

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

**СВОЙСТВА УГЛЕРОДНЫХ ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧАЕМЫХ
ИМПУЛЬСНЫМИ СИЛЬНОТОЧНЫМИ МЕТОДАМИ ВАКУУМНО-
ДУГОВОГО И МАГЕНТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ**

Выпускная квалификационная работа

обучающегося по направлению подготовки

22.04.01 Материаловедение и технологии материалов

очной формы обучения,

группы 07001748

Мелисова Айдоса

Научный руководитель
к.ф.-м.н., Колпаков А.Я.

БЕЛГОРОД, 2018

ОГЛАВЛЕНИЕ	
ВВЕДЕНИЕ.....	3
ГЛАВА1 ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА УГЛЕРОДНЫХ ПОКРЫТИЙ.....	5
1.1 Покрyтия DLC. Особенности покрyтий DLC	5
1.1.1 Структура DLC.....	10
1.1.2 Свойства DLC.....	14
1.1.3 Области их применения	16
1.2 Методы получения DLC покрyтий	20
1.2.1 Химическое осаждение из газовой фазы.....	22
1.2.2 Физическое осаждение	24
1.3 Постановка задачи	34
ГЛАВА 2 МЕТОДИКИ ПОЛУЧЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЯ СВОЙСТВ УГЛЕРОДНЫХ ПОКРЫТИЙ.....	37
2.1 Описание экспериментальной установки и режимов получения покрyтия	37
2.1.1 Получение образцов углеродных покрyтий импульсным вакуумно- дуговым методом.	37
2.1.2 Получение образцов легированных углеродных покрyтий методом HiPIMS	40
2.2 Методики исследования свойств углеродных покрyтий	43
2.2.1 Рамановская спектроскопия	43
2.2.2 Исследование морфологии поверхности углеродных покрyтий	45
2.2.3 Методики измерения микротвердости	46
2.2.4 Методика измерения внутренних напряжений	51
2.2.5 Адгезионные и трибологические характеристики	53
2.2.6. Анализ дефектности покрyтий	56
ГЛАВА 3 РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИИ И ИХ АНАЛИЗ.....	57
ГЛАВА 4 ЭКОНОМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ВНЕДРЕНИЯ РАЗРАБОТКИ.....	66
ВЫВОДЫ.....	67
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	68

ВВЕДЕНИЕ

Одним из перспективных направлений получения наноматериалов с новыми свойствами представляется использование алмазоподобных углеродных сред. Углерод имеет уникальную способность образовывать связи с различными электронными конфигурациями: sp , sp^2 и sp^3 , и на его основе реализуется ряд кристаллических и некристаллических твердых тел с разнообразными свойствами – от алмаза до полимерного углерода и графита.

В современном наноматериаловедении особый интерес исследователей вызывают алмазоподобные углеродные покрытия. Алмазоподобные углеродные покрытия (DLC) впервые появились в 1971 году. DLC был обнаружен случайно во время исследований по парофазному синтезу алмаза. В 1950-х годах был разработан синтез кристаллического алмаза под высоким давлением, но для этого требовалось специальное и дорогостоящее оборудование. Поэтому было проведено много исследований по парофазному синтезу для выращивания кристаллов алмаза из углеводородного газа или паров углерода (газообразная фаза). Во время этого процесса Aisenberg et al. опубликовал статью об аморфной твердой пленке, в основном состоящей из углерода в 1971 году, которая позже получила название DLC. После этого были разработаны различные процессы и пленки осаждения DLC. Обладая превосходными характеристиками в качестве смазочного материала, такими как низкий коэффициент трения, высокая твердость и химическая стабильность, пленки DLC продвигаются вперед уникальным образом, отличным от парофазного синтеза кристаллического алмаза. В частности, коэффициент низкого трения DLC привлекает внимание в связи с требованием решения экологических проблем, и важность DLC возрастает в снижении расхода топлива на автомобильные двигатели за счет уменьшения трения, вводимого в качестве компонентов привода и компонентов насоса для предотвращения захвата. Исходя из истории

процессов получения пленок DLC, в данной работе представлены методы исследования свойств этих покрытий, результат исследований и их анализ.

В настоящее время проводятся исследования, связанные с возможностью использования метода HiPIMS (high-power impulse magnetron sputtering) для получения DLC, учитывая положительный опыт его использования при получении твердых покрытий на основе нитридов металлов. Главным преимуществом метода HiPIMS перед дуговыми методами осаждения металлических покрытий и нитридов металлов является отсутствие капельной фазы, что позволяет получать более гладкие и однородные покрытия.

Целью работы является сравнение свойств углеродных покрытий, полученных методами PCAD и HiPIMS, это представляет научный и практический интерес, так как в этих методах используются два принципиально различных механизма генерирования углеродной плазмы (катодное пятно вакуумной дуги и катодное распыление ионами газов).

ГЛАВА 1 ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА УГЛЕРОДНЫХ ПЛЕНОК И СТРУКТУР

1.1 Пленки DLC. Особенности пленок DLC

Углеродное покрытие – это структура, которая представляет собой комбинаций алмазных (sp^3) и графитоподобных (sp^2) связей. Подобные покрытия обычно аморфны, что указывает нам о наличии ближнего порядка и отсутствии дальнего атомарного порядка в структуре покрытия. Также известно, углерод может образовывать множество аллотропных форм из-за его валентности и имеет три гибридизации: sp^3 , sp^2 и sp^1 (рис.1.1).

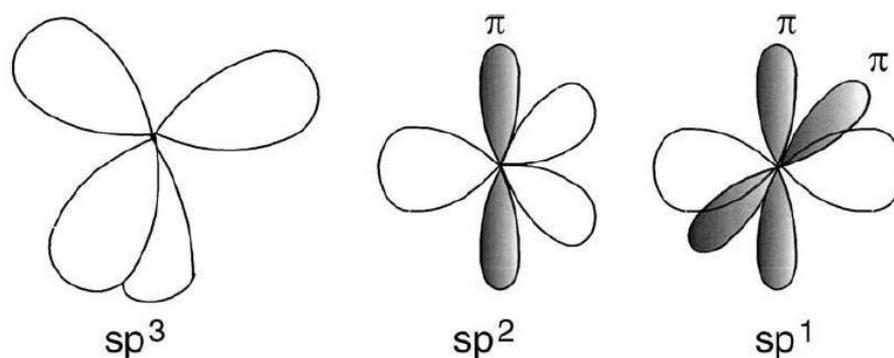


Рис. 1.1 Фазы гибридизации углерода: sp^3 , sp^2 и sp^1 [1]

Наиболее распространенными аллотропными формами углерода являются алмаз, графит и аморфный углерод (рис.1.2) [2-4]. У алмаза кубическая кристаллическая структура с четырехкратно соединенными sp^3 связями (рис.1.2 а). В свою очередь, графит располагает гексагональную решетку с sp^2 связями в двумерной плоскости структуры, которые соединены между собой слабыми силами (рис.1.2 б). Любую комбинацию sp^3 , sp^2 и даже sp^1 связей в структуре может иметь аморфный углерод (рис.1.2 в), с возможным наличием до 60 % атомов водорода [5].

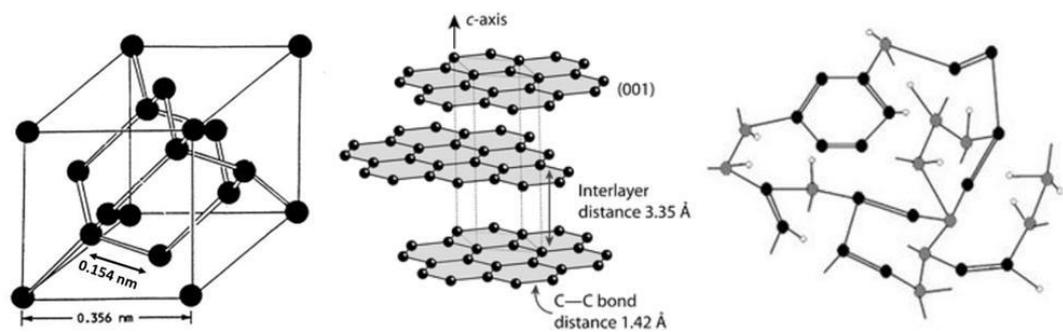


Рис. 1.2 Структура углерода в алмазе (а), графите (б) и аморфном углероде (в). [2-4]

Покрyтия обычно подразделяют на две группы, в зависимости от содержания водорода в структуре[6]:

1) Покрyтия, которые получают при помощи графитовых мишеней и содержат в своей структуре в основном углерод, называемые аморфным углеродом (а-С) или аморфным алмазом (та-С).

2) Покрyтия, которые получают в результате реакции водорода и углерода. Эти покрyтия называют гидrogenизированным аморфным углеродом (а-С:Н).

Алмазоподобный углерод представляет собой аморфную форму углерода с большой долей sp^3 -связей. Первые эксперименты по синтезу DLC включали химическое осаждение из метана при низкой температуре. Полученные пленки DLC содержали большую часть водорода. Считалось, что для стабилизации DLC необходим водород, и были разработаны корреляции между фракцией sp^3 и содержанием водорода. Однако в 1989 году образование высококачественных пленок DLC с помощью пилсовой лазерной абляции углерода ясно показало, что для стабильности связей sp^3 не требуется водород. Таким образом, понятие водородного свободного DLC была четко установлена.

DLC-пленка представляет собой метастабильную форму аморфного углерода, содержащую значительное количество sp^3 -связей. Его можно

наносить в виде тонких пленок на различные поверхности, используя различные методы, а не любые другие формы.

В 1970 году Айзенберг и Шабо [7] выпустили первые изоляционные углеродные пленки с использованием метода ионного пучка (IBD), и было показано, что эти углеродные пленки обладают сходными свойствами с природным алмазом, но пленки преимущественно аморфны по своей природе. В 1971 году Айзенберг и Шабо назвали этот материал «алмазоподобным углеродом» (DLC) для описания новой формы аморфного углерода. С тех пор исследование начало изучать различные свойства и применения пленок DLC.

DLC-пленки, образованные только с использованием твердых источников углерода, называются бесщелевыми DLC или негидрированными DLC. В этой категории пленка, богатая связями sp^3 (обычно > 70%), обозначается как тетраэдрический аморфный углерод (ta-C), и это получается, когда плотности осаждения составляют около 3 г / см². При более низких плотностях (<2 г / см²) пленка имеет преимущественно sp^2 -связь и ее называют аморфным углеродом (a-C).

Вторая категория DLC получается, когда осаждение проводят с использованием предшественников углеводородов, и их называют гидрированным аморфным углеродом или гидрированным DLC (DLC: H), которые содержат значительное количество водорода (приблизительно до 50 атомных процентов). Эти пленки далее подразделяются на четыре основные группы следующим образом [8];

1. Пленки a-C:H с наивысшим содержанием H (40-50%) называются полимерными α -C: H (PLCH). Эти пленки могут иметь до ~ 60% sp^3 . Однако большая часть связей sp^3 связана с водородом, и эти материалы являются мягкими (низкая плотность).

2. Пленки a-C: H с промежуточным содержанием H (20-40%) называются алмазоподобными a-C:H (DLC:H). Даже если эти пленки имеют более низкое содержание sp^3 , они образуют более C-C sp^3 -связи по

сравнению с PLCH. Таким образом, они обладают лучшими механическими свойствами.

3. Гидрированные тетраэдрические аморфные углеродные пленки (ta-C:H). ta-C:H - класс DLC:H, для которого содержание sp^3 C может быть увеличено при сохранении фиксированного содержания H. Таким образом, большинство пленок, определенных в литературе как ta-C:H, являются просто DLC:Hs. Однако пленки ta-C:H с самым высоким содержанием sp^3 (~70%) и ~25 атм.% H действительно попадают в другую категорию.

4. a-C:H с низким содержанием H (менее 20%) называются графитоподобными a-C:H (GLCH), и они обладают высоким содержанием sp^2 и кластером sp^2 .

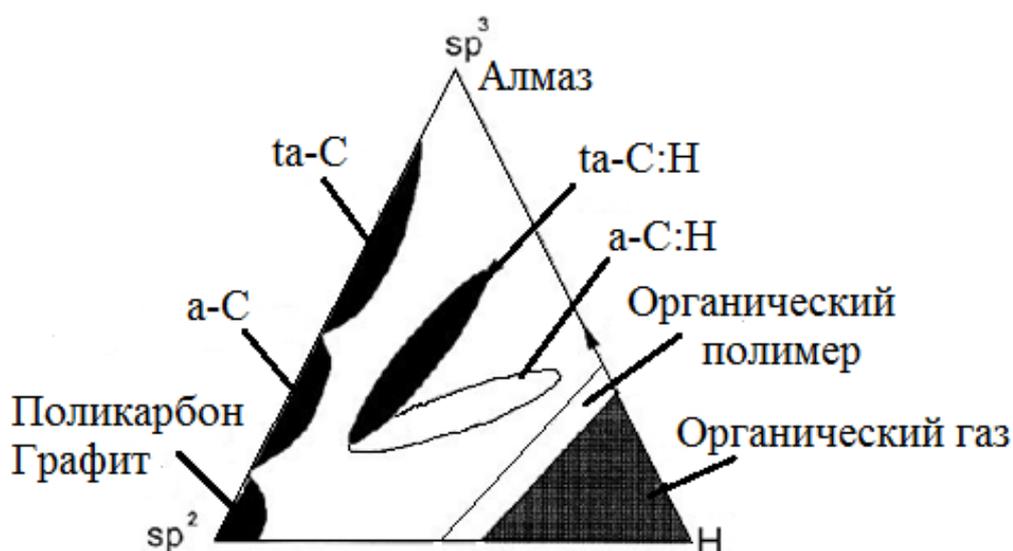


Рис.1.3 Фазовая диаграмма, показывающая классификацию углеродных покрытий в зависимости от концентрации sp^2 , sp^3 фаз и наличия водорода [9].

Отличная универсальность углеродных материалов возникает из-за сильной зависимости их физических свойств от отношения sp^2 (графитоподобная) к sp^3 (алмазоподобные) связи. Существует множество форм углеродных атомов sp^2 с различной степенью графитовой последовательности, от микрокристаллического графита до

стеклообразного углерода. В целом, аморфный углерод может иметь любую смесь sp^3 , sp^2 и даже sp^1 состояний, с возможным присутствием водорода и азота. Составы углеродных пленок без азота удобно показывают на троичной диаграмме

Эти категории не имеют четких границ, и, кроме того, общая структура не обязательно однородна. Удобнее представлять различные аморфные атомы углерода на трехфазной фазовой диаграмме (рис. 1.3), где показана связь между тремя параметрами (содержание водорода, sp^2 и sp^3 -углерод). Нижний левый угол представляет собой 100% sp^2 -гибридизованный углерод и состоит из многих форм испаренного а-С с неупорядоченным графитовым упорядочением. При перемещении вдоль оси sp^2 – sp^3 обнаруживается распыленный а-С, за которым следует та-С. Центральная часть диаграммы представляет собой гидрированные пленки аморфного углерода, а-С:Н и таС:Н. Богатая водородом сторона диаграммы характеризуется длинноцепочечными полимерными фазами, такими как полиэтилен и полиацетилен, за которыми невозможно создать непрерывные сети С-С для получения стабильных пленок. Более мягкие типы а-С и а-С: Н находятся в нижней половине треугольника, тогда как более твердые та-С и та-С: Н находятся в верхней половине диаграммы.

Мы определяем алмазоподобный углерод (DLC) как аморфный углерод (а-С) или а-С:Н с значительной долей sp^3 -связей. Он может иметь высокую механическую твердость, химическую стойкость, оптическую прозрачность, и это - полупроводник широкой ширины запрещенной зоны. DLC-пленки широко применяются в качестве защитных покрытий в таких областях, как оптические окна, магнитные накопители, автомобильные детали, биомедицинские покрытия и как микроэлектромеханические устройства.

а-С: Н часто имеет довольно небольшое содержание С-С sp^3 . DLCs с самым высоким sp^3 содержанием (80-90%) называют четырехгранным аморфным углеродом (та-С) и гидрогенизируемым аналоговым та-С:Н.

Основными параметрами, представляющими интерес для таких материалов, являются:

- (1) содержание sp^3 ;
- (2) объединение в кластеры sp^2 фазы;
- (3) ориентация фазы sp^2 ;
- (4) поперечная наноструктура;
- (5) содержание Н.

Только содержание sp^3 в основном контролирует упругие постоянные, но пленки с одинаковыми sp^3 и Н, но различные кластеры sp^2 , ориентация sp^2 или наноструктура поперечного сечения могут иметь различные оптические, электронные и механические свойства. Действительно, объединение в кластеры sp^2 фазы должно быть добавлено как четвертое измерение в троичной диаграмме состояния рисунка 1 и играет важную роль в спектроскопии Рамана. Наноструктурированные углеродные пленки sp^2 интересны сами по себе. Они особенно привлекательным для электрохимических применений, для суперконденсаторов, датчиков или топливных элементов.

1.1.1 Структура DLC

Детальная структура связывания DLC не полностью определена, и в каждой из них были предложены различные модели с двусмысленностью. МакКензи и др. [10] описали DLC как нанокристаллическую двухфазную структуру, состоящую из полициклического ароматического углеводорода, связанного тетраэдрическим углеродом. Ангус и другие [11] предложили свою модель на основе случайной ковалентной сети (RCN). Предполагается, что RCN полностью ограничено, когда число ограничений на атом равно числу механических степеней свободы на атом. Они также обнаружили, что ковалентная сеть состоит из углеродных сайтов sp^3 и sp^2 , и оптимальное соотношение этой координации является функцией атомной доли водорода

в пленке. Экспериментальные наблюдения подтвердили эту модель. Согласно Робертсону [12], структура DLC представляет собой сеть ковалентно связанных атомов углерода при различной гибридизации со значительной степенью среднего радиуса порядка 1 нм.

Тамор и Ву [13] предложили модель дефектного графита (DG). Модель предполагала двухмерную графитическую структуру со случайно распределенными неароматическими дефектами, при которых плотность π -электронов равна нулю. Когда плотность дефектов низкая, остальные π -электроны делокализуются по всей сети sp^3 , и структура остается металлической. Однако при некоторой критической плотности дефектов область, при которой π -электроны могут делокализоваться, становится несвязной, электроны проводимости ограничиваются «архипелагом» малых ароматических доменов, и материал становится изолирующим. π -связанных кластеров, или графитовых или ароматических доменов, определяются как сплавленные кластеры замкнутых шестикратных колец координированного углерода sp^2 . Большинство рассмотренных выше моделей основаны на структуре графита с некоторыми искажениями или дефектами. Джагер и др. [14] предложили простую модель, которая неграфитична. Он состоит из распределенной водородом sp^3 и sp^2 углеродной сети и коротких цепей CH_2 и CH групп, разделенных слоем негидрированных углеродных атомов sp^2 . Эти цепи групп CH_2 и CH были распределены в углеродной сети с олефиновыми, а не ароматическими атомами углерода.

Наноструктурированные пленки углерода могут быть получены катодной дугой или магнетроном, распыляющийся в присутствии относительно высокого давления газа в пользу агрегации кластеров sp^2 , которые должны быть включены в пленки. Смещение сверхзвукового кластерного пучка может также использоваться для выращивания наноструктурированных тонких пленок, где оригинальная углеродная структура группы существенно сохраняется после смещения. Эти пленки характеризуются эффектом памяти, то есть они частично напоминают о

предыдущих кластерах. Малые углеродные кластеры могут иметь цепь или или кольцевые структуры, тогда как у больших групп есть тенденция сформировать трехмерные подобные клетке структуры, характеризуемые sp^2 координацией. Особенность этих пленок часто является наличие углеродных sp^1 -цепей.

Другим важным классом углеродных пленок являются нитриды углерода. Исследования в этих материалах подпитывается предсказанием Лю и Коэном (1989) фазы C_3N_4 с объемным модулем и твердостью выше, чем алмаз. Однако, несмотря на огромные усилия, не было достигнуто согласованного успеха в синтезе кристаллического β - C_3N_4 . Многие из экспериментов произведенные вместо аморфных нитридов углерода ($a-CN_x$), которые представляют интерес самостоятельном. Они показывают многообещающие трибологические свойства. Действительно, аморфные нитриды углерода в настоящее время используются в качестве защитного покрытия для многих жестких дисков и читает главные.

Соединение в пленках нитрида углерода можно классифицировать на четыре типа, исходя из соединения в соответствующей N-свободной пленке, как показано на рис.1.4. Изменения в свойствах пленок нитрида углерода при увеличении содержания N следует сравнить с свойствами соответствующих N-свободных пленок. Таким образом изменение механических и электронных свойств, при добавлении N к пленке с углеродной связью sp^2 отличаются от того, что когда N добавляется к высокой sp^3 -пленке. Это верно, независимо от того, что присутствует ли H или нет. Мы разделили нитриды углерода на четыре типа: (а) Основное sp^2 -соединение $a-C:N$, полученный путем напыление; (б) Основное sp^2 -соединение $ta-C:N$, полученный фильтрованным катодным вакуумом (FCVA) импульсное лазерное осаждение (PLD) или массовое выделение ионного пучка (MSIBD); (с) плазму, осажденную $a-C: H:N$ с умеренным содержанием sp^3 ; и (d) $ta-C:H:N$, полученный источником высокой плотности плазмы, таким как электронная циклотронная волна резонансного (ECWR) источника плазмы с

более высоким содержанием sp^3 и более низким содержанием водорода. Соответствующие троичные диаграммы состояния показаны на рисунке 1.4. Заметим, что хотя общее уменьшение наблюдается в sp^3 с содержанием N, определенные направления могут измениться для различных систем смещения. Это означает, что sp^3 и степень кластеризации фазы sp^2 может быть различной для пленок того же отношения N/C.

Распыленный a-C: N заслуживает особого внимания. Пленки a-C: N с высокой долей sp^2 -соединения атомов образуются с помощью DC, RF-распыления или магнетронного распыления и низкоэнергетическим лазерным осаждением. Необычным аспектом этих пленок является то, что a-C: N, осажденный выше 200°C , может стать наноструктурированным, с сильным поперечным соединением между графическими плоскостями, что дает увеличение механической твердости и больших упругих восстановлений. Однако это не требует увеличения доли sp^2 (см. Рис. 1.4a), но скорее можно рассматривать как увеличение беспорядка. Таким образом, включение N в этом случае имеет противоположный эффект, чем включение N в высокие атомы sp^3 .

Другим классом пленок являются аморфные сплавы кремния-углерод ($a\text{-C}_{1-x}:\text{Si}_x:\text{H}_y$) и гидрированные сплавы кремния-углерод ($a\text{-C}_{1-x}:\text{Si}_x:\text{H}_y$). Они представляют интерес как ряд составов на основе кремния и на основе углерода. Сплавы на основе кремния имеют более широкую ширину запрещенной зоны, чем a-Si:H, и широко используются в качестве оконных слоев p-типа в a-Si:H солнечных элементах. Сплавы на основе C представляют интерес в качестве люминесцентных материалов и в качестве механических материалов для покрытия. Добавление Si к a-C:H оказывает благотворное влияние на снижение выраженного сжимающего напряжения, улучшая тепловую стойкость и поддержание низкого коэффициента трения a-C:H к более высокой относительной влажности. Поскольку Si может только соединить sp^3 , его включение приводит к уменьшению размера кластеров C sp^2 и открывает кольца C sp^2 .

В литературе есть много других углеродных пленок, таких как фторированные DLC для использования изоляторов с низкой диэлектрической постоянной для улучшения переключения, или пленки с металлическим покрытием для уменьшения напряжения, износа и снижения трения. Здесь мы не будем обсуждать их спектры комбинационного рассеяния, поскольку их можно легко понять, рассмотрев влияние на кластеризацию sp^2 гетероатомов и используя правила интерпретации спектров, которые мы представим в этом обзоре. Очевидно, что если образуются карбиды, они также будут показывать свою комбинационную подпись.

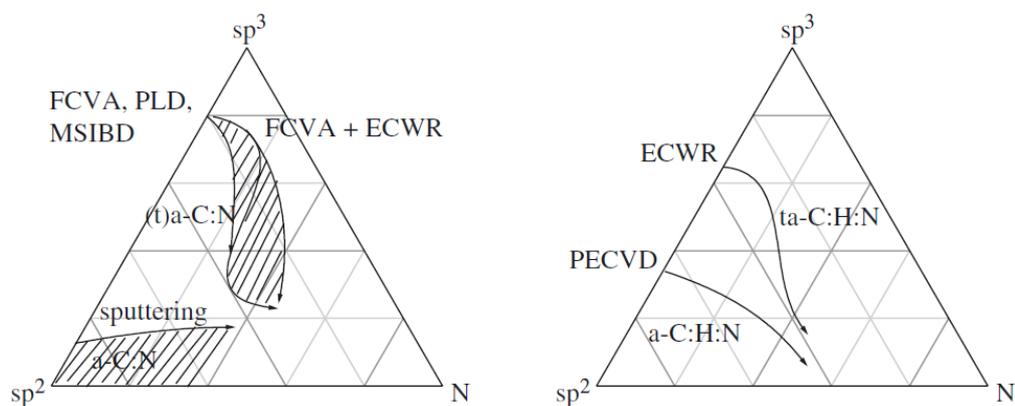


Рис.1.4 Тройные диаграммы состояния аморфного углерода азотируют сплавы, (а) без водорода, (б) с водородом, показывая sp^2 C, sp^3 C и N

1.1.2 Свойства DLC

Алмазоподобные углеродные пленки характеризуются высокой твердостью и высоким модулем упругости, а также высокими внутренними напряжениями. Эти свойства непосредственно коррелируют с долей sp^3 в пленках. Твердость пленок DLC находится в диапазоне 10-30 ГПа, с соответствующим модулем Юнга в 6-10 раз больше. Пленки характеризуются внутренними компрессионными напряжениями в

диапазоне 0,5-7 ГПа. Напряжения могут быть уменьшены за счет включения в пленки N, Si, O или металлов, хотя уменьшение напряжений часто связано с уменьшением твердости и модуля упругости пленок.

Физические свойства пленок DLC можно определить из концентрации водорода вместе с относительным отношением гибридованных углеродных связей, а именно к тетраэдрическим sp^3 -связям и тригональным sp^2 -связям. Гидрированный аморфный углерод с низкой концентрацией водорода часто называют «твердым» a-C:H из-за его высокой твердости, как показано в таблице 1.1.

Таблица 1.1

Свойства различных форм углерода

Материал/ свойства	Плотность	Зона оптической видимости	Твердость	Sp^3	Содержание водорода
Алмаз	3,515	5,5	100	100	0
Графит	2,267	0	-	0	0
ta-C	3,1	2,5	80	80-88	0
Жесткий a-C:H	1,6-2,2	1,1-1,7	10-20	40	30-40
Мягкий a-C:H	1,2-1,6	1,7-4,0	<10	60	40-50
ta-C:H	2,4	2,0-2,5	50	70	30

Этот твердый a-C:H содержит значительное количество sp^2 -углерода в дополнение к углероду sp^3 . Гидрированный аморфный углерод с высокой концентрацией водорода часто называют «мягким» a-C:H. Низкая твердость этих пленок обусловлена одновалентным водородом, который служит только терминальным атомом в углеродной скелетной сети. Большая часть избыточного водорода связана с пленкой в конфигурации sp^3 , что приводит

к образованию мягкого $a\text{-C:H}$, имеющего высокий процент связывания sp^3 . Напротив, пленки с низкой концентрацией водорода и высоким процентом углерода sp^3 называются тетраэдрическими $a\text{-C:H}$ ($ta\text{-C:H}$)

1.1.3 Области их применения

Потенциальные применения пленок DLC обусловлены их уникальной комбинацией конкретных свойств, таких как высокая механическая твердость, химическая инертность, низкое трение, инфракрасная прозрачность, настраиваемые оптические коэффициенты, низкое сродство к электрону, фотолюминесценция при комнатной температуре, биосовместимость и т.д. Химическая инертность, низкое трение и высокая механическая твердость делают пленки DLC очень подходящими для защитных покрытий в различных областях, таких как трибология [15-19], магнитные накопители и их головки для чтения записи [20-24]. DLC обладает сверхгладкой поверхностью (шероховатость поверхности менее 1 нм) [25], поскольку она аморфна и имеет низкую поверхностную энергию. Только компания Gillette [26] инвестировала более 200 миллионов долларов в год для разработки покрытий DLC на бритвенных лезвиях. Было доказано, что лезвия с покрытием из DLC-пленок более удобны, чем лезвия без покрытия. Пленка DLC, покрытая краями бритвы, может сохранять свою остроту, а также улучшает фрикционные свойства. DLC-пленки использовались в качестве поверхностно-защитных покрытий в инфракрасной многослойной оптике из-за ее высокой проходимости в инфракрасном диапазоне. Перестраиваемые оптические свойства DLC также благоприятны для различных применений. В зависимости от условий приготовления энергетический зазор пленок DLC составляет от 0,5 до 3,0 эВ, а показатель преломления может варьироваться от 1,5 до 2,5. Эти функции могут использоваться для противоизносных и противоотражающих защитных покрытий для оптики [27]. DLC-пленки

используются в качестве биосовместимого наружного слоя для медицинских имплантатов, таких как протезные клапаны сердца [28] и в качестве износостойких покрытий для замены суставов [29]. В настоящее время хорошо зарекомендовали себя пленки DLC как устойчивый к царапинам ультрафиолетовый защитный слой для линз. В настоящее время пленки DLC также покрываются барьером газовой мембраны на ПЭТ-бутылках, используемых для напитков и продуктов питания [30-34].

Главной чертой DLC-пленок являются их механические свойства, близкие к свойствам алмаза (твердость, низкий коэффициент трения, прозрачность), которые позволяют им находить практические применения во многих сферах. Одним из первых и наиболее успешных применений этих покрытий стало начало использования их в индустрии бритвенных станков.

DLC пленка увеличивает износоустойчивость и долговечность лезвия, на которые они были нанесены. Технология по нанесению DLC пленок, твердость которых достигает до 40 ГПа, на лезвия бритвенных станков показана в работе [35]. Также, можно сказать, что с 2003 года в США большинство всех изготовленных бритвенных станков имели DLC пленки. Технология по нанесению DLC пленок, твердость которых составляет 6–22 ГПа, с коэффициентом трения 0.123–0.086 на поверхности трения/скольжения электромеханической техники (фотоаппараты, видеокамеры, сотовые телефоны) описаны в работе [36]. Все это дает возможность повысить надежность функционирования аппаратуры. Хорошим примером использования DLC пленок, из-за их высокой твердости, является работа [37], в котором показана, как пленки используются в качестве защитных покрытий от царапин для кредитных карт. Следующее наиболее важное использование пленок DLC - их использование в качестве материалов для создания высокопроизводительных холодно-эмиссионных дисплеев. Осаждение безводородных DLC-пленок толщиной до 100 нм на поверхность обычных металлических эмиттеров из молибдена, предоставляет возможность

значительно понизить напряженность электрического поля, необходимую для возникновения эмиссии электронов описывается в работе [38]. Новая и доработанная технология по применению DLC пленок для достижения холодной эмиссии электронов описывается в работе [39]. Холодноэмиссионные свойства DLC пленок возможны к использованию для создания термоэлектронных устройств охлаждения и нагрева, данное утверждение описывается в работе [40]. В работах [41,42] DLC-пленки представляются нам как материал, который сочетает в себе твердость (10–20 ГПа) и гидрофобность. Технологию в будущем хотят использовать для создания на ее основе лобовых стекол автомобилей. Одним из интересных применений DLC-пленок -это нанесение их на внутреннюю поверхность PET-бутылок, которое показано в работе [43]. Процедура проводится для улучшения барьерных свойств стенок бутылки, с целью уменьшения степени проникновения кислорода. DLC пленки не получили широкого применения в области электроники, несмотря на продолжительные и интенсивные исследования в этом направлении. Также нет ни единого упоминания о том, что DLC используют в качестве активного элемента микросхем, как и упоминаний о p-n переходах, разработанных на основе DLC. DLC пленки также могут быть использованы в качестве прозрачного упрочняющего поверхностного защитного слоя в индустрии солнечных элементов [44]. В работе [45] описывается как использовать DLC в качестве теплоотводного покрытия для активных элементов электросхем, но также отмечается, что толщина DLC-слоя может варьироваться в интервале от 100 нм до 50 мкм. В итоге можно сказать, что в большинстве случаев DLC-покрытия используются в качестве защитных прозрачных покрытий для различных рабочих поверхностей. Важно отметить, что открытие новых перспектив для создания устройств новых типов, например, термоэлектронные связаны со эмиссионными свойствами DLC. Как было сказано, на данном момент в электронике DLC пленки применяются как пассивный элемент.

Алмазные, алмазоподобные углеродные (DLC) и алмазоподобные нанокompозитные (DLN) тонкие пленки имеют высокую твердость, высокую износостойкость, высокую коррозионную стойкость и химическую инертность, низкий коэффициент трения, очень низкую шероховатость поверхности, очень хорошую прозрачность инфракрасного света. Все эти свойства идеально подходят для любого материала в виде биосовместимых материалов. В качестве биосовместимого материала он может быть применен для ортопедических, сердечно-сосудистых, контактных линз, катетера, замены протезов и т. Д. Биоматериал может определяться реакцией материалов в биологической среде. Биоматериал, применяемый для нашего человеческого тела, должен быть химически и биологически инертен к окружающим клеткам и нашим жидкостям организма. В этой структуре алмаза они имеют две фазы. Один из них представляет собой sp^2 гибридные атомы углерода в гексагональном кольце, образованном структурой графита. Это расстройство угла связи, обусловленное исчезновением симметрии длинномерного переноса поликристаллического графита и аморфных углеродных пленок. С другой стороны, вибрация растяжения C-C sp^3 -гибридных атомов углерода как в кольцах, так и в цепочках. Что указывает на фазу расстройства алмаза. Алмазные и DLC-пленки имеют хорошие ортопедические приложения. В нашем человеческом теле бедра и коленного сустава подвергаются трению и износу, что приводит к образованию полиэтиленового мусора со скоростью 1010 частиц в год. Эти фагоцитированные частицы образуют остеолит, гранулематозные поражения и костные резорбции, что вызывает асептическое ослабление протеза и боли. За последние несколько лет исследователи пытаются применить это покрытие для алмазов, DLC и DLN для замены колена и тазобедренного сустава, чтобы уменьшить износ. DLC с сплавом Co-Cr может снизить значительную износостойкость обеих поверхностей скольжения. Аморфные алмазные покрытия, которые могут улучшить износостойкость и коррозионную стойкость в несколько раз по

сравнению с обычными материалами. Биосовместимость пленок DLC и DLN определялась взаимодействием клеток с поверхностью DLC и DLN. Биосовместимость пленок может быть выполнена путем характеристики цитотоксичности, адсорбции белка или свойства микрофазной адгезии пленок. При исследовании клеточной адгезии на разных субстратах увеличение количества адгезии клеток на субстрате указывает на то, что клетка имеет больше шансов прилипнуть на субстрат.

1.2 Методы получения DLC пленок

Айзенберг и Чабот были первыми, кто успешно осадил пленку DLC с помощью ионно-лучевого осаждения. Они гасили пучок ионов C, образованных распыляющими углеродными электродами, в присутствии Ar с образованием аморфного слоя, имеющего микрокристаллиты. Спенсер и другие также подтвердили, что пленки содержат a-C и микрокристаллиты. Уитмелл и Уильямсон [35] первыми выпустили твердые углеродные пленки из углеводородного газа, смеси этилен-аргон, в д. тлеющий разряд. Кроме того, Голландия и Ойха [36] использовали радиочастотную систему тлеющего разряда из бутана при давлении около 0,1 торр. Это один из наиболее распространенных методов, используемых в настоящее время для осаждения a-C: H.

Многие исследователи, использующие методы CVD, предположили, что водород необходим для образования sp^3 -связей в пленках DLC. Но методы PVD, основанные на энергетической абляции углеродного импульсного лазерного осаждения (PLD), показали, что для образования связей sp^3 водород не нужен. Поэтому методы осаждения можно разделить на две категории, а именно: CVD с использованием углеводородных газов и других методов PVD с использованием твердого целевого материала. В общем случае пленки DLC образуются, когда углеродные или углеводородные радикалы бомбардируют подложку энергией удара от 50 эВ

до нескольких сотен электрон-вольт. Влияние энергии удара на тип полученной пленки было обобщено Ангусом и другими. [37].

Первоначально фокус исследователей в основном касался свойств тонких пленок DLC, полученных методом ионного пучка, и они знали об ограничении технологии ионного пучка, что обычно приводит к низкой скорости осаждения [44]. Позднее было обнаружено, что более высокая скорость осаждения получается из разряда углеводородных газов, таких как метан или ацетилен [45].

Методика химического осаждения паров (CVD) использовалась в более ранних работах, но пленки должны были осаждаться при высокой температуре, превышающей 1000°C , и это можно преодолеть, создав плазму электрического разряда или тлеющего разряда. В тлеющем разряде электрическая проводимость через газы создает большое количество свободных радикалов и ионных частиц. Этот метод известен как плазменное усиленное осаждение химического пара (PECVD).

С течением времени было разработано несколько других методов осаждения для получения тонких пленок DLC. Например, распыление, импульсное лазерное осаждение, метод катодного вакуумного дугового разряда и т. д.

Углеродные пленки могут получать из таких углеводородных газов как метан, бензол и ацетилен, также из твердого углерода и, как правило, процессы образования протекают в вакуумной камере. В зависимости от источника углерода нанесение углеродных покрытий можно отнести к одной из двух следующих категорий [46]

1.2.1 Химическое газозофазное осаждение (Chemical Vapor Deposition)

При CVD методе, подложку помещают в камеру и нагревают до температуры 950–1100°C, после чего газы начинают реагировать и наносить тонкий слой материала на поверхность подложки. Минусом данного метода является то, что используются химические реагенты ($TiCl_4$, NH_3), которые по цене очень дорогие и нужно постоянно контролировать реакций в рабочей камере [47].

Химическое газовое осаждение - это процесс, который существует с начала прошлого века и называется зрелой технологией [48]. Одним из первых примеров этого метода является Mond Process, который использовался для очистки никеля. Процесс включал испарение нечистого источника никеля, одновременно сочетая его с газом-носителем, транспортировку, контакт с подложкой и последующую химическую реакцию, которая соединяла никель с его поверхностью [49]. Он обладал преимуществами по сравнению с методами гальванопокрытия того времени, что лучше было обеспечить покрытие для сложных геометрий или острых кромок. Однако его высокий уровень токсичных продуктов был проблематичным. В настоящее время термин CVD был разработан для включения широкого спектра технологий, которые продвинулись от первоначальной концепции испарения металла и использования химических реакций на подложке для связывания с ним покрытия. Общая схема процесса CVD показана на рис. 1.5. Как правило, во время осаждения существует четыре стадии: состав пара реагентов, транспортировка этого пара, химическая реакция между паром и нагретой подложкой и окончательное удаление побочных продуктов. Они должны выполняться в замкнутом сосуде или реакторе из-за изменчивости характера применяемых химических веществ. Давление внутри сосуда равно или ниже атмосферного. Температура в реакторе может достигать 1500 ° C в зависимости от конкретного процесса [50].

Нанесенные покрытия содержат несколько поры и дефектов и очень плотные, почти достигая 100%. Покрытие CVD характерно толще, чем осаждение с использованием PVD от 10 мкм до 1 мм. Свойства покрытия зависят от материалов, температуры осаждения, давления внутри сосуда, типа и расхода газа-носителя. Очень широкий спектр материалов может быть осажден с помощью этой техники, начиная от никеля и хрома с металлами тугоплавких типа. Последние интенсивно используются с этим процессом для улучшения механических, термодинамических или электрических свойств подложки. TiN и TiC широко используются в производстве режущих инструментов и могут повысить износостойкость инструментальной стали D3 на 24% [51, 52]. В случае TiN CVD-покрытий твердость осуществляется в результате высокой температуры осаждения с увеличением твердости при более высоких температурах [53]. Диапазон субстратов, которые могут быть отложены, является обширным, и покрытие очень хорошее, то есть можно покрывать компоненты неправильной формы из-за высокой мощности бросания.

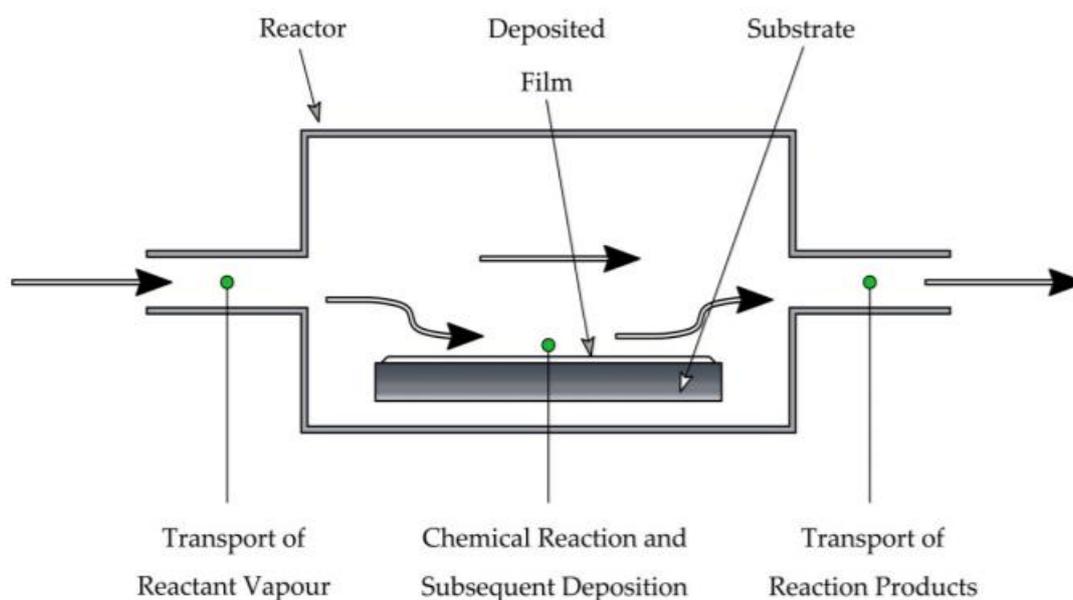


Рис. 1.5 Процесс CVD

Одной из областей продвижения этой технологии было сосредоточение на снижении рабочей температуры процесса, что позволило использовать различные субстраты. Одним из успешных примеров является CVD, поддерживающий плазму (PACVD). Существует значительное снижение требуемых температур подложки, однако также наблюдается значительное снижение рабочего давления и, следовательно, скорость осаждения уменьшается [50].

1.2.2 Физические методы (PVD – Physical Vapor Deposition)

Это зрелая технология, которая используется, в частности, в аэрокосмической, режущей и энергетической промышленности. В последние годы использование этой технологии значительно возросло из-за высокого качества производимых покрытий. Кроме того, этот процесс не создает вредных побочных продуктов, которые могут повредить окружающую среду. В отличие от процедур электроосажденного покрытия у него нет выходных данных, которые должны быть обработаны / оставлены после завершения. Даже процесс химического осаждения из паровой фазы создает токсичные пары, которые могут быть чрезвычайно вредными; в сочетании с этой проблемой стоят расходы, связанные с безопасным удалением этих химических веществ и газов, что может быть значительным и осложнять производственную линию. В результате PVD - очень привлекательный процесс нанесения покрытий для широкого спектра применений и применений, например: износостойкость, коррозионная стойкость, электронное и оптическое использование. Другими желательными характеристиками являются более низкая температура процесса и может быть нанесен большой диапазон материалов. Однако один из недостатков заключается в том, что осаждение представляет собой линию видимости, и поэтому очень сложные геометрии не могут быть равномерно покрыты. Существует множество различных способов

достижения PVD, все из которых действуют путем испарения материала, перехода атомов к подложке и последующего осаждения материала. Одним из старейших и наиболее широко используемых способов является метод вакуумного испарения. Для этого процесса ток пропускается через мишень, которую мы хотим испарить, и через джоулево (сопротивление) нагревание материала испаряется. Существуют ограничения на материалы, которые можно осаждать, осаждение сплавов может быть проблематичным, а также на нанесение покрытий. Более универсальной формой PVD является распыляющая форма осаждения, как показано на рис. 1.6. Для получения пара мишень материала покрытия бомбардируется ионами. Кинетическая энергия этих ионов такова, что при ударе покрытие атомов выбрасывается из мишени и направляется к субстрату. Общие условия работы PVD: низкая рабочая температура обычно составляет от 200 до 300°C, так как пар образуется без нагрева цели, очень низкого давления в реакторе в диапазоне 0,5-1Pa, скорость осаждения находится в диапазоне 0,1 мкм / мин. Эта медленная скорость осаждения значительно улучшилась с появлением магнетронного источника. В дополнение к этим переменным метод производства ионов будет иметь отношение к полученным покрытиям. Существует три основных метода ионизации газа внутри реактора: диод постоянного тока, РФ и магнетрон. Было обнаружено, что из трех магнетрон является наиболее эффективным и дает наилучшие результаты.

Процесс обозначает группу методов напыления в вакууме, при котором покрытие получается путём испарения атомов мишени и доставки их на подложку через газовую фазу [51]. PVD - методами можно получать как DLC ta-C, так и аморфные a-C пленки углерода. В отличие от химических методов, физические методы являются более безопасными, дешевыми и безотходными.

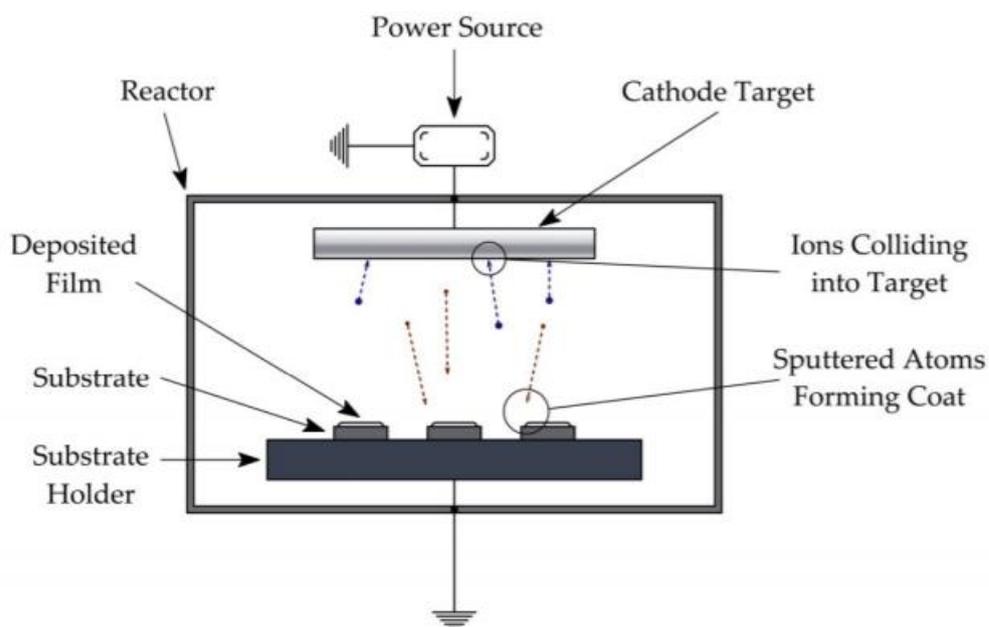


Рис. 1.6 Схема PVD

Одним из основных преимуществ этой системы является очень широкий диапазон материалов, которые могут быть отложены. От стандартных никелевых и хромовых покрытий до сплавов наложения, керамики, оксидов и других соединений (например, TiN). Он также способен производить покрытия некоторых полимеров. Универсальность процесса снова связана с методом парообразования, то есть высвобождением атомов с поверхности путем ионной бомбардировки. Из-за низкой температуры осаждения можно покрыть широкий спектр подложек. Покрытия, которые производятся тонкие, очень плотные, могут иметь очень хорошую отделку поверхности, хотя это зависит от качества поверхности поверхности подложки.



Рис. 1.7 Классификация методов осаждения АПП

Из физических (PVD) методов нанесения углеродных пленок можно выделить:

- Лазерное испарение (абляция):

Испарение мишени осуществляется под действием лазерного луча при давлении 10^{-5} – 10^{-3} Па. Длительность импульса лазера лежит в диапазоне от 1 мкс до 1 фс (рис. 1.8). Углеродные покрытия, полученные данным методом, обладают хорошими характеристиками. Например, в работе [53] получено покрытие на поверхности имплантанта с твердостью около 35 ГПа. Преимущества метода: получение покрытий сложных соединений, высокая чистота покрытий (минимум примесей). Недостатки метода: сложность реализации, неравномерность по толщине.

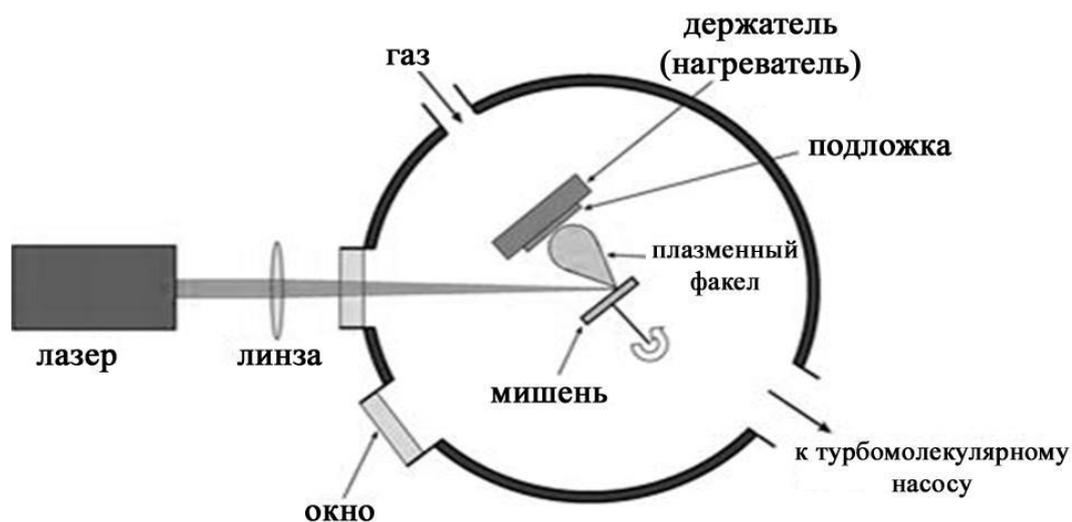


Рис. 1.8 Принцип импульсного лазерного осаждения материалов

- Вакуумно-дуговое распыление

В начале 70-х в Харьковском физико-техническом институте В.Е. Стрельниций со своими коллегами начинает первые исследования в области вакуумно-дугового синтеза пленок, получив образцы таких пленок, синтезированных конденсацией углеродной плазмы вакуумно-дугового разряда с холодным графитовым катодом [53-55].

Первые опыты показали большое превосходство вакуумно-дугового метода перед остальными методами в отношении скорости роста а-С конденсата его адгезии к подложке и микротвёрдости. Но была большая проблема, в пленках содержалось большое количество грубых дефектов, которые объясняются наличием в конденсируемых потоках плазмы макрочастиц материала эродирующего катода (графита). Возникло сомнение в возможностях и практическом использовании нового метода, так как плотность дефектов была очень высокой. Существует несколько подходов к решению проблемы подавления потоков МЧ, испускаемых катодным пятном (КП) вакуумной дуги. Основными являются следующие.

1. Уменьшить интенсивности излучения МЧ за счет увеличения скорости перемещения КП по активной поверхности катода. Это достигается действием магнитного поля в области разряда катода [56].

2. Уменьшить усреднённой по времени плотности потока МЧ при использовании импульсного вакуум-но-дугового разряда [57-60].

3. Увеличение соотношения плотности конденсируемого потока ионов к плотности потока МЧ с помощью магнитной фокусировки плазменного потока [60-63].

4. Удаление МЧ из плазменного потока с помощью магнитоэлектрических фильтров [64,65].

Этот метод имеет неоспоримое преимущество в достигнутой скорости роста сформированного покрытия перед другими способами. Исходным недостатком метода было наличие капельных образований в формируемом плазменном потоке и их влияние на свойства получаемых покрытий. Однако, разработка устройств, обеспечивающих удаление капельных образований, позволяет получать покрытие из положительно заряженных ионов и нейтральных атомов, повышает качество формируемого слоя. В последнее время высококачественные углеродные пленки составов (α -С) чаще всего получают осаждением из фильтрованной вакуумно-дуговой плазмы. Микротвердость пленок составляет 50–60 ГПа, модуль упругости находится в пределах 400–600 ГПа. В качестве низкотемпературной плазмы используется плазма вакуумно-дугового разряда, горящего в парах распыляемого графитового катода. Плазменная стимуляция процесса осаждения покрытий из плазмы дугового разряда заключается в введении в рабочий объем дополнительного углеродосодержащего соединения. При этих условиях, плазменный поток создает на поверхности обрабатываемой поверхности благоприятные температурные условия, ускоряющие процессы химического разложения углеводородов и взаимодействия компонентов газовой смеси на поверхности обработки. Из-за наличия в плазменном потоке заряженных частиц высокой энергией позволяет получать

соединения из не взаимодействующих в нормальных условиях газовых компонентов.

- Магнетронное распыление

Распыление - это физический процесс извлечения атомов-мишеней (исходный материал) с помощью энергии падения [66,67]. В процессе распыления на основе плазмы энергия падения подается через взаимодействие между составляющими плазмы и атомами мишени [67]. Распыление плазмы является предметом следующей главы, и здесь плазму можно рассматривать просто как совокупность ионов и электронов, которая генерируется электрическим разрядом инертного газа, такого как Ar [66]. Ионы из плазмы ускоряются до мишени, применяя отрицательный потенциал к мишени, и в результате возникают различные взаимодействия между поверхностью иона и твердого тела. На эти взаимодействия могут влиять многие факторы, такие как энергия падающих ионов, углы падения ионов, энергия связи атомов мишени, масса падающих и мишеневых атомов и т. д. [66]. На основе энергии падающих частиц процесс распыления делится на три режима с низким (<1 кэВ), умеренным (1-50 кэВ) и высокой энергией (> 50 кэВ), которые изображены на рисунке 1.9. [66]

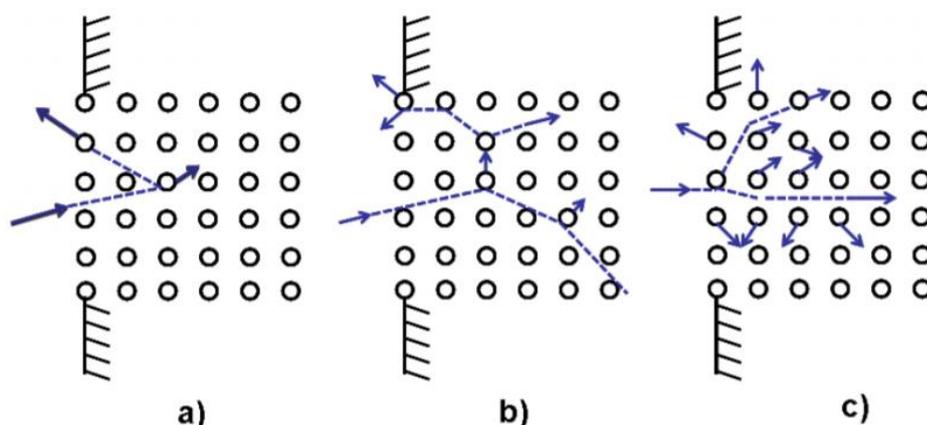


Рис.1.9 Энергетические режимы распыления: а) одиночный стук (низкая энергия), б) линейный каскад (умеренная энергия) и с) Спайк (высокая энергия). (После П. Зигмунда [66].)

В низкоэнергетическом режиме атом цели, который получает на первом месте падающую энергию, посредством взаимно-однозначного взаимодействия с ударным ионом, реагирует на него индивидуальным образом, и поэтому этот процесс называют однократным [66]. В режиме умеренной энергии падающий атом может совершать серию столкновений с несколькими атомами-мишенями, тем самым создавая каскад ионов вдоль его пути. Откинутые атомы мишени могут быть смещены со своих участков в твердом теле, а затем выплескиваться. Этот умеренный энергетический режим называется линейным каскадом. В режиме высоких энергий падающий ион обладает существенно высокой энергией, достаточной для обеспечения энергии связи для всех атомов вдоль его пути. Условие бинарных столкновений (как в случае с линейным каскадом) больше не выполняется, и вполне вероятно, что следующий атом, с которым падающий атом взаимодействует, уже находится в движении. Этот режим называется шипом [67]. Энергии расплывенных атомов мишени следуют за распределением Томсона, а они распределяются по распределению косинусов [67]. Напыленные атомы проходят через объемную плазму и тем самым конденсируются на всех поверхностях в реакторе. По мере их прохождения расплывенные атомы страдают от упругих соударений с атомами фонового газа и затем термализуются. Часть их также может быть ионизирована из-за неупругих столкновений с электронами.

В процессе распыления на основе плазмы скорость, с которой распыляются атомы мишени, в значительной степени зависит от количества ионов инертных газов, которые бомбардируют поверхность мишени. Подачу ионов инертного газа можно увеличить за счет увеличения ионизирующих столкновений атомов нейтрального газа с электронами. Когда это достигается вблизи поверхности мишени, эффективность распыления резко возрастает [66,68]. Эта концепция приводит к развитию магнетронного распыления, в котором электроны в плазме заключены в область, очень близкую к поверхности мишени, используя магнитное поле -

путем размещения постоянных магнитов на обратной стороне мишени, тем самым способствуя ионизации [66, 68]. Концепция магнетрона показана на рисунке 1.10.

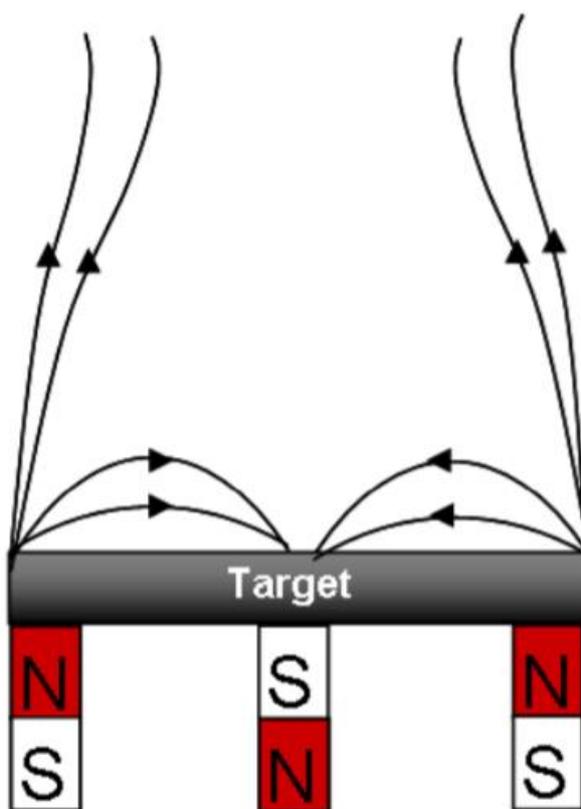


Рис.1.10 Схема, иллюстрирующая принцип магнетрона. Это поперечное сечение несбалансированной конфигурации магнетрона

Конденсированные электроны будут непрерывно создавать ионы из инертного газа, которые впоследствии будут бомбардировать поверхность мишени, тем самым увеличивая скорость распыления [66,68]. Существуют различные методы, в которых реализуется процесс магнетронного распыления. Общеизвестными среди них являются прямое магнетронное распыление (DCMS), RFMS [66,68] и высокоэнергетическое импульсное магнетронное распыление (HiPIMS)[69]. DCMS являются обычными методами магнетронного распыления, в то время как HiPIMS является одним из недавно изобретенных методов. Исследовательская работа, представленная в работе, была проведена с использованием HiPIMS.

В DCMS постоянная мощность применяется к цели, сохраняя целевую плотность мощности в порядке нескольких $W\text{cm}^{-2}$, что необходимо для предотвращения перегрева мишени [69]. Напряжение разряда обычно составляет порядка 300В до 500В, а результирующие плотности тока составляют порядка нескольких mAcm^{-2} [69]. Это обеспечивает плотности плазмы порядка 10^{14} - 10^{16} м^{-3} [69]. Этот порядок плотности плазмы приводит к низкой степени ионизации нескольких процентов распыленного материала (менее 10% для металлов) [69]. Это означает, что большая часть распыленного потока нейтральна - с энергией в диапазоне от 5 до 10 эВ. Поэтому разряды DCMS, как известно, не облегчают энергетическое осаждение, а также затрудняют контроль за энергией осаждающего потока в таком разряде.

В HiPIMS мощность катода применяется в виде коротких импульсов (импульс времени от 5 до 5000 мкс), так что рабочий цикл остается низким (<5%). Используется частота импульсов в диапазоне от 100 Гц до 10 кГц [69, 70]. Низкий рабочий цикл обеспечивает достаточное время для целевого охлаждения. Это также позволяет работать при пиковых мощностях порядка нескольких $\text{kВт} \cdot \text{cm}^{-2}$ [70]. Типичная характеристика напряжения-тока из разряда HiPIMS представлена на рисунке 1.11, которая показывает, что напряжение разряда в HiPIMS в два раза выше, чем у обычных, используемых в разрядах DCMS. Результирующие плотности целевого тока в HiPIMS составляют порядка нескольких Acm^{-2} , которые на несколько порядков выше, чем в DCMS [69,70]. Это, в свою очередь, обеспечивает разряд с плотностью плазмы порядка 10^{18} - 10^{19} м^{-3} [69,70]. В основном из-за этой высокой плотности плазмы с HiPIMS получается более высокая ионизированная фракция распыленного потока (около 90% для металлов может быть достигнуто) .

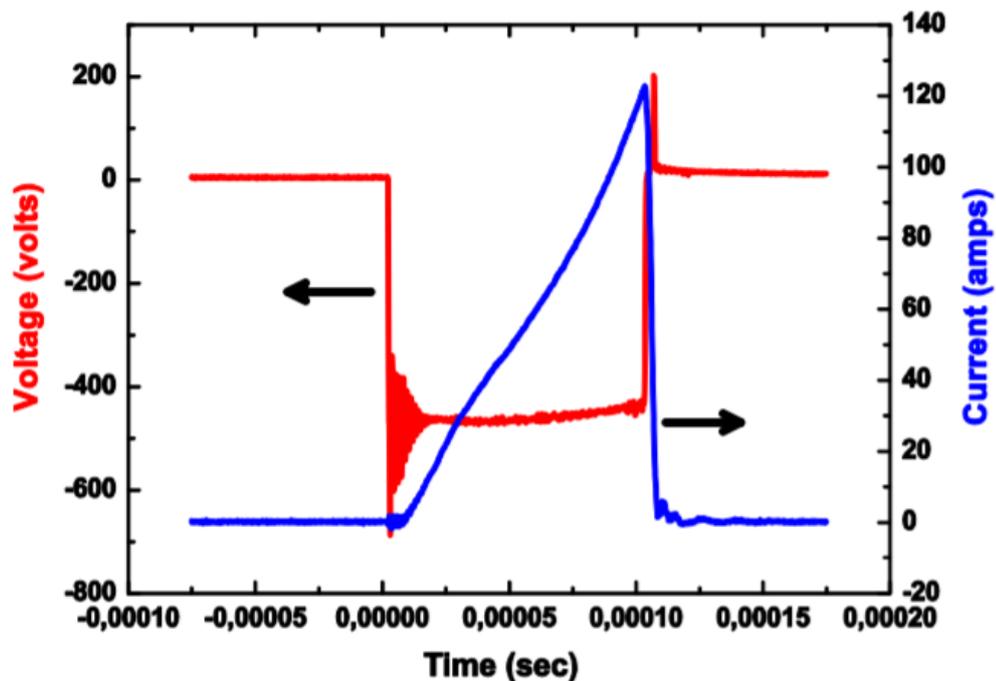


Рис.1.11 Импульс напряжения и тока NiPIMS, записанный из разряда Ti во время процесса распыления с двойным магнетроном

1.3 Постановка задачи

Технология тонкопленочной пленки из аморфного углерода является расширяющейся областью исследований материалов благодаря достижению уникальной комбинации химических, электрических, оптических и механических свойств. Например, высокая гладкость поверхности, высокая твердость и химическая инертность в сочетании с низким коэффициентом трения делают идеальными кандидаты на алмаз, подобный углероду (DLC) для защиты от износа, для оптических компонентов, металлообрабатывающего инструмента и биомедицинских протезов. Несмотря на успех их одепротекторного бедра, биомедицинское инженерное сообщество все еще признает необходимость улучшения всесторонней работы этих имплантатов. Ослабление устройства на сегодняшний день является наиболее распространенной причиной отказа протеза и имеет тенденцию к уменьшению из-за образования износа мусора

с основных поверхностей сочленения. Следовательно, большое внимание было проявлено в применении превосходных механических свойств алмаза, такого как углерод, для улучшения износостойкости этих устройств. Превосходная адгезия, износостойкость и согласованность между партиями и консистенцией этих покрытий делают их использование привлекательным вариантом. Демонстрация того, что DLC можно выращивать при низких температурах и давлениях, вызвала множество исследований во всем мире. Пленки DLC, осажденные при низких температурах, не страдают от вызванного термическим воздействием напряжения, и у них нет открытых путей коррозии, таких как поликристаллические CVD или пленки из пористой керамики. Известно, что многочисленные параметры влияют на адгезию покрытия, включая напряжение в пленке, загрязнение и химическое связывание между пленкой и подложкой, а также физические свойства и шероховатость подложки. Ключевая механическая характеристика, которая должна быть оценена, адгезионную прочность композита пленки-подложки. Используются несколько методов, таких как тест на царапины, испытание на разрыв и тест Роквелла. Однако когда-то они дают противоречивые результаты.

Одной из перспективных областей применения DLC покрытий с использованием их оптических свойств в видимом диапазоне является поверхностная защита от износа фотошаблонов в микроэлектронике.

В настоящее время проводятся исследования, связанные с возможностью использования метода HiPIMS (high-power impulse magnetron sputtering) для получения DLC [71-73], учитывая положительный опыт его использования при получении твердых покрытий на основе нитридов металлов [74]. Главным преимуществом метода HiPIMS перед дуговыми методами осаждения металлических покрытий и нитридов металлов является отсутствие капельной фазы, что позволяет получать более гладкие и однородные покрытия.

Целью работы является сравнение свойств углеродных покрытий, полученных методами PCAD и HiPIMS, это представляет научный и практический интерес, так как в этих методах используются два принципиально различных механизма генерирования углеродной плазмы (катодное пятно вакуумной дуги и катодное распыление ионами газов).

Для достижения этой цели необходимо решить следующие задачи:

- составить аналитический обзор по теме исследований;
- ознакомиться с методиками получения покрытий;
- ознакомиться с методиками исследований (рамановская спектроскопия, измерение микротвердости, определение адгезионных и трибологических характеристик, анализ дефектности покрытий);
- провести экспериментальные исследования вышеназванных свойств и их анализ.

ГЛАВА 2 МЕТОДИКИ ПОЛУЧЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЯ СВОЙСТВ УГЛЕРОДНЫХ ПОКРЫТИЙ

2.1. Описание экспериментальной установки и режимов получения покрытия

2.1.1 Получение образцов углеродных покрытий импульсным вакуумно-дуговым методом.

Образование углеродных покрытий было осуществлено с помощью импульсного вакуумно-дугового метода на модернизированной установке УВНИПА-1-001, который оснащен вакуумно-дуговым источником металлической плазмы 2, импульсным источником углеродной плазмы 3 с расходуемым графитовым катодом, изготовленным из графита МПГ-6, для предварительной очистки подложки использовали ионный источник 4 типа ИИ-4-0.15. На рисунке 2.1.1 показана схема этой установки.

Источник ионного газа требуется для предварительной подготовки поверхности подложек с целью обеспечения высокой адгезионной прочности покрытия к материалу подложки. Вакуумно-дуговой источник металлической плазмы с системой очистки плазменного потока от макрочастиц применяют для обработки поверхности ускоренными ионами металла, при этом используют электростатическое ускорение ионов путем приложения отрицательного ускоряющего потенциала к подложке. Основными параметрами в этом случае являются величина ускоряющего потенциала, ток разряда, время обработки. Импульсный источник углеродной плазмы применяется для того, чтобы образовать алмазоподобные углеродные покрытия.

Технологический процесс нанесения углеродного покрытия реализуется в вакууме. В основе вакуумно-дугового метода образования пленок лежит распыление материала графитового катода в катодных пятнах, которые являются концентрированными источниками углеродной плазмы. Импульсный характер процесса является основным отличием от

других методов формирования углеродных покрытий, что позволяет в широких пределах регулировать длительность разряда для поддержания необходимого температурного режима подложки, а также энергию ионов углерода для формирования покрытия с нужными свойствами.

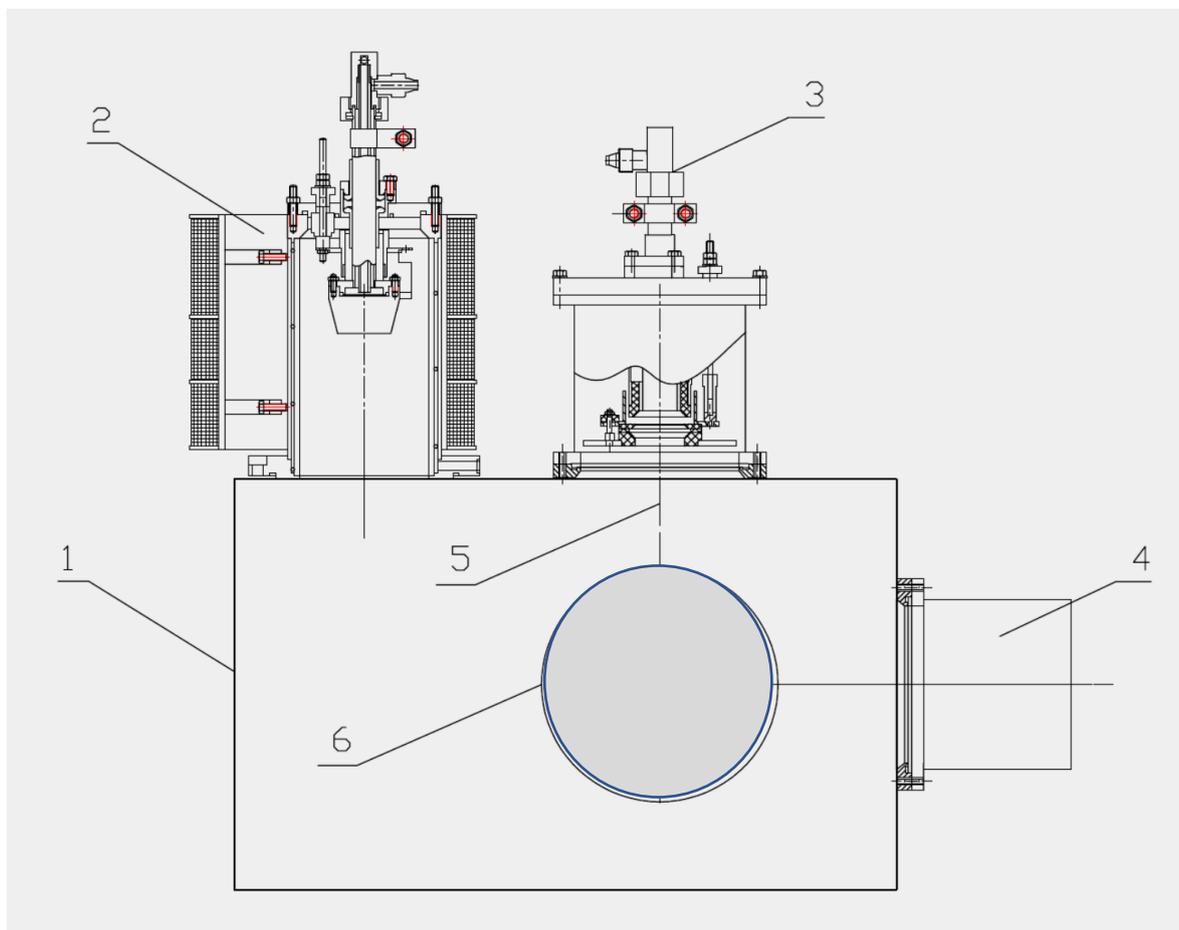


Рис.2.1.1 Модернизированная установка УВНИПА-1-001: 1 – вакуумная камера; 2 – вакуумно-дуговой источник металлической плазмы; 3 – импульсный источник углеродной плазмы; 4 - ионный источник типа ИИ-4-0.15; 6 – устройство для закрепления образцов

Предварительно вакуумная камера откачивалась до давления $\sim 1 \cdot 10^{-3}$ Па, и проводилась очистка поверхности подложки ионами газа (аргон или азот) с помощью ионного источника 4 с целью обеспечения высокой адгезионной прочности покрытия к материалу подложки. Образцы закрепляли внутри вакуумной камеры 1 на устройстве для вращения 6. При

этом образцы могли позиционироваться определенным образом. А именно, располагаться перпендикулярно плазменному потоку (положение DLC1 или прямой поток, ПП) или под определенным углом к нему (DLC2 или скользящий поток, СП).

Нанесение покрытий на установке УВНИПА-1-001 проводили в следующем порядке:

1. Протереть образцы бязью смоченной спиртом, а затем вытереть насухо.
2. Загрузить образцы в вакуумную камеру, закрепив их на приспособлении.
3. Откачать вакуумную камеру до давления не выше $5 \cdot 10^{-3}$ Па.
4. Произвести ионную обработку образцов ускоренными ионами азота с помощью ионного источника, установив величину ускоряющего напряжения – 2,0 кВ и включив напуск рабочего газа до давления $5 \cdot 10^{-1}$ Па. Величина тока разряда должна составлять 80 мА.
5. Произвести нанесение углеродного покрытия, установив предварительно необходимое количество импульсов разряда исходя из производительности импульсного источника углеродной плазмы и контролируя процесс по изменению интерференционной окраски покрытия.
6. Закончить процесс нанесения покрытия и напустить воздух в вакуумную камеру.
7. Поместить образцы в специальную упаковку и передать их на операцию контроля.

Технологические параметры метода PCAD: давление в камере $8 \cdot 10^{-3}$ Па; амплитуда импульса разряда 1 кА; длительность импульса 1.2 мс; напряжение разряда 300 В; частота следования импульсов 3 Гц; отрицательное напряжение смещения на подложку не подавалось (плавающий потенциал); скорость осаждения 0.5 нм/импульс . Температура

подложки в процессе осаждения покрытий выше описанными методами не превышала 70 °С. Катоды изготовлены из графита марки МПГ-6.

2.1.2 Получение образцов углеродных покрытий методом HiPIMS.

Углеродные покрытия методом HiPIMS получали на экспериментальной установке, внешний вид которой приведен на рисунке 2.1.2. Установка состоит из стойки питания и управления и вакуумного блока, на котором смонтированы необходимые устройства для получения покрытий. Использована магнетронная распылительная система с фланцевым креплением APCL-MRE-100 и блок питания APCL-M-5HPIMS компании «Прикладная электроника» (г. Томск).



Рис. 2.1.2 Внешний вид экспериментальной установки

На рисунке 2.1.3 приведено размещение основных устройств в вакуумной камере.

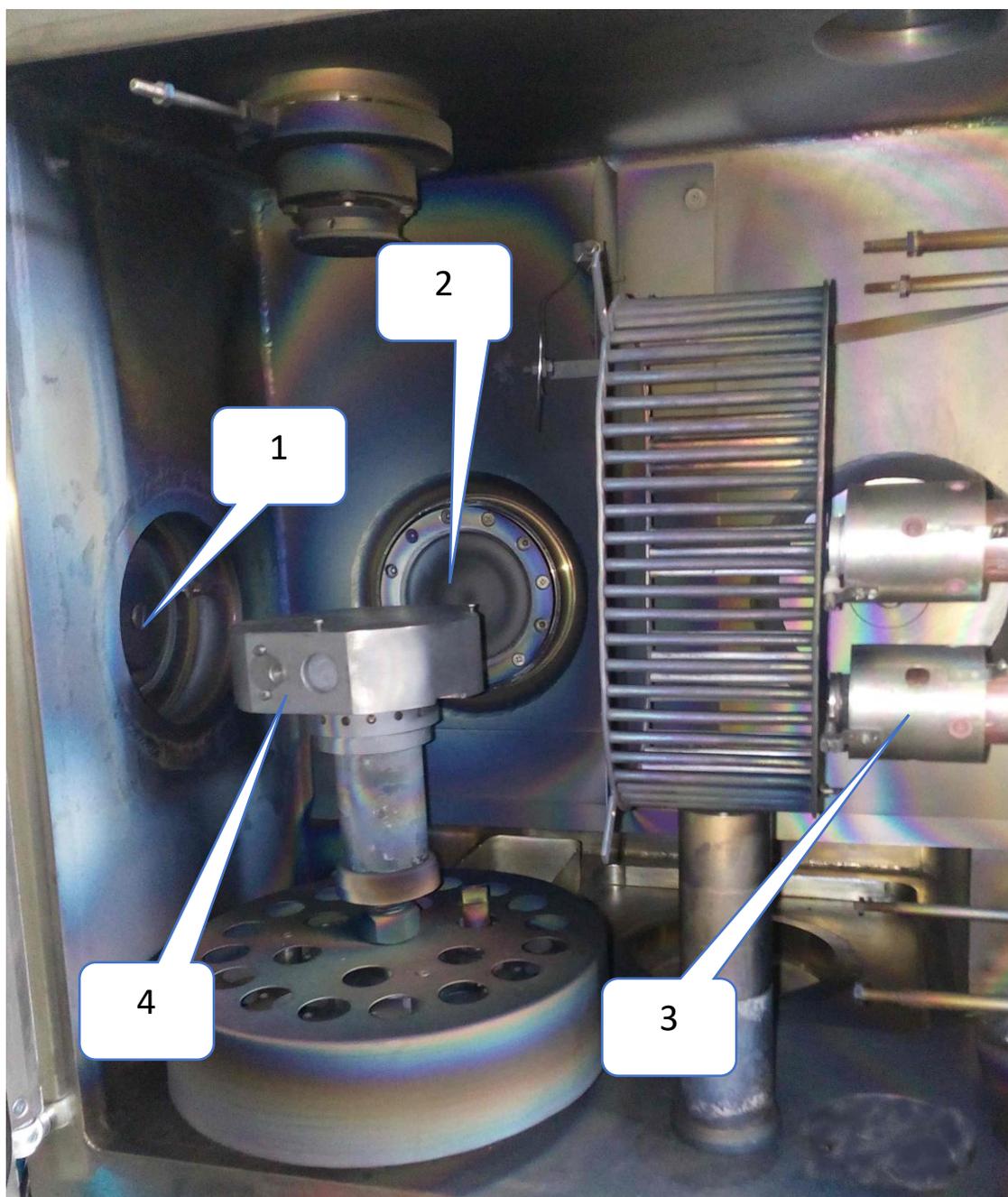


Рис. 2.1.3 Размещение основных устройств в вакуумной камере. 1 – ионный источник; 2 – магнетронный источник с графитовым катодом; импульсный вакуумно-дуговой источник плазмы; 3 - импульсный вакуумно-дуговой источник плазмы; 4 – устройство для закрепления образцов

Схема магнетронного источника приведена на рисунке 2.1.4. Магнетронный разряд зажигается между катодом 1 и анодом 9, которым также обычно являются заземленные стенки вакуумной камеры.

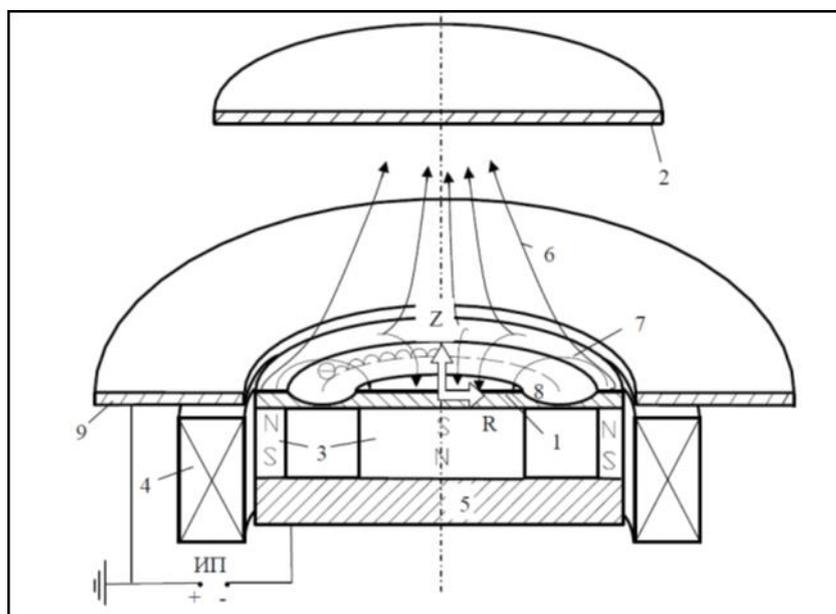


Рис. 2.1.4 Упрощенная схема магнетронной распылительной системы. 1 – распыляемый катод, 2 – подложка, 3 – постоянные магниты, 4 – электромагнит, 5 – магнитопровод, 6 – несбалансированные линии магнитного поля, 7 – сбалансированные линии магнитного поля, 8 - зона распыления катода, 9 – анод (крепежный фланец), ИП – источник питания магнетрона

Питание разряда осуществляется от источника постоянного либо импульсного напряжения ИП. Образующиеся в разряде ионы ускоряются в катодном падении потенциала и бомбардируют катод из напыляемого материала, в результате чего происходит распыление его поверхности и формирование потока распыленных атомов в сторону подложки. Магнитное поле, захватывает электроны, которые в свою очередь совершают сложное циклоидальное движение по замкнутым траекториям в скрещенных электрическом и магнитном полях. Двигаясь в магнитной ловушке у поверхности катода, электрон успевает многократно ионизовать атомы

рабочего газа, прежде чем потеряет большую часть энергии и достигнет анода.

Углеродные покрытия толщиной порядка 1 мкм осаждали в вакууме на полированные подложки, изготовленные из инструментального твердого сплава на основе карбида вольфрама со связкой кобальта. Перед нанесением покрытия вакуумную камеру откачивали до давления 4×10^{-3} Па и проводили очистку поверхности подложки ионами аргона с использованием газового ионного источника при следующих режимах: напряжение разряда 2 кВ; ток разряда 100 мА; давление аргона 0.5 Па; отрицательное напряжение смещения на подложке 2 кВ; время очистки 10 мин. Технологические параметры метода HiPIMS: давление аргона в камере 0.6 Па; сбалансированный режим разряда со стабилизацией по мощности 1.8 кВт; напряжение разряда 900 – 1000 В; длительность импульса 60 мкс; частота следования импульсов 4 кГц; средний ток разряда 1.8 – 2.0 А; отрицательное напряжение смещения на подложке 150 В; расстоянии катод – подложка 90 мм; скорость осаждения 30 нм/мин.

2.2 Методики исследования свойств углеродных покрытий

2.2.1 Рамановская спектроскопия

Рамановская спектроскопия является стандартной методикой определения для любой углеродной системы. Здесь мы рассмотрим спектры комбинационного рассеяния алмазоподобного углерода. Мы покажем, как использовать резонансную комбинационную спектроскопию для определения структуры и состава углеродных пленок с азотом.

Рамановская спектроскопия - популярный, неразрушающий прибор определения структурной характеристики углеродной пленки. Разные статьи по данной теме показывают применение Рамановской спектроскопии для изучения графита, нанотрубок, фуллеренов, алмазов и ароматических молекулы. Здесь мы рассмотрим модель, по которому мы предложили

объяснить направления Рамановских спектров любого аморфного, неупорядоченного и алмазоподобного углерода при любом возбужденном состоянии длины волны.

Структурные исследования проводили с использованием спектроскопии комбинационного рассеяния света на спектрометре «LabRAM HR Evolution», длина лазерного излучения 532 нм, мощность 50 мВт (рис.2.2.1).



Рис. 2.2.1 Спектрометр LabRAM HR EVOLUTION

Рамановские спектры всех углеродных пленок могут быть описаны в трехэтапной модели растущего беспорядка, как показано на рисунке 2.2.4. Когда мы переходим от упорядоченного графита к нанокристаллическому графиту, к аморфному углероду и, наконец, к sp^3 -связанному $ta-C$, группы sp^2 становятся первыми меньшими, затем топологически неупорядоченными и, наконец, изменяются от кольцевых до цепных конфигураций. Все атомы углерода имеют общие черты в их спектрах комбинационного рассеяния в области 900-2000 cm^{-1} : пики G и D, которые лежат припл. 1560 и 1360 cm^{-1} , соответственно, для видимого возбуждения. Пики G и D обусловлены sp^2 -связанными атомами углерода. G-пик обусловлен растяжением связей всех пар атомов sp^2 в обоих кольцах и

цепях. Таким образом, пик D обусловлен режимами дыхания атомов sp^2 в кольцах. Характерные пики углерода G и D устанавливаются с использованием присадок Breit-Wigner-Fano (BWF) и Lorentzian соответственно. Анализ спектров проводимости по положению D и G-пигов, их $I(D) / I(G)$, а также по величине FWHM (G) согласно модели описывающей три стадии изменения структуры углеродных материалов, изображенного на рисунке 2.2.2:

- (1) графит \rightarrow нанокристаллический графит (nc-G),
- (2) нанокристаллический графит \rightarrow sp^2 a-C,
- (3) a-C \rightarrow ta-C.

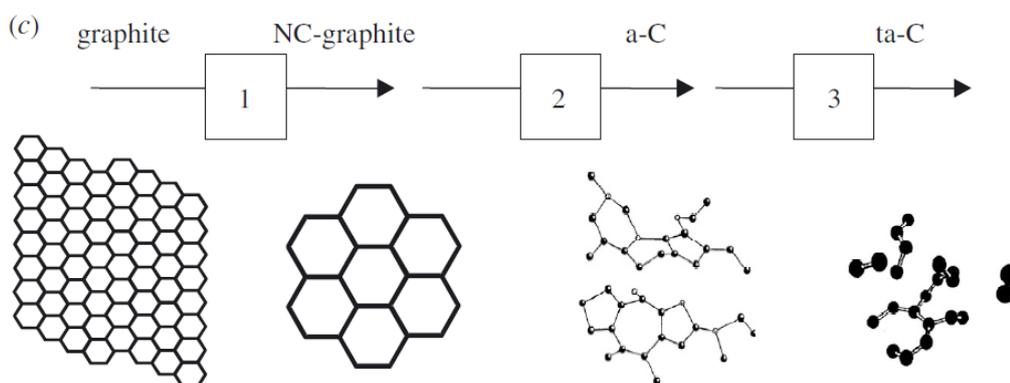


Рис. 2.2.2. Изменение конфигурации sp^2 .

Спектры комбинационного рассеяния зависят от

- (i) кластеризация фазы sp^2 ,
- (ii) распад длины связывания и угловой связи,
- (iii) наличие sp^2 колец или цепей,
- (iv) отношение sp^2 / sp^3 .

2.2.2 Исследование морфологии поверхности углеродных покрытий

Морфологию поверхности углеродных покрытий изучали при помощи сканирующего зондового микроскопа NTEGRA-AURA. Изображения были

получены в режиме контактной атомно-силовой микроскопии (АСМ) с использованием кантилеверов серии CSG11. Площадь сканирования 2.5×2.5 мкм². Электрические свойства поверхности покрытий исследовали с помощью методики сопротивления растекания. Между кантилевером и покрытием прикладывали напряжение 0.1 В и получали картину распределения тока по поверхности покрытия. Обработку АСМ-изображений проводили согласно ISO 25178-2:2012 при помощи программного пакета «Image Analysis P9» (NT-MDT). Программный пакет позволяет рассчитывать S-параметры или 3D-параметры, характеризующие структуру в трехмерном пространстве. Кроме того, с использованием АСМ исследовали микротвердость и модуль упругости покрытий.

2.2.3 Методики измерения микротвердости

Измеряя твердость и модуль упругости покрытия, можно использовать различные методы: Бринелля, Роквелла и Виккерса. Механическими свойствами поверхности и конструктивно-технологическими особенностями изделий являются главными условиями применения различных методов измерения твердости.

Микротвердость исследуемых покрытий определяли на устройстве DMB8, с помощью пирамиды Виккерса(рис.2.2.3), время нагружения 15 с. Определялось среднее значение из 10 измерений.

$$H = kP/b^2, \quad (2.1)$$

где k – коэффициент формы индентора, P – нагрузка на индентор, b – ширина остаточной царапины, определяемая методом СЗМ.

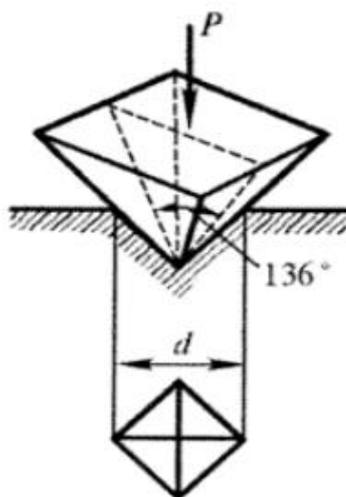


Рис. 2.2.3 Метод Виккерса

Измерение модуля упругости методом кривых подвода (силовая спектроскопия) заключается в том, что зонд с закрепленным на свободном конце индентором, колеблющийся в направлении нормали к поверхности образца с амплитудой ~ 5 нм и частотой ~ 10 кГц, вводится в контакт с поверхностью. В результате взаимодействия индентора с материалом частота колебаний зонда изменяется по мере прижима к поверхности. Изменение частоты зависит от характеристик зонда и индентора, а также от упругих свойств материала образца в зоне контакта. Приведенный модуль упругости материала образца определяется по кривым изменения частоты колебаний зонда от перемещения его основания. Перед измерениями производилась калибровка на эталонных материалах с известным значением модуля упругости (кварцевое стекло).

Исследовали следующие образцы:

Исходный твердый сплав (инструментальный твердый сплав на основе карбида вольфрама со связкой кобальта) (образец 1);

395 – твердый сплав с углеродным покрытием толщиной 1 мкм, полученным методом HiPIMS (образец 2);

396 – твердый сплав с углеродным покрытием толщиной 1 мкм, полученным импульсным вакуумно-дуговым методом (образец 3).

Для определения микротвердости исследуемых образцов использовали метод «инструментального индентирования» (ISO 14577-1) с использованием индентора в виде трехгранной алмазной пирамиды Берковича (ISO 14577-1) на динамическом микротвердомере Shimadzu DUH-211S.

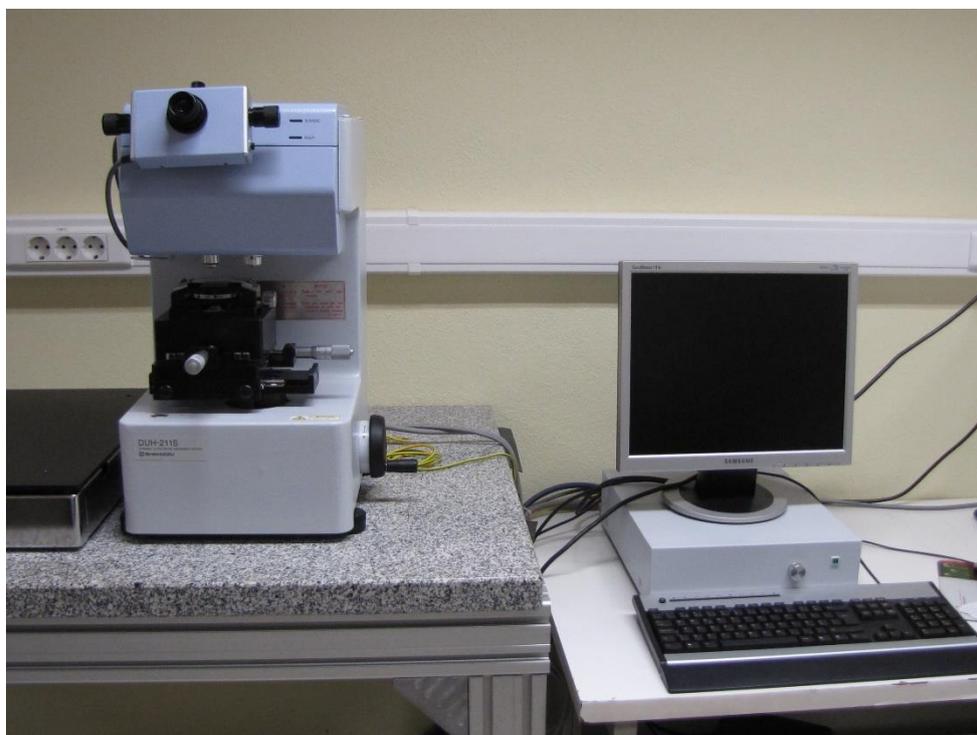


Рис. 2.2.4 Ультрамикротвердомер DUH-211S компании Shimadzu

Метод основан на регистрации нагрузки и глубины вдавливания индентора в исследуемый материал. Данным методом не только позволяет определять твердость, но и еще целый ряд физико-механических свойств [75]. Данным методом несет больше в себе информации о твердости, чем методы измерения по восстановленному отпечатку, так как фиксируется и пластическая и упругая составляющая деформации и во всем интервале нагрузок. Актуальным данный метод считается из-за применения его с точки зрения контроля свойств тонких поверхностных слоев, также и с точки зрения разработки новых покрытий.

Диаграмма зависимости нагрузки от глубины индентирования, используемая для определения твердости, приведена на рисунке 2.2.5.

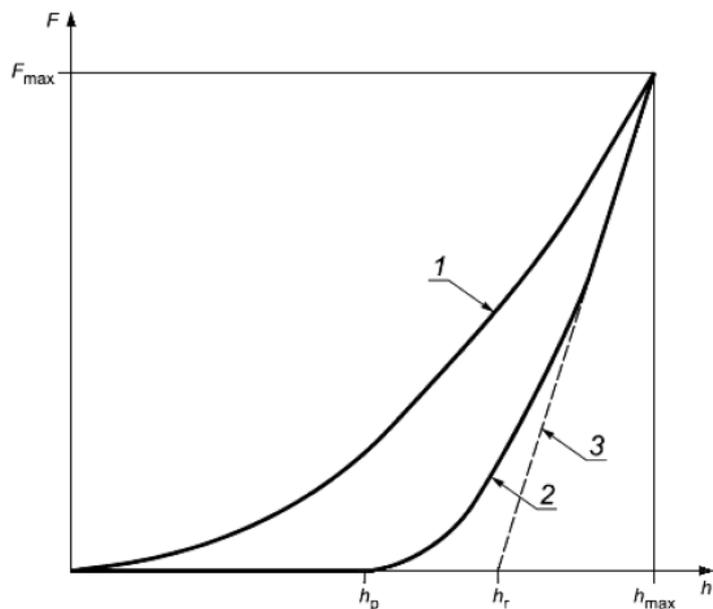


Рис. 2.2.5 Методика испытаний ($F - h$ - диаграмма - зависимость нагрузки от глубины индентирования) [76]:

- 1- кривая, соответствующая увеличению испытательной нагрузки (нагружение); 2 - кривая, соответствующая уменьшению испытательной нагрузки (разгрузка); 3 - касательная к кривой 2 при F_{max}

Значения испытательной нагрузки F и соответствующей глубины индентирования h фиксируют в течение всего измерения. В результате получают данные по прикладываемой нагрузке и соответствующей глубине индентирования как функции времени, $F - h$ - диаграмму.

Для достоверного определения нагрузки и соответствующей ей глубины индентирования, для каждого цикла испытаний важно установить нулевую точку индентирования для кривой $F - h$.

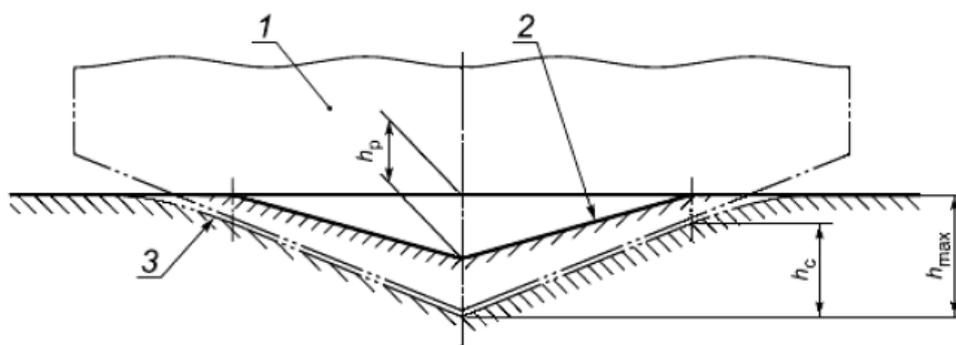


Рис. 2.2.6 Схема продольного сечения зоны индентирования:

1 - наконечник; 2 - поверхность отпечатка в испытательном образце после полной разгрузки; 3 - поверхность соприкосновения испытываемого образца с наконечником при максимальной глубине индентирования и испытательной нагрузке [18]

Для достоверного определения нагрузки и соответствующей ей глубины индентирования, для каждого цикла испытаний важно установить нулевую точку индентирования для кривой $F - h$.

Твердость индентирования H_{IT} является характеристикой сопротивления постоянной деформации или разрушения образца.

$$H_{IT} = \frac{F_{max}}{A_p}, \quad (2.2)$$

где F_{max} - максимальная приложенная нагрузка;

A_p - площадь поперечного сечения контактной поверхности между наконечником и испытываемым образцом, определяемая по кривой возрастания нагрузки на $F - h$ - диаграмме и функции площади наконечника. Уравнение (2.1) определяет твердость как отношение максимальной приложенной нагрузки, разделенной на площадь поперечного сечения контактной поверхности между наконечником и испытываемым образцом. Это определение соответствует предложенному Мейером [76].

2.2.4 Методика измерения внутренних напряжений

Для определения внутренних напряжений в покрытиях толщиной $h > 30$ нм в качестве подложки использовали тонкий образец прямоугольной формы из монокристаллического кремния с размерами 0,45x10x85 мм, модулем упругости $E=166$ ГПа и коэффициентом Пуассона $\nu=0,28$.

Величину внутренних напряжений σ определяли по величине прогиба образцов с покрытием, используя формулу Стоуни, так как использование рентгеновских или электронно-микроскопических методов, основанных на определении изменений постоянных кристаллической решетки, вызванных напряженным состоянием, в случае неупорядоченной структуры покрытий аморфного алмазоподобного углерода не представляется возможным. Такая методика используется в большинстве работ, посвященных исследованиям внутренних напряжений в алмазоподобных углеродных покрытиях, при этом используют приведенную формулу Стоуни для случая двухосного симметричного напряженного состояния в покрытии:

$$\sigma = \frac{Ed^2}{6(1-\nu)Rh} \quad (2.3)$$

где E - модуль упругости подложки; d - толщина подложки; h - толщина покрытия; R - радиус кривизны подложки вследствие изгиба; ν - коэффициент Пуассона подложки. Определение средней величины внутренних напряжений в покрытии производится путём измерения радиуса кривизны подложки R , до и после процесса нанесения покрытия. Необходимо отметить, что формула (2.3) применима в том случае, когда толщина покрытия h существенно меньше толщины подложки d .

На рисунке 2.2.7 приведена схема реализации лазерно-оптического метода измерения радиуса кривизны прогиба системы «покрытие – подложка».

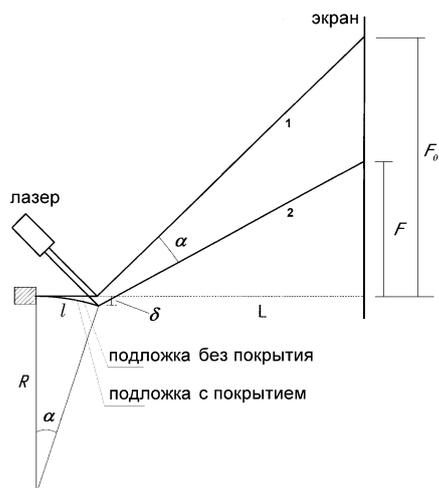


Рис.2.2.7 Схема лазерно-оптического метода измерения величины радиуса кривизны системы «покрытие – подложка»: L – расстояние от точки отражения лазерного луча до экрана; l – длина образца; F_0 – высота отклонения отраженного луча 1 от образца без покрытия; F – высота отклонения отраженного луча 2 от образца с покрытием; R – радиус кривизны образца с покрытием; δ – отклонение свободного конца образца после осаждения покрытия

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

$$R = \frac{l}{\alpha}, \quad (2.4)$$

где l – длина образца, м; α – угол в радианах.

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

$$\alpha = \arctg\left(\frac{F_0}{L}\right) - \arctg\left(\frac{F}{L}\right) \quad (2.5)$$

Погрешность измерения радиуса кривизны подложки составила 2%. Толщину покрытия контролировали в трех местах (на краях и посередине подложки) по величине ступени, создаваемой специальной маской с использованием сканирующего зондового микроскопа «Смена-А». Погрешность измерения толщины покрытия – 5%. Суммарная погрешность при определении средней величины абсолютного значения внутренних напряжений составила 5,4%.

2.2.5 Адгезионные и трибологические характеристики

Для испытаний покрытий с целью определения адгезионной прочности, использовали скретч-тестер REVETEST компании CSM Instruments.

Алмазным сферическим индентором типа «Роквелл С» с радиусом закругления 200 мкм наносили царапины при непрерывно нарастающей нагрузке. Для всех образцов момент адгезионного или когезионного разрушения покрытия фиксировали после испытаний визуально с помощью оптического микроскопа, оборудованного цифровой камерой. В результате испытаний определяли минимальную (критическую) нагрузку L_c , которая приводила к разрушению покрытия. Нагрузка на индентор возрастала с 1 до 50 Н, скорость перемещения индентора составляла 5 мм/мин, длина царапины 10 мм, скорость нагружения 49 Н/мин.



Рис. 2.2.8 Скретч-тестер REVETEST компании CSM Instruments

Трибологические характеристики покрытий на основе углерода, исследовали на автоматизированной машине трения (Tribometer, CSM Instruments, Швейцария), управляемой компьютером, по стандартной схеме испытания «шарик-диск» (Рис. 2.2.9).

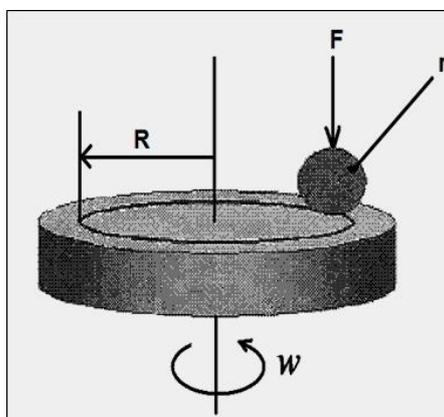


Рис.2.2.9 Стандартная схема испытания «шарик-диск», R- радиус окружности износа, r – радиус шарика



Рис. 2.2.10 Tribometer, CSM Instruments, Швейцария

Образец устанавливали в держателе, перпендикулярно плоскости образца закрепляли стержень, на конце которого находился шарик диаметром 6 мм из сапфира. С помощью регулировки датчика перемещения выбирали радиус кривизны износа, еще один датчик компенсировал силу трения и позволял установить значение коэффициента трения в определенный момент времени.

Установку параметров испытания проводили с помощью специального программного обеспечения (программа Instrum X for Tribometer).

Испытания проводили на воздухе (температура окружающей среды 30°C, атмосферное давление 21,2 атм, влажность 56,6%) при нагрузке 10 Н и линейной скорости 10 см/сек, радиусе окружности износа 5,51 мм, путь трения составлял 500 метров.

2.2.6 Анализ дефектности покрытий

Оптические исследования поверхности покрытий проводили с использованием цифрового микроскопа Hirox KH-7700. Мы видим, что метод HiPIMS не позволяет полностью избавиться от микрочастиц в продуктах распыления катода. На обоих типах покрытий наблюдаются дефекты вызванные микрочастицами графитового катода, которые содержатся в углеродной плазме. Для количественной оценки дефектности был выполнен анализ оптических снимков с использованием программного пакета Digimizer, который позволяет проводить бинаризацию изображения, а затем автоматический поиск и измерение объектов (в нашем случае дефектов). Чтобы снизить влияние шума и повысить достоверность результатов при анализе учитывались объекты размером ≥ 4 (448 нм).

ГЛАВА 3 РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ АНАЛИЗ

По результатам спектроскопии Рамана все углероды показывают общие черты в их спектрах комбинационного рассеяния в области 900-2000 см⁻¹: пики G и D, которые лежат ок. 1560 и 1360 см⁻¹, соответственно, для видимого возбуждения. Пики G и D обусловлены sp²-связанными атомами углерода. G-пик обусловлен растяжением связей всех пар атомов sp² в обоих кольцах и цепях. Таким образом, пик D обусловлен режимами дыхания атомов sp² в кольцах. Характерные пики углерода G и D устанавливаются с использованием присадок Breit-Wigner-Fano (BWF) и Lorentzian соответственно. Анализ спектров проводили по положению D и G-пииков, отношению их интенсивности I(D)/I(G), а также по величине FWHM(G) согласно модели описывающей три стадии изменения структуры углеродных материалов:

- (1) идеальный графит → нанокристаллический графит (nc-G);
- (2) нанокристаллический графит (nc-G) → аморфный углерод (a-C);
- (3) аморфный углерод (a-C) → тетраэдрический аморфный углерод (ta-C).

Для HiPIMS покрытий Pos(G) = 1575 см⁻¹, FWHM(G) = 143 см⁻¹, Pos(D) = 1359 см⁻¹, I(D)/I(G) = 0.97. Указанные параметры соответствуют стадии (2), следовательно, структура покрытия, полученного методом HiPIMS, представляет собой промежуточное состояние между nc-G и a-C, в котором доля sp²-фазы больше 80%, а размер sp² кластеров около 1.3 нм. Спектр покрытий PCAD хорошо описывается одной функцией BWF, без использования Лоренциана, соответственно I(D)/I(G) = 0, Pos(G) = 1557 см⁻¹, FWHM(G) = 279 см⁻¹. Структура покрытия, полученного методом PCAD, представляет собой тетраэдрический аморфный углерод (ta-C), в котором доля sp³-фазы порядка 85%. Процентное содержание sp², sp³ – фаз указано на основании используемой модели [77].

В спектре Рамана та-С покрытия, полученного методом PCAD, особый интерес вызывает природа происхождения широкой полосы около 500 см^{-1} . Подобная полоса наблюдается также в спектрах нанокристаллического алмаза с размером кристаллитов менее 10 нм, где ее появление связывают с аморфным углеродом в sp^3 -состоянии [77]. В работе [78] на основании моделирования установлено, что пик $\sim 500\text{ см}^{-1}$ не связан с комбинационными колебаниями алмазных нанокристаллитов, по мнению авторов, он обусловлен дефектами, поверхностными структурами, аморфными материалами или любыми другими не алмазными материалами. Авторы работы [79], основываясь на моделировании, полосу около 500 см^{-1} приписывают поперечным колебаниям углерода в форме карбиноподобных sp^1 -цепей, упорядоченных в гексагональной структуре с мецепочечным расстоянием около 0.5 нм, названных линейно-цепочечным углеродом (LCC). При этом полоса $\sim 2000\text{ см}^{-1}$ характерная для карбина в спектре пленок LCC имеет относительно низкую интенсивность. В работе [80] проведены расчеты резонансных спектров комбинационного рассеяния та-С, из которых следует, что в видимой области лазерного излучения спектр Рамана возникает от sp^2 атомов углерода. Вычисления также показывают, что sp^3 -фазу можно увидеть только с помощью УФ-возбуждения выше 4 эВ, что подтверждает назначение Т-пика при 1060 см^{-1} , что видно только при измерениях УФ-излучения, для колебаний С-С sp^3 . Стоит также отметить наличие в низкочастотной области спектра углеродного покрытия, полученного методом HiPIMS двух слабых широких полос $\sim 300\text{ см}^{-1}$ и $\sim 700\text{ см}^{-1}$. Мы считаем, что появление полос в низкочастотной области спектра Рамана (ниже 800 см^{-1}) связано с sp^2 bonded carbon atoms. Эти полосы могут служить дополнительным индикатором степени упорядоченности аморфных углеродных структур, их интенсивность возрастает с ростом беспорядка и снижается по мере упорядочивания

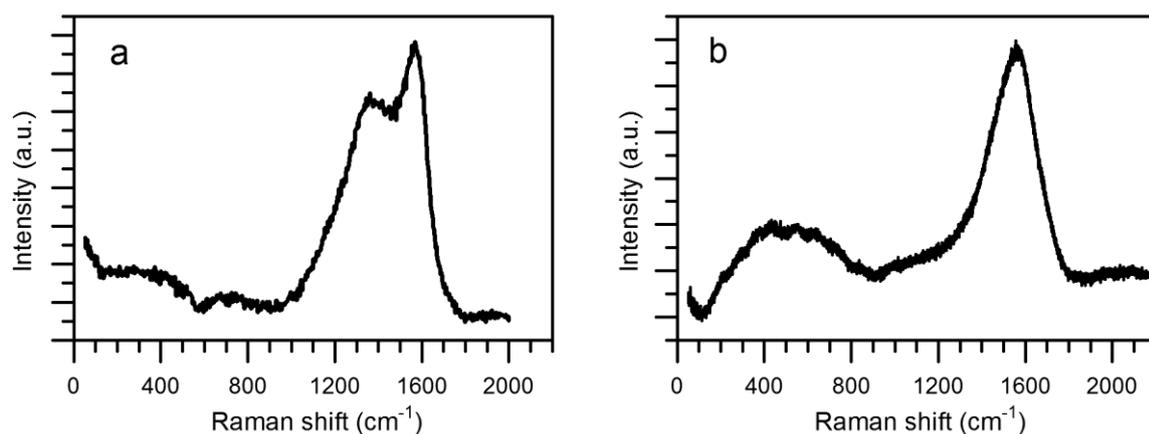


Рис. 3.1 Спектры Рамана углеродных покрытий, полученных методами HiPIMS (a) и PCAD (b)

Таблица 3.1

Характеристики покрытий HiPIMS и PCAD, а также основы – твердый сплав без покрытия

Образец	H_{IT} (ГПа)	E_{IT} (ГПа)	σ (ГПа)	k_s	k_{300}	l (м)	R_a (нм)
Основа – твердый сплав	21.9	590	-	-	-	-	29
Твердый сплав с HiPIMS покрытием	16.2	229	4.7	0.27	0.31	190	50
Твердый сплав с PCAD покрытием	43.6	522	10.5	0.15	0.19	1570	53

H_{IT} и E_{IT} – твердость и модуль упругости, измеренные при нагрузке 100 mN; σ – внутренние напряжения; k_s и k_{300} – коэффициенты трения начальный и через 300 м пути; l – путь трения до полного износа покрытия; R_a – arithmetical mean deviation of the surface profile.

В таблице 3.1 представлены результаты исследований механических и трибологических характеристик, а также значения степени шероховатости поверхности. Измеренные характеристики H_{IT} и E_{IT} не являются истинными значениями твердости и модуля упругости покрытия, они отражают характеристики системы «основа + покрытие». Твердость системы «основа + покрытие HiPIMS» оказалось даже ниже твердости основы без

покрытия, что подтверждает наши выводы о том, что структура покрытия представляет собой матрицу а-С с встроенными sp^2 -кластерами.

Кроме того, дополнительно проводили измерения микротвердости покрытий, полученных методом HiPIMS, по Виккерсу с использованием микротвердомера ПМТ-3. При этом исследовали три варианта покрытий: «4X60» - полученное при частоте следования импульсов 4 кГц и длительности 60 мкс с приложением потенциала к подложке - 150 В, «FP» - без приложения ускоряющего потенциала частоте следования импульсов 4 кГц и длительности импульса 60 мкс и «1X200» - с приложением такого же ускоряющего потенциала, но при частоте 1 кГц и длительности импульса 200 мкс. Результаты измерений приведены на рисунке 3.2. Наибольшей твердостью обладает покрытие, полученное при частоте следования импульсов 1 кГц и длительности 200 мкс. Необходимо отметить, что полученные значения микротвердости измерений по Виккерсу существенно превышают значения, полученные методом инструментального индентирования, которые приведены в таблице 1, объяснение этого эффекта требует дополнительных исследований.

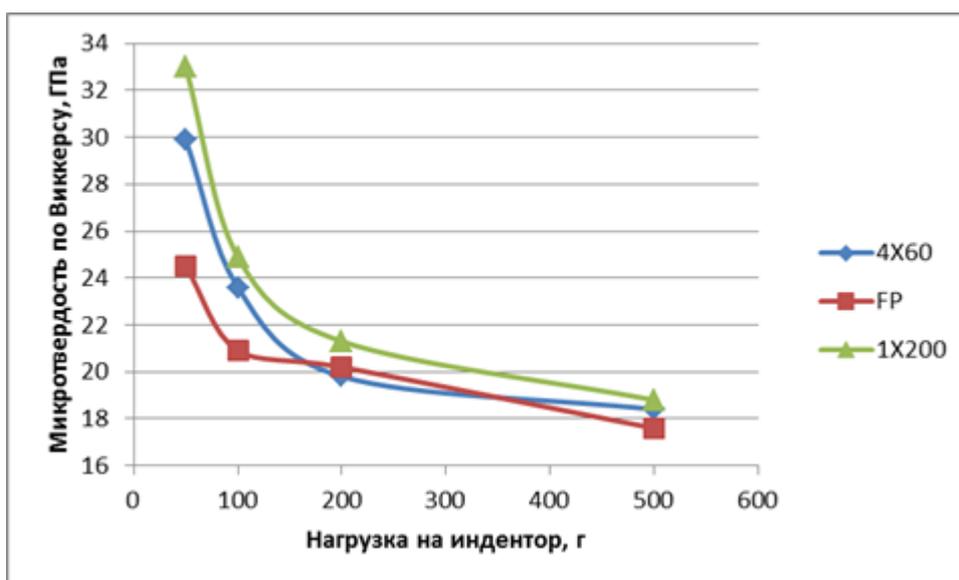


Рис. 3.2 Результаты измерений микротвердости по Виккерсу покрытий, полученных методом HiPIMS.

Внутренние напряжения покрытий HiPIMS в два раза ниже напряжений покрытий PCAD, но их уровень является достаточно высоким для структуры с преобладанием sp^2 связанных атомов углерода, что может быть связано с особенностями HiPIMS метода. Сравнивая значения коэффициентов трения начального (k_s), через 300 м пути (k_{300}), а также путь трения до полного износа покрытия (l) (см. табл. 3.1), можно утверждать, что по трибологическим характеристикам покрытия HiPIMS значительно уступают покрытиям PCAD. Износостойкость покрытия HiPIMS на порядок ниже износостойкости покрытия PCAD. При этом оба типа покрытий имеют приблизительно одинаковые значения среднеарифметического отклонения профиля поверхности (R_a), измеренные профилометром Surtronic 25 по ГОСТ 2789-73 (ISO 4287:2000).

На рисунке 3.3 приведены результаты адгезионных испытаний. При нагрузке $Lc1 \approx 40$ N на образце с покрытием HiPIMS появляются локальные участки отслаивания покрытия (сколы) сопровождающиеся всплеском акустической эмиссии. При нагрузке $Lc2 \approx 90$ N сигнал акустической эмиссии падает до нуля, а коэффициент трения резко возрастает в результате полного отслаивания покрытия HiPIMS. На образце с покрытием PCAD при нагрузке $Lc1 \approx 20$ N появляются трещины, а при нагрузке $Lc2 \approx 26$ N происходит потеря адгезии, разрушение покрытия сопровождается всплеском акустической эмиссии. Таким образом, в скретч-тесте покрытие HiPIMS показало адгезионную прочность значительно более высокую, чем у покрытия PCAD. Данный факт объясняется структурным различием покрытий. Благодаря большому содержанию sp^3 -фазы покрытие PCAD обладает высокими значениями твердости и модуля упругости, но является хрупким. Напротив, преобладание sp^2 -фазы углерода в покрытии, полученном методом HiPIMS, делает его более эластичным, что благоприятно сказывается на его адгезионных характеристиках. Кроме того, в скретч-тестах коэффициент трения покрытий HiPIMS ниже, чем у

покрытий PCAD, что связано с образованием графитоподобной смазки между покрытием и алмазным индентором в результате их взаимодействия.

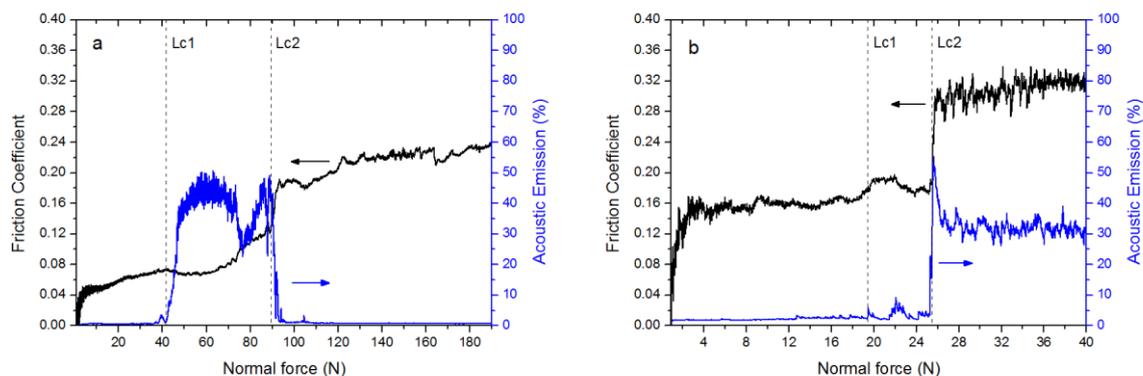
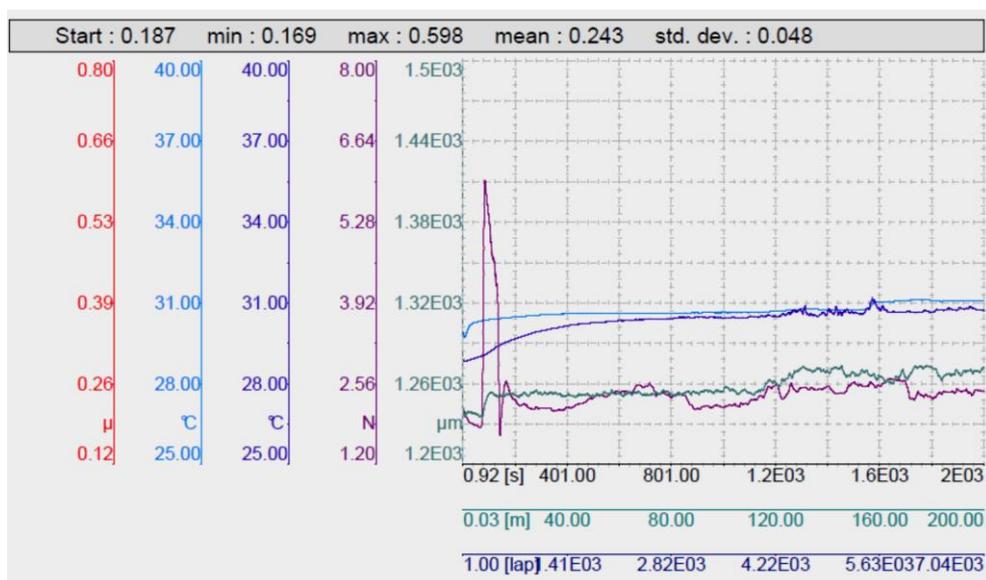
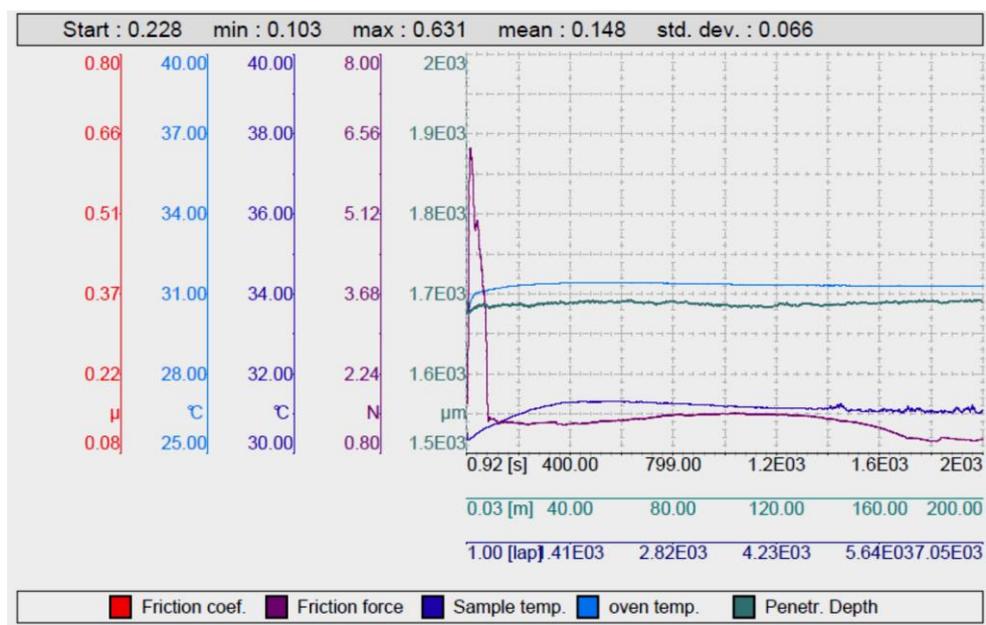


Рис. 3.3 Результаты скретч-теста углеродных покрытий, полученных методами HiPIMS (a) и PCAD (b)

На рисунке 3.4 приведены результаты трибологических исследований углеродных покрытий, полученных методами HiPIMS (a) и PCAD (b). Анализируя зависимости коэффициента трения от пути трения, можно сделать вывод о том трибологические характеристики углеродного покрытия, полученного методом PCAD превышают аналогичные характеристики покрытий, полученных методом HiPIMS. В частности, средняя величина коэффициента трения для покрытия, полученного методом PCAD составляет 0,148, а для HiPIMS – метода – 0,243



(a)



(б)

Рис. 3.4 Результаты трибологических исследований углеродных покрытий, полученных методами NiPIMS (a) и PCAD (b)

На рисунке 3.5 приведено изображение поверхности покрытий, полученных двумя различными методами. Распределение дефектов по

размерам представлено на рис.3.6. Максимальный размер дефектов составляет 8.5 мкм и 12.3 мкм для покрытий HiPIMS и PCAD соответственно. Удельная площадь дефектов рассчитывалась по формуле:

$$S_s = \frac{S_d}{S_0} * 100\%, \quad (3.1)$$

где S_d – суммарная площадь всех дефектов, S_0 – общая площадь исследуемой области (площадь оптического снимка). Для покрытий, полученных методами HiPIMS и PCAD удельная площадь дефектов приблизительно одинаковая 4.3 % и 4.5 % соответственно. Различие заключается лишь в распределении дефектов по размерам.

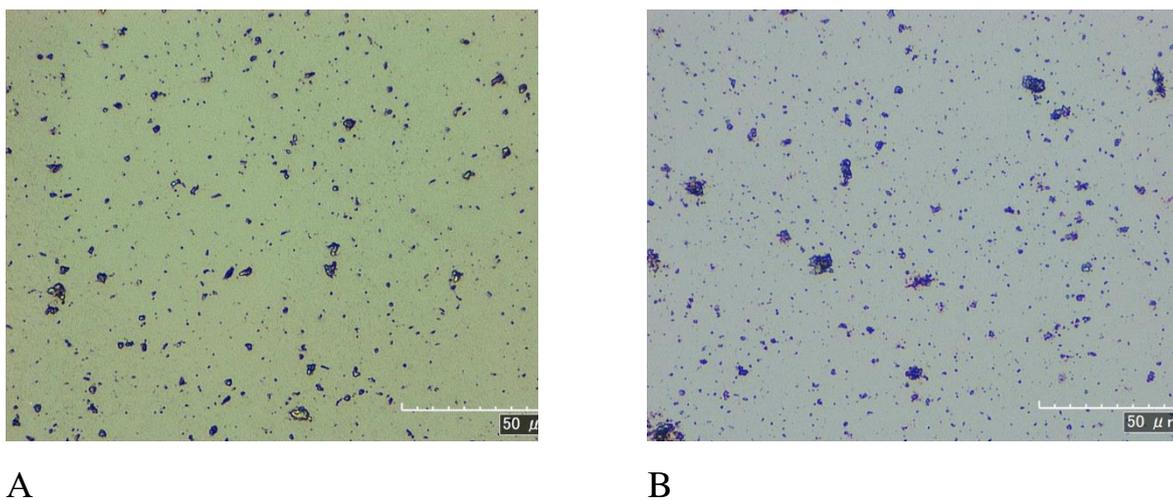
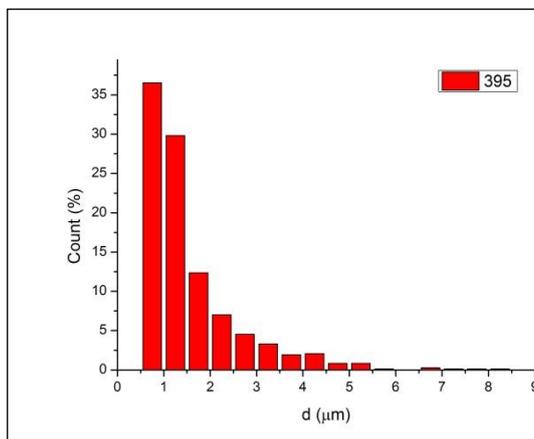
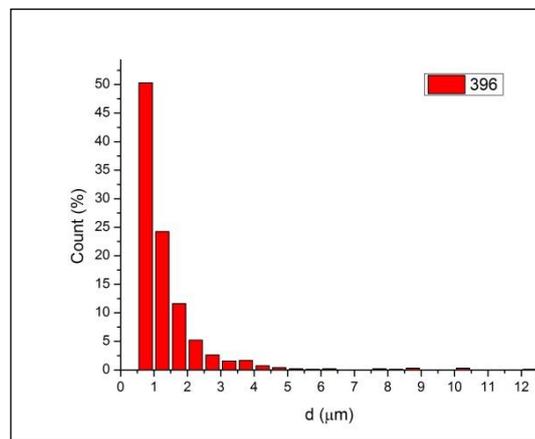


Рис. 3.5 Оптические снимки углеродных покрытий, полученных методами HiPIMS (a) и PCAD (b)



а



в

Рис. 3.6 Распределение дефектов по размеру в покрытиях, полученных методами HiPIMS (а) и PCAD (б)

ГЛАВА 4 ЭКОНОМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ВНЕДРЕНИЯ РАЗРАБОТКИ

Алмазоподобные углеродные покрытия (DLC) обладают высокой твердостью, низким коэффициентом трения, биологической совместимостью и могут использоваться для повышения эксплуатационных характеристик инструментов, деталей машин, медицинских имплантатов и др. изделий.

Свойства этих покрытий во многом зависят от способа их получения. В рамках проведенных исследований мы установили, что углеродные покрытия, получаемые импульсным вакуумно-дуговым методом (PCAD) обладают более высокими характеристиками, чем покрытия, получаемые (HiPIMS) – методом.

Исходя из этого с экономической точки зрения целесообразно использовать метод PCAD, что позволит повысить срок службы и эксплуатационные характеристики различных изделий, это позволит снизить эксплуатационные расходы, увеличить ресурс работы различных изделий. Кроме того, учитывая низкий коэффициент трения DLC, можно снизить энергозатраты и расход топлива. Дополнительный эффект может быть получен за счет уменьшения затрат на переналадку дорогостоящего оборудования.

Необходимо отметить экологическую безопасность технологии получения DLC методами физического осаждения (PVD), что исключает загрязнение окружающей среды. Кроме того, в техпроцессе не используются токсичные вещества.

Затраты на реализацию и стоимость оборудования для получения углеродных покрытий методами PCAD и HiPIMS примерно одинаковые.

ВЫВОДЫ

- Методом HiPIMS получены углеродные покрытия, которые по своим свойствам не уступают покрытиям, описанным в работах [71,72]. Однако по большинству характеристик (твердость, модуль упругости, износостойкость, и др.) эти покрытия существенно уступают покрытиям, полученным методом PCAD. Определяющую роль в данном случае играет соотношение sp^3 - и sp^2 -фаз в покрытиях.
- По результатам анализа спектров Рамана структура покрытия, полученного методом HiPIMS, представляет собой промежуточное состояние между sp^2 -G и a-C, с размером sp^2 кластеров около 1.3 нм. В покрытиях ta-C, полученных методом PCAD доминирует sp^3 -фаза.
- Оба типа покрытий имеют приблизительно одинаковую шероховатость поверхности и удельную площадь дефектов.
- Преимуществом покрытий, полученных методом HiPIMS, является более низкий уровень внутренних напряжений, кроме того, адгезионные характеристики покрытий, полученных методом HiPIMS в данной работе, превосходят аналогичные характеристики покрытий, полученных методом PCAD, в связи с этим представляет научный и практический интерес комбинация этих методов.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Robertson J. Amorphous Carbon // *Advances in Physics*. – 1986. – Vol.35, №4 – P. 317-374.
2. Ferrari A.C. Interpretation of Raman Spectra of Disordered and Amorphous Carbon / A.C. Ferrari, J. Robertson // *Physical Review*. – 2000. – Vol.B, №61. – P. 14095-14107. Tan J.C. Mechanical Properties of Hybrid Inorganic-organic Framework Materials: Establishing Fundamental Structure-property Relationships / J.C. Tan, A.K. Cheetham // *Chem. Soc. Rev.* – 2011. – Vol.40. – P. 1059-1080.
3. Dearnaley G. Biomedical Applications of Diamond-like Carbon Coatings: A Review / G. Dearnaley, J.H. Arps // *Surface and Coatings Technology*. – 2005. – Vol.200, №7. – P. 2518-2524.
4. Saryga E. Relation Between Physical Structure and Electrical Properties of Diamond-like Carbon Thin Films / E. Saryga, G.W. Bak // *Diamond and Related Materials*. – 2005. – Vol.14, №1. – P. 23-34.
4. Robertson J. Amorphous Carbon // *Advances in Physics*. – 1986. – Vol.35, №4 – P. 317-374.
5. Casiraghi C. Raman Spectroscopy of Hydrogenated Amorphous Carbons / C. Casiraghi, A.C. Ferrari, J. Robertson // *Physical Review*. – 2005. – Vol.B, №73. – P. 1-14.
6. Gupta B.E. Synthesis, Structure and Properties of Nanolayered DLC/DLC Films // A Thesis. Panjab University – 2003.
7. Aisenberg S., Chabot R. // *J. Appl. Phys.* 1971. V.42. P. 2953
8. Casiraghi, C., Piazza, F., Ferrari, A. C., Grambole, D., and Robertson, J., 2005, “Bonding in Hydrogenated Diamond-Like Carbon by Raman Spectroscopy,” *Diamond and Relat. Mater.*, 14, pp.1098-11020.
9. Thomson L.A. Biocompatibility of Diamond-like Carbon Coating / L.A. Thomson, F.C. Law, N. Rushton, J. Franks // *J. Biomaterials*. – 1991. – Vol.12, №1. – P. 37-40.

10. McKenzie, D. R., Mcphedran, R. C., Savvides, N., and Botten, I. C., 1983, "Properties and Structure of Amorphous Hydrogenated Carbon Film," *Philosophical Magazine B.*, 48, pp. 341-364.
11. Angus, J. C., and Wang, Y., 1991, "Diamond and Diamond-like Films and Coatings", Clausing, R. E., Angus, J. C., Horton, L. L., Koidl, P., eds., Springer-Voriag, New york, pp. 173.
12. Robertson, J., 1993, "Deposition Mechanisms for Promoting Sp³ Binding in Diamond-Like Carbon," *Diamond Relat.Mater.*, 2, pp. 984-989.
13. Tamor, A., and Wu, C. H., 1990, "Graphitic Network Models of Diamond Like Carbon," *J. Appl. Phys.*, 67, pp. 1007-1012. 101
14. Jager, C., Gottwald, J., Spiess, H. W, and Newport, R. J., 1994, "Structural Properties of Amorphous Hydrogenated Carbon III NMR Investigations," *Phys. Rev. B.*, 50, pp. 846-851
15. Grill, A., Patel, V., Meyerson, B. S., 1991, Tzeng, Y., Yoshikawa, M., Feldman, A., eds., "Applications of Diamond Films and Related Materials", Elsevier Science, New York.
16. Erdemir, A., and Donnet, C., 2006, "Tribology of Diamond-Like Carbon Films: Recent Progress and Future Prospects," *J. Phys. D.*, 39, R311.
17. Donnet, C., and Erdimir, A., 2008, "Tribology of Diamond-Like Carbon Films" Springer, Heidelberg.
18. Kano, M., Yasuda, Y., Okamoto, Y., Mabuchi, Y., Hamada, T., Ueno, T., Ye, J., Konishi, S., Takeshima, S., Martin, J. M., Bouchet, M. I. D., and LeMogne , T., 2005, "Ultralow Friction of DLC in Presence of Glycerol Mono-Oleate (GNO)," *Tribology Lett.*, 18, pp. 245-251.
19. Matta, C., Joly-Pottuz, L., Bouchet, M. I. D., and Martin, J. M., 2008 , "Superlubricity and Tribochemistry of Polyhydric Alcohols," *Phys. Rev. B.*, 78, pp. 085436.
20. Goglia, P., Berkowitz, J., Hoehn, J. Xidis, A., and Stover, L., 2001, "Diamond-Like Carbon Applications in High Density Hard Disc Recording Heads," *Diamond Relat. Mater.*, 10, pp. 271- 277.

21. Gui, J., 2003, "Tribology Challenges for Head-Disk Interface Toward 1 Tb/in²," *IEEE Trans. Magn.*, 39, pp. 716-721.
22. Mate, C. M., Toney, M. F., and Leach, K. A., 2001, "Roughness of Thin Perfluoropolyether Lubricant Films: Influence on Disk Drive Technology," *IEEE Trans. Magn.*, 37, pp. 1821-1823.
23. Robertson, J., 2003, "Requirements of Ultrathin Carbon Coating for Magnetic Storage Technology," *Tribology Int.*, 36, pp. 405-415.
24. Robertson, J., 2008, "Ultrathin Carbon Coatings for Magnetic Storage Technology," *Int. J. Prod. Dev.*, 5 pp. 321-338. 102
25. Zhong, M., Zhang, C., Luo, J., 2008, "Effect of Substrate Morphology on the Roughness Evolution of Ultra Thin DLC Films," *Appl. Surface Sci.*, 254, pp. 6742-6748.
26. Chowala, M., 2003, "a-C Applications: Overview and Market Potential," Silva, S.R. P., eds., *Properties of Amorphous Carbon*, EMIS Datareviews Series, 29, INSPEC, London, pp. 311-312.
27. Choi, S. W., Kim, K., Junsin Yi, J., Hong, B., 2008, "DiamondLike Carbon Protective Anti-Reflection Coating for Si Solar Cell," *Mater. Lett.*, 62, pp. 577-580.
28. Prasad, C. K., Krishnan, L. K., 2008, "Regulation of Endothelial Cell Phenotype by Biomimetic Matrix Coated on Biomaterials for Cardiovascular Tissue Engineering," *Acta Biomaterialia.*, 4, pp. 182-191.
29. Roy, R. K., and Lee, K. R., 2007, "Biomedical Applications of Diamond-Like Carbon Coatings: A Review," *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials.*, 83B(1), pp.72-84.
30. Boutroy, N., Pernel, Y., Rius, J. M., Auger, F., von Bardeleben, H. J., Cantin, J. L., Abel, F., Zeinert, A., Casiraghi, C., Ferrari, A. C., and Robertson, J., 2006, "Hydrogenated Amorphous Carbon Film Coating of PET Bottles for Gas Diffusion Barriers," *Diamond Relat. Mater.*, 15(4-8), pp. 921- 927.
31. Silva, F., Michau, A., Bonnin, X., Gicquel, A., Boutroy, N., Chomel, N., and Desoutter, L., 2007, "Electromagnetic Modelling of a Microwave Cavity

Used for the Deposit of Amorphous Carbon Films on the Inner Wall of PET Bottles,” *Diamond Relat. Mater.*, 16(4-7), pp. 1278-1281.

32. Piazza, F., Grambole, D., Schneider, D., Casiraghi, S., Ferrari, A. C., and Robertson, J., 2005, “Protective Diamond-Like Carbon Coatings for Future Optical Storage Disks,” *Diamond Relat. Mater.*, 14(3-7), pp. 994- 999.

33. Suzuki, T., and Kodama, H., 2009, “Diamond-Like Carbon Films Synthesized Under Atmospheric Pressure Synthesized on PET Substrates,” *Diamond Relat. Mater.*, 18(5-8), pp. 990-994. 103

34. Kodama, H., Shirakura, A., Hotta, A., and Suzuki, T., 2006, “Gas Barrier Properties of Carbon Films Synthesized by Atmospheric Pressure Glow Plasma,” *Surf. Coat. Technol.*, 201(3-4), pp. 913- 917.

35. Amorphous diamond coating of blades [Текст]: пат. 6289593 США: МПК7 С 23 С 14/32 (20060101), С 23 С 14/06 (20060101), В 26 В 21/00 (20060101), В 26 В 21/60 (20060101), С 23 С 14/22 (20060101) / Decker Thomas G. (США), Lundie Gregory P. (США), Pappas David L. (США), Welty Richard P. (США), Parent C. 306 Robert (США); патент. поверенный Folsom Thomas C. Chrisman Bynum & Johnso (США).

36. Diamond-like carbon film for sliding parts and method for production thereof [Текст]: пат. 2083095 ЕС : МПК7 С 23 С 14/06, С 23 С 16/26, С 23 С 28/04 / ИТО HIROTAKA (Япония), YAMAMOTO KENJI (Япония); заявитель KOBE STEEL LTD (Япония).

37. Hara S. Elemental composition of β -SiC(001) surface phases studied by medium energy ion scattering / Hara S., Slijkerman W.F, Van-der-Veen J.F. // *Surface Science Letters*. – 1990. – V.231. – P.196 – 200.

38. Method of forming hydrogen-free diamond like carbon (DLC) films [Текст]: пат. 5939149 США: МПК7 В 05 D 3/06, С 23 С 16/26, Н 05 Н 1/00 / Jang Jin (Корея), Park Kyu Chang (Корея); заявитель Orion Electric Co., Ltd. (Корея).

39. Electron emission source and field emission display device [Текст]: пат. 1930931 ЕС : МПК7 Н 01 J 1/304; Н 01 J 29/04; Н 01 J 31/12; Н 01 J 1/30; Н

01 J 29/04; H 01 J 31/12 / LO JASON (Китай), JENG LIAN-MIN (Китай); заявитель TATUNG CO (Тайвань)

40. System and method for displaying digital image files [Текст]: пат. 0284539 США : МПК7 G 06 F 12/00 / HUANG TENG-YU (Китай); заявитель HONG FU JIN PRECISION INDUSTRY (ShenZhen) Co., LTD (Тайвань).

41. Coated article with DLC inclusive layer(s) having increased hydrogen content at surface area: пат. 6592993 США: МПК7 B 05 D 5/08; B 08 B 17/06; B 32 B 17/10; B 60 S 1/54; B 60 S 1/58; C 03 C 3/076; C 03 C 17/22; C 03 C 17/34; C 03 C 17/36; C 03 C 23/00; B 05 D 5/08; B 08 B 17/00; B 32 B 17/06; B 60 S 1/02; B 60 S 1/56; C 03 C 3/076; C 03 C 17/22; C 03 C 17/34; C 03 C 17/36; C 03 C 23/00; B 32 B 9/00 / Veerasamy, Vijayen S. (США); заявитель Guardian Industries Corp. (США)

42. Fan Zhang Synthesis of Nano-crystalline Diamond Films / Zhang Fan, Zhang Yufeng, GAO Qiao-Jun // Chin. Phys. Lett. – 2000. – V.17. –№ 5. –P. 376

43. DLC film coated plastic container [Текст]: пат. 2052987 ЕС : МПК7 B 65 D 23/02, B 65 D 23/08, C 23 C 16/04, C 23 C 16/26, C 23 C 16/505 / YAMASAKI TERUYUKI (Япония), SHIRAKURA AKIRA (Япония), ANDO HIDEYASU (Япония) ; заявитель KIRIN BREWERY (Япония).

44. High efficiency diamond solar cells [Текст]: пат. 7368658 США : МПК7 H 01 L 31/0256 / Gruen; Dieter M. (США); заявитель The United States of America as represented by the United States Department of Energy (США).

45. Urea and sulfamide derivatives as inhibitors of tafia [Текст]: пат. 0035930 США : МПК7 A 61 K 31/195, A 61 K 31/27, A 61 K 31/42 / KALLUS Christopher (Германия); заявитель SANOFI-AVENTIS (Франция)

46. Kouya OOHIRA. Characteristics and Applications of DLC Films // NTN Technical Review. – 2009. – №77. – P. 90-95.

47. Pochet, L.F., P. Howard, and S. Safaie, CVD coatings: from cutting tools to aerospace applications and its future potential. Surface and Coatings Technology, 1997. 94-95: p. 70-75.

48. Wronski, Z.S. and G.J.C. Carpenter, Carbon nanoshells obtained from leaching carbonyl nickel metal powders. *Carbon*, 2006. 44(9): p. 1779-1789.
49. Grainger, S., *Engineering coatings : design and application*. 1989, [S.l.]: Industrial Press, Inc.
50. 13. Zeghni, A.E. and M.S.J. Hashmi, Comparative wear characteristics of tin and titanium coated and uncoated tool steel. *Journal of Materials Processing Technology*, 2004. 155-156: p. 1923- 1926.
51. ASM Handbook. Vol. 18. 1992.
52. Wagner, J., et al., The effect of deposition temperature on microstructure and properties of thermal CVD TiN coatings. *International*
53. V.E.Strel'nitskij et al. //DAN UkrSSR. 1976, A5, p.459. (Rus.).
54. V.E.Strel'nitskij et al. //DAN UkrSSR, 1977, A8, p.760. (Rus.).
55. V.E.Strel'nitskij, V.G.Padalka, S.I.Vakul
56. B.F.Coll, D.M.Sanders //Surface and Coatings Technology, 1996, N81, p.42–51.
57. A.S.J.Gilmour and D.L.Lockwood //Proc. IEEE, 1972, N60, p.977.
58. A.I.Maslov, G.K.Dmitriyev, Y.D.Chistyakov //Pribory Tekhnika Experimenta, 1985, N3, p.146–149. (Rus.).
59. P.Siemroth, T.Schulke, T.Witke //Surf. and Coatings Technology. 1994, N68-69, p.314–319.
60. A.Anders //Surf. And Coat. Techn., 1999, N1120- 121, p.319.
61. I.I.Aksenov et al. //USSR Authors' Certificat No.1040631,24.06.1980.(Rus.): US Patent No. 4551221, Nov. 5.1985.
62. I.I.Aksenov, V.G.Padalka, V.M.Khoroshikh. //Fizika Plazmy. 1979, v.5, N3,p.607–612.
63. M.Keidar, I.Beilis, R.L.Boxman, S.Goldsmith. //12th International Symp. on Plasma Chemistry, Aug.1995, Minneapolis, Minnesota, USA. Proc., v.3, p.1367.
64. R.L.Boxman and S.Goldsmith //Surface and Coat. Tech. 1992, N52, p.39–50.

65. R.L.Boxman //Proc. Of the XIXth ISDEIV, Xi'an, China, Sept.,2000, N1-8.
66. M. Ohring, Materials Science of Thin Films: Depositions & Structure 2nd Edition, San Diego, USA: Academic Press, (2002).
67. P. Signumd, Phys. Rev. 184 (1969) 383.
68. D. M. Mattox, Handbook of Physical Vapour Deposition (PVD) Processing: Film Formation, Adhesion, Surface Preparation & Contamination Control, New Jersey, USA: Noyes Publications, (1998), pp. 472.
69. U. Helmersson, M. Lattemann, J. Bohlmark, A.P. Ehiasarian, J.T. Gudmundsson, Thin Solid Films 513 (2006) 1-24.
70. K. Sarakinos, J. Alami, S. Konstantinidis, Surface and Coatings Technology 204 (2010) 1661-1684. Оскомов К.В., Соловьев А.А., Работкин С.В. // Журнал технической физики. 2014. Т. 84. Вып. 12. С. 73–76.
71. Meidong Huang, Xueqian Zhang, Peiling Ke. et al. // Applied Surface Science. 2013. V.283. P. 321–326.
72. Fengji Li, Sam Zhang, Junhua Kong. et al. // Thin Solid Films. 2011. V.519. P. 4910–4916.
73. Andre Anders // J. Appl. Phys. 2017. V.121 P. 171101.
74. Лалазарова Н. А. Определение твердости тонких покрытий, 2009.
75. ГОСТ Р 8.748-2011(ИСО 14577-1:2002) Государственная система обеспечения единства измерений. Металлы и сплавы. Измерение твердости и других характеристик материалов при инструментальном индентировании, 2013.
76. Ferrari A. C., Robertson J. // Phys. Rev. B. 2000. V. 61. N. 20. P. 14095–14107.
77. Тихомиров С., Кимстач Т. // Аналитика. 2011. №.1. С. 28–32.
78. Filik J., Harvey J.N., Allan N.L. et. al. // Phys. Rev. B. 2006. V. 74. N.3. P. 035423.
79. Buntov E.A., Zatsepin A.F., Guseva M.B. et al. // Carbon. 2017. V.117. P. 271–278.

80. Piscaneca S., Maurib F., Ferrara A.C., et al. // *Diamond & Related Materials*. 2005. V. 14. P. 1078–1083.
81. Колпаков А.Я., Поплавский А.И., Галкина М.Е., Суджанская И.В., Мерчанский О.Ю. Влияние угла наклона плазменного потока углерода к подложке и последующего отжига на внутренние напряжения и структуру углеродных наноразмерных покрытий, полученных импульсным вакуумно-дуговым методом // *Упрочняющие технологии и покрытия*. – 2012. – №4(88) – С. 40-45