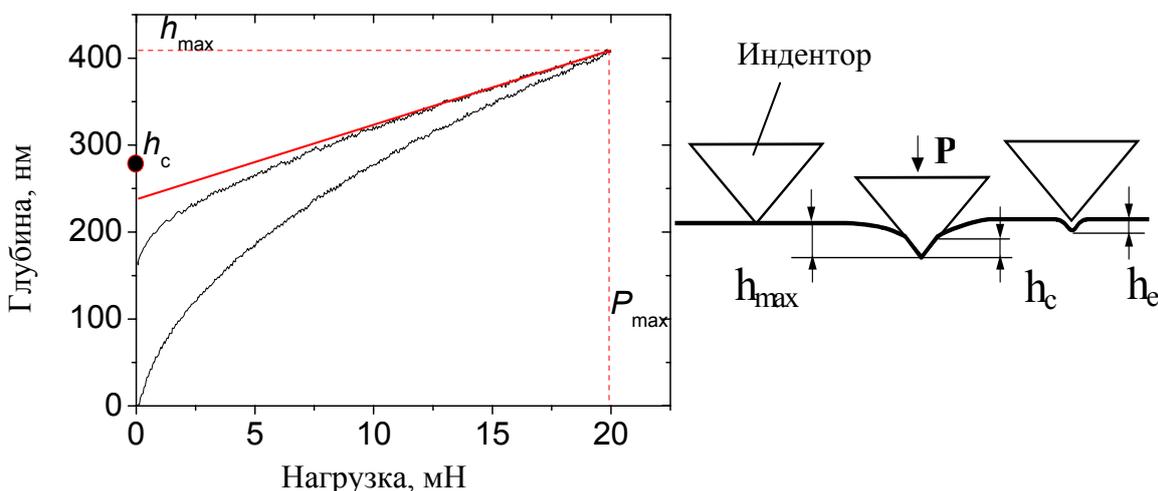


Рис. 29. Кривая нагрузки и разгрузки наноиндентора:

$h_{\max}$ ,  $h_c$ ,  $h_e$  – максимальная, контактная и остаточная глубина, соответственно

При этом твёрдость пленок определяется из уравнения:

$$H = \frac{P_{\max}}{A},$$

где  $A$  – контактная площадь, вычисляемая по формуле:

$$A = 3\sqrt{3}h_c^2 \operatorname{tg}^2 65.3 = 24.5h_c + f(h_c),$$

где  $f(h_c)$  – поправочная функция, определяемая характеристиками индентора и прибора.

Модуль упругости пленки определяется из наклона разгрузочной кривой по формуле:

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2\sqrt{A}} \left( \frac{dh}{dP} \right)$$

Метод Оливера и Фарра позволяет получать значения твердости и модуля упругости даже у покрытий и материалов с 80-90 % степенью восстановления отпечатка (например, сверхтвердых).

### *Исследование поверхности пленок с помощью атомно-силового микроскопа*

Для исследования поверхности твердых тел существует много разнообразных методов. Методы, основанные на увеличении изображения с помощью увеличительных линз и оптических микроскопов, ведут свое начало с конца XVII века. В XX веке были разработаны методы микроскопии с помощью электронных и ионных пучков. Первый электронный микроскоп, просвечивающий, был разработан в Германии в 1932 г. Первый сканирующий электронный микроскоп дебютировал в 1942 г., а первый коммерческий микроскоп этого типа появился в 1965 г. Сканирующая зондовая микроскопия – изобретение, основанное на использовании механического зонда для получения увеличенных изображений поверхности, была изобретена недавно. Этим методом можно получать трехмерное изображение на воздухе, в жидкости и в вакууме с разрешением до долей ангстрема.

Принцип работы атомно-силового микроскопа основан на сканировании поверхности образца при помощи пьезосканера. Пьезосканер обеспечивает два независимых движения образца относительно кантилевера, представляющего собой пружину с малой жесткостью (10–0,01 Н/м): вдоль поверхности образца (в плоскости X,Y) и в направлении перпендикулярном к его поверхности (по оси Z). Остриё зонда находится на свободном конце кантилевера, являющегося балкой, один конец которой закреплён, а второй свободен (рис. 30).

При взаимодействии острия с поверхностью, сила взаимодействия заставляет кантилевер отклоняться. При сканировании величина отклонения кантилевера измеряется при помощи оптической регистрирующей системы. Полученный сигнал записывается в память компьютера, формируя топографический образ поверхности образца.

Кантилеверы изготавливаются из кремния (жесткие) или нитрида кремния (мягкие). Принцип действия устройства основан на использовании сил атомных связей, действующих между атомами вещества. Аналогичные силы действуют и между любыми сближающимися телами. В атомно-силовом микроскопе (Atomic Force Microscope – AFM) такими телами служат исследуемая поверхность и скользящее над нею

остриё. Таким образом, атомно-силовой микроскоп представляет собой механический зонд, аналогичный обычному механическому профилометру, однако его чувствительность настолько высока, что позволяет регистрировать силы взаимодействия между отдельными атомами.

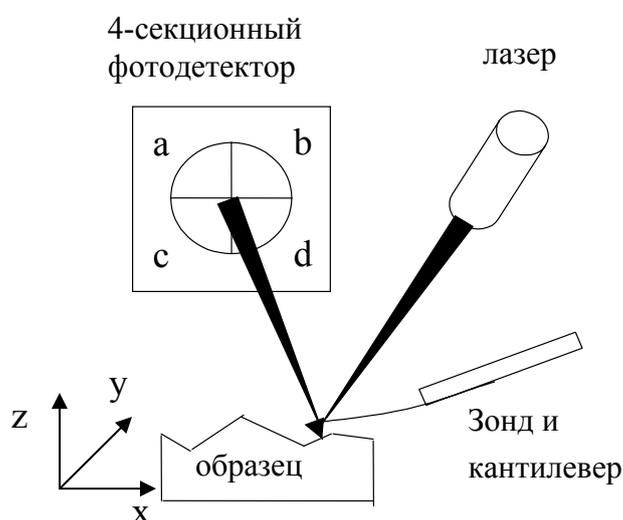


Рис. 30. Схематическое изображение атомно-силового микроскопа

Соотношение между силой, действующей на зонд  $F$  и отклонением кантилевера  $x$  определяется законом Гука:

$$F = -kx .$$

Возможно изготовление кантилевера с упругой константой  $k$  порядка 1 н/м. Под действием силы взаимодействия между двумя атомами порядка 0,1 наноニュтона величина отклонения таких кантилеверов составляет порядка 0,1 нм.

При приближении зонда к образцу он сначала притягивается к поверхности благодаря наличию нескольких типов притягивающих сил (силы Ван-дер-Ваальса и др.). При дальнейшем приближении зонда к образцу электронные оболочки атомов на конце иглы и атомов на поверхности образца начинают перекрываться, что приводит к появлению отталкивающей силы. При дальнейшем уменьшении расстояния отталкивающая сила становится доминирующей.

Существует несколько режимов работы атомно-силового микроскопа. Они отличаются использованием различных видов взаимодействия между зондом и образцом, алгоритмов перемещения зонда над поверхностью и обработки данных, чтобы получить изображение поверхности. Выбор соответствующего способа зависит от типа образца, загрязнения и среды, в которой происходит сканирование.

С точки зрения типа и степени взаимодействия с поверхностью режимы работы АФМ можно разделить на контактный, бесконтактный и полуконтактный (режим обстукивания). Контактный метод заключается в том, что кантилевер непосредственно касается поверхности образца и по мере сканирования повторяет ее форму. Бесконтактный и полуконтактный режимы характеризуются, как видно из названия, отсутствием контакта кантилевера с поверхностью либо наличием периодического контакта с оказанием небольшого воздействия на поверхность образца.

В контактном режиме острие кантилевера при сканировании касается образца, действуя на его поверхность с постоянной силой. Межатомная сила взаимодействия между острием и образцом является отталкивающей. Величина отклонения острия в процессе сканирования изменяется, это отклонение измеряется по сдвигу лазерного сигнала, и его значение возвращается на сканер. Пьезоэлектрический привод, на который установлен сканер, перестраивает свою высоту для поддержания постоянной величины расстояния между острием и поверхностью. Однако в этом режиме при наличии тонкой водяной пленки на поверхности образца капиллярные силы возрастают. Следовательно, большой класс образцов может получать электростатический заряд, что ведет к дополнительному притяжению острия кантилевера к поверхности образца и создает силы трения, которые могут привести к повреждению образца.

В бесконтактном режиме острие кантилевера находится на определенной высоте над образцом. Силы межатомного взаимодействия между образцом и острием являются силами притяжения, однако расстояние между острием поддерживается постоянным. Кантилевер осциллирует на резонансной частоте, амплитуда и фаза осцилляций измеряются лазерной системой детектирования, и эта информация возвращается на сканер. Сканер регулирует высоту для сохранения постоянной амплитуды. Этот режим работы характеризуется низким разрешением, так как толщина жидкого слоя, загрязняющего поверхность образца, превышает радиус действия ван-дер-ваальсовых сил. Бесконтактный режим обычно используется для визуализации поверхности магнитных образцов.

В полуконтактном режиме возбуждаются вынужденные колебания консоли на резонансной частоте (вдали от поверхности образца). При сближении зонда и образца возникновение дополнительного градиента сил их взаимодействия приводит к сдвигу резонансной частоты и частичному выходу системы из резонанса, что уменьшает амплитуду колебаний. При сканировании АФМ в резонансном режиме система обратной связи поддерживает величину амплитуды колебаний на заданном уровне. В силу высокой чувствительности амплитуды колебаний к

среднему значению расстояния между зондом и образцом можно получать информацию о топологии поверхности с достаточно высоким пространственным разрешением. Этот метод полезен для сканирования больших образцов с сильным изменением топологии и используется для визуализации с высоким разрешением топологии образцов, свободно держащихся на подложке. С помощью этого метода решаются проблемы, связанные с трением, силами межмолекулярного притяжения и электростатическими силами. Таким образом, режим обстукивания удобен как для мягких (полимеры), так и для твердых образцов (кремниевые пластины).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. S. Mohan, M. Ghanashyam Krishna. A review of ion beam assisted deposition of optical thin films // *Vacuum*. – 1995. – V. 46. – № 7. – P. 645–659.
2. М. Хокинг, В. Васантасри, П. Сидки. Металлические и керамические покрытия. – М.: Мир, 2000. – 516 с.
3. Rance D.G. Surface analysis and pretreatment of plastics and metals. – *Appl. Sci. Publ.*, 1982. – 121 p.
4. Третьяков И.П., Верещака А.С. Режущие инструменты с износостойкими покрытиями. – М: Машиностроение, 1986. – 192 с.
5. Гнесин Г.Г., Фоменко С.Н. Износостойкие покрытия на инструментальных материалах (обзор) // *Порошковая металлургия*. – 1996. – № 9–10. – P. 17–26.
6. Волин Э.М. Ионно-плазменные методы получения износостойких покрытий (Обзор зарубежной литературы за 1979–1983 гг.) // *Технология легких сплавов*. – 1984. – № 10.
7. Табаков В.П. Работоспособность режущего инструмента с износостойкими покрытиями на основе сложных нитридов и карбонитридов титана. – Ульяновск: УЛГТУ. – 1998. – 123 с.
8. Cui J., Ma Y., Fang R. Species characterization for a DC biased hot filament growth of diamond using spatial resolved optical emission spectroscopy // *Appl. Phys. Lett.* – 1996. – V. 69. – № 21. – P. 3170–3172.
9. Kim J.S., Capelli M.A. Diamond film synthesis in low-pressure premixed methane-oxygen flames // *Appl. Phys. Lett.* – 1995. – V. 67. – № 8. – P. 1081–1083.
10. Ham M., Lou K.A. Diamond-like carbon films grown by large-scale DC plasma CVD reactor: system, design, film characteristics and applications // *J. Vac. Sci. Technol. A*. – 1990. – V. 8. – № 3. – P. 2143–2149.
11. Hellmich A., Jung T., Kielhorn A., Ribland M. CVD-processes by hollow cathode glow discharge // *Surf. Coat. Technol.* – 1998. – V. 98. – P. 1541–1546.
12. Ronkainen H., Koskinen J., Varjus S., Holmberg K. Experimental design and modelling in the investigation of process parameter effects on the tribological and mechanical properties of r.f.-plasma-deposited a-C:H films // *Surf. Coat. Technol.* – 1999. – V. 122. – P. 150–160.
13. Zou J.W., Reichelt K., Schmidt K., Dischler B. The deposition and study of hard carbon films // *J. Appl. Phys.* – 1989. – V. 65 (19). – P. 3914–3918.
14. Zou J.W., Schmidt K., Reichelt K., Dischler B. The properties of a-C:H films deposited by plasma decomposition of C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> // *J. Appl. Phys.* – 1990. – V. 67 (1). – P. 487–494.
15. Gagoa R., Sanchez-Garrido O., Climent-Font A., Albella J.M., Roman E., Raisanen J., Rauhala E. Effect of the substrate temperature on the deposition of hydrogenated amorphous carbon by PACVD at 35 kHz // *Thin Solid Films*. – 1999. – V. 338. – P. 88–92.
16. Fedosenko G., Engemann J., Korzec D. Deposition of diamond-like carbon films by a hollow cathode multi-jet rf plasma system // *Surf. Coat. Technol.* – 2000. – V. 133–134. – P. 535–539.

17. Sun Z., Shi X., Liu E. High rate deposition of diamond-like carbon films by magnetically enhanced plasma CVD // *Thin Solid Films*. – 1999. – V. 355–356. – P.146–150.
18. Schwan J., Ulrich S., Jung K., Ehrhardt H., Samlenski R., Brenn R. Deposition of ta-C:H films by r.f. plasma discharges // *Diamond Rel. Mater.* – 1995. – V. 4. – P. 304–308.
19. Munson C.P., Faehl R.J., Henins I. et.al. Recent advances in plasma source ion implantation at Los Alamos National Laboratory // *Surf. Coat. Technol.* – 1996. – V. 84. – P. 528–536.
20. Baba K., Hatada R. Formation of amorphous carbon thin films by plasma source ion implantation // *Surf. Coat. Technol.* – 1998. – V. 103–104. – P. 235–239.
21. Weiler M., Lang K., Li E., Robertson J. Deposition of tetrahedral hydrogenated amorphous carbon using a novel electron cyclotron wave resonance reactor // *Appl. Phys. Lett.* – 1998. – V. 72. – № 11. – P. 1314–1316.
22. Gielen J.W.A.M., van de Sanden M.C.M. and Schram D.C. Plasma beam deposited amorphous hydrogenated carbon: Improved film quality at higher growth rate // *Appl. Phys. Lett.* – 1996. – V. 69. – № 2. – P. 152–154.
23. Борисов Д.П., Коваль Н.Н., Щанин П.М. Генерация объемной плазмы дуговым разрядом с накаливаемым катодом // *Известия ВУЗов. Физика*. – 1994. – Т.37. – № 3. – С. 115–120.
24. Veerasamy V.S., Lutén H.A., Petrmişl R.H., Thomsen S.V. Diamond-like amorphous carbon coatings for large areas of glass // *Thin Solid Films*. – 2003. – V. 442. – P. 1–10.
25. Aisenberg S., Chabot R. Ion-beam deposition of thin films of diamond like carbon // *J. Appl. Phys.* – 1971. – V. 42. – № 7. – P. 2953–2958.
26. Kasi S.R., Kang H., Rabalais J.W. Chemically bonded diamondlike films from ion-beam deposition // *J. Vac. Sci. Technol. A*. – 1988. – V. 6. – № 3. – P. 1788–1792.
27. Kasi S.R., Kang H., Rabalais J.W. Chemically bonded diamondlike films from ion-beam deposition // *J. Vac. Sci. Technol. A*. – 1988. – V. 6. – № 3. – P. 1788–1792.
28. Cuomo J.J., Doyle J.P., Bruley J. and Liu J.C. Sputter deposition of dense diamond-like carbon films at low temperature // *Appl. Phys. Lett.* – 1991. – V. 58 (5). – P. 466–468.
29. Murray P.T., Peeler D.T. Pulsed laser deposition of carbon films: dependence of film properties on laser wavelength // *J. Electr. Mater.* – 1994. – V. 23. – № 9. – P. 855–860.
30. Cuomo J.J., Pappas D.L., Bruley J., Doyle J.P. and Saenger K.L. Vapor deposition processes for amorphous carbon films with sp<sup>3</sup> fractions approaching diamond // *J. Appl. Phys.* – 1991. – V. 70 (3). – P. 1706–1712.
31. Huai Y., Chaker M., Broughton J.N., Gat E., Pepin H. Study of density in pulsed-laser deposited amorphous carbon films using x-ray reflectivity // *Appl. Phys. Lett.* – 1994. – V. 65 (7). – P. 830–833.

32. Voevodin A.A., Laube S.J.P., Walck S.D., Solomon J.S., Donley M.S., Zabinsky J.S. Pulsed laser deposition of diamond-like amorphous carbon films from graphite and polycarbonate targets // *J. Appl. Phys.* – 1995. – V. 78 (3). – P. 4123–4130.
33. Greer J.A., Tabaat M.D. Large-area pulsed laser deposition: Techniques and applications // *J. Vac. Sci. Technol. A.* – 1995. – V. 13. – № 3. – P. 1175–1182.
34. Маслов А.И., Дмитриев Г.К., Чистяков Ю.Д. Импульсный источник углеродной плазмы для технологических целей // *Приборы и техника эксперимента.* – 1985. – № 3. – С. 146–149.
35. Anders S., Callahan D.L., Pharr G.M., Tsui T.Y., Bhatia C.S. Multilayers of amorphous carbon prepared by cathodic arc deposition // *Surf. Coat. Technol.* – 1997. – V. 94–95. – P. 189–194.
36. Kundu S.N., Basu M., Chattopadhyay K.K., Maity A.B., Chaudhuri S., Pal A.K. Optical properties of mixed phase a-C/diamond films deposited by dc magnetron sputtering of vitreous carbon target // *Vacuum.* – V. 48. – № 5. – 1997. – P. 435–441.
37. Kulikovskiy V., Bohac P., Franc F., Deineka A., Vorlicek V., Jastrabik L. Hardness, intrinsic stress, and structure of the a-C and a-C:H films prepared by magnetron sputtering // *Diamond and Related Materials.* – 2001. – V. 10. – P. 1076–1081.
38. Lacerda R.G., Hammer P., Freire Jr. F.L., Alvarez F., Marques F.C. On the structure of argon assisted amorphous carbon films // *Diamond and Related Materials.* – 2000. – V. 9. – P. 796–800.
39. Fujimaki S., Kashiwase H., Kokaku Y. New DLC coating method using magnetron plasma in an unbalanced magnetic field // *Vacuum.* – 2000. – V. 59. – P. 657–664.
40. Yang S., Camino D., Jones A.H.S., Teer D.G. Deposition and tribological behaviour of sputtered carbon hard coatings // *Surface and Coatings Technology.* – 2000. – V. 124. – P. 110–116.
41. DeKoven B.M., Ward P.R., Weiss R.E., Christie D.J., Scholl R.A., Sproul W.D., Tomasel F., Anders A. Carbon thin film deposition using high power pulsed magnetron sputtering // *Proceedings of the 46<sup>th</sup> Annual Technical Conference of the Society of Vacuum Coaters.* – USA. – 2003. – P. 158–165.
42. Носов Ю.Р. Оптоэлектроника. – М.: Радио и связь, 1989. – 359 с.
43. Борн М., Вольф Э. Основы оптики. – М.: Наука, 1973. – 720 с.
44. Риттер Э. Пленочные диэлектрические материалы для оптических применений / В кн.: Физика тонких пленок // Под ред. Г.Хасса, М.Франкомбра, Р.Гофмана. – М.: Мир. – 1978. – Т. 8. – С. 7–60.
45. Яковлев П.П., Мешков Б.Б. Проектирование интерференционных покрытий / Серия: Библиотека приборостроителя. – М.: Машиностроение, 1987. – 185 с.
46. Крылова Т.Н. Интерференционные покрытия. – Л.: Машиностроение, 1973. – 224 с.

47. Г.Я. Колодный, Е.А. Левчук, Ю.Д. Порядин, П.П. Яковлев. Много-  
слойные интерференционные покрытия в квантовой электронике // Элек-  
тронная промышленность. – 1981. – № 5, 6. – С. 93–101.
48. Szyszka B., Sittinger V., Jiang X., et al. Transparent and conductive  
ZnO:Al films deposited by large area reactive magnetron sputtering // *Thin Solid  
Films*. – 2003. – V. 442. – P. 179–183.
49. Rabotkin S.V., Oskomov K.V., Sochugov N.S. Optimization of ZnO:Al  
film deposition process by reactive magnetron sputtering of Zn:Al target // *Pro-  
ceedings of 7<sup>th</sup> International conference on modification of materials with particle  
beams and plasma flows*. – Tomsk, 2004. – 520 p.
50. Zeng Y., Zou T.L., Amali A., Ullrich B.M., Deng F., Lau S.S. Texture  
and microstructural evolution of thin silver films in Ag/Ti bilayers // *J. Appl. Phys.* –  
1998. – V. 83 (2). – P. 779–785.
51. Jung Y.S. Study of texture evolution and properties of silver thin films  
prepared by sputtering deposition // *Appl. Surf. Sci.* – 2004. – V. 221. – P. 281–287.
52. Chiu K.-F., Barber Z.H. Texture development in silver films deposited by  
ionized magnetron sputter deposition // *Thin Solid Films*. – 2000. – V. 358. –  
P. 264–269.
53. Ensinger W. Low energy ion assist during deposition – an effective tool  
for controlling thin film microstructure // *Nuclear Instruments and Methods in  
Physics Research B*. – 1997. – V. 127/128. – P. 796–808.
54. Fu J.K., Atanassov G., Dai Y.S., et al. Single films and heat mirrors pro-  
duced by plasma ion assisted deposition // *Journal of Non-Crystalline Solids*. –  
1997. – V. 218. – P. 403–410.
55. Leftheriotis G., Papaefthimiou S., Yianoulis P. Development of multilayer  
transparent conductive coatings // *Solid State Ionics*. – 2000. – V. 136–137. –  
P. 655–661.
56. Lee C.C., Lee T.Y., Jen Y.J. Ion – assisted deposition of silver films //  
*Thin Solid Films*. – 2000. – V. 359. – P. 95–97.
57. Pan X., Pan F., Yang Y., Yao S. Property modification of Ag films by ion  
assisted deposition // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*. –  
1989. – V. 39. – P. 162–165.
58. Watanabe T., Nakajima A., Wang R., Minabe M., Koizumi S., Hashimoto  
K., Fujishima A. Photocatalytic activity and photoinduced hydrophilicity of tita-  
nium dioxide coated glass // *Thin Solid Films*. – 1999. – V. 351. – P. 260–263.
59. Masahisa O., Yamada Y., Jin P., Tazawa M., Yoshimura K. Fabrication of  
multifunctional coating which combines low-e property and visible-light-responsive  
photocatalytic activity // *Thin Solid Films*. – 2003. – V. 442. – P. 217–221.
60. Hozumi A., Takai O. Coating of ultra water-repellent films by microwave  
plasma-enhanced CVD // *Thin Solid Films*. – 1997. – V. 303. – P. 222–225.
61. Takai O., Hozumi A. Preparation of transparent water-repellent thin films  
by microwave plasma-enhanced CVD // *Journal of Non-Crystalline Solid*. – 1997. –  
V. 218. – P. 280–285.

62. Yunying Wu, Yasushi Inoue, Hiroyuki Sugimura, Osamu Takai, Hirohisa Kato. Characteristics of ultra water-repellent thin films prepared by combined process of microwave plasma-enhanced CVD and oxygen-plasma treatment // *Thin Solid Films*. – 2002. – V. 407. – P. 45–49.
63. Vijayen S. Hydrophobic coating including DLC on substrate // United States patent № 6,338,901.
64. Soloviev A.A., Sochugov N.S., Oskomov K.V. Influence of deposition parameters on properties of magnetron sputtered Ag films // *Изв. вузов. Физика*. – 2007. – № 9. Приложение. – С. 453–456.
65. Покрытия металлические и неметаллические, неорганические. Методы контроля. ГОСТ 9.302–88.
66. Осадин Б.А., Шаповалов Г.И. Нанесение тонких пленок с помощью импульсных генераторов плазмы // *Физика и химия обработки материалов*. – 1976. – № 5. – С. 43–52.
67. Schmidbauer S., Hahn J. and Richter F. Adhesion of metal coatings on ceramics deposited by different techniques // *Surface and Coatings Technology*. – 1993. – V. 59. – P. 325–329.
68. Ichimura H., Ishii Y. Effect of indenter radius on the critical load in scratch testing // *Surface and Coatings Technology*. – 2003. – V. 165. – P. 1–7.
69. Белоус В.А., Лунев В.М., Павлов В.С., Турчина А.К. Количественное определение прочности сцепления металлических пленок со стеклом // *Вопросы атомной науки и техники*. – 2006. – № 4. – С. 221–223.
70. Oliver W.C., Pharr G.M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments // *J. Mater. Res.* – 1992. – V. 7(6). – P. 1564–1583.

### Рекомендуемая литература

1. Белый А.В., Карпенко Г.Д., Мышкин Н.К. Структура и методы формирования износостойких поверхностных слоев. – Москва: Машиностроение, 1991. – 208 с.
2. Технология тонких пленок. Справочник / под ред. Л. Майссела, Р. Глэнга. – Т. 1. – М.: Сов. радио, 1977. – 662 с.
3. Риттер Э. Пленочные диэлектрические материалы для оптических применений / в кн.: Физика тонких пленок // под ред. Г. Хасса, М. Франкомбра, Р. Гофмана. – Т. 8. – М.: Мир, 1978. – С. 7–60.
4. Хокинг М., Васантасри В., Сидки П. Металлические и керамические покрытия. – М.: Мир, 2000. – 516 с.
5. Данилин Б.С. Применение низкотемпературной плазмы для нанесения тонких пленок. – М.: Энергоатомиздат, 1989. – 328 с.
6. Минайчев В.Е. Нанесение пленок в вакууме // Сер. Технология полупроводниковых приборов и изделий микроэлектроники. Кн. 6. – М.: Высшая школа, 1989. – 110 с.
7. Кудинов В.В., Пекшев П.Ю., Белашенко В.Е. и др. Нанесение покрытий плазмой. – М.: Наука, 1990. – 408 с.

Учебное издание

КРИВОБОКОВ Валерий Павлович  
СОЧУГОВ Николай Семенович  
СОЛОВЬЕВ Андрей Александрович

## **ПЛАЗМЕННЫЕ ПОКРЫТИЯ (СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ)**

Учебное пособие

Дизайн обложки *А.И. Сидоренко*

**Отпечатано в Издательстве ТПУ в полном соответствии  
с качеством предоставленного оригинал-макета**

Подписано к печати 12.10.2011. Формат 60x84/16. Бумага «Снегурочка».  
Печать XEROX. Усл. печ. л. 7,96. Уч.-изд. л. 7,21.  
Заказ 1476-11. Тираж 100 экз.



Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
Система менеджмента качества  
Издательства Томского политехнического университета сертифицирована  
NATIONAL QUALITY ASSURANCE по стандарту BS EN ISO 9001:2008



ИЗДАТЕЛЬСТВО  ТПУ. 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30  
Тел./факс: 8(3822)56-35-35, [www.tpu.ru](http://www.tpu.ru)