

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ

**«БЕЛГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ**

**ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

**( Н И У « Б е л Г У » )**

**ИНСТИТУТ ИНЖЕНЕРНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ И ЕСТЕСТВЕННЫХ НАУК**

**КАФЕДРА МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ И НАНОТЕХНОЛОГИЙ**

**ВЛИЯНИЕ ОТЖИГА НА ВНУТРЕННИЕ НАПРЯЖЕНИЯ В НАНОРАЗМЕРНЫХ  
УГЛЕРОДНЫХ ПОКРЫТИЯХ**

**Выпускная квалификационная работа бакалавра**

**очной формы обучения**

**направления подготовки 22.03.01«Материаловедение и технологии материалов»**

**4курса группы 07001212**

**Чепелева Игоря Геннадьевича**

Научный руководитель

к.ф.-м. н., с.н.с. Галкина М. Е.

**БЕЛГОРОД, 2016**

## **ОГЛАВЛЕНИЕ**

<b>ВВЕДЕНИЕ</b> .....	4
<b>РАЗДЕЛ 1 ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ</b> .....	6
1.1 Наноразмерные углеродные покрытия. Структура, свойства, применение	6
1.2 Влияние легирования на свойства наноразмерных углеродных покрытий.	8
1.3 Импульсный вакуумно-дуговой метод получения покрытий .....	13
1.4 Внутренние напряжения в тонких покрытиях .....	15
1.5 Влияние отжига на свойства тонких покрытий .....	18
1.6 Постановка задачи исследования .....	21
<b>РАЗДЕЛ 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ</b> .....	23
2.1. Методики исследования структуры и свойств наноразмерных углеродных покрытий.....	23
2.1.1 Получение тестовых образцов .....	23
2.1.2 Методика отжига покрытий .....	24
2.1.3 Методика определения структуры покрытий .....	25
2.1.4 Методика определения морфологии поверхности покрытий .....	25
2.1.5 Методика определения электросопротивления покрытий. ....	25
2.1.6 Методика определения шероховатости поверхности покрытий .....	26
2.1.7. Методика определения величины внутренних напряжений в наноразмерных углеродных покрытиях. Лазерно-оптический метод измерения радиуса кривизны прогиба системы «покрытие – подложка» .....	26
2.1.8 Методика определения трещиностойкости покрытий .....	28
<b>РАЗДЕЛ 3 РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ АНАЛИЗ</b> .....	30
3.1 Результаты исследования структуры покрытий .....	30
3.2 Результаты исследования морфологии поверхности. ....	30
3.3 Результаты исследования величины электросопротивления покрытий ...	31
3.4 Результаты исследования шероховатости поверхности покрытий .....	31
3.5 Результаты исследования трещиностойкости покрытий .....	32
3.6 Результаты исследования величины внутренних напряжений в покрытиях .....	32

<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ</b> .....	33
<b>СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ</b> .....	35

## **ВВЕДЕНИЕ**

Наноразмерные углеродные покрытия пользуются популярностью в различных отраслях промышленности. По своей твердости они лишь немного уступают алмазу и обладают схожими с ним уникальными механическими, трибологическими и электрическими свойствами, что делает подобные покрытия перспективным материалом для использования в таких отраслях как металлообработка, аэрокосмическая промышленность, медицина, микромеханика и т.д.

Главным недостатком всех углеродных покрытий являются аномально высокие внутренние напряжения, которые возникают в результате осаждения покрытия на подложку. Величина их может быть 10 ГПа и более. Высокие внутренние напряжения могут привести к изгибу подложки, а также их растрескиванию и отслаиванию покрытия от подложки. Одним из часто применяемых способов снижения внутренних напряжений является отжиг системы «покрытие-подложка», который может их частично снижать или полностью устранять. Однако важно учитывать, что при отжиге в атмосфере воздуха термостойкость алмазоподобных покрытий не превышает 350 – 400 °С, что связывают с его окислением. Окисление происходит в определенных местах и приводит к уменьшению толщины покрытия.

Легируя углеродные покрытия можно влиять на их свойства, что значительно расширяет сферы использования такого типа покрытия. В данной работе объектом исследования являются наноразмерные углеродные покрытия легированные вольфрамом. Основной целью легирования является повышение термостойкости покрытия. Покрытия такого типа часто используются в металлообработке алюминиевых сплавов. Они обладают прекрасной износостойкостью даже при высоких температурах.

Покрyтия сажаались с использованием импульсного вакуумно-дугового метода. Одной из положительных особенностей импульсного вакуумно-дугового метода является получение плазмы большой плотности, а также возможность контролировать температурный режим на подложке, что также способствует уменьшению величины внутренних напряжений.

Целью данной работы является исследования влияние отжига на величину внутренних напряжений в наноразмерных углеродных покрытиях.

## Раздел 1 Теоретическая часть

### 1.1 Наноразмерные углеродные покрытия. Структура, свойства, применение

Углерод является одним из распространенных химических элементов в мире. В природе углерод может встречаться в виде кристаллов алмаза, графита, фуллерена и других видов аллотропических модификаций. Большую популярность среди всех аллотропных модификаций углерода имеет алмаз, так как обладает твердостью, превышающей твердость металлов в 2-4 раза, высокой теплопроводностью, высоким модулем упругости, биосовместимостью. [1-6]. Однако из-за высокой стоимости алмазов их применение было ограничено. Так в 1955 году компанией General Electric синтезированы первые алмазы из графита. Для этого пришлось создавать давление в 120 тысяч атмосфер и температуру в 1800 °С. Позднее были созданы наноразмерные углеродные покрытия. Данные покрытия вошли в мир нанотехнологий и сейчас активно изучаются.

Рис. 1.1.1 Структура алмаза и графита

Алмаз и графит отличаются структурно расположением атомов и гибридизацией электронных орбиталей. Различная гибридизация электронных орбиталей обусловлена наличием 4 валентных электронов в атоме углерода, что позволяет ему иметь  $sp^3$ -,  $sp^2$ - и  $sp^1$ -гибридизации. На рисунке 1.1.2 представлены  $sp^3$ -,  $sp^2$ - и  $sp^1$ -гибридизации электронных орбиталей.

В  $sp^3$  – конфигурации, характерная для алмаза, атомы углерода связаны четырьмя одинаковыми  $\sigma$  – связями, которые создают тетраэдрическую структуру. Для графита присуща  $sp^2$  –гибридизация электронов, где атомы углерода связаны тремя электронами, которые создают  $\sigma$  – связи в одной плоскости под углом  $120^\circ$ , а один не спаренный оставшийся электрон образует  $\pi$  – связь в перпендикулярной плоскости. В процессе  $sp^1$  –гибридизации электронов, которая присуща для цепочных структур типа карбина, возникают две  $\sigma$  –связи под углом  $180^\circ$  друг к другу и две  $\pi$  –связи, в процессе перекрывания двух орбиталей каждого из атомов.

В этой работе рассматриваются аморфные аллотропные соединения углерода - углеродные пленки (покрытия). Такие пленки имеют ближний порядок в расположении атомов, дальний порядок – отсутствует. Они в себе содержат как алмазную структуру ( $sp^3$  – гибридизация), так и графитную ( $sp^2$  – гибридизация). Углеродные пленки можно разделить на ta-C покрытия (tetrahedral amorphous carbon), в которых преобладает  $sp^3$  – гибридизация и ta-C покрытия (amorphous carbon), в которых преобладает  $sp^2$  – гибридизация. Регулируя соотношения  $sp^3$  – и  $sp^2$  – гибридизаций атомных электронных орбиталей в углеродных пленках, мы можем воздействовать на их свойства. При большем соотношении  $sp^3$  – гибридизации, свойства углеродных пленок близки к алмазам, то есть обладают высокой твердостью, теплопроводностью, электросопротивлением. А при большем соотношении  $sp^2$  – гибридизации, углеродные пленки подобны свойствам графита и обладают высокой электропроводностью [1,8,10,11].

В таблице 1.1.1 приведены некоторые физические свойства алмаза, графита и ta-C.

Наноразмерные углеродные покрытия обладают набором уникальных характеристик, которые и обуславливают их внедрение в различные области промышленности: прочное сцепление пленок с напыляемой поверхностью; твердость покрытий, сравнимая с твердостью алмаза; износостойкость; низкий коэффициент трения; химическая инертность; экологическая чистота; биосовместимость; прозрачность в инфракрасном диапазоне спектра; высокая теплопроводность; коррозионная стойкость; высокое электросопротивление. В таблице 1.1.2 представлены основные области применения наноразмерных алмазоподобных углеродных покрытий.

## **1.2 Влияние легирования на свойства наноразмерных углеродных покрытий**

Легирование углеродных покрытий это внедрение различных элементов в их структуру, с целью улучшить физические и механические свойства.[35]

В работе [12] авторы проводили исследование углеродных покрытий легированных вольфрамом, полученные методом вакуумно-дугового осаждения с использованием композитной мишени. Они получили зависимость соотношения интенсивностей пиков  $I_D/I_G$  (соотношение  $I_D/I_G$ , определяемое из спектров Рамана) от величины напряжения смещения в исследуемых покрытиях. Соотношение  $I_D/I_G$  коррелирует с долей  $sp^3$  – фазы осажденных та-С покрытий [54]. В частности, уменьшение  $I_D/I_G$  при напряжении смещения в интервале 0 – 80 В связано с увеличением доли  $sp^3$  – гибридного углерода в покрытиях. Дальнейшее увеличение напряжения смещения приводит к уменьшению  $sp^3$  – фазы в покрытиях. На рисунке 1.2.1 показана зависимость соотношения интенсивностей пиков  $I_D/I_G$  от величины напряжения смещения в исследуемых покрытиях.

Отмечено, что характер изменения  $I_D/I_G$  в зависимости от напряжения смещения в ta-C:W покрытиях и в ta-C покрытиях аналогичен [14]. Это может указывать на то, что механизмы осаждения этих покрытий могут быть сходными. Однако,  $I_D/I_G$  принимает минимальное значение при смещении – 80 В, что гораздо больше, чем для ta-C покрытий (0,16). Данный факт подтверждает, что доля  $sp^3$  – фазы в ta-C:W покрытиях меньше, чем в ta-C покрытиях. При легировании вольфрамом обладают меньшими внутренними напряжениями.

По сравнению с  $sp^3$  – гибридованными связями типа C–C связи типа W–C более слабые, что может способствовать релаксации напряжений, индуцируемых субплантационными ионами углерода. Согласно субплантационной модели [15,16] релаксация локальных напряжений предотвращает формирование  $sp^3$  –связей, что способствует формированию  $sp^2$  – связей в структуре покрытий. Кроме того, энергия ионов вольфрама гораздо выше, чем энергия ионов углерода. В процессе осаждения ta-C:W покрытия высокоэнергетичные ионы вольфрама ударяются о поверхность растущего покрытия, передают ей большое количество энергии и формируют термические пики в локальных областях покрытия. Это вызывает релаксацию локальной деформации, связанной с субплантацией ионов, и, следовательно, увеличение доли  $sp^2$  – фазы в покрытиях.

В работе [18] была получена серия легированных вольфрамом алмазоподобных покрытий, с помощью комбинации методов катодного осаждения, магнетронного распыления и ионно-лучевого осаждения. Авторы установили, что с увеличением процентной доли вольфрама в алмазоподобном покрытии увеличивается доля  $sp^2$  – фазы. Количество  $sp^2$  – фазы определялось с помощью Рамановской спектроскопии. Изменение концентрации вольфрама по толщине слоя W-DLC контролировалось путем изменения величины тока мишени и временем

осаждения (при увеличении тока от 0 до 5 А концентрация вольфрама увеличивалась от 0% до 47,9%). Полученные результаты показали, что микроструктурные, механические и трибологические свойства исследуемых покрытий зависят от содержания вольфрама. Высокая доля атомов вольфрама в углеродной матрице обеспечивает формирование  $sp^2$  – связей и наночастиц  $WC_{1-x}$ . Это подтверждается результатами исследования структуры покрытий методами Рамановской спектроскопии, рентгеноструктурного анализа (РСА), рентгеновской фотоэлектронной микроскопии (РФЭС). На рисунке 1.2.2 изображен результат обработки Рамановского спектра для покрытия с максимальным содержанием вольфрама (47,9%), на котором широкий низкочастотный пик в области  $960\text{ см}^{-1}$  может быть связан с карбидом  $WC_{1-x}$ . Зависимость на рисунке 1.2.3 указывает на то, что увеличение содержания вольфрама в покрытии приводит к увеличению соотношения  $I_D/I_G$  и сдвигу G-пики в сторону более высоких частот, что указывает на увеличение доли  $sp^2$  – атомов в покрытии.

Зависимость величины внутренних напряжений в исследуемых покрытиях от концентрации вольфрама и напряжения смещения, изображена на рисунке 1.2.5. Небольшие добавки вольфрама значительно снижают внутренние напряжения, а при дальнейшем увеличении процентного содержания элемента уровень внутренних напряжений незначительно увеличивается. При увеличении напряжения смещения уровень внутренних напряжений уменьшается. Снижение напряжений связано с уменьшением доли  $sp^3$  – гибридизированных атомов. Дальнейшее увеличение внутренних напряжений при увеличении концентрации вольфрама говорит о том, что внутренние напряжения в аморфных  $WC$  доменах играют важную роль при определении общего уровня напряжений в покрытии. Добавление вольфрама снижает уровень внутренних напряжений особенно резко при напряжении смещения 500 В, что может быть успешно использовано для уменьшения толщины используемых покрытий.

Связи типа W–C более слабые по сравнению с  $sp^3$  – связями, что способствует уменьшению внутренних напряжений, связанных с бомбардировкой ионами углерода. Также известно, что энергия ионов углерода много меньше, чем энергия ионов вольфрама. Таким образом, в процессе осаждения ta-C:W покрытия, ионы вольфрама, обладая большой энергией, передают ему большое количество энергии формируют термические пики в локальных областях покрытия. В результате этого происходит уменьшение локальной деформации, связанной с бомбардировкой ионов, и, следовательно, увеличение доли  $sp^2$  – фазы в покрытиях, что приводит к дополнительному уменьшению внутренних напряжений. Авторами [3], установлено, что есть связь внутренних напряжений с процентным содержанием вольфрама, при большом его процентном содержании в покрытии уровень внутренних напряжений увеличивается. Это объясняется тем, что внутренние напряжения в аморфных WC доменах вносят свой вклад, при определении общего напряжения в покрытии.

Исследование [21] посвящено изучению трибологических свойств содержащих вольфрам алмазоподобных углеродных покрытий (W-DLC) в температурном интервале вплоть до 500 °C. Покрытия осаждались методом физического осаждения из газовой фазы на подложки из стали M2 для анализа трибологических характеристик и на подложках из кремния (100) для проведения микроструктурного анализа. Трибологические испытания проводили на воздухе, в качестве контртела использовали диск из алюминиевого сплава 319 Al. Отжиг покрытий проводили в течение 1 часа при температуре 100, 200, 300, 400 и 500 °C, после чего образцы с покрытиями охлаждали и анализировали их структуру методом Рамановской спектроскопии. На рисунке 1.2.6 приведена экспериментальная кривая зависимости скорости износа исследуемых покрытий от температурных условий эксперимента. Видно, что в интервале температур от 25 до 500 °C

можно выделить три стадии, на которых трибологическое поведение покрытий W-DLC отличается. В интервале температур от комнатной до 100 °С скорость износа возрастает. При комнатной температуре коэффициент трения покрытий низкий,  $K_{тр}=0,2$ . При температурах в интервале 100-300 °С скорость износа уменьшается, коэффициент трения достигает значения  $K_{тр}=0,6$ . В интервале температур 400-500 °С скорость износа уменьшается, коэффициент трения уменьшается до соответствующих значений при комнатной температуре  $K_{тр}=0,18$ .

Методом сканирующей электронной микроскопии было обнаружено, что причиной уменьшения скорости износа в интервале температур 100-300 °С является адгезия алюминия. А формирование переходного слоя на контртеле является причиной низкого коэффициента трения. С помощью анализа методом Рамановской спектроскопии установлено, что при низких температурах переходный слой насыщен углеродом, а при 400 °С переходный слой состоит из оксида вольфрама. Данные, полученные методами ПЭМ и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии для покрытий при температурах 400 °С и 500 °С, указывают на то, что тонкий (толщиной 20 нм) слой оксида вольфрама формируется на поверхности покрытий. Таким образом, переходный слой, обогащенный оксидом вольфрама, может являться причиной уменьшения коэффициента трения при температурах свыше 400 °С.

Влияние температуры на диффузию вольфрама в аморфном углероде обсуждалось в работе [22]. Покрытия, исследуемые в данной работе, были выращены на кремниевых подложках (100) путем прямого осаждения низкоэнергетичных ионов при комнатной температуре методом ионно-лучевого осаждения с разделением по массам частиц. Вольфрам, медь и серебро были использованы для изучения диффузии металлов в та-Суглероде. Спектры, полученные методом Резерфордского рассеяния, свидетельствуют о том, что вплоть до температур отжига 1000 °С не

наблюдаются диффузионные процессы в образцах, содержащих вольфрам. В процессе отжига при температуре 1200 °С та-С углерод преобразуется в графит, что говорит о возможности процесса диффузии вольфрама в углеродной матрице.

В работе [23] приводятся результаты исследования свойств наноразмерных углеродных покрытий, легированных азотом, вольфрамом и алюминием, осажденных на кремниевую подложку импульсным вакуумно-дуговым методом. Было изучено влияние легирования на величину внутренних напряжений, микротвердость и морфологию поверхности. Было установлено, что легирование наноразмерных углеродных покрытий этими элементами способно влиять на величину внутренних напряжений, морфологию поверхности и прочностные характеристики системы покрытие-подложка. В частности, вольфрам не оказывает значительного влияния на величину внутренних напряжений. Однако результаты исследования методом сканирующей зондовой микроскопии показали, что при легировании углеродного покрытия вольфрамом степень шероховатости уменьшается (таблица 1.2.1) как следствие уменьшения количества нановыступов и их высоты.

Авторами работы [24] было установлено, что легирование вольфрамом уменьшает трещиностойкость покрытия. Установлено снижение величины внутренних напряжений сжатия, которое способствует уменьшению распространения трещины.

### **1.3 Импульсный вакуумно-дуговой метод нанесения наноразмерных углеродных покрытий**

В данной работе для получения наноразмерных углеродных покрытий легированных вольфрамом использован импульсный вакуумно-дуговой метод.

Импульсные системы имеют множество преимуществ. Варьируя частотой чередования импульсов можно контролировать тепловой режим подложки в диапазоне температур  $50 \div 150$  °С. Также можно изменять энергию ионов.

Импульсный метод отличается способностью наносить покрытия высокой плотности, что связано с большой скоростью осаждения ( $1 \cdot 10^4$  Å/с при продолжительности разрядного импульса 400 мкс и амплитуде тока 3 кА на расстоянии 35 см от катода).

Способность легко управлять параметрами плазмы и характеристиками осаждаемых углеродных покрытий способствует успешному применению данного метода в области микромеханики и нанотехнологии [25].

Основным недостатком вакуумно-дуговых устройств является большое количество макрочастиц в продуктах эрозии катода. Это приводит к плохим свойствам получаемых покрытий. Этот недостаток можно устранить, используя очищающие устройства плазменного потока от макрочастиц, которые основаны на электромагнитном разделении заряженных и незаряженных частиц [26].

Метод получения наноразмерных углеродных покрытий легированных вольфрамом заключается в распылении составного катода из вольфрама и графита.

Источник питания представляет собой емкостной накопитель ЕН; который заряжается от источника постоянного тока. Расходуемый составной катод 2, изготовленный графита и вольфрама, подключен к отрицательному выводу емкостного накопителя ЕН, а анод 3 подключен к положительному выводу накопителя. Возникновение разряда в системе происходит в

результате работы блока поджига БП, создаваемого импульсным потоком плазмы в направлении катода 2. Это способствует появлению катодных пятен на торцевой поверхности катода. Ускоренный пучок углеродной плазмы в направлении к подложки б генерируется катодными пятнами.

#### **1.4 Внутренние напряжения в тонких покрытиях**

Внутренними напряжениями называют такие напряжения, которые возникают в объеме образца в процессе его неоднородного нагрева или в результате возникновения структурных неоднородностей. Внутренние напряжения часто возникают из-за изменения объема материала. Величина и характер внутренних напряжений в тонких пленках зависят от природы осаждаемого материала и от условий нанесения пленки на подложку [30]. Возникновение внутренних напряжений в тонких пленках может проявляться как в сжатии, так и в растяжении относительно его нормального состояния. Большие напряжения в пленках способны вызвать значительное искривление подложки, а также растрескивание и отслаивание покрытия от подложки.

Внутренние напряжения делятся на три рода [31].

К внутренним напряжениям первого рода относятся зональные внутренние напряжения, возникающие между отдельными местами в сечении и между разными частями образца. Чем больше разница температур по сечению, образующаяся при термообработке и между разными частями образца, зависящий от равномерности и скорости охлаждения, а также размеров образца и ряда других причин, тем значения внутренних напряжений первого рода будут выше. Такие напряжения образуются внутри объема порядка нескольких элементарных ячеек кристаллической решетки. Внутренние напряжения первого рода также называют термическими.

К внутренним напряжениям второго рода относятся напряжения возникающие между различными фазами или внутри зерен в результате того, что они имеют разные объемы или имеют различные коэффициенты линейного расширения. Внутренние напряжения второго рода возникают между отдельными элементами структуры, также их называют структурными.

Внутренние напряжения третьего рода это такие напряжения которые возникают в случае, когда инородный атом в твердом растворе образует около себя поле упругих искажений в кристаллической решетке.

Все внутренние напряжения, в конечном счете, образуют один и тот же эффект - упругие деформации, а также искажения кристаллической решетки.

Можно выделить несколько причин возникновения внутренних напряжений в тонких пленках, к ним относятся [32]:

1. Структурные дефекты – точечные дефекты и их скопления.
2. Поверхностные слои и абсорбция газов.
3. Поверхностное натяжение – появляется в том случае, если покрытие состоит из изолированных кристаллов, а для сплошных покрытий ( $> 100$  нм), вклад поверхностного натяжения невелик. Величина напряжения, обусловленного поверхностным натяжением  $\tau_1$  - на границе покрытие-атмосфера и  $\tau_2$  - на границе покрытие-подложка, равна

$$\sigma = \frac{\tau_1 + \tau_2}{h} \quad (1.4.1)$$

где  $h$  - толщина покрытия.

4. Анизотропные напряжения возникают из-за различного коэффициента теплового расширения, когда покрытие конденсируется на подложке с низкой кристаллической симметрией или при напылении, когда пучок атомов падает под наклоном на подложку. Также анизотропия напряжения может возникнуть в результате эффекта самозатенения при наклонном падении. Процесс наращивания покрытия сопровождается ростом

микроучастков за счет затенения других. В том месте происходит образование наклонно-ступенчатого микрорельефа растущей поверхности. Из-за поверхности, которая перпендикулярна наклонному молекулярному пучку (рис.1.4.1). Рельеф получаемый при этом сопровождается протеканием двух конкурирующих процессов: 1) направленный рост кристаллитов; 2) перемещение подвижных конденсирующихся атомов параллельно подложке. Из-за того, что на поверхности атомы мигрируют нормаль к поверхности ступенек отклоняется от направления молекулярного пучка.

Эффект затенения образует цепи кристаллитов в направлениях, перпендикулярных плоскости падения пучка, и комбинации поверхностного натяжения со связями, налагаемыми подложкой. В результате чего образуются анизотропные напряжения. Эффект затенения не обнаруживается в том случае, если угол больше  $45^{\circ}$ . На анизотропию напряжений влияет анизотропное зарождение и анизотропия роста покрытия.

При росте тонкого покрытия конденсат перенасыщен дефектами кристаллического строения. К ним относятся избыточные вакансии, внедренные или растворенные атомы примесей, дислокации, кристаллизированные или аморфизированные участки, микропоры. В дальнейших процессах получения конденсата на подложке, его термообработке и хранении происходит залечивание дефектов кристаллического строения, что сопровождается изменением удельного объема. Этот процесс называется субструктурным старением. В результате чего покрытие насыщено остаточными макронапряжениями (структурными напряжениями)[25].

## 1.5 Влияние отжига на свойства тонких покрытий

Отжиг наноразмерных углеродных покрытий - это термическая обработка, при которой главным процессом является полная или частичная релаксация внутренних напряжений [33]. Изменения, вызываемые термической обработкой, могут быть двух основных видов [34]. Во-первых, возможны изменения, затрагивающие только структуру. Это могут быть изменения напряженного состояния материала, изменения размеров, формы, кристаллической структуры и ориентации его кристаллических зерен. Во-вторых, изменяться может и химический состав материала. Это может выражаться в сглаживании неоднородностей состава и образовании выделений другой фазы, во взаимодействии с окружающей атмосферой, созданной для очистки материала или придания ему заданных поверхностных свойств. Изменения того и другого вида могут происходить одновременно. Термическая обработка приводит к интенсификации диффузионных процессов.

Атомные механизмы диффузии обусловлены наличием в материале дефектов различного типа [35]. Эти дефекты, в зависимости от их типа, могут, как ускорять диффузионные процессы, так и замедлять их, выполняя роль ловушек для мигрирующих атомов. Разнообразие механизмов диффузии обусловлено, во-первых, особенностями структуры материала, а во-вторых, разнообразием типов дефектов. Коллективом авторов исследованы углеродные покрытия с содержанием  $sp^3$ -фазы порядка 70%-88% методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и спектроскопии комбинационного рассеяния в зависимости от температуры отжига в диапазоне 25-1100 °С [36]. Общие результаты всех используемых методов показывают, что структурные и электронные изменения в покрытиях зависят от исходного содержания  $sp^3$  - фазы. Поперечный срез, полученный с помощью ПЭМ, подтверждает, что кластеры появляются не только на поверхности покрытия, но и в объеме. Рост и частичная ориентация  $sp^2$ -

связанных нанокластеров в диапазоне размеров от 1-3 нм сопровождается существенным снижением напряжений в покрытии, которые резко уменьшаются в диапазоне температур 500-600 °С.

В работе [39] приведены некоторые данные о характере связи, полученные при изучении релаксационных процессов, происходящих в структуре аморфных углеродных покрытий при их нагреве. Изменение структуры ближнего атомного порядка фиксировалось непосредственно в процессе нагрева покрытий в камере электронографа с помощью резистивной микрорешетки с бифилярной обмоткой, что позволяло регистрировать искаженную дифракционную картину. Установлено, что в структуре аморфных углеродных покрытий при нагреве идут заметные релаксационные процессы, сопровождающиеся изменениями всех основных структурных параметров. Отжиг покрытий в диапазоне до ~ 700 К приводит к возрастанию количества одинарных связей, и это сопровождается, согласно данным работы [39], увеличением микротвердости покрытий. Рост числа одинарных связей может быть обусловлен диссоциацией в процессе нагрева коротких кратных связей, обладающих более высокой энергией и поэтому неустойчивых в соседстве с одинарными. Дальнейшее увеличение температуры нагрева покрытий приводит к формированию графитовых элементов в структуре, и при температуре ~ 900 К начинают появляться кристаллические структуры в локальных участках, которые однозначно, с точки зрения какой-либо одной известной модификации углерода, не интерпретируются. На рисунке 1.5.2 изменение концентрации  $sp^2$ -гибридизованных атомов в зависимости от температуры и времени отжига.

В работе [40] представлены исследования, посвященные снижению внутренних напряжений в углеродных покрытиях, называемых "тетраэдральным аморфным углеродом" (ta-C). Однако это касалось только покрытий полученных методом лазерного осаждения с использованием эксимерного лазера. Но не удалось добиться существенного снижения внутренних напряжений в углеродных конденсатах, полученных вакуумно-

дуговым методом. Плотность лазерного потока составляла  $> 30 \text{ Дж/см}^2$ , в качестве мишени использовался твердый графит. Исходная величина внутренних напряжений в полученных покрытиях составляла 6 ГПа. Исследователи установили, что напряжения сжатия можно не только снизить, но и полностью удалить отжигом, при этом, не повлияв на другие свойства покрытий. Уникальный характер снятия напряжений в ta-C покрытиях возникает из-за способности преобразовывать  $sp^3$ -гибридизованные атомы в  $sp^2$ -гибридизованные атомы углерода термическим отжигом. Главная особенность ta-Спокрытий, полученных вышеуказанным способом, которая отличает их от большинства других аморфных покрытий углерода - то, что  $sp^3$ -гибридизованные атомы находятся в метастабильном состоянии. Энергия, необходимая для преобразования  $sp^3$ -гибридизованных атомов углерода в  $sp^2$ -гибридизованные атомы, то есть энергия активации  $E_a$ , не имеет определенного значения, она распределена по диапазону энергий и описывается функцией распределения энергии активации,  $N(E_a)$ . Это распределение энергии активации индивидуально для определенного материала. Установлено, что один час отжига при  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  приводит к преобразованию более чем 6 %  $sp^3$ -гибридизованных атомов в  $sp^2$ -гибридизованные атомы углерода.

Определение напряжений в покрытии осуществлялось измерением кривизны подложки, с использованием профилометра, расчеты произведены по уравнению Стоуни. Несколько различных способов отжига дают по существу идентичные результаты, если время  $t$  и температура отжига  $T_{отж}$  образцов постоянны, а окружающая атмосфера, в которой осуществлялся отжиг инертная. Зависимость снижения напряжений в ta-Спокрытии от времени и от температуры отжига показана на рисунке 1.5.3.

Наблюдается снижение величины внутренних напряжений, начиная со  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ , а окончательное снижение напряжений при  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ . Эти результаты очень неожиданны, если рассматривать обычные механизмы снятия

напряжений. Во-первых, снятие напряжений в та-С начинается с удивительно низких температур, которые не приводят к существенному снятию напряжений для других жестких керамических покрытий, типа нитрида бора. Во-вторых, снижение напряжений наблюдается в пределах погрешности измерения (100 МПа). Отжиг, который приводит к более низкому уровню напряжений, чем предварительно наблюдался для любого другого осажденного покрытия. В-третьих, характер временной и температурной зависимости снятия напряжений вызывает мысли о распределении энергии активации, в противопоставлении вязко-текучему снятию напряжений. В-четвертых, после снятия напряжений, происходит небольшое уменьшение плотности та-С покрытий, а не увеличение плотности, которое часто наблюдается после отжига стекловидных материалов. Для аморфных тонких покрытий снятие напряжений (уменьшение напряжений в покрытии за определенный промежуток времени при постоянных условиях) происходит по двум осям, с величиной напряжения в плоскости пластины обычно намного больше, чем вне ее плоскости.

## **1.6 Постановка задачи исследования**

Анализируя литературу, можно сделать вывод о том, что данных для определения оптимальной температуры отжига недостаточно. В связи с этим была сформирована цель выпускной квалификационной работы - исследование влияния отжига на внутренние напряжения алмазоподобных углеродных покрытий легированных вольфрамом, полученных импульсным вакуумно-дуговым методом. Для достижения этой цели были поставлены следующие задачи:

- 1) Получить тестовые образцы
- 2) Провести отжиг тестовых образцов в интервале температур от 50 °С до 450 °С

- 3) Определить структуру наноразмерных углеродных покрытий
- 4) Определить морфологию поверхности наноразмерных углеродных покрытий
- 5) Измерить электросопротивление наноразмерных углеродных покрытий
- 6) Измерить шероховатость поверхности наноразмерных углеродных покрытий
- 7) Измерить внутренние напряжения в наноразмерных углеродных покрытиях
- 8) Измерить трещиностойкость наноразмерных углеродных покрытий
- 9) Провести анализ полученных результатов

## **Раздел 2 Экспериментальная часть**

### **2.1. Методики исследования структуры и свойств наноразмерных углеродных покрытий**

#### **2.1.1 Получение тестовых образцов**

Покрытие осаждалось с использованием установки УВНИПА-1-013 по нижеизложенной методике.

Перед тем как наносить покрытие проводили очистку образцов с помощью ультразвуковой ванны, поместив в нее тестовые образцы монокристаллического кремния. Очистка длилась 20 мин. После проводили отжиг при 150 градусов при выдержке 20 мин, чтобы высушить образцы

Предварительно проводили очистку поверхности кремния от загрязнений и естественного окисного слоя путем ионной бомбардировки ионами аргона в течении 10 мин, напряжение разряда 2 кВ, ток 54 мА, давление  $2,4 \cdot 10^{-2}$  Па. Для нанесения покрытия, толщиной в 200 нм задано 3500 импульсов. Катод состоял из двух составных частей: углерода и вольфрама. Параметры процесса: ёмкость накопителя – 1000 мкФ, напряжение зарядки накопителя – 360 В, частота следования импульсов разряда – 1 Гц, давление в камере составляло  $3,2 \cdot 10^{-3}$  Па. Температура образцов после того как их вынули из камеры составляла 43 °С.

На рисунке 2.1.1.1 показан общий вид специализированной вакуумной установки для нанесения наноразмерных углеродных покрытий с использованием УВНИПА-1-013. Установка имеет новый источник плазмы – современные блоки и управление микроконтроллером. Также она имеет безмаслянную систему откачки.

На рисунке 2.1.1.1 цифрой 1 обозначен вакуумный блок; 2 – стойка питания и управления; 3- блок смещения; 4 – блок питания газового ионного

источника; 5 – блок управления импульсным источником металлической плазмы; 6 – блок управления вакуумной системой; 7 – блок управления импульсным источником углеродной плазмы; 8 – блок зарядки емкостного накопителя.

### **2.1.2 Методика отжига покрытий**

Анализ научно-технических источников показал, что термостойкость аморфных углеродных покрытий в атмосфере воздуха не превышает 400°C, что связано с его окислением. Окисление носит очаговый характер и приводит к уменьшению толщины покрытия в отдельных точках. Для отжига в атмосфере воздуха в диапазоне температур 50°C – 450 °C использовали муфельную печь LT5/12/B170 компании “Nabertherm”. На рисунке 2.1.2.1 приведен внешний вид и устройство муфельной печи LT5/12/B170 компании “Nabertherm” с блоком управления процессом B170.

Отжиг образцов в печи LT5/12/B170 осуществляли по следующей методике:

1. Загружали образцы в муфельную печь и закрывали дверь печи.
2. Устанавливали температуру отжига.
3. Устанавливали время выдержки между процессами.
4. Устанавливали время выхода на режим 20 мин.
5. Устанавливали время отжига - 10 мин.
6. Проведение процесса отжига.
7. Извлечение образцов после отжига.

### **2.1.3 Методика определения структуры покрытий**

Для определения структуры мы использовали спектроскопию Рамана с использованием прибора LabRAM HR Evolution, компании Horiba. Параметры: длина волны твердотельного лазера 532 нм, мощность 50 мВт, теоретический латеральный диаметр лазерного пятна  $\sim 1.3$  мкм для используемого объектива 50 $\times$ /0.50, дифракционная решетка 1800 лин./мм, время сбора спектров 3 мин.

Для исследования был взят один образец до отжига и образцы отожженные при 200 $^{\circ}$ C, 400 $^{\circ}$ C, 450  $^{\circ}$ C. Принцип работы спектрометра Рамана представлен на рисунке 2.1.3.1

### **2.1.4 Методика определения морфологии поверхности покрытий**

Для определения морфологии поверхности на видеомикроскопе Hirox при 700 $\times$  увеличении были сделаны снимки образцов отожженных в диапазоне от 50 до 450  $^{\circ}$ C и образца до отжига. Для подсчета макрочастиц на поверхности покрытия использовали компьютерную программу Digimiser.

### **2.1.5 Методика определения электросопротивления покрытий**

Для исследования использованы исходный образец и образцы отожженные при 50  $^{\circ}$ C, 150  $^{\circ}$ C, 250  $^{\circ}$ C, 350  $^{\circ}$ C, 450  $^{\circ}$ C. Электросопротивление образцов было измерено с помощью цифрового мультиметра DT-830B, предел электросопротивления прибора обозначили в 2000 кОм. На рисунке 2.1.5.1 представлен мультиметр DT-830B.

## 2.1.6 Методика определения шероховатости поверхности покрытий

Шероховатость поверхности для серии образцов отожженных при температурах 50°C, 150°C, 250°C, 350°C и 450 °C была найдена с использованием сканирующего зондового микроскопа. Облегченная схема работы зондового микроскопа представлена на рисунке 2.1.6.1.

Высота нановыступов фиксируется зондом по отклонению лазера от кантилевера четырехсекторным диодным фотодетектором. Все данные передаются на ЭВМ.

## 2.1.7. Методика определения величины внутренних напряжений в наноразмерных углеродных покрытиях. Лазерно-оптический метод измерения радиуса кривизны прогиба системы «покрытие – подложка»

Для определения внутренних напряжений в покрытиях толщиной 90-100 нм в качестве подложки использовали тонкий образец прямоугольной формы из монокристаллического кремния. Для вычисления погрешностей измерения проводились 10 раз. В качестве исходных данных для расчета внутренних напряжений в покрытиях использовались следующие данные:

Модуль упругости для кремния  $E_{Si}$ , ГПа – 166.

Длина подложки  $l$ , м – 0,089.

Толщина покрытия  $C:W_h$ , м – 0,0000002.

Коэффициент Пуассона для кремния  $\nu$  – 0,28.

Толщина подложки  $d$ , м – 0,00046

Расстояние от свободного края образца до экрана  $L$ , м – 2,388.

Данный метод основан на определении внутренних напряжений в тонком покрытии по деформации изгиба системы «покрытие-подложка». Если покрытие, осажденное на одну сторону тонкой подложки, находится в

напряженном состоянии, то подложка будет изгибаться. Растягивающие напряжения будут изгибать ее таким образом, что поверхность окажется вогнутой, а сжимающие усилия придадут ей выпуклый вид. Измерение напряжений производится путём измерения кривизны подложки до и после процесса напыления тонкого покрытия, а их разница является радиусом кривизны вследствие изгиба.

Средние напряжения в покрытии  $\sigma$  вычисляются по формуле Стоуни, которая в случае двухосного симметрично напряженного состояния имеет следующий вид:

$$\sigma = \frac{Ed^2}{6(1-\nu)Rh} \quad (2.1.7.1)$$

где  $E$  - модуль упругости подложки, ГПа;  $d$  - толщина подложки, м;  $h$  - толщина покрытия, м;  $R$  - радиус кривизны подложки вследствие изгиба, м;  $\nu$  - коэффициент Пуассона подложки. Данная формула применима когда  $d \gg h$ . При этом предполагается, что напряжения однородны по толщине покрытия.

В качестве подложки используется тонкий образец прямоугольной формы, толщина которого несоизмеримо меньше длины и ширины, а длина  $l$  в 3-5 раз больше ширины.

Измерить непосредственно радиус кривизны практически невозможно, поэтому его определяют в основном по деформации изгиба системы «покрытие-подложка». Одним из наиболее простых способов определения величины деформации изгиба является способ, основанный на отклонении лазерного луча, который схематически изображен на рисунке 23.

Один конец исходной подложки фиксируется специальным зажимом, а на второй свободный конец направляется луч лазера под углом к горизонту  $45^\circ$ . Радиус кривизны подложки вследствие изгиба определяется выражением:

$$R = \frac{l}{\alpha}, \quad (2.1.7.2)$$

где  $l$  - длина образца, м;  $\alpha$  - угол в радианах.

Угол  $\alpha$ , образованный отраженными лучами 1 и 2 равен углу образованному двумя отклонение  $\delta \ll L, F, F_0$ , а также меньше диаметра лазерного радиусами, опущенными из концов изогнутой подложки. В силу того, что пятна на образце, можно считать, что:

$$\alpha = \arctg\left(\frac{F_0}{L}\right) - \arctg\left(\frac{F}{L}\right). \quad (2.1.7.3)$$

где  $L$  - расстояние от свободного края образца до экрана, м;  $F_0$  - высота отклонения отраженного луча от исходной подложки без покрытия, м;  $F$  - высота отклонения отраженного луча от подложки с покрытием, м.

Подставляя формулы (3) и (4) в формулу (2) получаем выражение для определения среднего значения внутренних напряжений в тонких пленках для схемы представленной на рисунке 4:

$$\sigma = \frac{Ed^2}{6(1-\nu)hl} \left( \arctg\left(\frac{F_0}{L}\right) - \arctg\left(\frac{F}{L}\right) \right). \quad (2.1.7.4)$$

## 2.1.8 Методика определения трещиностойкости покрытий

Для определения трещиностойкости наноразмерных углеродных покрытий использовали метод измерения средних длин трещин. Он заключается в нанесении отпечатков на покрытия с помощью микротвердомера и измерении средних длин, образовавшихся трещин с помощью видеомикроскопа. Для нашего опыта мы использовали микротвердомер ПМТ-3М и видеомикроскоп Hirocks. Методика проведения эксперимента следующая:

- 1) На микротвердомере ПМТ-3 поставлено 10 отпечатков при разных нагрузках 25г, 50 и 100г

- 2) Измерена длина трещин на видеомикроскопе
- 3) Рассчитана средняя длина трещин как среднее арифметическое от всех получившихся трещин при данной нагрузке.

На рисунке 2.1.8.1 представлен внешний вид микротвердомера ПМТ-

ЗМ

## **Раздел 3 Результаты экспериментальных исследований и их анализ**

### **3.1 Результаты исследования структуры покрытий**

На рисунке 3.1.1 представлены спектры Рамана исходного образца CW покрытия и после отжига при температуре 400 °С

Основными особенностями спектра Рамана углеродного покрытия, полученного в видимой области, являются G и D пики. G-пик обусловлен колебаниями любых пар углеродных атомов с  $sp^2$ -гибридизацией и лежит в диапазоне 1500 - 1630  $см^{-1}$ . Появление D-пика в окрестности 1360  $см^{-1}$  в графите связано с процессом разупорядочения, а в аморфном углероде наоборот указывает на процесс упорядочения.

Чтобы получить информацию о положениях G и D пиков мы аппроксимировали экспериментально полученные спектры Рамана в области 1100 – 1850  $см^{-1}$  двумя Гауссианами с учетом линейного фона, результаты представлены в таблице 3.1.1.

Из данных представленных в таблице 3.1.1 следует, что повышение температуры отжига вплоть до 450 °С незначительно влияет на положение D и G-пигов спектров Рамана, что свидетельствует об отсутствии процессов графитизации.

### **3.2 Результаты исследования морфологии поверхности.**

После напыления на поверхности подложек наноразмерных углеродных покрытий можно наблюдать макрочастицы. Макрочастицы являются продуктом эрозии поверхности катода. В случае если катод сделан из тугоплавких материалов (вольфрама) или графита, макрочастицы,

покидающие поверхность катода представляют собой твёрдые фрагменты (macroparticles), на поверхности которых нет следов оплавления, но отчётливо видны сколы [26].

При отжиге количество макрочастиц на поверхности покрытия уменьшается. Это мы объясняем тем, что макрочастицы не являясь алмазоподобными, испаряются. На их местах внутренние напряжения возрастут в связи с утонением покрытия в соответствии с уравнением Стоуни(2.1.7.1).

В таблице 3.2.1 отображены количественные характеристики макрочастиц.

### **3.3 Результаты исследования величины электросопротивления покрытий**

Электросопротивление покрытия до температур отжига 150 °С не претерпевает заметного скачка. После отжига на 250 °С , 350 °С , 450 °С электросопротивление плавно увеличивается. Этот эффект мы связываем с испарением неалмазоподобной фазы. На рисунке 3.3.1 представлена зависимость величины электросопротивления от температуры отжига

### **3.4 Результаты исследования шероховатости поверхности покрытий**

Средняя величина шероховатости поверхности в диапазоне температур отжига от 50 °С до 250 °С монотонно уменьшается. В диапазоне температур отжига от 250 до 450 начинает плавно расти. Этот эффект мы связываем с испарением неалмазоподобной фазы с поверхности покрытия. На рисунке 3.4.1 представлена зависимость средней величины шероховатости от температуры отжига.

### 3.5 Результаты исследования трещиностойкости покрытий

Трещиностойкость покрытия уменьшается с увеличением температуры отжига. В соответствии с теорией Гриффитса[43] и исследованиями авторов работы [24] это связано с уменьшением величины внутренних напряжений сжатия, так как они компенсируют напряжения растяжения, возникающие при индентировании и уменьшают тем самым трещинообразование.

В таблице 3.6.1 приведены результаты вычислений трещиностойкости при разных нагрузках и температурах, для наноразмерного углеродного покрытия, легированного вольфрамом (C:W).

Средний размер трещин увеличивается с температурой отжига. Но даже при отжиге на 450 °С трещиностойкость покрытия выше, чем у чистого кремния.

### 3.6 Результаты исследования величины внутренних напряжений в покрытиях

Результаты исследования величины внутренних напряжений от температуры отжига таковы, что с увеличением температуры отжига, величина внутренних напряжений уменьшается. Исследование структуры дает нам возможность утверждать, что этот эффект не связан с переходом  $sp^3$  – гибридизации электронных орбиталей в  $sp^2$  – гибридизацию. Уменьшение величины внутренних напряжений мы связываем с уменьшением дефектности покрытия.

При отжиге до 400 °С покрытие остается термостойким и позволяет уменьшить внутренние напряжения в 3 раза. Отжиг покрытия при температуре 450 °С позволяет снизить уровень внутренних напряжений с

12,67 ГПа до 3,45 ГПа (практически в 4 раза). Но при отжиге на 450 °С покрытие начинает окисляться, этот эффект носит очаговый характер, что приводит к утонению покрытия и соответственно увеличению внутренних напряжений в этих местах в соответствии с уравнением Стоуни (2.1.7.1).

## **Заключение**

1. После отжига наноразмерных углеродных покрытий покрытий легированных вольфрамом при температуре 450°C графитизации не происходит.

2. Отжиг уменьшает количество макрочастиц на поверхности покрытия, что связано с их испарением.

3. Электросопротивление постепенно увеличивается с увеличением температуры отжига, что связано с испарением макрочастиц не алмазоподобной фазы.

4. Шероховатость поверхности имеет параболическую зависимость с минимумом значения при отжиге на 250 °C, что связано с испарением макрочастиц с поверхности покрытия.

5. Трещиностойкость уменьшается постепенно с увеличением температуры отжига. Этот эффект мы связываем с уменьшением величины внутренних напряжений сжатия.

6. С увеличением температуры отжига, величина внутренних напряжений уменьшается, что связано с уменьшением дефектности покрытия.

7. Оптимальная температура отжига наноразмерных алмазоподобных покрытий легированных вольфрамом составляет 250 °C.

## Список литературы

1. Алмазоподобные пленки углерода: обзор. инф. сер. Монокристаллы и особо чистые вещества / Э.Ф. Чайковский, В.М. Пузиков, А.В. Семенов. – М.: НИИТЭХИМ, 1985. – 365 с.
2. Алмаз: Справочник / Д.В. Федосеев [и др.]. – Киев.: Наукова думка, 1981. – 78с.
3. Novoselov K.S. [et al.] Electric field effect in atomically thin carbon films // *Science*. 2004. Vol. 306. P. 666-669.
4. Новоселов К.С., Морозов С.В., Гейм А.К. Электронный транспорт в графене // *УФН*. 2008. Т. 178, №7. С. 776-780.
5. Соколов В.И., Вуль А.Я. Исследование наноуглерода в России: от фуллеренов к нанотрубкам и наноалмазам // *Российские нанотехнологии*. 2007. Т. 2, №3-4. С. 17-30.
6. Ивановский А.Л., Ивановская В.В.// Алмазоподобные углеродные наноматериалы: моделирование структуры и свойств // *Российские нанотехнологии*. 2007. Т. 2, №9-10. С. 12-27.
7. Смирнов Б.М., Елецкий А.В. Фуллерены и структуры углерода // *УФН*. 1995. Т. 165, №9. С. 977-1009.
8. Robertson J. Diamond-like amorphous carbon // *Materials Science and Engineering R*. 2002. Vol. 37. P. 129-281.
9. Новиков Н.Д. [и др.] Структура сверхтонких пленок линейно-цепочечного углерода // *Вестник Московского университета. Серия 3. Физика. Астрономия*. 2002. №2. С. 57-60.
10. Lifshitz Y. Diamond-like carbon – present status // *Diamond and Related Materials*. 1999. Vol. 8. P. 1659-1676.
11. McKenzie D.R. Tetrahedral bonding in amorphous carbon // *Rep. Prog. Phys*. 1996. N.59. P. 1611-1664.

12. Cheng Y.H., Tay B.K., Lau S.P., Shi X. Influence of substrate bias on the structure and mechanical properties of ta-C:W films deposited by filtered cathodic vacuum arc // *Surface and Coatings Technology*. – 2001. – V. 146-147. – P. 398–404.
13. Ferrari A.C., Robertson J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon // *Phys. Rev. B*. – 2000. – V. 61 (20). – P. 14095 - 14107.
14. Tay B.K., Shi X., Tan H.S., Yang H.S., Sun Z. Raman studies of tetrahedral amorphous carbon films deposited by filtered cathodic vacuum arc // *Surface and Coatings Technology*. – 1998. – V. 105. – P. 155–158.
15. Lifshitz Y., Lempert G.D., Rotter S. et al .The effect of ion energy on the diamond-like/graphitic ( $sp^3/sp^2$ ) nature of carbon films deposited by ion beams // *Diamond and Related Materials*. – 1994. – V. 3. – P. 542-546.
16. Lifshitz Y., Lempert G.D., Grossman E. Substantiation of Subplantation Model for Diamondlike Film Growth by Atomic Force Microscopy // *Phys. Rev. Lett*. – 1994. – V. 27(17). – P. 2753-2757.
17. Robertson J. The deposition mechanism of diamond-like a-C and a-C:H // *Diamond and Related Materials*. – 1994. – V. 3. – P. 361-368.
18. Chen X., Peng Zh., Fu Zh., Wu S., Yue W., Wang Ch. Microstructural, mechanical and tribological properties of tungsten-gradually doped diamond-like carbon films with functionally graded interlayers // *Surface & Coatings Technology*. – 2011. – V. 205. – P. 3631–3638.
19. Wang Ai-Ying, Lee Kwang-Ryeol, Ahn Jae-Pyoung, Han Jun Hee. Structure and mechanical properties of W incorporated diamond-like carbon films prepared by a hybrid ion beam deposition technique // *Carbon*. – 2006. – V. 44.– P. 1826–1832.
20. Monteiroa O.R., Delplancke-Ogletree M.-P., Brown I.G. Tungsten-containing amorphous carbon flms deposited by pulsed vacuum arc // *Thin Solid Films*. – 1999. – V. 342. – P. 100-107.

21. Gharam A.A., Lukitsch M.J., Balogh M.P., Irish N., Alpas A.T. High temperature tribological behavior of W-DLC against aluminum // *Surface & Coatings Technology*. – 2011. – V. 206. – P. 1905–1912.
22. Kroger H., Ronning C., Hofsass H., Neumaier P., Bergmaier A., Gorgens L., Dollinger G.. Diffusion in diamond-like carbon // *Diamond and Related Materials*. – 2003. – V. 12. – P. 2042–2050.
23. Колпаков А.Я., Поплавский А.И., Галкина М.Е., Суджанская И.В., Гончаров И.Ю., Дручинина О.А., Стригунов Н.В., Харченко В.А., Мерчанский О.Ю. Свойства наноразмерных углеродных покрытий, легированных азотом, вольфрамом и алюминием, полученных импульсным вакуумно-дуговым методом // *Российские нанотехнологии*. – 2010. – Т. 5. – № 3-4. – С. 11-14.
24. А.Я. Колпаков, А.И. Поплавский, М.Е. Галкина, И.В. Суджанская, И.Ю. Гончаров, О.А. Дручинина, Н.В. Стригунов, В.А. Харченко, О.Ю. Мерчанский. Свойства наноразмерных углеродных покрытий легированных азотом, вольфрамом и алюминием, полученных импульсным вакуумно-дуговым.
25. Чайковский Э.Ф., Пузиков В.М., Семенов А.В. Алмазоподобные пленки углерода / *Обзор. инф. сер. «Монокристаллы и особо чистые вещества»*. – М.: НИИТЭХИМ, 1985, 365 с.
26. Алмаз: справочник / Федосеев Д.В., Новиков Н.В., Вишневский А.С – Киев: Наукова думка, 1981. – 78 с.
27. Вуль А.Я. Исследование наноуглерода в России: от фуллеренов к нанотрубкам и наноалмазам // *Российские нанотехнологии*. - 2007. - Т. 2. - №3-4. - С. 17-30.
28. Ивановская В.В. Алмазоподобные углеродные наноматериалы: моделирование структуры и свойств // *Российские нанотехнологии*. - 2007. - Т. 2. - №9-10. - С. 12-27.
29. Елецкий А.В. Фуллерены и структуры углерода // *УФН*. - 1995. - Т. 165. - №9. - С. 977-1009.

30. Олевский С.С. и др. Особенности структуры и химического состава алмазоподобных углеродных пленок // Поверхность. Физика, химия, механика. - 1982. - №7. - С. 118-125.
31. Чайковский Э.Ф., Пузиков В.М., Семенов А.В. Алмазоподобные пленки углерода // Обзор инф. Сер. Монокристаллы и особо чистые вещества. – НИИТЭХИМ., 1985.
32. Лахтин Ю.М., Леонтьева В.П. Материаловедение: Учебник для высших технических учебных заведений. - М.: Машиностроение, 1990.- 528
33. Кирсанов В.В. Радиационные дефекты и связанные с ними эффекты // Соросовский образовательный журнал. - 2001- Т.7. - №10. –С.88-94.
34. Новиков И.И. Теория термической обработки металлов. – М.: Металлургия, 1978, 386 с.
35. Кирсанов В.В. Атомные механизмы диффузии // Соросовский образовательный журнал. - Т.7. - №9. - 2001. - С.103-108.
36. Gaskell P.H. et al. Neutron-scattering studies of the structure of highly tetrahedral amorphous diamondlike carbon // Phys.Rev. Lett. - 1991. - Vol. 67. - P. 1286-1289.
37. Orwa J.O., Andrienko I., Peng J.L., Prawer S. Thermally induced sp<sup>2</sup> clustering in tetrahedral amorphous carbon (ta-C) films // Journal of Applied Physics. – V. 96. – N.11. – P.6286-6297.
38. McCulloch D.G., Peng J.L., McKezie D.R., Lau S.P., Sheeja D., Tay B.K. Mechanism for the behavior of carbon films during annealing // Physical Review B. – V. 79. – id.085406.
39. Tay B.K., Shi X., Cheah L.K. and Flynn D.I. Growth conditions and properties of tetrahedral amorphous carbon films // Thin Solid Films. – 1997. - V.308-309. - Issue 1-2. - 1997. - P. 217-222.
40. Friedman T.A., Sullivan J.P., Knapp J.A., Tallant D.R., Follstaedt D.R., Meldin D.L., Mirakimi P.B. Thick stress-free amorphous-tetrahedral carbon

films with hardness near that of diamond // *Appl. Phys. Lett.* – 1997. – V.71 (26) – P.3820-3822.

41. Friedman T.A. US Patent № 6103 305.

42. N. Nawachi, A. Yamamoto et al., Etching mask properties of diamond-like carbon films. - *New Diamond and Frontier Carbon Technology* v.15 (2005) p. 13.

43. Griffith A.A. // *The phenomena of rupture and of the flow in solids.* *Phil. Trans.Roy. Soc. Ser. A.* 1921. V. 221. P. 163–198.