

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ

**«БЕЛГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»
(Н И У « Б е л Г У »)**

ИНСТИТУТ ИНЖЕНЕРНЫХ ТЕХНОЛОГИИ И ЕСТЕСТВЕННЫХ НАУК

ИНЖЕНЕРНО-ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

Кафедра материаловедения и нанотехнологий

**ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛМАЗОПОДОБНЫХ УГЛЕРОДНЫХ
ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧАЕМЫХ ИМПУЛЬСНЫМ ВАКУУМНО-ДУГОВЫМ
МЕТОДОМ**

**Диссертация на соискание академической степени
магистра**

Направление подготовки

22.04.01 Материаловедение и технологии материалов,
магистерская программа Конструкционные наноматериалы

2 курса

Сарбай Салтанат Алимбековна

Научный руководитель
Зав. НИЛ ионно-плазменных
технологии, профессор кафедры
материаловедения и нанотехнологий
Колпаков А.Я

Рецензент:

БЕЛГОРОД 2017

ОГЛАВЛЕНИЕ

Обозначения и сокращения.....	4
Введение.....	5
Глава 1. Обзор литературы.....	8
1.1 Алмазоподобные углеродные покрытия, структура и свойства	8
1.2 Методы синтеза алмазоподобных углеродных покрытий.....	16
1.3Трибологические свойства алмазоподобных материалов	Ошибка!
Закладка не определена.	
Глава 2. Технология приготовления образцов и методики исследования	31
2.1 Технология получения тонких пленок на основе слоев углерода...	31
2.2 Методики исследования структуры.....	33
2.3 Методики проведения трибологических исследований	34
2.4 Методики измерения микротвердости.....	3Ошибка! Закладка не определена.
2..5 Методики исследования адгезионной прочности	38
Глава 3. Результаты исследования и их обсуждение	41
3.1 Структура тонких покрытий на основе слоев углерода.....	41
3.3 Трибологические исследования	46
3.4 Результаты и сравнение измерения микротвердости.....	48
3.5 Результаты исследования адгезионной прочности	50
Заключение	Ошибка! Закладка не определена.
Список использованной литературы.....	54

Обозначения и сокращения

АПУ – алмазоподобный углерод

DLC – (diamond-like carbon) алмазоподобный углерод

a-C – аморфный углерод (amorphous carbon)

ta-C – тетраэдральный алмазоподобный углерод (tetrahedral amorphous carbon)

a-C:H – аморфный гидрогенизированный углерод

FCVA – filtered cathodic vacuum arc

PVD – Physical Vapor Deposition (физические методы осаждения)

CVD – (chemical vapor deposition) – химическое осаждение паров

MSIBD – mass selected ion beam deposition-метод осаждения сепарированных по массам ионных пучков углерода

ECWR – electron cyclotron wave resonance - метод электронного циклотронного резонанса

PBS – plasma beam source - плазмпучковый источник

КПД – коэффициент полезного действия

КП – катодные пятна

БП – блок поджига

XRD – thermo ARLXtra дифракция рентгеновских лучей

ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия

РЭМ – растровая электронная микроскопия

РСМА – рентгеноспектральный микроанализ

ВВЕДЕНИЕ

Тонкие твердые покрытия на основе нитридов, карбидов, окислов металлов, а также углерода применяются для модифицирования поверхности различных инструментов и деталей точного машиностроения с целью повышения их характеристик: твердости, снижения коэффициента трения, устойчивости к высокотемпературному окислению и т. д. Методы физического осаждения этих покрытий (PVD) имеют много преимуществ, в частности более низкую температуру деталей в процессе осаждения покрытия, а также экологическую безопасность, так процесс реализуется в вакуумной камере без выброса в атмосферу вредных веществ. При этом в отличие от химических методов получения покрытий (CVD) в процессе их получения не используют токсичные газы.

Из всех покрытий, получаемых PVD – методами, наибольшей твердостью, сравнимой с твердостью натурального алмаза, и низким коэффициентом трения обладает т. н. алмазоподобное углеродное покрытие (DLC), основным недостатком которого является невысокая термостойкость (порядка 400 °С).

Учитывая перспективность использования углеродного покрытия в узлах трения, в том числе работающих в режиме сухого трения без смазки, целью данной работы является определение особенностей изменения трибологических характеристик алмазоподобных углеродных покрытий, в том числе, легированных азотом, после температурного воздействия, а также определение корреляционных связей этих характеристик с другими свойствами покрытий (структура, твердость, адгезионные свойства, морфология поверхности).

Объектом исследования являются тонкие покрытия на основе слоев углерода и сформированные импульсным вакуумно-дуговым методом.

Предметом исследования являются структура, микротвердость, трибологические и адгезионные свойства тонких покрытий на основе слоев углерода.

Целью данной работы является определение особенностей изменения трибологических характеристик алмазоподобных углеродных покрытий, в том числе, легированных азотом, после температурного воздействия, а также определение корреляционных связей этих характеристик с другими свойствами покрытий (структура, твердость, адгезионные свойства, морфология поверхности).

В соответствии с поставленной целью в основные задачи диссертационной работы входили следующие:

- Освоение методик проведения эксперимента;
- Получение образцов и проведения исследований;
- Исследование трибологических характеристик;
- Исследование микротвердости;
- Исследование адгезионной прочности;
- Исследования структуры.

ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1. Алмазоподобные углеродные покрытия, структура и свойства

Углерод является уникальным веществом из-за его способности образовывать связи с разнообразными электронными конфигурациями. Имея четыре электрона во внешней оболочке, углерод может образовывать химическую связь за счет sp^3 -, sp^2 - и sp -гибридизации электронных орбиталей, которым соответствуют координационные числа 4, 3 и 2 [1, 2]. В зависимости от способа образования связей между атомами существуют, как упорядоченные, так и неупорядоченные (аморфные) структуры углерода, свойства которых изменяются в широких пределах. К упорядоченным структурам относятся, как давно известные аллотропные модификации углерода (алмаз, графит, карбин), так и новые наноформы углерода: графен [3, 4], нанотрубки, фуллерены, наноалмазы [5-7] (рис. 1.1.1).

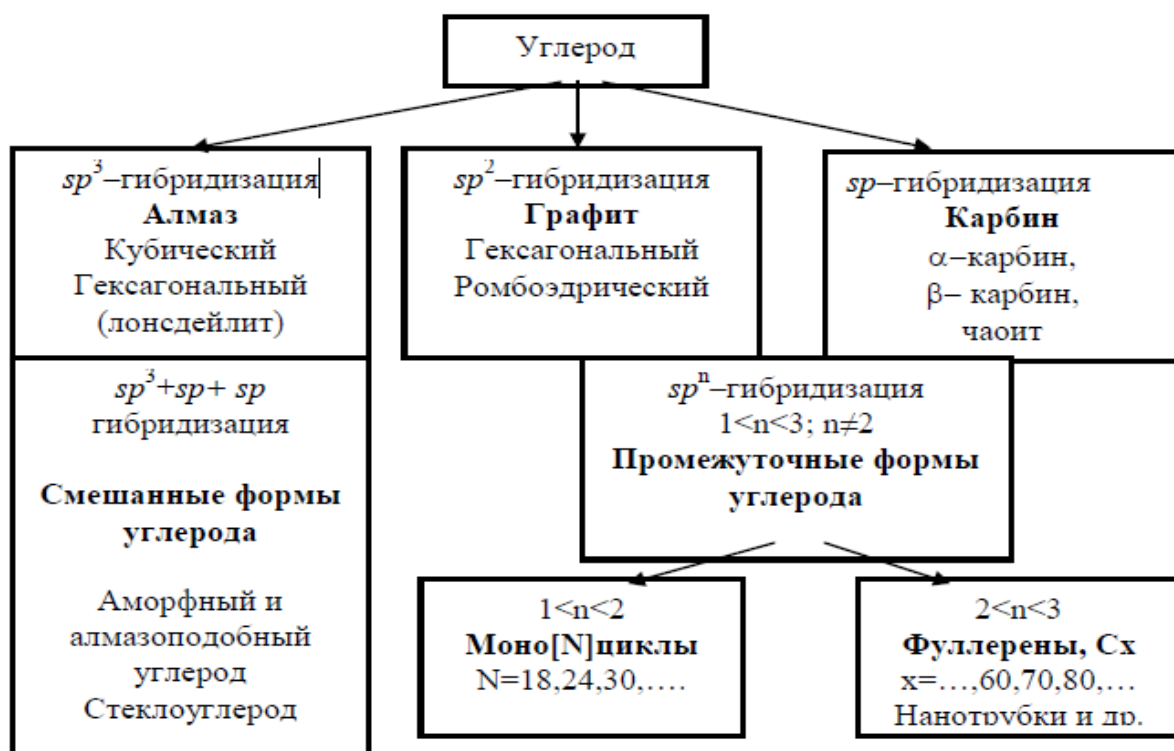


Рисунок 1.1.1. Классификация аллотропных форм углерода [2]

В sp^3 -конфигурации, которая присуща алмазу, атомы углерода связаны четырьмя равноценными σ -связями, образуя тетраэдрическую

структуру. В графите с sp^2 -гибридизацией электронов, три электрона каждого атома углерода образуют σ -связи в одной плоскости под углом 120° , а оставшийся не спаренный электрон образует π -связь в перпендикулярной плоскости. В результате sp^1 -гибридизации электронов, характерной для цепочных структур типа карбина, образуются две σ -связи под углом 180° друг к другу и в результате перекрывания двух орбиталей каждого из атомов – две π -связи.

К неупорядоченным структурам относятся углеродные пленки (покрытия), формируемые в условиях ионного облучения, которые в общем случае представляют собой мелкодисперсную (аморфную) основу различного фазового состава с возможным включением кристаллов всевозможных модификаций углерода [1]. Исключение составляют лишь сверхтонкие пленки линейно-цепочечного углерода с sp^1 -гибридизацией электронов, полученные импульсно-дуговым методом [9]. Исследования методами Оже-спектроскопии и просвечивающей электронной микроскопии показали, что пленки толщиной до 200 \AA имеют идеальную упорядоченную кристаллическую структуру с параметром решетки $4,3 \text{ \AA}$. Увеличение толщины пленки от 40 \AA до 160 \AA сопровождается уменьшением размера кристаллитов с 40 \AA до 20 \AA , соответственно, а в пленках толщиной более 200 \AA происходит аморфизация структуры с образованием межцепочечных связей. Данные результаты явно указывают на зависимость структуры пленки от ее толщины.

Свойства углеродных пленок определяются в первую очередь соотношением содержания связей с sp^3 - и sp^2 -гибридизацией атомных электронных орбиталей (доля sp^3 - и sp^2 -фазы) [1, 8, 10, 11]. Пленки с преобладанием sp^3 -фазы по своим свойствам приближаются к свойствам природного алмаза и называются пленками алмазоподобного углерода (АПУ), а в англоязычной литературе diamond-like carbon (DLC). Увеличение в пленках относительного содержания атомов с sp^1 - или sp^2 -гибридизацией

валентных электронов соответственно смещает их свойства к свойствам карбинов и графитов.

Следует отметить, что DLC является общим названием как безводородных, так и водородсодержащих углеродных пленок, что, по мнению автора работы [10] является некорректным. В данном обзоре мы не будем рассматривать синтез и свойства водородсодержащих пленок.

Углеродные пленки, в которых преобладает sp^2 –гибридизация, обычно обозначают а-С (amorphous carbon), а пленки с преобладанием sp^3 –гибридизации имеют обозначение та-С (tetrahedral amorphous carbon) [8,11]. Анализ литературы, посвященной углеродным покрытиям, показал, что различия в методах и даже небольшие отличия в технологических параметрах осаждения покрытий обуславливают значительные различия в их структуре и свойствах [12].

Согласно многочисленным исследованиям структурного состояния DLC пленок, представленных в обзорах [1, 8, 10, 11] и работах [13, 14-16], все они являются аморфными с возможным содержанием микро и нанокристаллических включений разных модификаций углерода. Атомная структура этих пленок характеризуется лишь ближним порядком в расположении атомов, дальний порядок – отсутствует. В зависимости от доминирующей структуры ближнего порядка DLC пленки условно делят на две категории: та-С пленки, в которых преобладает sp^3 –связь; и а-С пленки, в которых преобладает sp^2 –связь.

Рассмотрим, приведенные в работе [15], результаты исследования структуры углеродных покрытий, осажденных импульсным вакуумно-дуговым методом. Установлено, что углеродные покрытия толщиной до 80 мкм являются рентгеноаморфными с высокой степенью однородности и отсутствием кристаллических включений. Условные значения межплоскостных расстояний равные 0,211 нм для первого и 0,114 нм для второго максимумов свидетельствуют о наличии ближнего атомного

порядка. Радиус первой координационной сферы ($r_1 = 0.155$ нм) и координационное число ($n_1 = 3.6$) свидетельствуют о примерно равном числе атомов с тройной и четверной координацией структуры, однако, радиус второй координационной сферы ($r_2 = 0.25$ нм) и второе координационное число ($n_2 = 10.6$) свидетельствует о преобладании областей с алмазоподобной структурой.

В этой же работе моделированием методом Монте-Карло была построена пространственная модель строения АПУ покрытий, в которой отчетливо наблюдаются тетраэдры, характерные для структуры алмаза, шестичленные кольца, образованные путем соединения тетраэдров между собой, а также слоистость атомной структуры. Часть атомов углерода, образующих тетраэдрическую координацию, имеет одну оборванную связь. Наиболее вероятные углы связей для АПУ покрытий лежат в пределах $80 \div 140^\circ$ и статистически распределены около величины 110° , характерной для тетраэдрических структур. Основываясь на полученных экспериментальных данных и результатах моделирования, авторы делают вывод, что АПУ покрытие представляет собой однородную аморфную структуру, состоящую из ориентированных различным образом групп-кластеров, объединенных между собой связями различного типа, включая, по-видимому, некоторое количество связей, характерных для графита. Эти группы-кластеры имеют размер в поперечнике около 0.4 нм.

Анализ распределения элементов в углеродных пленках, осажденных на монокристаллический кремний, показал, что они имеют сложное строение и характеризуются наличием переходной области между пленкой и подложкой, самой пленкой и поверхностной областью [16,17]. На границе раздела углеродная пленка – кремниевая подложка кристаллических карбидных выделений не наблюдалось [16]. Поверхностный слой DLC пленок является пористым и дефектным с преобладанием sp^2 – связей [17-20]. Его толщина определяется глубиной имплантации ионов углерода и

составляет 0.4 ± 0.2 нм и 1.3 ± 0.3 нм при энергии ионов 35 эВ и 320 эВ, соответственно [17].

В однородных DLC пленках, осажденных вакуумно-дуговыми методами, присутствуют включения в виде частиц катода [21-23]. В процессе роста пленка эти включения увеличиваются в размере, приобретая форму подобную конусу. Рамановская спектроскопия показала, что спектры этих включений отличаются от спектров графита и алмазоподобной пленки.

В работах [24-30] приведены результаты исследований свойств углеродных пленок, осаждаемых из потока отфильтрованной углеродной плазмы, генерируемой стационарной вакуумной дугой. Исследования, связанные с импульсным вакуумно-дуговым методом получения пленок, представлены в работах [31-40].

Основными параметрами, влияющими на процесс формирования углеродных покрытий и соответственно их свойства, являются: средняя энергия ионов углерода [24, 26, 35, 36, 41], температура осаждения (интегральная температура подложки) [21, 25, 28, 35, 36], угол между осью плазменного потока и подложкой [35, 41].

В случае импульсного вакуумно-дугового метода синтеза углеродных пленок, в зависимости от параметров осаждения, их плотность, микротвердость, модуль упругости и внутренние напряжения сжатия изменяются в диапазоне $2.4 \div 3.3$ г/см³, $20 \div 80$ ГПа, $120 \div 640$ ГПа и $4 \div 10$ ГПа, соответственно [36, 37]. Эти характеристики достигают максимальных значений при температуре осаждения $\leq 50^\circ\text{C}$ и средней энергии ионов 50 – 70 эВ.

В таблице 1.1.1 представлены сравнительные физико-механические характеристики различных углеродсодержащих материалов.

Таблица 1.1.1. Сравнение физико-механических свойств углеродсодержащих материалов.

Материал	Доля sp^3 (%)	Содержание водорода (ат.%)	Плотность (г/см ³)	Коэффициент трения	Твердость (ГПа)
Алмаз	100	0	3,517	0,1	100
Графит	0	0	2,267	-	-
a:C-H (твердое)	40	30-40	1,6-2,2	0,1-0,2	10-20
a:C-H (мягкое)	60	40-50	1,2-1,6	0,1-0,2	<10
Ta:C-H	70	30	2,0-2,5	0,1-0,2	50

Из таблицы 1.1.1 видно, что чем выше доля sp^3 -связей, тем ближе свойства такого материала к алмазу (в частности, если судить по величине твердости).

На рисунке 1.1.2 схематически представлены характеристики твердости для материалов и покрытий, которые вносят упрочнение тех или иных функциональных поверхностей.

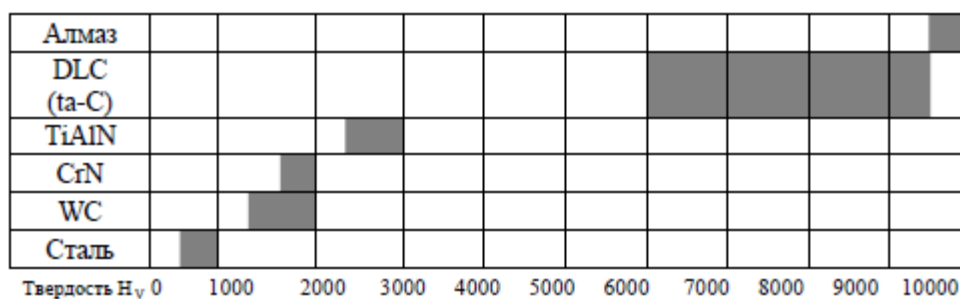


Диаграмма сравнительных характеристик для различных материалов и покрытий [11]

Видно, что по сравнению с другими известными упрочняющими материалами алмазоподобные покрытия так называемого тетраэдрического аморфного углерода (*ta-C*) по характеристикам твердости наиболее близки к алмазу. Такое увеличение свойств покрытий *ta-C* можно получить путем высокоэнергетических воздействий на поверхность растущего углеродного конденсата, для чего в настоящее время широко используются методы вакуумной ионно-плазменной технологии [98,99,100].

Значение удельного электрического сопротивления углеродных пленок, в зависимости от энергии ионов, лежит в диапазоне $10^6 \div 10^8$ Ом·см [24, 25], и уменьшается до ~ 1 Ом·см при нагреве подложки до 450°C [25]. Последнее, авторы объясняют тем, что увеличение температуры подложки свыше 200°C приводит к формированию пленок преимущественно с sp^2 – связью.

Когда угол падения ионов на поверхность подложки составляет $45^\circ - 90^\circ$ модуль Юнга формируемой углеродной пленки ~ 500 ГПа, и снижается до ~ 180 ГПа при уменьшении угла наклона потока ионов до 20° [35].

Свойства *ta-C* пленок, такие как плотность, модуль упругости, твердость, внутренние напряжения, гладкость, напрямую коррелируют с содержанием sp^3 – фазы. Согласно экспериментальным данным, зависимости плотности (ρ , г/см³) и модуля упругости (E , ГПа) углеродных пленок от содержания sp^3 – фазы (F , принимает значения от 0 до 1) имеют следующий вид [41, 42]:

$$\rho = 1.92 + 1.37F, \quad (1.1.1)$$

$$E = 478.5(F + 0.4)^{3/2}, \quad (1.1.2)$$

$$\rho = 1.37 + E^{2/3} / 44.65. \quad (1.1.3)$$

Зависимость $\rho(F)$, полученная в результате моделирования структуры аморфных углеродных пленок, имеет вид [43]:

$$\rho = 1.27 + 2.08F \quad (1.1.4)$$

Выражения (1 – 3) справедливы для углеродных пленок, толщина которых больше 10 нм. В работах [44, 45] проводились исследования

структуры и механических свойств углеродных пленок нанометровой толщины. Показано, что по мере увеличения толщины пленок происходит увеличение их плотности, количества sp^3 -связей и модуля Юнга, а при толщине ~ 10 нм они достигают полной жесткости тетраэдрического аморфного углерода. Для углеродных пленок толщиной < 10 нм, осажденных вакуумно-дуговым методом, экспериментальную зависимость модуля Юнга от толщины пленки можно выразить следующим образом [42]:

$$E(z) = E_{Bulk} - (E_{Bulk} - E_{CSi})z_{CSi}/z, \quad (1.1.5)$$

где $E(z)$ - модуль продольной упругости при толщине z ; E_{Bulk} , E_{CSi} - модуль Юнга толстой пленки ($z > 10$ нм) и переходной области углеродная пленка/кремниевая подложка, соответственно; z_{CSi} - суммарная толщина поверхностного слоя пленки и переходной области.

Легирование различными элементами углеродных пленок непосредственно в процессе роста и создание углеродных нанокompозитных пленок приводит к кардинальным изменениям механических, электрических и других свойств [27, 33, 46-49]. Например, для повышения электропроводности углеродных пленок до значений $0.1 - 1$ (Ом·см)⁻¹ в качестве легирующего элемента часто используют азот [47, 50, 51]. На рисунке 1.1.3 представлена схематическая фазовая диаграмма углеродных пленок осаждаемых FCVA методом при напуске в камеру азота [47].

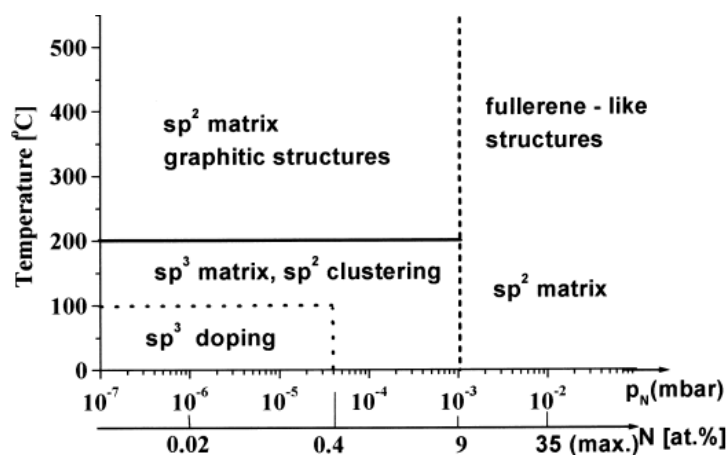


Рисунок 1.1.3. Схематическая фазовая диаграмма углеродных пленок, осаждаемых FCVA методом в атмосфере азота [47].

В таблице 1.1.2. приведены основные области применения АПУ.

Применение АПУ покрытий обусловлено их структурными особенностями и физико-химическими свойствами. Нанесение износостойких тонких покрытий на инструменты, оснастку и детали машин позволяет значительно улучшить их служебные характеристики, увеличить производительность оборудования и надежность. Покрытия, применяемые на режущих инструментах, должны обладать высокой микротвердостью, повышенной термостойкостью и низким коэффициентом трения. Наибольшей микротвердостью и наименьшим коэффициентом трения обладает углеродное алмазоподобное покрытие ($ta-C$), получаемое вакуумно-дуговым методом, однако, термостойкость этого покрытия не превышает 400°C .

Таблица 1.1.2. Области применения АПУ.

<i>Область применения</i>	<i>Решаемая проблема</i>
<i>1</i>	<i>2</i>
<i>1.Металлообработка</i>	1. Увеличение срока службы инструмента 2. Повышение производительности обработки 3. Улучшение качества обработанной поверхности
<i>2.Детали машин</i>	1.Повышение эксплуатационных характеристик. 2.Улучшение трибологических характеристик узлов трения
<i>3.Аэрокосмическая промышленность</i>	1.Повышение эксплуатационных характеристик деталей 2.Улучшение трибологических характеристик узлов трения
<i>4. Медицина</i>	1.Улучшение биосовместимости имплантатов. 2.Обеспечение биоинертности имплантатов 3.Повышение эксплуатационных характеристик имплантатов
<i>5. ИК-техника</i>	1.Просветление ИК-оптики 2.Повышение стойкости к абразивному изнашиванию деталей оптики
<i>6. Нанотехнология</i>	1.Повышение эксплуатационных характеристик изделий микромеханики 2.Увеличение эмиссионных характеристик поверхности автоэмиссионных катодов 3.Увеличение коэффициента отражения 4.Уменьшение удельного электросопротивления

Авторами [107] были представлены что, алмазоподобный углерод (DLC) - твердый материал со смазывающей и химической стабильностью. В последние годы, пленки DLC использовались, чтобы уменьшить расход

топлива автомобилей, уменьшая потерю трения. Пленки также используются в качестве покрытия для режущих инструментов для алюминиевых сплавов, которые широко используются для снижения веса автомобиля. Nippon IGF Inc. предоставляет пленок DLC, наиболее подходящие для потребительских потребностей, используя ее для оборудования, системы и опыта. В этой статье представлена история производственных процессов DLC и пленок DLC, которые мы коммерциализировали.

Методы и условия синтеза покрытий имеют определяющее значение, в частности, покрытия, состоящие из различных металлов, обладают уникальными свойствами, кроме того, существенного изменения свойств покрытий можно добиться в результате их легирования другими элементами.

1.2 Методы синтеза алмазоподобных углеродных покрытий

Существует большое количество методов получения тонких и наноразмерных покрытий, которые подразделяются на физические методы осаждения или PVD - методы (Physical Vapor Deposition) и химические методы осаждения или CVD – методы (Chemical Vapor Deposition). Все существующие методы можно разделить на несколько групп.

1) Катодное распыление.

Метод получения АПУ покрытий основанный на катодном распылении графитовой мишени в атмосфере инертного газа был впервые предложен в работе [56]. В основе метода лежит тлеющий разряд в атмосфере инертного газа. Атомы углерода распыленные быстрыми ионами газа осаждаются на подложке, после этого образовывается покрытие. Есть несколько видов схемы распыления: диодная, триодная, магнетронная. Используется также дополнительная бомбардировка подложки ионами вспомогательного газа из отдельного ионного источника [57]. Главный недостаток катодного распыления - низкая скорость осаждения покрытий, составляющая доли ангстрем в секунду, не считая магнетронного распыления. В результате [106] авторами было показано, что железосодержащая алмазоподобная углеродная

пленка, осажденная при скорости потока метана в 18 см³ / мин, могла обладать относительно высокой твердостью 14,4 ГПа, эластичным модулем 134,7 ГПа и лучшей адгезионной прочностью при критической нагрузке 38 Н. Особенно пленки показали превосходные характеристики трения и износа как в условиях окружающего воздуха, так и в условиях деионизированной воды. По сравнению осажденными пленками, испытанными в условиях окружающего воздуха, каждый образец демонстрировал более высокие трибологические характеристики с более низким коэффициентом трения и скоростью износа в состоянии деионизированной воды.

2) Ионно-лучевое осаждение.

Авторами работы [58] впервые был разработан ионный источник для получения алмазоподобных углеродных покрытий с дифференциальной системой откачки. В источнике которая расположена в первой камере происходит распыление материала катода, который изготовлен из графита под действием тлеющего разряда в атмосфере аргона. Распыленные атомы углерода ионизируются в магнитном поле и с помощью вспомогательной системы электродов извлекаются на другую камеру с более низким давлением. Меняя величины отрицательного потенциала подложки, можно регулировать энергию ионов.

Для исследования процесса конденсации углеродных покрытий часто используется метод осаждения сепарированных по массам ионных пучков углерода в англоязычной литературе называемый Mass selected ion beam deposition (MSIBD) [58-60]. Данный метод позволяет точно контролировать массовый, зарядовый и примесный составы пучка ионов углерода.

3) Лазерная абляция.

Суть лазерного напыления в том, что под воздействием мощного импульса излучения эксимерного лазера происходит абляция графитовой мишени, в результате чего образуются потоки атомов и ионов углерода, которые, оседая на подложке, формируют углеродное покрытие [61, 62]. Из-за низкого КПД лазеров, который связан с технической реализацией, этот

метод в основном используется в научных целях либо для мелкомасштабного производства углеродных покрытий.

4) Вакуумно-дуговые методы.

Проведя анализ всех известных PVD методов синтеза АПУ пленок, авторы [54] пришли к выводу, что наиболее перспективными являются методы осаждения из плазмы импульсных и стационарных дуговых разрядов в вакууме с применением средств очистки плазмы от макрочастиц катодного материала (графита).

Осаждение АПУ пленок вакуумно-дуговыми методами включает основные три этапа: формирование высоко ионизированной плазмы в результате эрозии графитового катода катодными пятнами вакуумной дуги; транспортировка плазменного потока к подложке, обеспечивающая необходимый фазовый, энергетический и массовый состав переносимого материала; рост пленки на подложке.

В основе этих методов лежит катодная форма вакуумной дуги, представляющая собой электрический разряд, существующий исключительно в парах материала катода, поставляемых в результате эрозии из области катодных пятен, изучению которой посвящен ряд фундаментальных работ [63-68]. Такая форма вакуумной дуги реализуется в стационарном режиме при хорошо охлаждаемых электродах, причем анод должен иметь достаточно развитую поверхность, и в импульсном, если за время протекания тока электроды не успевают разогреваться до значительных температур [65].

Катодными пятнами (КП) называется ярко светящиеся точки, которая быстро перемещаются по поверхности катода, через которые протекает основной ток разряда. Плотность тока в пятне может достигать значений $\sim 10^8$ А/см². КП имеет сложную структуру и состоит из множества элементарных ячеек.

Плазменные струи, испускаемые КП, состоят из электронов, ионов, нейтральных атомов и макрочастиц в виде жидких капель (характерны для

металлических катодов) или (и) в виде твердых осколков (катод из графита или кремния) [63, 64]. Количество унесенного материала пропорционально заряду, прошедшему через КП, и характеризуется коэффициентом эрозии.

В стационарном режиме вакуумной дуги при токах < 100 А коэффициент эрозии графитового катода (вынос массы на единицу заряда, прошедшего через катод) находится в диапазоне $17 - 25$ мкг/Кл [69-71]. Коэффициент эрозии графита не зависит от температуры катода [71].

В случае импульсного вакуумно-дугового разряда коэффициент эрозии больше чем в стационарном режиме и существенно зависит от параметров разряда. Например, увеличение заряда емкостного накопителя от $0,12$ Кл до $0,96$ Кл приводит к уменьшению коэффициента эрозии графита от 144 мкг/Кл до 53 мкг/Кл, соответственно [72]. Зависимость коэффициента эрозии графитового катода от длительности импульса вакуумного дугового разряда установлена в работе [73]. Показано, что он уменьшается в $2,5$ раза при увеличении длительности импульса от $0,25$ до $1,5$ мс.

Коэффициент эрозии катода сильно зависит от типа графита и скорости перемещения КП [74]. Чем выше плотность и меньше размеры пор графитового катода, тем больше величина коэффициента эрозии. Увеличение скорости перемещения КП, путем повышения напряженности магнитного поля, приводит к уменьшению коэффициента эрозии для всех исследованных типов графита.

Ионы, генерируемые КП, имеют начальные скорости $\sim 10^6$ см/с и средний заряд, в случае графитового катода, равный 1^+ [75, 76]. Ионизационные процессы происходят в узкой области порядка микрометра вблизи катода. При токах $I \geq 300$ А сжатие катодной плазменной струи собственным магнитным полем вызывает дополнительную ионизацию ионов электронным ударом, вследствие чего средний заряд ионов Z повышается с ростом тока, причем зависимость $Z(I)$ усиливается с уменьшением длительности импульса тока [77].

Электронная плотность в вакуумных дугах на графите приблизительно 10^{19} см^{-3} , а температура электронов около 1 эВ [78].

Образованные в результате эрозии кратеры на графитовых катодах покрыты слоем пленки, которая имеет относительно пористую столбчатую структуру [79]. Нижняя часть пленки имеет структуру аморфного углерода, середина – графита, а на вершине преобладает алмазная структура. Следует отметить, что вершина пленки имеет морфологию поверхности, которая напоминает цветную капусту, подобно фрактальной структуре углеродного депозита [80, 81], образующегося на катоде при получении фуллеренов в электрической дуге. В областях катода не тронутых КП подобная пленка отсутствует. Как отмечают авторы [79], эти слои пленки могут служить источником макрочастиц во время горения вакуумной дуги.

Метод осаждения АПУ покрытий из потока углеродной плазмы, генерируемой стационарной вакуумной дугой, описан в работах [13, 54, 82, 83]. Преимущества данного метода перед другими технологиями связаны в первую очередь с такими показателями, как скорость осаждения и высокая степень ионизация углеродной плазмы. Основные недостатки метода связаны со сложностью удержания катодных пятен на рабочей поверхности катода и большим содержанием макрочастиц в углеродной плазме, наличие которых приводит к дефектности покрытия. Одним из наиболее распространенных методов удаления макрочастиц является сепарация плазменного потока с помощью магнитоэлектрических фильтров. На рисунке 1.2.1 представлена схема установки для вакуумно-дугового осаждения покрытий с криволинейным (в виде четверти тора) фильтром. Углеродные покрытия, полученные вакуумно-дуговым методом с сепарацией углеродной плазмы, обладают высокой адгезией к подложке, а по своим свойствам приближаются к свойствам природного алмаза и классифицируются как *ta – C* покрытия [55]. Однако очистка плазмы от макрочастиц путем применения магнитных криволинейных фильтров снижает производительность системы, а сложность ее изготовления и стоимость – возрастают. Кроме того, энергия ионов

углерода при выходе из плазмовода недостаточна для формирования АПУ покрытий, что обуславливает необходимость приложения дополнительного ускоряющего отрицательного потенциала к подложке.

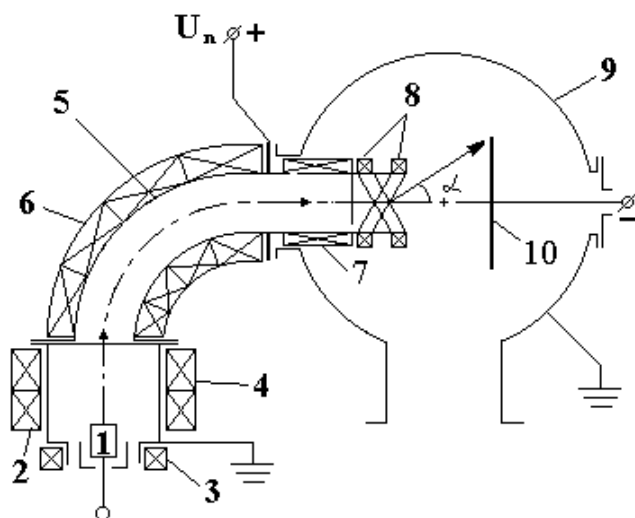


Рисунок 1.2.1. Схема установки со стационарным вакуумно-дуговым источником углеродной плазмы и криволинейным фильтром [84]:

1 – катод; 2 – анод; 3, 4, 6, 7 и 8 – стабилизирующая, фокусирующие, транспортирующие, формирующая и отклоняющие катушки {соленоиды}, соответственно; 5 – плазмовод; 9 – вакуумная камера; 10 – подложка.

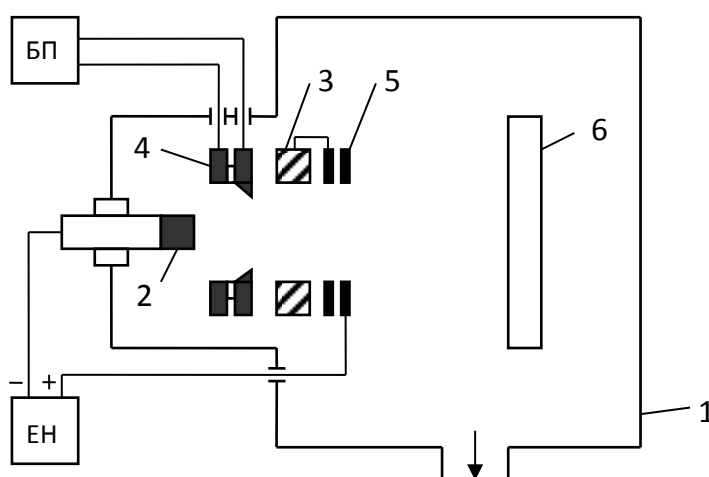


Рисунок 1.2.2. Схема установки с импульсным источником углеродной плазмы:

1 – вакуумная камера; 2 – графитовый катод; 3 – анод; 4 – узел поджига; 5 – фокусирующий соленоид; 6 – подложка; ЕН – емкостной накопитель; БП – блок поджига.

Формирования покрытий с использованием импульсного источника углеродной плазмы [84-86] позволяет существенно понизить содержание макрочастиц в генерируемой плазме [87]. Импульсный вакуумно-дуговой метод лишен выше перечисленных недостатков и имеет ряд других достоинств. Изменяя величину импульса разрядного тока можно в широких пределах регулировать энергию ионов углерода без дополнительных ускоряющих систем. Так, среднюю энергию ионов в диапазоне $40 \div 80$ эВ можно регулировать с помощью напряжения на емкостном накопителе. Меняя частоту следования импульсов, можно поддерживать определенный тепловой режим подложки в интервале $50 \div 150$ °С. Отличительной особенностью импульсного метода является аномально высокая мгновенная скорость осаждения ($1 \cdot 10^4$ Å/с при длительности разрядного импульса 400 мкс и амплитуде тока 3 кА на расстоянии 35 см от катода). Гибкость управления параметрами плазмы и хорошая воспроизводимость характеристик осаждаемых углеродных покрытий позволяет успешно применять данный метод в области микромеханики и нанотехнологии [88]. Схема для импульсного вакуумно-дугового осаждения углеродных покрытий представлена на рисунке 1.2.2.

Степень ионизации плазмы, генерируемой импульсным источником, достигает $80 \div 95$ %, плотность ионной компоненты, определенная по величине ионного тока насыщения электрического зонда, изменяется в пределах $2 \cdot 10^{12} \div 5 \cdot 10^{12}$ см⁻³ в зависимости от ускоряющего напряжения, а средняя энергия электронов лежит в диапазоне $5 \div 6$ эВ [82].

Таблица 1.2.1.

Основные характеристики методов получения АПУ.

№	Метод получения покрытия	Наименование параметра процесса			
		Энергия ионов, эВ	Степень ионизации плазмы, %	Плотность плазмы, см ⁻³	Температура подложки, °С
1.	<i>CVD – метод [52]</i>	0,1-0,5	10 – 50	1·10 ⁸ -1·10 ⁹	800 – 1000
2.	<i>Ионно-лучевой метод [58]</i>	100 - 2000	70 – 100	1·10 ⁶ -1·10 ⁷	100 – 200
3.	<i>Катодное распыление [56, 57]</i>	0,1 – 100	10 – 20	1·10 ⁶ -1·10 ⁷	10 – 50
4.	<i>Метод ионно-ассистированного осаждения [58-60]</i>	100 – 2000	70 – 100	1·10 ⁸ -1·10 ⁹	100 – 200
5.	<i>Стационарный вакуумно-дуговой метод [13, 54, 82, 83]</i>	15 – 20	90 – 100	1·10 ⁸ -1·10 ⁹	100 – 200
6.	<i>Импульсный вакуумно-дуговой метод [84-86]</i>	40 - 100	90 – 100	1·10 ¹⁰ -1·10 ¹³	30 – 200
7.	<i>Метод лазерного распыления [61, 62]</i>	10 – 40	30 – 50	1·10 ¹⁰ -1·10 ¹³	30 – 200
8.	<i>Метод магнетронного распыления</i>	0,1 – 100	10 – 20	1·10 ⁸ -1·10 ⁹	100 – 200

Анализируя достоинства и недостатки рассмотренных нами методов получения композиционных покрытий на основе углерода, можно сделать следующие выводы:

CVD – метод [52] имеет ограничения, связанные с высокой температурой подложки (800 – 1000°C), что существенно ограничивает области его применения.

Ионно-лучевой метод [58] требует применения рабочего газа, что существенно ухудшает механические свойства получаемых покрытий.

Катодное распыление [56, 57] и метод ионно-ассистированного осаждения [58-60] обладают низкой производительностью.

Метод лазерного распыления [62, 62] предполагает расположение подложки на расстоянии 10 – 50 мм от мишени, что существенно ограничивает возможности его промышленного использования.

Метод магнетронного распыления характеризуется низкой степенью ионизации плазмы и низкой энергией ионов, что не позволяет получать углеродные покрытия с высокими механическими свойствами.

В качестве наиболее близкого аналога при выборе метода получения композиционных покрытий на основе углерода можно рассматривать стационарный вакуумно-дуговой метод [82, 83], его недостатком является недостаточная энергия ионов, что требует применения дополнительного электростатического ускорения ионов углерода на подложке. Импульсный вакуумно-дуговой метод [84-86] имеет ряд преимуществ перед стационарным методом получения сверхтвердых углеродных покрытий. Он позволяет получать существенно большие плотности плазмы и, кроме того, дозировать тепловую нагрузку на подложку. Особое значение эти преимущества имеют в случае применения наноразмерных углеродных покрытий на изделиях микромеханики, а также в том случае, когда подложка изготовлена из диэлектрического материала или нетеплостойкого материала.

1.3 Трибологические свойства алмазоподобных покрытий

Возможное трибологическое (от греч. *τριβωσ* – «трение» и *λογος* – «наука») использование алмазоподобных покрытий в связано с сочетанием низких фрикционных (коэффициент трения) и высоких противоизносных характеристик. Анализ трибологического поведения алмазоподобных покрытий показал [101], что во многих случаях оно определяется структурой слоя, формирующегося в зоне контакта при трении. Образование этого «промежуточного» слоя может быть связано с превращением приповерхностного слоя алмазоподобных покрытий в материал с низким сопротивлением сдвигу [102] и может вызываться сильными структурными искажениями и локальным разогревом в зоне трения.

Величины коэффициента трения для алмазоподобных покрытий, согласно данным [103], составляют: $f_{mp} = 0,007 \div 0,4$ при испытаниях в вакууме выше 0,1 мПа, и $f_{mp} = 0,05 \div 1,0$ при испытаниях на воздухе при относительной влажности от 20 до 60%. Значительная вариабельность связана с изменениями структуры и состава пленок. Образование описанного выше переходного слоя в присутствии водорода должно оказывать смазочное действие, но может блокироваться наличием воды и кислорода в зоне контакта. Было показано, что пороговой для получения ультранизкого трения в условиях сверхвысокого вакуума является концентрация водорода в покрытиях порядка 40 ат. %.

В структурах *ta-C* при трении на воздухе при относительной влажности 50% были получены значения $f_{тр} \approx 0,08$, а также типичные характеристики изнашивания на уровне $10^{-7} \text{ мм}^3/\text{Н}\cdot\text{м}$. Было показано, что последнюю величину можно в дальнейшем понизить до значений $3 \cdot 10^{-8} \text{ мм}^3/\text{Н}\cdot\text{м}$, если использовать покрытия на основе *ta-C* с модулированной слоистой структурой [103].

Основные механические свойства типичных алмазоподобных покрытий приведены в таблице 1.3.1, взятой из работы [104].

Таблица 1.3.1. Механические свойства алмазоподобных покрытий в зависимости от их структуры

Тип АПП	Микротвердость (<i>H</i>), ГПа	Модуль Юнга (<i>E</i>), ГПа	Отношение <i>H/E</i>
<i>a-C</i>	12-18	160-190	0,08-0,1
<i>ta-C</i>	7-30	60-210	0,1-0,16
<i>a-C:H</i>	28-65	210-650	0,1-0,2
<i>ta-C:H</i>	28-60	175-290	0,16-0,21

Из таблицы видно, что важнейшую роль в формировании механических свойств играет тип структуры покрытия.

В целом, алмазоподобные покрытия имеют более высокие прочностные свойства, чем традиционные конструкционные материалы, например, различные стали. При этом увеличение доли компонента, обладающего sp^3 -гибридизацией, ведет к существенному улучшению механических свойств покрытий.

К сожалению, алмазоподобные покрытия всех рассмотренных выше типов, как безводородные, так и водородосодержащие, помимо высоких механических и трибологических свойств обладают рядом недостатков, сдерживающих их широкое практическое использование. К основным недостаткам относятся: низкая адгезия к подложке, высокий уровень сжимающих остаточных напряжений и высокая вероятность деградации алмазоподобной структуры и функциональных свойств при длительном хранении.

В ходе трибологических испытаний авторами [105] было установлено, что у покрытий, содержащих от 0 до 12 ат.% N величина $f_{тр} = 0,17 \div 0,2$ на протяжении всех испытаний. Число циклов до начала разрушения составляло $5 \div 7,5$ тысяч, а износ в контактной области был ниже 0,4 мкм. Все это свидетельствовало о высоких трибологических характеристиках полученных алмазоподобных покрытий. Однако у покрытий с 20 ат.% азота некоторые из

этих показателей были значительно снижены ($f_{\text{тр}} = 0,21$; число циклов до разрушения – 2400 и износ $\sim 0,7$ мкм), а у покрытий, содержащих 23 и 29 ат.% азота, трибологические характеристики еще снижались.

Для оценки соотношения долей sp^3/sp^2 гибридизаций углерода в алмазоподобных покрытиях авторы [105] использовали спектроскопию комбинационного рассеяния. Благодаря этому им удалось показать, что изменение триботехнических свойств можно связать с уменьшением отношения sp^3/sp^2 при увеличении содержания азота в покрытиях, которые за счет этого приобретают более выраженную графитоподобную структуру, что было косвенно подтверждено также значительным снижением твердости при росте концентрации азота до 29 ат.%.

В дальнейшем авторы [105] подтвердили, что наибольший положительный эффект на адгезионные, антифрикционные и противоизносные свойства алмазоподобных покрытий оказывает легирование $a-C:H:N_x$ относительно небольшими ($\sim 8\div 12$ ат.%) концентрациями азота.

Выводы к главе 1

На основании проведенного аналитического обзора установлена что алмазоподобные углеродные покрытия отличаются исключительно высокими механическими трибологическими и адгезионными характеристиками и твердостью. Однако эти покрытия имеют два существенных недостатка: во-первых – это недостаточная термостойкость, которая не превышает 450° . Поэтому целью данной работы является алмазоподобных углеродных покрытий, в том числе, легированных азотом, после температурного воздействия, а также определение корреляционных связей этих характеристик с другими свойствами покрытий (структура, твердость, адгезионные свойства, морфология поверхности).

Исходя из критического анализа литературных данных, для достижения поставленной цели работы были определены следующие задачи: Получение и исследование структуры и свойств углеродных алмазоподобных покрытий.

ГЛАВА 2. ТЕХНОЛОГИЯ ПРИГОТОВЛЕНИЯ ОБРАЗЦОВ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектами исследования являлись тонкие пленки на основе слоев углерода. Для получения покрытий применялся импульсный вакуумно-дуговой метод, позволяющий использовать в качестве материалов для получения покрытий как графит (для получения углеродного покрытия).

2 Методика проведения эксперимента

2.1. Технология получения тонких пленок на основе слоев углерода

Углеродные покрытия были получены на экспериментальной установке УВНИПА-1-001, модернизированной в части блоков питания (рис. 2.1.1), оснащенной ионным источником, вакуумно-дуговым источником металлической плазмы с системой сепарации плазменного потока и импульсным источником углеродной плазмы.

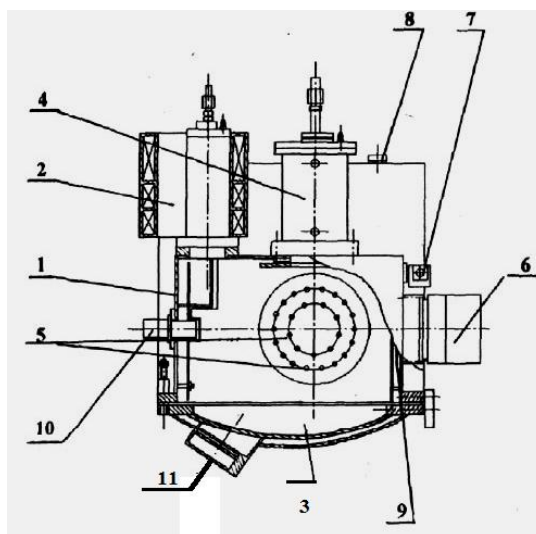


Рисунок 2.1.1 - Схема установки УВНИПА-1-001: 1 – вакуумная камера; 2- вакуумно-дуговой источник металлической плазмы с системой очистки плазменного потока от макрочастиц; 3 – дверь вакуумной камеры; 4 – импульсный источник углеродной плазмы; 5 – ввод вращения для закрепления деталей; 6 – ионный газовый источник; 7 – привод заслонки, 8 – датчик для измерения высокого вакуума; 9 – заслонка; 10 – датчик инфракрасного излучения; 11 - смотровое окно

В качестве образцов использовали диски из твердого сплава на основе карбида вольфрама и кобальта диаметром 20 мм и толщиной 3 мм. Образцы были отполированы с использованием алмазных паст, затем прошли операцию очистки в ультразвуковой ванне и сушку в печи при температуре 100 °С. Вакуумная камера откачивалась до давления не выше $5 \cdot 10^{-5}$ мм. рт. ст. Затем проводили ионную очистку ускоренными ионами аргона при давлении $5 \cdot 10^{-3}$ мм. рт. ст. напряжении разряда – 2,0 кВ и токе разряда 100 мА в течении 10 мин. После этого проводили очистку ионами титана и нанесение подслоя титана. Затем наносили углеродное алмазоподобное покрытие импульсным вакуумно-дуговым методом в следующих режимах: напряжение накопителя – 300 В, емкость накопителя – 2000 мкФ, частота следования импульсов 5 Гц. Толщина покрытия – 1,0 мкм.

2.2 Методика исследования структуры

2.2.1 Исследование структуры покрытий методами электронной микроскопии



Рисунок 2.2 2. Растровый электронный микроскоп quanta 200 3D №AL40-D8069

Толщину покрытий определяли на поперечном сколе образца-свидетеля из кремния с помощью растрового электронного микроскопа quanta 200 3D №AL40-D8069. На рисунке 2.2.2 приведен внешний вид оборудования РЭМ.

Растровые электронные микроскопы были созданы в 30-е годы прошлого века и ввиду своей многофункциональности и универсальности получили большее распространение, чем ПЭМ. В сканирующем электронном микроскопе изображение строится не одновременно во всех точках, а последовательно, путем сканирования образца сфокусированным пучком по определенной траектории от точки к точке. Электронный луч в виде тонкого пучка электронов (диаметр пучка $d=10$ нм) обегает (сканирует) образец по строчкам точку за точкой и синхронно передает сигнал на кинескоп. При попадании электронного луча в какую-либо точку образца происходит выбивание из его материала вторичных электронов и отраженных электронов.

Электронный зонд представляет собой тонкий пучок электронов приблизительно цилиндрической формы, при воздействии его на образец возбуждаются одинаково малые пятна электронного возбуждения. Этим объясняется хорошая глубина резкости изображения при растровой электронной микроскопии. Первичный электронный луч (зонд) формируется в вакуумной колонке (электронной пушке) растрового электронного микроскопа. Электроны вылетают из накаливаемого катода, и ускоряются электрическим полем напряжением 1-50 кВ. Луч фокусируется электромагнитными конденсорными линзами и с помощью магнитной системы сканирования (МСС) сканируется по образцу. Излученные образцом электроны (обратно рассеянные и отраженные) фиксируются регистрирующей системой (РЭ), сигнал с которой подается на систему обработки (О) и затем на дисплей (Д).

Наряду с прошедшими через образец электронами в РЭМ можно регистрировать множество других эффектов и сигналов из облучаемой зоны:

эмиссию света, тормозное и характеристическое рентгеновское излучение, отраженные, вторичные и Оже-электроны, разность потенциалов на противоположных сторонах образца и др. В каждом из этих сигналов содержится независимая информация об облучаемой зоне. Таким образом, РЭМ позволяет исследовать микрорельеф, определять локально химический состав, распределение отдельных элементов по образцу, проводить рентгеновский спектральный анализ в заданных точках и др. А также получать снимки с большой глубиной резкости, что делает ее незаменимым инструментом в исследованиях шероховатых поверхностей, биообъектов и структур со сложной топологией, трехмерных нанoeлектромеханических систем и т.п.



Рисунок 2.2.3. ПЭМ -JEM 2100

С использованием просвечивающего электронного микроскопа JEM 2100 исследовали тонкие пленки этих покрытий толщиной порядка 100 нм, отделенные от подложки из монокристалла NaCl. На рисунке 2.2.3 приведен внешний вид просвечивающего растрового микроскопа

2.2.2 Исследование структуры покрытий методом рамановской спектроскопии

Для исследования структурных изменений, вызванных температурным воздействием, применяли спектроскопию комбинационного рассеяния с использованием спектрографа Рамана «LabRAM HR Evolution» (длина волны лазера 532 нм, мощность 50 мВт). Спектроскопия Рамана является общепринятым методом анализа процессов упорядочивания и разупорядочивания атомов углерода с sp^2 -связью по положению G и D пиков. G-пик обусловлен колебаниями любых пар углеродных атомов с sp^2 -гибридизацией и лежит в диапазоне 1500–1600 cm^{-1} . Появление D-пика в окрестности 1360 cm^{-1} в графите связано с процессом разупорядочения, а в аморфном углероде наоборот указывает на процесс упорядочения. Сходство колебательных частот CC, CN и NN мод приводит к сложностям в интерпретации спектров Рамана покрытий a-C:N.

2.3 Методика проведения трибологических исследований

Испытания износостойкости покрытий проводили на лабораторном стенде по схеме «диск - плоский образец с покрытием» (см. рис.2.3.1). Контртела представляли собой диски диаметром 8,0 мм, которые изготовлены из стали 12X18H10T. Нагрузка на диск 50 г. Исследования проводили при скорости относительного скольжения 0,5 м/с.

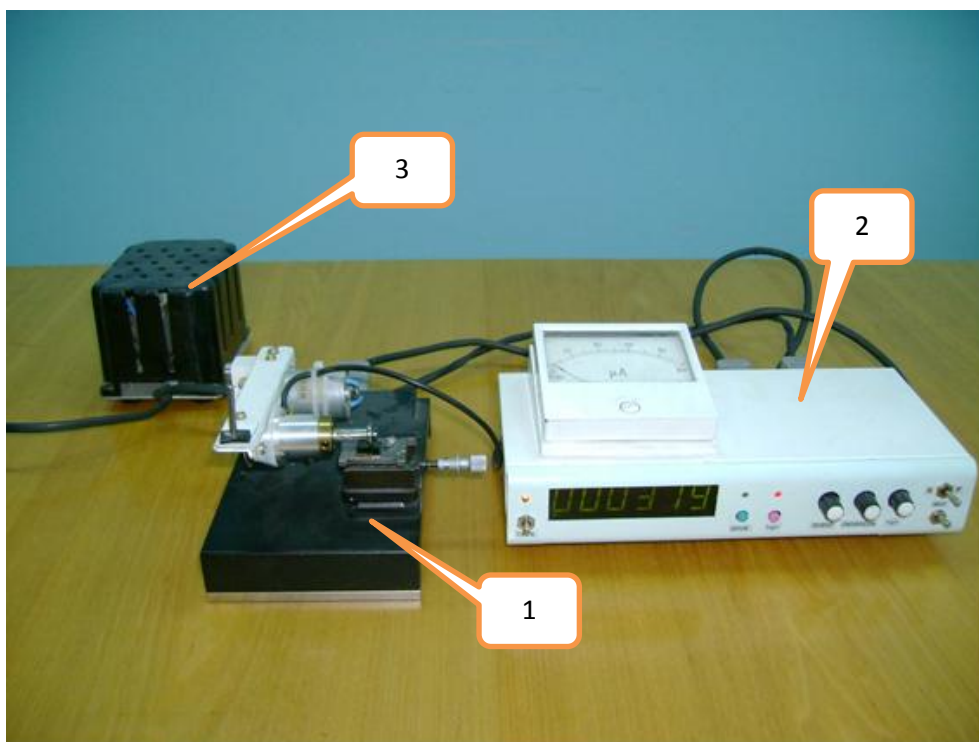


Рисунок 2.3.1 Стенд для трибологических исследований. 1 – Узел трения; 2 – блок индикации и управления; 3 – блок питания.

Узел трения (см. рис. 2.3.2) предназначен для закрепления образца с покрытием 1 на специальном столике 6, который позволяет перемещать образец относительно контртела 2, которое представляет собой диск диаметром 8,0 мм. Диск закреплен на прецизионном валу 3, который приводится во вращение электродвигателем 5. Нагрузка вращающегося контртела на образец с покрытием может изменяться путем изменения груза 4. Блок индикации и управления показан на рис. 2.3.3. Он позволяет регулировать скорость вращения контртела, оснащен счетчиком оборотов контртела, показания которого выведены на индикатор 2. Величина пропорциональная току, потребляемому электродвигателем, индицируется микроамперметром 3.

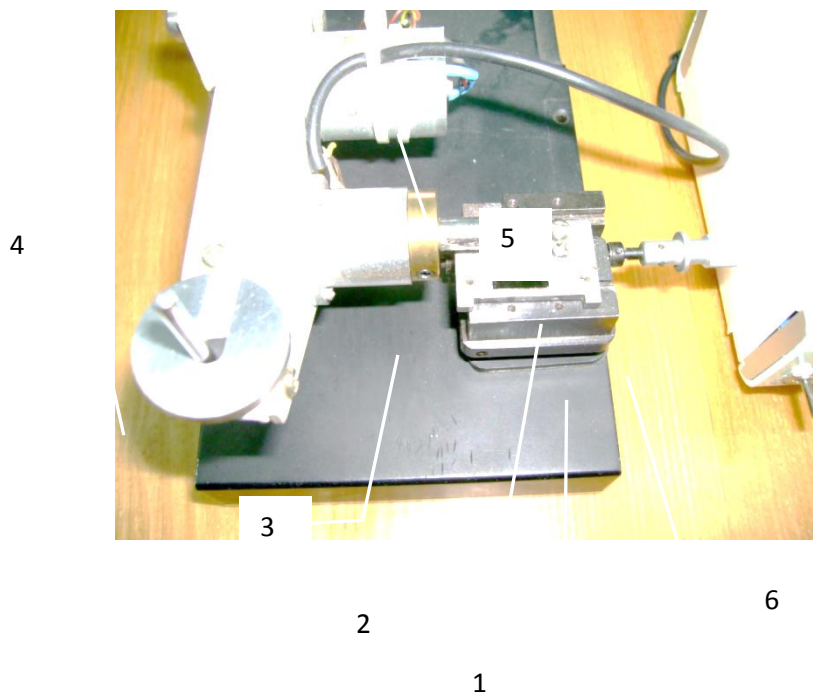


Рисунок 2.3.2 Узел трения. 1 – Образец с покрытием; 2 – контртело; 3 – прецизионный вал; 4 – нагрузка; 5 – электродвигатель; 6 – столик для закрепления и перемещения образца

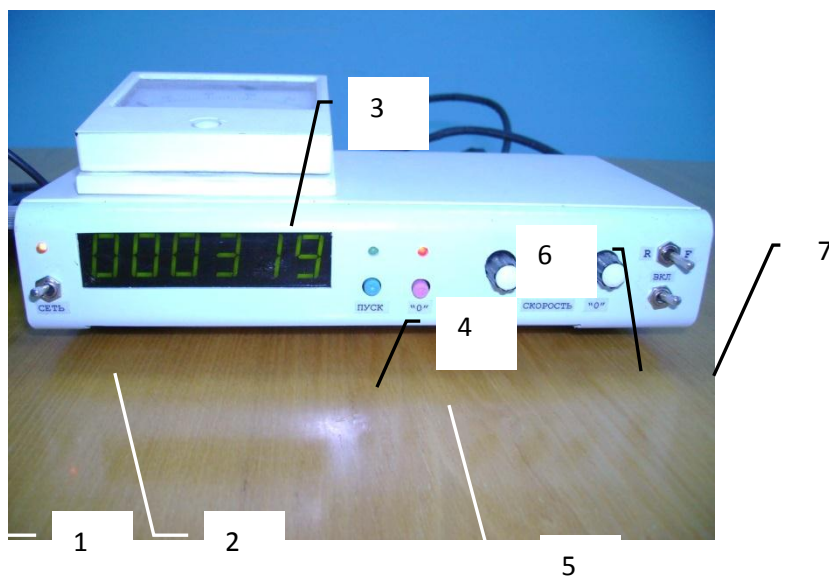


Рисунок 2.3.3. Блок управления и индикации. 1 – Тумблер включения блока; 2 – индикатор счетчика количества оборотов 3 – микроамперметр; 4 – кнопка «Пуск» 5 – кнопка обнуления показаний счетчика оборотов; 6 – регулятор скорости вращения контртела; 7 – регулятор установки нуля

Величину коэффициентов трения определяли по формуле, пользуясь прилагаемой программой расчета.

$$k_x = \frac{I_x - I_0}{I_c - I_0} k_c$$

где k_x - определяемый коэффициент трения, I_x - показания микроамперметра при испытаниях, I_0 - ток холостого хода ($30 \mu A$), I_c - показания микроамперметра при испытаниях эталонного образца с алмазоподобным покрытием ($40 \mu A$), k_c - коэффициент трения для алмазоподобного покрытия (0,1).

2.4 Методики измерения микротвердости

Для исследования твердости покрытий использовали два метода: метод Виккерса и метод «инструментального индентирования» (ГОСТ Р8.748-2011).

При испытании на твердость по методу Виккерса в поверхность материала вдавливается в течение определенного времени алмазная четырехгранная пирамида с углом при вершине $\alpha = 136^\circ$ (рисунок 2.4.1).

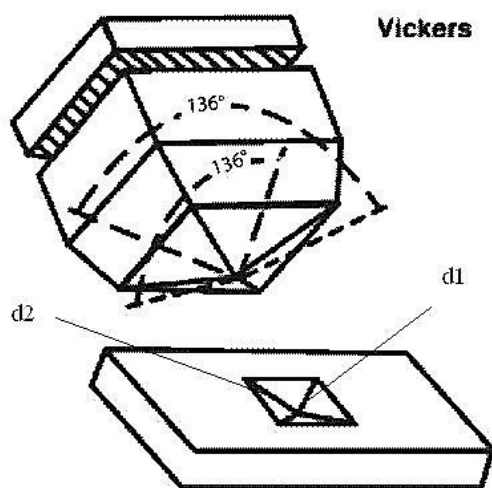


Рисунок 2.4.1. Схема метода испытания твердости по Виккерсу: d_1 и d_2 - диагонали отпечатка от индентора

После снятия нагрузки вдавливания измеряются диагонали отпечатка d_1 и d_2 . По диагоналям отпечатка пирамиды d_1 и d_2 и углу α при вершине пирамиды определяют площадь поверхности отпечатка. Таким образом, число твердости по Виккерсу HV подсчитывается как отношение нагрузки P к площади поверхности пирамидального отпечатка M :

$$HV = \frac{P}{M} = \frac{2P \sin \frac{\alpha}{2}}{d^2} = 1,858 \frac{P}{d^2}, \quad (2.4.1)$$

где d - среднеарифметические значения для обеих диагоналей.

При испытании тонких поверхностных слоев нагрузку надо выбирать таким образом, чтобы глубина отпечатка не выходила за пределы толщины поверхностного слоя, а сам отпечаток был бы достаточно четким. Твердость по Виккерсу определяют на образцах с тщательно отшлифованной или даже отполированной поверхностью. Толщина образца должна быть не менее 1,5 диагонали отпечатка. В данной работе использовали микротвердомер ПМТ-3.

В основе метода инструментального индентирования лежит непрерывное измерение нагрузки и перемещения индентора в процессе индентирования и построение зависимости приложенной силы от внедрения. Диаграмма нагружения при наноиндентировании, которая используется для определения твердости, модуля упругости и других параметров, приведена на рисунке 2.4.2. В данной работе использовали ультра микротвердомер DUH-211S компании Shimadzu.

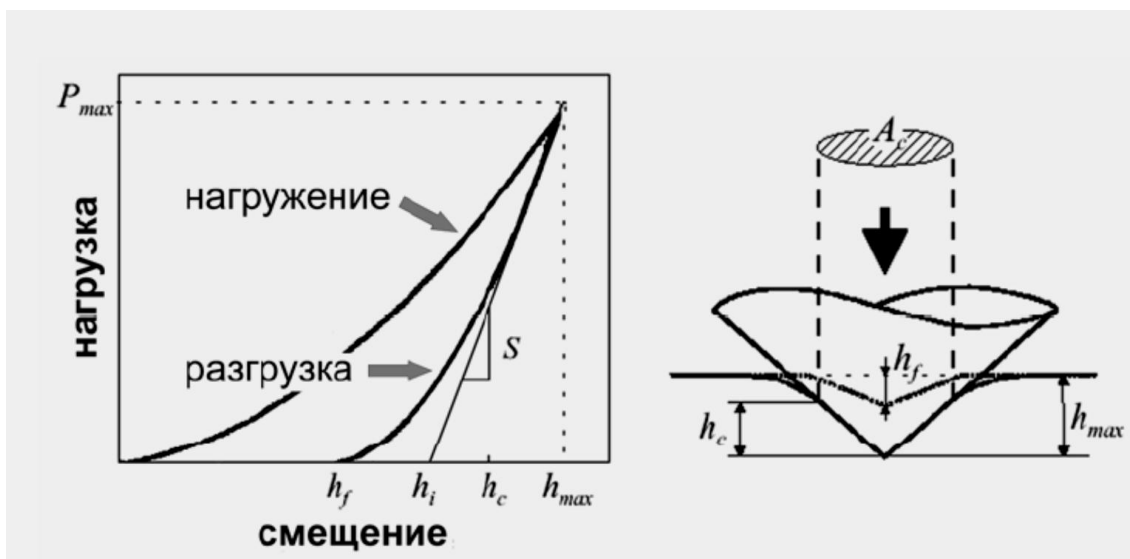


Рисунок 2.4.2 - Диаграмма нагружения при наноиндентировании, которая используется для определения твердости, модуля упругости и других свойств поверхности.

Исследовали два типа покрытия: углеродное алмазоподобное покрытие (С) и углеродное покрытие, легированное азотом (СN). Покрытия подвергали отжигу в атмосфере воздуха при температуре 400 °С в течении 10 мин. Определяли зависимость коэффициента трения от количества оборотов.

2.5 Методика исследования адгезионной прочности

Для определения адгезионной прочности покрытия к основе использовали метод склерометрического (царапания) испытания, который основан на непрерывном нагружении материала, его деформировании в упругой и упругопластической областях до предельного состояния и последующем разрушении путем горизонтального перемещения индентора, предварительно внедренного на определенную глубину. Метод позволяет изменять нагрузку на индентор и регулировать скорость склерометрирования (царапания). В ходе перемещения индентора с заданной скоростью и при постоянной, ступенчато или непрерывно нарастающей нагрузке, проходит запись на компьютер показаний нескольких датчиков, а именно: силы

нагружения, интенсивности акустической эмиссии, силы трения, коэффициента трения, глубины царапины. Момент адгезионного или когезионного разрушения покрытия фиксируется после испытаний визуально, с помощью оптического микроскопа, оборудованного цифровой камерой, а также по анализу формы кривых «свойство-нагрузка», по изменению одного из пяти параметров: акустическая эмиссия, сила трения, коэффициент трения, глубина проникновения индентора и остаточная глубина царапины. Таким образом, определяют какая минимальная (критическая) нагрузка (L_c) привела к разрушению покрытия. В данном случае для испытаний покрытий с целью определения адгезионной/когезионной прочности, стойкости к царапанию и определения механизма разрушения использовали скретч-тестер REVETEST компании CSM Instruments, схема которого показана на рисунке 2.5.1. Для определения адгезионной прочности покрытия на поверхность алмазным сферическим индентором типа «Роквелл С» с радиусом закругления 200 мкм наносили царапины при непрерывно нарастающей нагрузке по схеме, приведенной на рисунке 2.5.2, и осуществляли регистрацию физических параметров: акустической эмиссии, силы трения, коэффициента трения, глубины проникновения индентора и остаточной глубины царапины.

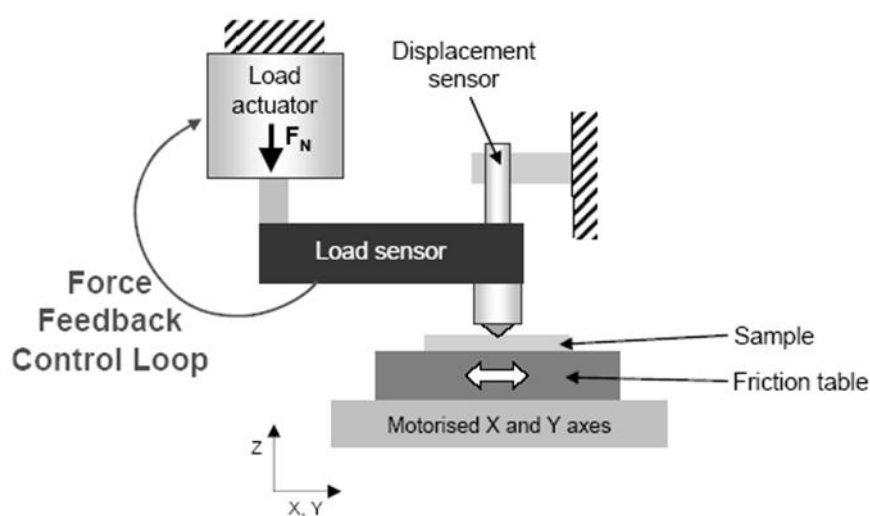


Рисунок 2.5.1. Схема скретч-тестера «REVETEST»

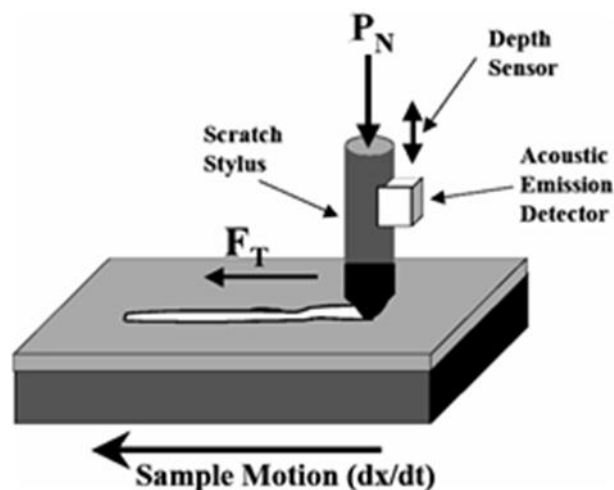


Рисунок 2.5.2. Схема испытания на приборе.

Момент адгезионного или когезионного разрушения покрытия фиксировали после испытаний визуально с помощью оптического микроскопа, оборудованного цифровой камерой, а также по изменению акустической эмиссии и коэффициента трения. В результате испытаний определяли минимальную (критическая) нагрузку L_c , которая приводила к разрушению покрытия. Совокупность различных параметров, регистрируемых в процессе испытаний, повышает достоверность методики и точность определения критической нагрузки.

ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Структура тонких покрытий алмазоподобного углерода, полученного импульсным вакуумно-дуговым методом, и покрытия на основе Ti:B, полученного магнетронным распылением

С помощью просвечивающей электронной микроскопии получены дифракционные изображения структуры углеродного покрытия. Образцы покрытий толщиной порядка 100 нм осаждали на свежий скол монокристалла NaCl, затем пленку отделяли от подложки в дистиллированной воде и помещали медную сеточку. Исследования проводили на электронном просвечивающем микроскопе (ПЭМ) JEM 2100 в режиме дифракции при ускоряющем напряжении 200 кВ.

На рисунке 3.1.1 приведен электронно-микроскопический снимок углеродного алмазоподобного покрытия, полученного на электронном микроскопе в режиме дифракции.

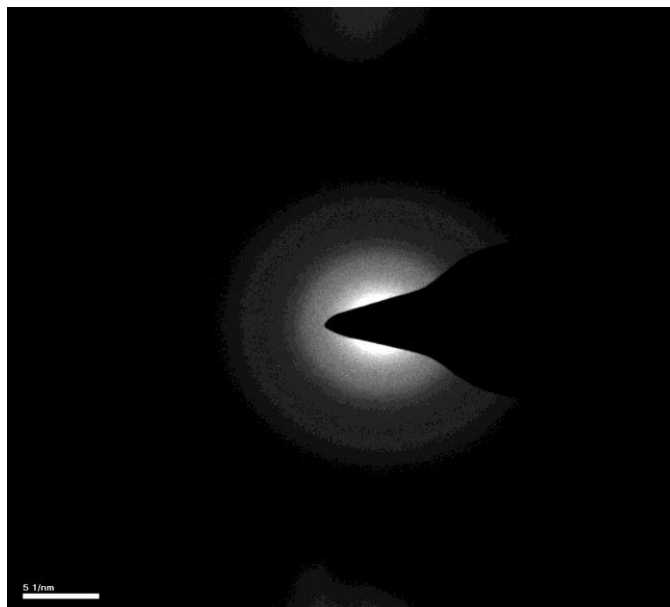


Рисунок 3.1.1. Электронограмма углеродного покрытия, полученная на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) JEM 2100

Характер дифракционной картины свидетельствует о разупорядоченной аморфной структуре полученных углеродных алмазоподобных покрытий. Для характеристики этих покрытий используют спектроскопию комбинационного рассеяния (спектроскопию Рамана) и спектроскопию потерь энергии электронов.

На рисунке 3.1.2 представлены спектры Рамана образцов углеродных покрытий, до и после отжига при температуре 400 °С. На рисунке 18 приведены спектры Рамана углеродных покрытий и углеродных покрытий, легированных азотом, после отжига при температуре 400 °С.

В работе [108] показано, что спектры Рамана a-C:N покрытий также как и ta-C могут быть проанализированы с точки зрения модели аморфного углерода путем разложения на G- и D-пики без использования дополнительных пиков связанных с CN и NN модами. Информация о положениях G и D пиков получена путем аппроксимации экспериментально полученных спектров Рамана в области 1050–1850 см⁻¹ двумя кривыми Гаусса, результаты представлены в таблице 3.1.1.

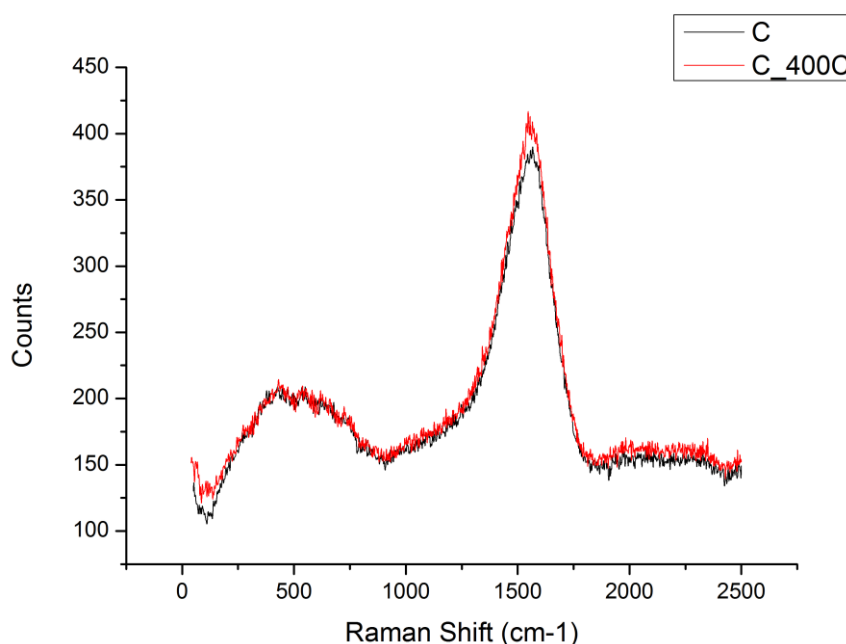


Рисунок 3.1.2. Спектры Рамана углеродных покрытий в исходном состоянии и после отжига при температуре 400 °С

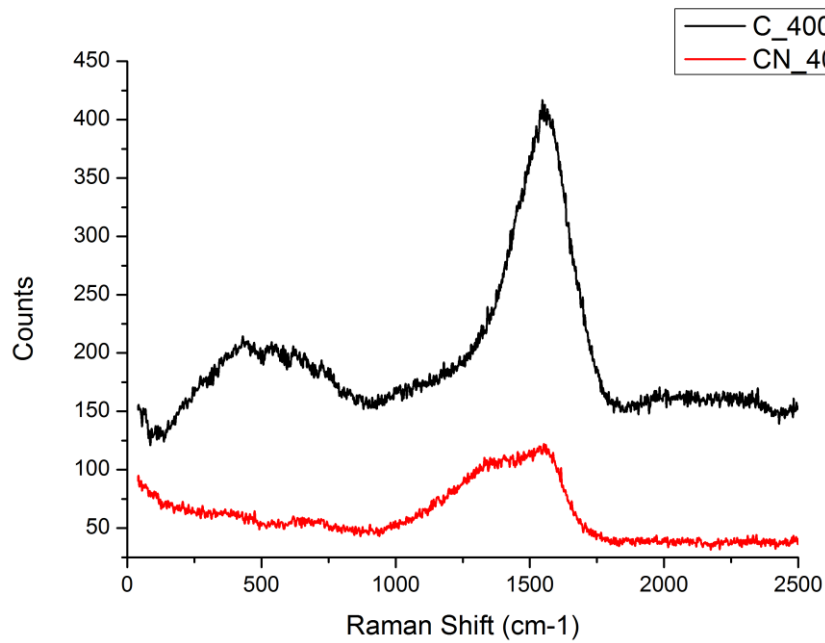
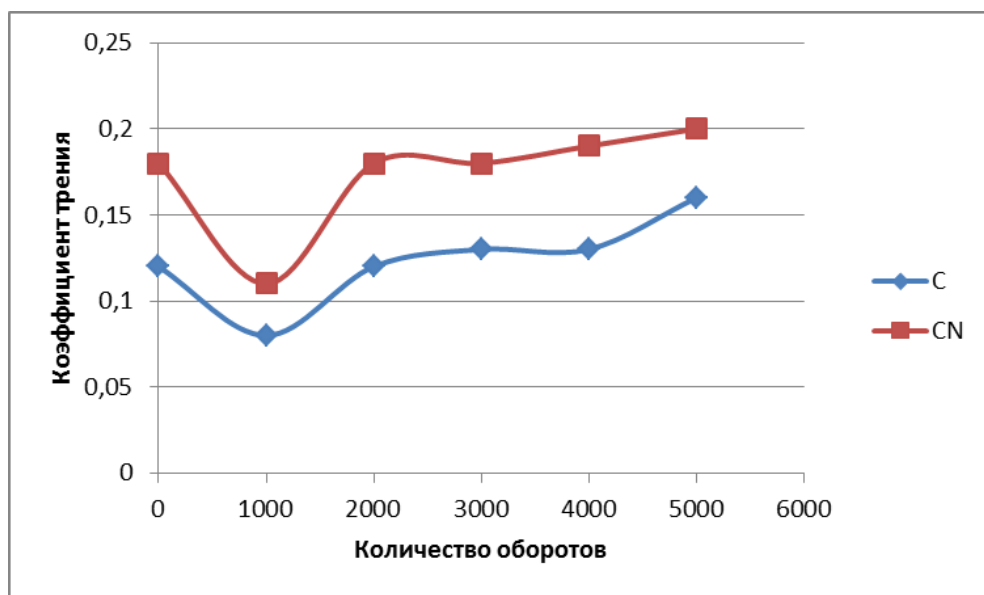
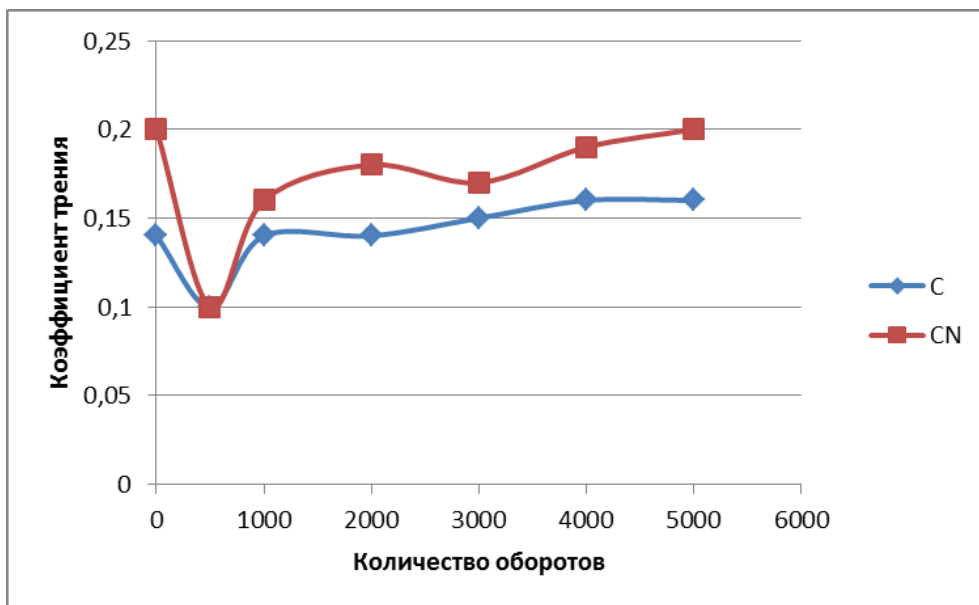


Рисунок 3.1.3. Спектры Рамана углеродных покрытий и углеродных покрытий, легированных азотом, после отжига при температуре 400 °С.

Динамика изменения коэффициента трения от количества оборотов покрытий в исходном состоянии и после отжига при температуре 400 °С приведена на рисунке 3.1.4.



а)



б)

Рисунок 3.1.4. Динамика изменения коэффициента трения покрытий от количества оборотов покрытий в исходном состоянии (а) и после отжига при температуре 400 °С (б).

На рисунке 3.1.5. для примера приведено пятно износа на покрытии в области его контакта с контртелом для углеродного покрытия (С) после отжига при температуре 400 °С после 5000 оборотов.

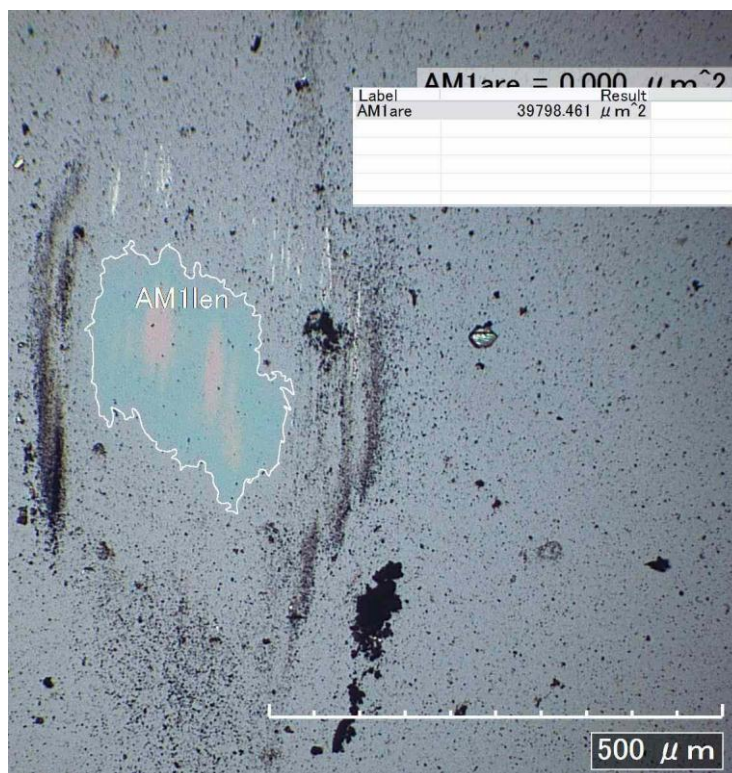


Рисунок 3.1.5. Пятно износа на покрытии в области его контакта с контртелом для углеродного покрытия (C) после отжига при температуре 400⁰C после 5000 оборотов

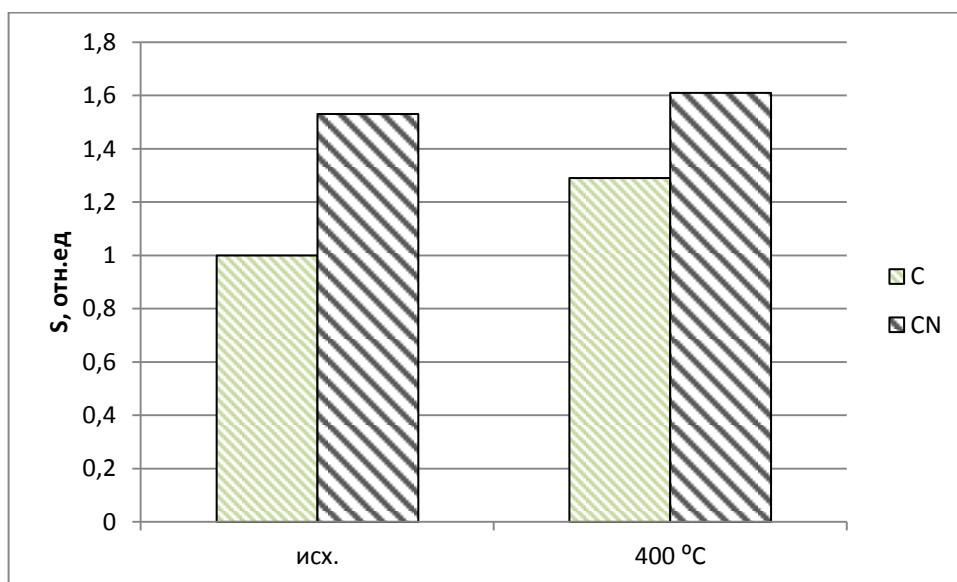


Рисунок 3.1.6. Площади пятен износа (S) после 5000 оборотов для углеродного покрытия (C) и углеродного покрытия, легированного азотом (CN) до и после отжига при температуре 400⁰C

На рисунке 3.1.6 приведены площади пятен износа (S) в относительных единицах после 5000 оборотов для углеродного покрытия (C) и углеродного покрытия, легированного азотом (CN) до и после отжига при температуре 400 °C. За единицу площади износа принята площадь пятна износа для покрытия C в исходном состоянии.

Анализируя результаты трибологических испытаний углеродных покрытий на начальном этапе (см. рисунок 3.1.4) можно сделать следующие выводы:

- коэффициент трения покрытия углеродного покрытия (C) меньше чем углеродного покрытия, легированного азотом (CN);
- для того и другого покрытия в исходном состоянии имеется период его приработки в диапазоне 0 – 1000 оборотов;
- в диапазоне 1000 – 2000 оборотов наблюдается нарастание коэффициента трения;
- в диапазоне 2000 – 5000 оборотов наблюдаются незначительные колебания коэффициента трения с общей тенденцией к возрастанию;
- после отжига диапазон приработки уменьшается (0 – 500 оборотов);
- износ углеродного покрытия в исходном состоянии в 1,5 раза меньше, чем углеродного покрытия, легированного азотом;
- износ углеродного покрытия после отжига при температуре 400 °C увеличивается на 30%, при этом износ углеродного покрытия, легированного азотом увеличивается незначительно

На рисунке 3.1.7 приведены результаты измерений микротвердости по методу Виккерса. Для углеродного покрытия (C) в исходном состоянии определить микротвердость при нагрузке менее 200 г не удалось из-за малого размера отпечатка индентора, что свидетельствует о высокой микротвердости покрытия.

На рисунке 3.1.8 приведены результаты измерений инструментальной микротвердости покрытий C и CN в исходном состоянии и после отжига при

температуре 400 °С. Анализируя полученные результаты можно отметить, что наибольшей микротвердостью обладают покрытия на основе слоев углерода и углерода, легированного азотом.

На рисунке 3.1.9. приведены результаты исследований адгезионных характеристик углеродных (С) и углеродных покрытий, легированных азотом (СN) до и после отжига при температуре 400 °С. Результаты измерений сведены в таблицу 3.1.2.

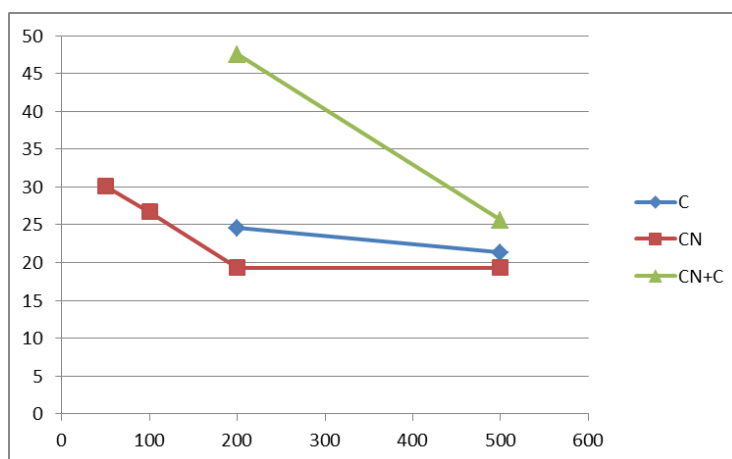


Рисунок 3.1.7. Результаты измерений микротвердости по методу Виккерса.

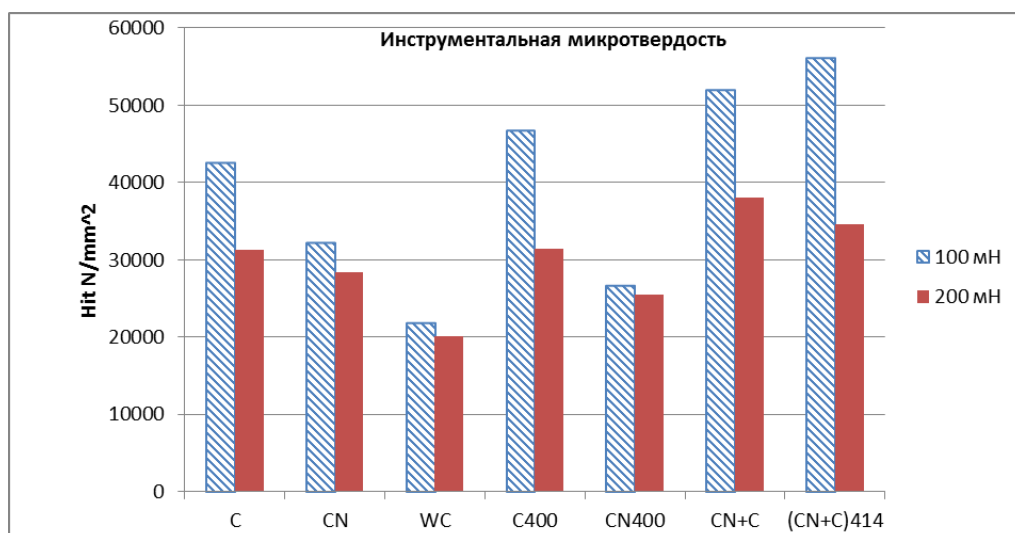
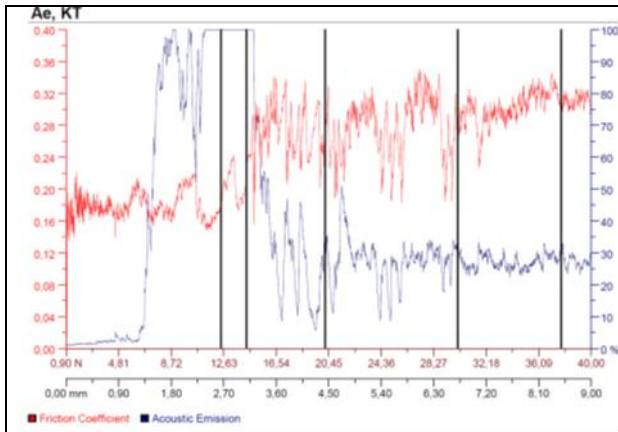
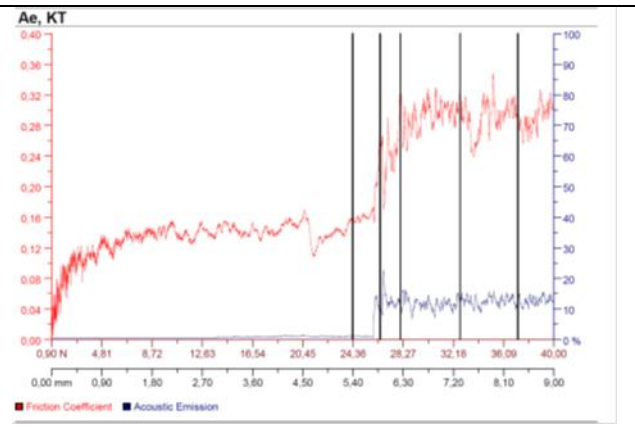


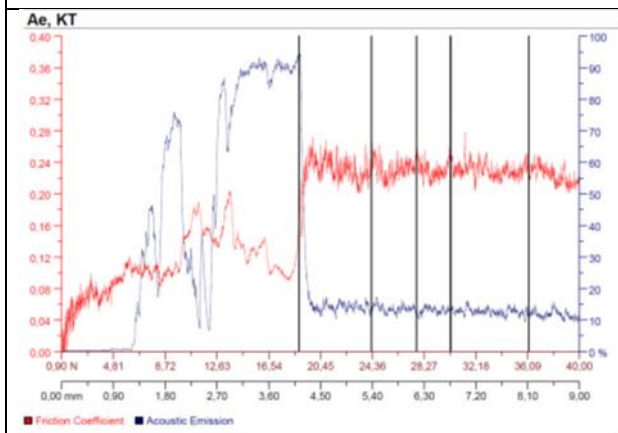
Рисунок 3.1.8. Результаты измерений инструментальной микротвердости покрытий С и СN в исходном состоянии и после отжига при температуре 400°С.



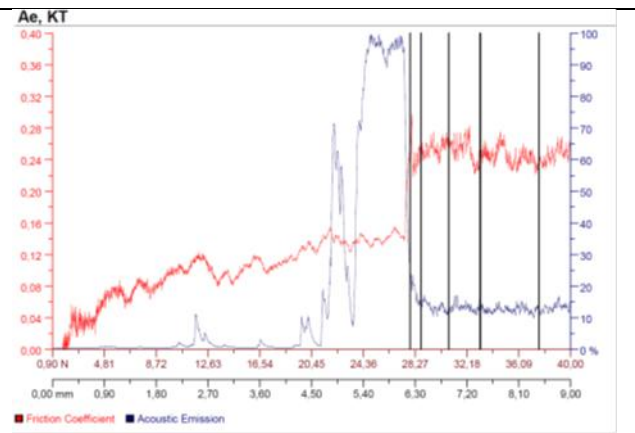
C



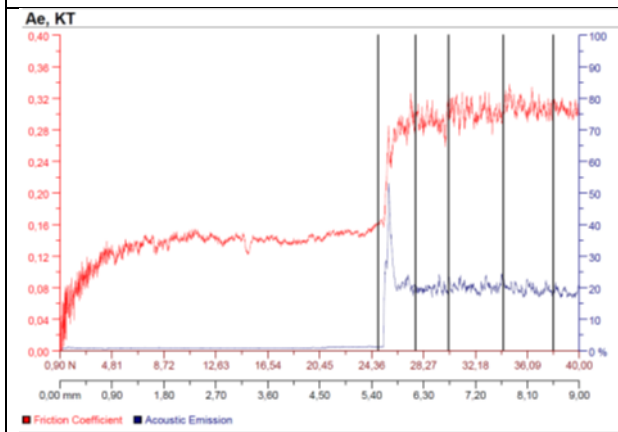
C400



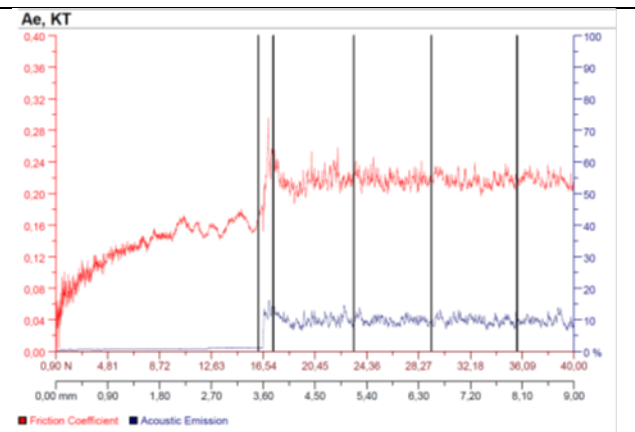
CN



CN400



CN+C



(CN+C)400

Рисунок 3.1.9. Результаты исследований адгезионных характеристик углеродных (C) и углеродных покрытий, легированных азотом (CN) до и после отжига при температуре 400 °С.

Таблица 3.1.2. Результаты измерений адгезионных характеристик углеродных покрытий

№	Вид покрытия	Критическая нагрузка, Н	
		В исходном состоянии	После отжига
1	C	12	24
2	C:N	18	28
3	C:N+C	24	16

На рисунке 3.1.10. приведены оптические изображения характера разрушения покрытия C и покрытия C:N+C после отжига при температуре 400 °С.

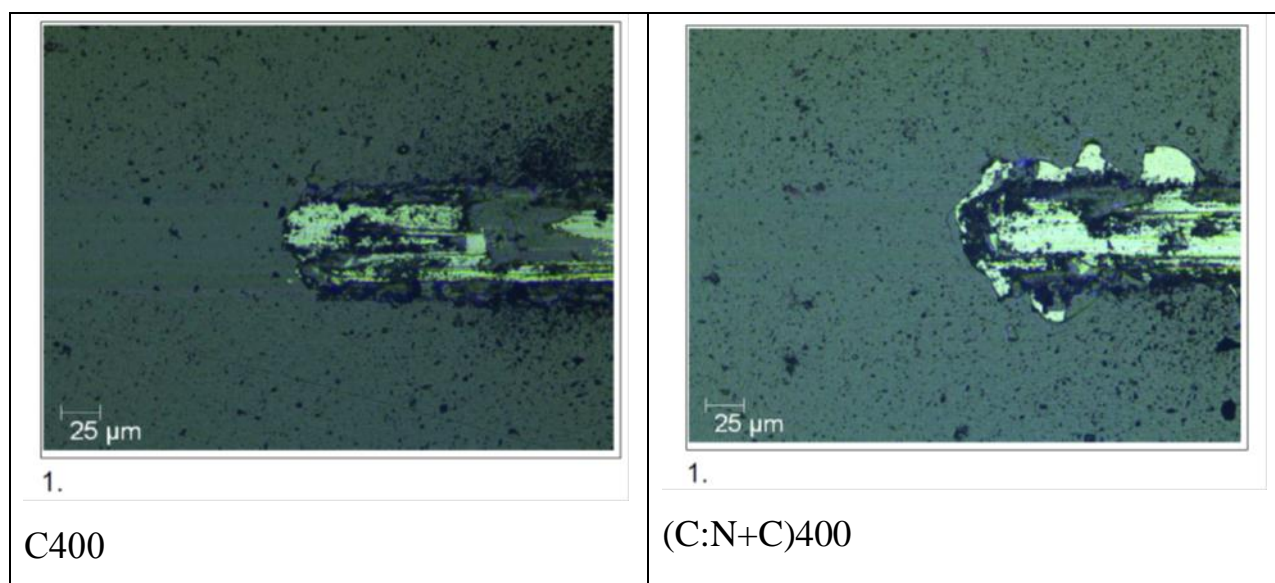


Рисунок 3.1.10. Оптические изображения характера разрушения покрытия C и покрытия C:N+C после отжига при температуре 400 °С.

Анализируя результаты, приведенные в таблице 3.1.2, можно отметить, что наибольшей адгезионной прочностью в исходном состоянии обладает покрытие C:N+C, а после отжига - C:N. При этом отжиг приводит к повышению адгезионной прочности покрытий C и C:N, но к уменьшению – для покрытия C:N+C. Можно предположить, что это связано с повышением хрупкости покрытия C:N+C после температурного воздействия.

На рисунке 3.1.11 приведены результаты исследований трибологических характеристик углеродных покрытий до и после отжига до их полного износа, о котором свидетельствует резкое увеличение коэффициента трения. Наибольшей износостойкостью обладает покрытие С:N+C, как в исходном состоянии, так и после отжига при температуре 400 °С. Можно предположить, что удельные контактные давления при данном виде испытаний не превышают значений, приводящих к растрескиванию покрытия С:N+C при испытаниях на адгезионную прочность.

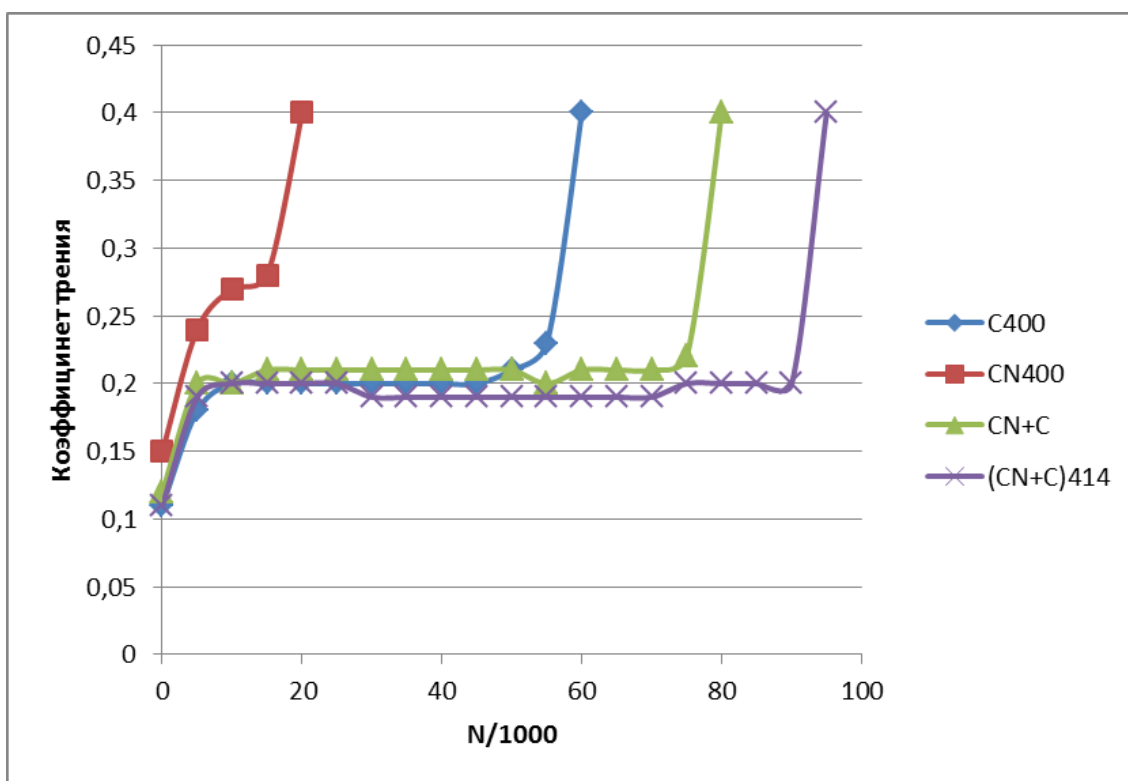


Рисунок 3.1.11. Результаты исследований трибологических характеристик углеродных покрытий до и после отжига

Выводы

Анализируя полученные результаты исследований, можно сделать следующие выводы:

1. Спектр Рамана углеродного покрытия в исходном состоянии и после отжига характерен для углеродного алмазоподобного покрытия с высоким содержанием sp^3 -фазы.
2. Спектр углеродного покрытия, легированного азотом характерен для углеродных покрытий с большим содержанием sp^2 -фазы.
3. Наибольшей износостойкостью обладает покрытие C:N+C, как в исходном состоянии, так и после отжига при температуре 400 °C.
4. Трибологические характеристики коррелируют с микротвердостью покрытий, а именно, наибольшей микротвердостью обладает покрытие C:N+C
5. Наибольшей адгезионной прочностью в исходном состоянии обладает покрытие C:N+C, а после отжига - C:N. При этом отжиг приводит к повышению адгезионной прочности покрытий C и C:N, но к уменьшению – для покрытия C:N+C. Можно предположить, что это связано с повышением хрупкости покрытия C:N+C после температурного воздействия.
6. Результаты исследований были представлены на научной конференции.

Список использованной литературы

1. 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.
2. Алмаз: справочник / Федосеев Д.В., Новиков Н.В., Вишневецкий А.С – Киев: Наукова думка, 1981. – 78 с.
3. Novoselov K.S. Electric field effect in atomically thin carbon films // Science. - 2004. - Vol. 306. - P. 666 - 669.
4. Морозов С.В., Новоселов К.С., Гейм А.К. Электронный транспорт в графене // УФН. - 2008. - Т. 178. - №7. - С. 776-780.
5. Вуль А.Я. Исследование наноуглерода в России: от фуллеренов к нанотрубкам и алмазам // Российские нанотехнологии. - 2007. - Т. 2. - №3-4. - С. 17-30.
6. Ивановская В.В. Алмазоподобные углеродные наноматериалы: моделирование структуры и свойств // Российские нанотехнологии. - 2007. - Т. 2. - №9-10. - С. 12-27.
7. 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. 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. Lifshitz Y. Pitfalls in amorphous carbon studies // Diamond and Related Materials – 2003. – Vol.12. – P. 130–140.

13. Aksenov I.I., Strel'nitskij V.E. Vacuum-arc discharge as an instrument for PVD process of DLC films deposition // Алмазные пленки и пленки родственных материалов: сб. докл. 5-го Международного симпозиума. – Харьков: НИЦ ХФТИ, 2002. С. 39-64.
14. 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.
15. Гончаренко В.П., Колпаков А.Я., Маслов А.И. Структура и свойства алмазоподобных углеродных пленок, механизмы их формирования из импульсного потока плазмы // Материалы VII конференции стран СНГ «Радиационная повреждаемость и работоспособность конструкционных материалов». - Белгород. - 1997. - С.146 – 148.
16. Олевский С.С. и др. Особенности структуры и химического состава алмазоподобных углеродных пленок // Поверхность. Физика, химия, механика. - 1982. - №7. - С. 118-125.
17. Davis C.A., Amaratunga G.A.J., Knowles K.M. Growth Mechanism and Cross-Sectional Structure of Tetrahedral Amorphous Carbon Thin Films // Phys. Rev. Lett. - 1998. - Vol. 80. - P. 3280-3283.
18. Yin Y., Zou J., McKenzie D.R. Preferred orientation in carbon films induced by energetic condensation // Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B. - 1996. - Vol. 119. - P. 587-590.
19. Taylor M.B., Lau D.W.M, Partridge J.G., McCulloch D.G. and McKenzie D.R. The origin of preferred orientation during carbon film growth // J. Phys.: Condens. Matter - 2009. – Vol. 21. – P. 1-7.
20. Lau D.W.M., McCulloch D.G Taylor M.B., Partridge J.G. and McKenzie D.R. Abrupt Stress Induced Transformation in Carbon Films with a Highly Conductive Phase // PRL – 2008. – Vol. 100. P. 1-4.
21. Scheibe H.-J., Drescher D., Alers P. Raman characterization of amorphous carbon films // Fresenius J. Analytical Chemistry. - 1995. - Vol. 353. - P. 695-697.

22. Scheibe H.-J., Drescher D., Kolitsch A., Mensch A. Investigation of surface topography, morphology and structure of amorphous carbon films by AFM and TEM // Fresenius J. Analytical Chemistry. - 1995. - Vol. 353. - P.690-694.
23. Drescher D. et al. A model for particle growth in arc deposited amorphous carbon films // Diamond and Related Materials. 1998. Vol. 7. P. 1375-1380.
24. Fallon P.J. et al. Properties of filtered-ion-beam-deposited diamondlike carbon as a function of ion energy // Phys. Rev. B. - 1993. - Vol. 48. - №7. - P. 4777-4782.
25. Chhowalla M. et al. Influence of energy and substrate temperature on the optical and electronic properties of tetrahedral amorphous carbon (ta-C) films // J. Appl. Phys. - 1997. - Vol. 81 (1) - P. 139-145.
26. Shi Xu et al. Properties of carbon ion deposited tetrahedral amorphous carbon films as a function of ion energy // J. Appl. Phys. - 1996. - Vol. 79 (9). - P. 7234-7240.
27. Polo M.C. et al. Preparation of tetrahedral amorphous carbon films by filtered cathodic vacuum arc deposition // Diamond and Related Materials. - 2000. - Vol. 9. - P. 663-667.
28. Tay B.K. et al. Effects of substrate temperature on properties of tetrahedral amorphous carbon films // Thin Solid Films. - 1999. - Vol. 346. - P. 155-161.
29. McKenzie D.R. et al. Properties of tetrahedral amorphous carbon prepared by vacuum arc deposition // Diamond and Related Materials. - 1991. - Vol. 1. - P. 51-59.
30. Teo K.B.K. et al. Highest optical gap tetrahedral amorphous carbon // Diamond and Related Materials. - 2002. - Vol. 11. - P. 1086-1090.
31. Tochitsky E.I. et al. Structure and properties of carbon films prepared by pulsed vacuum arc deposition // Surface and Coatings Technology. - 1991. - Vol. 47. - P. 292-298.
32. Булычев С.И., Великих В.С., Маслов А.И. Физико-механические свойства алмазоподобных углеродных пленок // Электронная техника: Сер. 6 «Материалы». - 1986. - Вып. 8. - №219. - С. 19-22.

33. Inkin V.N. et al. A superhard diamond-like carbon film // *Diamond and Related Materials*. - 2000. - Vol. 9. - P. 715-721.
34. Inkin V.N., Kolpakov A.Y., Oukhanov S.I., Barbakov V.I., Galkina M.E., Goncharov I.U. Change of internal stress of carbon superhard condensates at a process of annealing // *Diamond and Related Materials*. - 2004. - Vol. 13. - P. 1474-1479.
35. Schulz H. et al. Pulsed arc deposition of super-hard amorphous carbon films // *Appl. Phys. A*. - 2004. - Vol. 78. - P. 675-679.
36. Inkin V.N., Kirpilenko G.G., Kolpakov A.J. Internal stresses in ta-C films deposited by pulse arc discharge method // *Diamond and Related Materials*. - 2001. - Vol. 10. - P. 1103-1108.
37. Колпаков А.Я. Влияние радиационных дефектов на процесс формирования углеродных алмазоподобных покрытий: Дис. ...канд. физ.-мат. наук / Белгородский государственный университет. – Белгород, 2000. – 133 с.
38. Маслов А.И. Разработка способа и технологии нанесения углеродных алмазоподобных покрытий на спецоснастку и изделия электронной техники / Московский ордена трудового красного знамени институт электронной техники. – М, 1987. – 236 с.
39. Галкина М.Е. Внутренние напряжения в углеродных конденсатах, формируемых импульсным вакуумно-дуговым методом: Дис. ...канд. физ.-мат. наук / Белгородский государственный университет. – Белгород, 2005. – 164 с.
40. Способ формирования сверхтвердого аморфного углеродного покрытия в вакууме: пат. 2240376 РФ. / Колпаков А.Я., Инкин В.Н., Уханов С.И.; опубл. 20.11.04.
41. Ferrari A.C. et al. Density, sp^3 fraction, and cross-sectional structure of amorphous carbon films determined by x-ray reflectivity and electron energy-loss spectroscopy // *Phys. Rev. B*. - 2000. - Vol. 62. - №16. - P. 11089-11103.

42. Ferrari A.C. Diamond-like carbon for magnetic storage disks // *Diamond and Related Materials*. - 2004. - Vol. 180-181. - P.190-206.
43. Fyta M.G. et al. Structure, stability, and stress properties of amorphous and nanostructured carbon films // *Thin Solid Films*. - 2005. - Vol. 482. - P. 56-62.
44. Beghi M.G. et al. Elastic constants and structural properties of nanometre-thick diamond-like carbon films // *Diamond and Related Materials*. - 2002. - Vol. 11. - P. 1062-1067.
45. Beghi M.G. et al. Bonding and mechanical properties of ultrathin diamond-like carbon films // *Applied Physics Letters*. - 2002. - Vol. 81. - №20. - P. 3804-3806.
46. Druz B. et al. Nitrogenated carbon films deposited using filtered cathodic arc // *Diamond and Related Materials*. - 2000. - Vol. 9. - P. 668-674.
47. Kleinsorge B. et al. Bonding regimes of nitrogen in amorphous carbon // *Diamond and Related Materials*. -2000. - Vol. 9. - P. 643-648.
48. Zhang, P. Microstructure and mechanical properties of nanocomposite amorphous carbon films / P. Zhang [et al.] // *J. Vac. Sci. Technol. A*. 2002. Vol. 20, N. 4. P. 1390-1394.
49. Tay, B.K. Hard carbon nanocomposite films with low stress / B.K. Tay [et al.] // *Diamond and Related Materials*. 2001. Vol. 10. P. 1082-1087.
50. Суджанская И.В. Влияние толщины и легирования азотом на электропроводность и механические свойства системы «кремний – покрытие»: Дис. ...канд. физ.-мат. наук / Белгородский государственный университет. – Белгород, 2008. – 138 с.
51. Пат. 2342468 РФ, С 1. Способ формирования сверхтвердого легированного углеродного покрытия на кремнии в вакууме.
52. Варнин В.П., Дерягин Б.В., Федосеев Д.В., Спицын Б.В. // *ЖЭТФ*. - 1975. - Т. 69. - В. 4 (10). - С. 1250.
53. Григорьев С.Н. Нанесение покрытий на инструмент / С.Н. Григорьев, М.А. Волосова. – М.: Изд-во «ИТО», 2007. – 68 с.

54. Аксенов, И.И., Стрельницкий В.Е. Синтез безводородных пленок алмазоподобного углерода // Алмазные пленки и пленки родственных материалов: сб. докл. 12-го Международного симпозиума «Тонкие пленки в электронике». – Харьков: ННЦ ХФТИ, 2001. - С. 96-105.
55. McKenzie D.R. Tetrahedral bonding in amorphous carbon // Rep. Prog. Phys. - 1996. - N.59. - P. 1611-1664.
56. Голянов В.М., Демидов А.П. Способ получения искусственных алмазов. А.С. № 411037.
57. Weissmantel C., Erler H., Reisse G. Ion beam techniques for thin and thick film deposition // Surf. Sci. - 1979. - Vol. 86. - № 2. - P. 207-221.
58. Aisenberg S., Chabot R. Ion-Beam Deposition of Thin-Films of Diamondlike Carbon // J. Appl. Phys. – 1971. - V.42. – P. 2953 - 2958.
59. Yamamoto K., Watanabe T., Wazumi K., Koga Y. and Iijima S. Carbon films deposited with mass-selected carbon ion beams under substrate heating // [Surface and Coatings Technology](#). – 2003. - [V. 169-170](#). – P. 328-331.
60. Чайковский, Э.Ф. Осаждение алмазных пленок из ионных пучков углерода / Э.Ф. Чайковский, В.М. Пузиков, А.В. Семенов // Кристаллография. 1981. Т. 26, вып. 1. С. 219-222.
61. Voevodin A.A., Donley M.S. Preparation of amorphous diamond-like carbon by pulsed laser deposition: a critical review // Surf. Coatings Technol. - 1996. - Vol. 82. - P. 199-213.
62. Eason R. Pulsed laser deposition of thin films: Applications – LED growth of functional materials. – Hoboken: Wiley- Interscience, 2007. – 628 p.
63. Андреев А.А. и др. Вакуумно-дуговые устройства и покрытия. – Харьков: ННЦ ХФТИ, 2005. – 236 с.
64. Аксенов И.И. Вакуумная дуга в эрозионных источниках плазмы. – Харьков: ННЦ ХФТИ, 2005. – 212 с.
65. Блинов И.Г. и др. Вакуумные сильноточные плазменные устройства и их применение в технологическом оборудовании микроэлектроники. – М.: ЦНИИ «Электроника», 1974.

66. Вакуумные дуги : пер. с англ. / под ред. Дж. Лафферти. – М.: Мир, 1982. - 432 с.
67. Месяц Г.А. Эктонны в вакуумном разряде: пробой, искра, дуга – М.: Наука, 2000. - 424с.
68. Кесаев И.Г. Катодные процессы электрической дуги. – М.: Наука, 1968.
69. Kimblin C.W. Erosion and Ionization in Cathode Spot Regions of Vacuum Arc // J. Appl. Phys. - 1973. - Vol. 44. - N. 7. - P. 3074-3081.
70. Стрельницкий В.Е. Исследование алмазоподобных форм углерода и получение покрытий на их основе при конденсации плазмы в вакууме : дис. ... канд. физ.-мат. наук: код: защищена 1980 / В.Е. Стрельницкий. – Харьков.
71. Sethuraman S.K., Chatterton P.A., Barrault M.R. A study of the erosion rate of vacuum arcs in a transverse magnetic field // Journal of Nuclear Materials. - 1982. - Vol. 111-112. - P. 510-516.
72. Камышанченко Н.В., Ковалева М.Г., Колпаков А.Я., Поплавский А.И. Влияние величины заряда емкостного накопителя на процесс абляции графита в импульсном вакуумно-дуговом разряде // Упрочняющие технологии и покрытия. - 2006. - №5. - С.30-31.
73. Никитин В.М., Колпаков А.Я., Гончаров И.Ю. Влияние длительности импульса сильноточного вакуумно-дугового разряда на величину коэффициента эрозии графитового катода // Научные ведомости. – Белгород: БелГУ. - 2001. - №2 (15). - С. 12-15.
74. Kandah M., Meunier J-L. Erosion Study on Graphite Cathodes Using Pulsed Vacuum Arcs // IEEE Transactions on plasma science. - 1996. - Vol. 24. - N. 2. - P. 523-527.
75. Бугаев А.С. и др. Исследования направленных скоростей ионов в вакуумном дуговом разряде эмиссионными методами // ЖТФ. - 2000. - Т. 70. - Вып. 9. - С. 37-43.
76. Месяц Г.А., Баренгольц С.А. Механизм генерации аномальных ионов вакуумной дуги // УФН. - 2002. - Т. 172. - № 10. - С.1113-1130.

77. Кринберг И.А. Зависимость зарядности ионов от силы тока в стационарных и импульсных вакуумных разрядах // Письма в ЖТФ. - 2001. - Т. 27. - Вып. 2. - С. 9-16.
78. Ivanov V., Juttner B., Pursch H. Time resolved measurement of the parameters of arc cathode plasma in vacuum // IEEE Trans. Plasma Sci. - 1985. - Vol. 13. - P. 334-336.
79. Meunier J-L., Campbell M., Kandah M. Evidence of columnar diamond growth structures within cathode spot craters of vacuum arcs on carbon // J. Phys. D: Appl. Phys. - 2003. - Vol. 36. - P. 3138-3143.
80. Золотухин И.В., Фрактальная структура и некоторые физические свойства углеродного депозита, полученного распылением графита в электрической дуге // Письма в ЖТФ. - 1997. - Т. 23. - № 13. - С. 71-75.
81. Золотухин И.В., Соколов Ю.В., Иевлев В.П. Структура, внутреннее трение и модуль упругости фрактального углеродного депозита // ФТТ. - 1998. - Т. 40. - № 3. - С. 584-586.
82. Аксенов И.И. и др. Высокоэффективный источник чистой углеродной плазмы // ЖТФ. - 1980. - Т. 50. - №9. - С. 2000-2004.
83. Стрельницкий, В.Е. Вакуумно-дуговой синтез алмазоподобных пленок: история, последние разработки, применение, перспективы // Вопросы атомной науки и техники. - 2002. - №6. - С. 125-133.
84. 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.
85. International patent, WO 98/54376. Method of forming diamond-like carbon coating in vacuum.
86. US patent, 6,261,424 B1. Method of forming diamond-like carbon coating in vacuum.
87. Аксенов Д.С., Аксенов И.И., Стрельницкий В.Е. Подавление эмиссии макрочастиц в вакуумно-дуговых источниках плазмы // Вопросы Атомной Науки и Техники. - 2007. - №6. - С. 106-114.

88. Kolpakov A.Ya., Poplavsky A.I., Galkina M.E., Sudzhanskaya I.V., Goncharov I.Yu., Druchinina O.A., Strigunov N.V., Kharchenko V.A., and Merchansky O.Yu. Properties of Nanosized Carbon Coatings Doped with Nitrogen, Tungsten, and Aluminium and Obtained by Pulse Vacuum Arc Method. – 2010. – V.5. – N.3-4. – P.1-5.
89. Egerton R.F. Electron Energy Loss Spectroscopy in the Electron Microscope, 1996, 2nd ed., Plenum, New York, ISBN 0-306-45223-5.
90. BERGER M, CORONEL E, OLSSON E. Microstructure of d.c. magnetron sputtered TiB₂ coatings [J]. Surf Coat Technol, 2004, 185(2–3): 240–244.
91. BERGER M, KARLSSON L, LARSSON M, HOGMARKA S. Low stress TiB₂ coatings with improved tribological properties [J]. Thin Solid Films, 2001, 401(1–2): 179–186.
92. PANICH N, SUN Y. Mechanical properties of TiB₂-based nanostructured coatings [J]. Surf Coat Technol, 2005, 198(1–3): 14–19.
93. BOHWAN P, JUNG D H, KIM H, YOO K C, LEE J J, JOO J H. Adhesion properties of TiB₂ coatings on nitrided AISI H13 steel [J]. Surf Coat Technol, 2005, 200: 726–729.
94. WANG J F, CHENG Q F, TANG Z Y. Layered nanocomposites inspired by the structure and mechanical properties of nacre [J]. Chem Soc Rev, 2012, 41(3): 1111–1129.
95. ZHAO Y H, LIN G Q, XIAO J Q, DU H, DONG C, CAO L J. Ti/TiN multilayer thin films deposited by pulse biased arc ion plating [J]. Appl Surf Sci, 2011, 257: 2683–2688.
96. LEE J H, KIM U W M, LEE T S, CHUNG M K, CHEONG B K, KIM S G. Mechanical and adhesion properties of Al/AlN multilayered thin films [J]. Surf Coat Technol, 2000, 133–134: 220–226.
97. CHU K, LU Y H, SHEN Y G. Structural and mechanical properties of titanium and titanium diboride monolayers and Ti/TiB₂ multilayers [J]. Thin Solid Films, 2008, 516: 5313–5317.

- 98.Jansson U. Sputter deposition of transition-metal carbide films: A critical review from a chemical perspective / Jansson U., Lewin E. // *Thin Solid Films* – 2013. – V.536. – P.1.
- 99.Spencer E. Ion-beam deposited polycrystalline diamondlike films / Spencer E., Shmidt P. // *Appl. Phys. Lett.* – 1976. – V.29. – P.118.
- 100.Хрущов М.М. Легированные алмазоподобные покрытия трибологического назначения / Хрущов М.М. // *Современные технологии модифицирования поверхностей деталей машин. Под ред. Г.В. Москвитина* М.: УРСС / КРАСАНД – 2013. – 400с.
- 101.Spencer E. Ion-beam deposited polycrystalline diamondlike films / Spencer E., Shmidt P. // *Appl. Phys. Lett.* – 1976. – V.29. – P.118.
- 102.Erdemir A. Characterization of transfer layers on steel surfaces sliding against diamond-like hydrocarbon films in dry nitrogen / Erdemir A., Bindal C., Pagan J., Wilbur P. // *Surf. Coat. Technol.* – 1995. – V. 76-77. – Pt 2. – P.559.
- 103.Grill A. Diamond-like carbon: state of the art / Grill A. // *Diamond Related Mat.* – 1999. – V.8. – P.428.
- 104.Fontaine J. Towards the use of diamond-like carbon solid lubricant coatings in vacuum and space environments / Fontaine J. // *J. Eng. Tribology* – 2008. – V.222. – P.1015.
- 105.Kao W.H. Optimizing the tribological properties and high-speed drilling performance via nitrogen addition / Kao W.H., Su I.L., Yao S.H., Huang Y.C. // *Surf. Coat. Technol.* – 2010. – V.204. – P.1277.
106. Study on structure, mechanical and tribological properties of iron incorporated diamond-like carbon films Shengguo Zhou Zh, Long Liu, Liqiu Ma School of Material Science and Engineering, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China Received, V.35, 2016.
107. History and Applications of Diamond-Like Carbon Manufacturing Processes Hideki Moriguchi*, Hisanori Ohara and Masanori Tsujioka, sei technical review number 82, april 2016.

108. Ferrari A.C., Rodil S.E., Robertson J. // Phys. Rev. B. 2003. V. 67.
PP.155306-1-20. DOI: 10.1103/PhysRevB.67.155306.