

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования «Московский государственный университет  
имени М.В. Ломоносова», физический факультет  
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт машиноведения имени А.А. Благонравова РАН

---

*На правах рукописи*

ЛЕВИН ИВАН СЕРГЕЕВИЧ

**ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫХ СОСТОЯНИЙ И  
ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ АЛМАЗОПОДОБНЫХ ПОКРЫТИЙ,  
ЛЕГИРОВАННЫХ МЕТАЛЛАМИ VI ГРУППЫ**

01.04.07 – физика конденсированного состояния

Диссертация

на соискание ученой степени кандидата  
физико-математических наук

Научный руководитель:

кандидат физико-математических наук Авдюхина В.М.

М о с к в а – 2016

<b>О Г Л А В Л Е Н И Е</b> .....	2
<b>В В Е Д Е Н И Е</b> .....	5
<b>Г Л А В А I. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР</b>	
§ I.1. Основные типы и свойства алмазоподобных структур .....	14
§ I.2. Основные методы получения алмазоподобных покрытий .....	22
§ I.3. Трибологические и механические и свойства алмазоподобных покрытий .....	26
§ I.4. Структура пленок на основе карбидов переходных металлов .....	38
<i>а) Кристаллические структуры пленок на основе карбидов переходных металлов</i> .....	39
<i>б) Аморфные пленки карбидов переходных металлов</i> .....	41
<i>в) Модели структуры алмазоподобных углеродных покрытий</i> .....	46
<i>г) Электронная структура и химическая связь тонких пленок аморфного карбида хрома</i> .....	49
<b>Г Л А В А II. ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА</b>	
§ II.1. Получение образцов .....	52
§ II.1.1. <i>Приготовление образцов методом магнетронного распыления</i> .....	52
§ II.1.2. <i>Приготовление образцов методом плазмохимического осаждения</i> .....	54
§ II.2. Методика рентгендифракционного исследования образцов покрытий и обработки полученных дифракционных картин .....	56
§ II.3. Расчет функции радиального распределения из рентгендифракционных данных .....	65
<i>а) Метод функции радиального распределения атомов (ФРРА)</i> .....	65
<i>б) Параметры, определяемые из кривых радиального распределения электронной плотности</i> .....	68
§ II.4. Вычисления функции радиального распределения с использованием программы PDFgetX3 .....	69
§ II.5. Методика проведения трибологических испытаний образцов .....	72

§ II.6. Методика проведения механических испытаний образцов .....	77
§ II.7. Использование метода рамановской спектроскопии для исследования образцов алмазоподобных покрытий .....	81
§ II.8. Определение химического состава покрытий .....	82
<b>Г Л А В А III. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРУКТУРНО - ФАЗОВЫХ ХАРАКТЕРИСТИК АЛМАЗОПОДОБНЫХ ПОКРЫТИЙ ИЗ РЕНТГЕНДИФРАКЦИОННЫХ ДАННЫХ</b>	
§ III.1. Химический состав исследованных покрытий .....	84
§ III.2. Рентгендифракционные исследования алмазоподобных покрытий....	85
§ III.3. Определение фазового состава и структурных характеристик образцов алмазоподобных покрытий, легированных хромом.....	94
§ III.4. Определение фазового состава и структурных характеристик образца алмазоподобного покрытия, легированного молибденом.....	106
§ III.5. Определение фазового состава и структурных характеристик образцов алмазоподобных покрытий, легированных вольфрамом .....	110
§ III.6. Расчет и анализ функций радиального распределения в фазах, обнаруженных в исследованных покрытиях.....	112
<b>Г Л А В А IV. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ ФИЗИЧЕСКИХ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СВОЙСТВ ПОКРЫТИЙ</b>	
§ IV.1. Результаты исследования микромеханических характеристик алмазоподобных покрытий.....	118
§ IV.2. Результаты исследования трибологических характеристик алмазоподобных покрытий .....	119
<b>Обсуждение полученных результатов</b> .....	128
<b>ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ</b> .....	130
Список печатных работ, опубликованных по теме диссертации.....	132
<b>СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ</b> .....	140

## Используемые сокращения и обозначения

- АПП – алмазоподобные (diamond-like carbon, DLC) покрытия;
- ОКР – область когерентного рассеяния;
- МРСА – метод электронно-зондового микрорентгеноспектрального анализа;
- РРА – метод радиального распределения атомов;
- РРЭП – радиальное распределение электронной плотности  $\rho(r)$ ;
- РФС (XPS) – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия;
- СКР – спектроскопия комбинационного рассеяния (КР);
- ФРР(А) – функция радиального распределения (атомов);
- a*-С – безводородное АПП (покрытие аморфного углерода);
- a*-С:Н – гидрогенизированное АПП;
- ta*-С – тетраэдрический аморфный углерод;
- a*-С:Н:Cr – гидрогенизированное АПП, легированные хромом;
- a*-С:Н:W – гидрогенизированное АПП, легированные вольфрамом;
- a*-С:Н:Mo:Si – гидрогенизированное АПП, легированные молибденом и кремнием;
- CVD – химическое газотранспортное осаждение из пара (паровой фазы) ;
- EXAFS – спектроскопия протяжённой тонкой структуры края спектра рентгеновского поглощения;
- $f_{mp}$  – коэффициент трения;
- $F(q)$  – структурный фактор;
- $G(r)$  – функция радиального распределения;
- $S(q)$  – парциальная функция Фабера-Займана;
- GFA – стеклообразующая способность;
- GRF – диапазон стеклообразования;
- $H_{\mu}$  – микротвердость;
- $H_V$  – число твердости по Виккерсу;
- $I(q)$  – измеренная интенсивность рассеяния рентгеновских лучей;
- Me-DLC – АПП, легированные металлом (Me);
- РМР – реактивное магнетронное распыление;
- МР – магнетронное распыление;
- PVD – физическое осаждение из пара (паровой фазы);
- PACVD – плазменно-ассистированное химическое осаждение из паровой фазы.

## ВВЕДЕНИЕ

### Актуальность тематики

Создание высокопрочных покрытий и исследование их функциональных характеристик, к которым в первую очередь относятся трибологические (коэффициент трения и износостойкость поверхности) и механические (нано- и микротвердость, модуль Юнга) являются одной из актуальных задач физики конденсированного состояния вещества. Это связано как с потребностью создания материалов (покрытий) с заданными свойствами, так и с рекомендациями по увеличению ресурса работы таких систем.

Решение этих задач неразрывно связано со структурными исследованиями, поскольку именно структурные характеристики определяют практически все важнейшие физические и эксплуатационные свойства покрытий. Особое место среди большого числа современных методов исследования реальной структуры материалов занимают рентгеноструктурные, позволяющие неразрушающим способом получить информацию о структуре и фазовом состоянии покрытий.

Одним из способов повышения надежности и увеличения срока службы материалов является модификация их поверхности путем нанесения функционального покрытия [1]. Среди различных видов таких покрытий особо следует выделить алмазоподобные (АПП, DLC (diamond-like carbon) coatings), которые состоят из атомов углерода как с алмазными ( $sp^3$ ), так и с графитоподобными ( $sp^2$ ) связями, объединенными в аморфную структуру [2-3]. Такое сочетание химических связей в их структуре является многообещающим, поскольку  $sp^3$ -связи обеспечивают алмазоподобным покрытиям твердость алмаза, а  $sp^2$ -связи – низкое сопротивление сдвигу, характерное для графита.

Иллюстрацией увеличивающегося интереса к алмазоподобным углеродным покрытиям может служить число научных публикаций на эту тему (рис. 1).

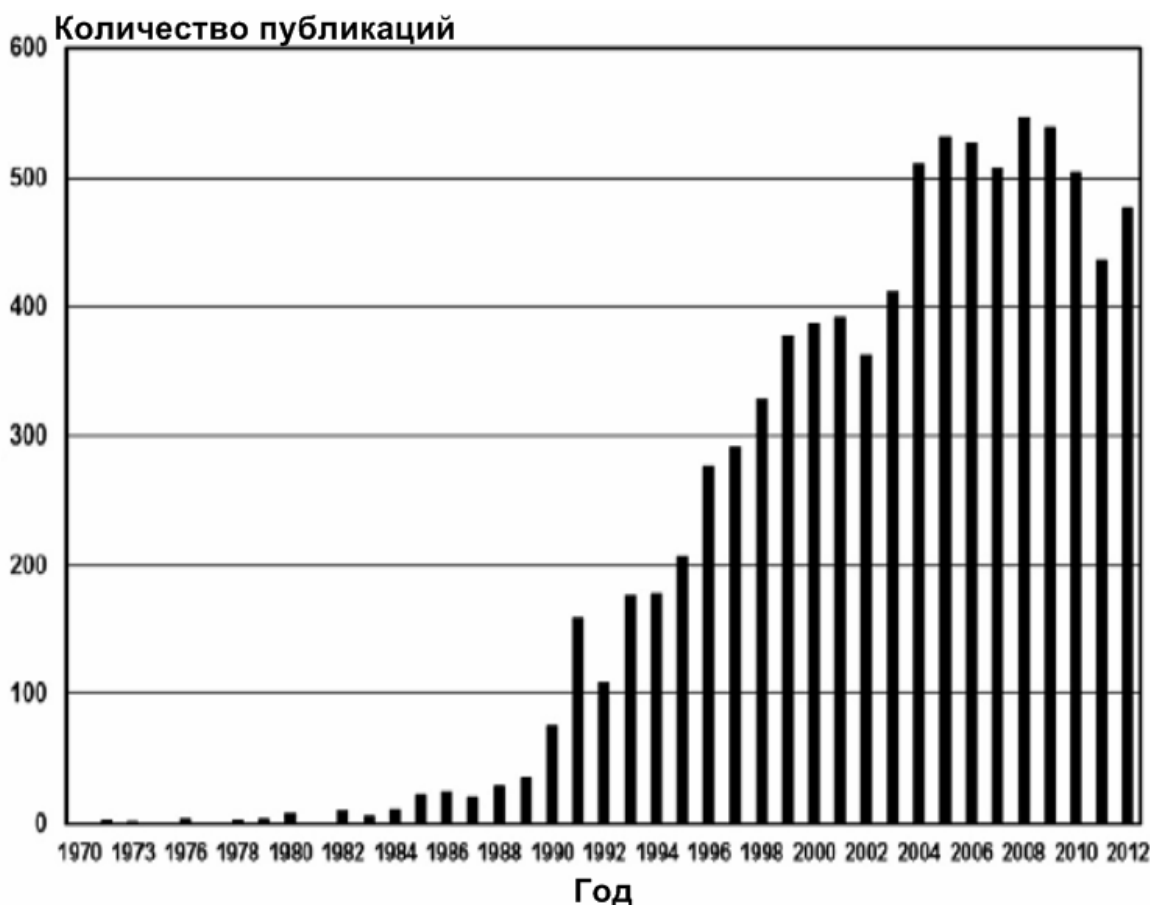


Рис. 1.

*Количество публикаций, посвященных алмазоподобным углеродным покрытиям (на основе базы данных Scopus) [4].*

В настоящее время алмазоподобные покрытия находят широкое практическое применение в качестве функциональных слоев, основная функция которых заключается в существенном повышении прочностных характеристик, а также в уменьшении коэффициента трения [5-6] при использовании изделий в различных условиях нагрузки и трения. Так, например, в [7] описано снижение величины коэффициента трения на 75-85%, когда одно из тел трущейся пары (плоская стальная поверхность или стальной шарик) были покрыты алмазоподобным углеродным покрытием. Если же обе поверхности пары трения были модифицированы путем нанесения алмазоподобных покрытий, то наблюдалось дополнительное снижение коэффициента трения.

В то же время необходимо отметить, что у большинства алмазоподобных покрытий (как не содержащих водород ( $a-C$ ), так и гидрогенизированных ( $a-C:H$ )) имеется ряд недостатков, к которым можно отнести низкую адгезию к подложке и высокий уровень сжимающих остаточных напряжений. Чтобы устранить или уменьшить эффект от этих недостатков, при формировании алмазоподобных покрытий проводят их легирование различными элементами [8]. Так, введение атомов металла в алмазоподобную углеродную матрицу может существенно снизить внутренние напряжения и, в целом, улучшить механические и трибологические свойства покрытий за счет того, что алмазоподобные покрытия обладают высокой твердостью и низким коэффициентом трения, а металлы характеризуются высокой пластичностью.

В настоящее время одним из перспективных способов улучшения функциональных характеристик алмазоподобных покрытий является их легирование карбидообразующими металлами за счет образования в их матрице ультрадисперсных карбидных включений. Использование в качестве карбидообразующих переходных металлов хрома, вольфрама и молибдена при легировании алмазоподобных покрытий должно способствовать высоким противозносным и антифрикционным свойствам, как это было отмечено, например, в [9] для алмазоподобных покрытий, допированных хромом.

Необходимо отметить, что свойства покрытий также существенно зависят и от способа их получения: свойств и чистоты исходных компонентов, вакуумных условий, энергии частиц, температуры, времени напыления и т.д. Метод реактивного магнетронного распыления, использующий в качестве активной атмосферы углеводороды в газообразном состоянии и смеси на их основе, и метод плазмохимического осаждения, с использованием кремнийорганических прекурсоров, являются в настоящее время перспективными с точки зрения получения износостойких алмазоподобных покрытий [5-6,8].

Легирующие добавки также могут существенно влиять на свойства и функциональные характеристики алмазоподобных покрытий. Однако вопрос о характере влияния их фазового состава, микроструктуры на механические и триботехнические свойства алмазоподобных покрытий остается, в целом, все еще открытым. Действительно, в настоящее время в литературе представлено сравнительно мало данных о тонкой структуре покрытий с вышеперечисленными добавками, тогда, как известно, что в большинстве случаев именно структурно-фазовые характеристики определяют основные свойства таких сложных наноструктурированных либо аморфизированных алмазоподобных покрытий.

**Целью диссертационной работы** явилось установление характера влияния атомнокристаллической структуры и особенностей фазового состава на физические свойства (трибологические и механические характеристики) алмазоподобных углеродных покрытий, легированных металлами VI группы.

Для достижения поставленной цели в работе были решены следующие задачи:

- 1) с целью установления особенностей структуры и фазового состава:
    - а) алмазоподобных покрытий, синтезированных методом магнетронного реактивного распыления хрома в различных активных газовых смесях на основе ацетилен и азота/воздуха;
    - б) алмазоподобных покрытий, легированных вольфрамом, полученных с помощью катодного распыления составной мишени (графит + вольфрам) в атмосфере чистого ацетилен и чистого аргона;
    - в) алмазоподобных покрытий, допированных кремнием и молибденом, полученных путем плазмохимического осаждения из паровой фазы кремнийорганического прекурсора
- были проведены их комплексные исследования (рентгеновская дифрактометрия, микрорентгеноспектральный анализ, спектроскопия комбинационного рассеяния).



2) Проанализированы особенности состояния (на наноуровне) исследованных покрытий, полученные из данных рентгendifракционного эксперимента с помощью метода функций радиального распределения атомной плотности.

3) Установлена связь структуры и фазового состава алмазоподобных углеродных покрытий с методами их нанесения, типом легирующих добавок и их трибологическими и механическими характеристиками.

### **Научная новизна работы**

В работе впервые показано, что:

1. нанокompозитная структура алмазоподобных покрытий, легированных хромом, в фазовый состав которых входят ультрадисперсные включения фазы металлического хрома, его фазы внедрения и матрица на основе аморфного гидрогенизированного углерода, приводит к высоким трибологическим и механическим свойствам таких алмазоподобных покрытий;

2. амплитуда осцилляций функции радиального распределения в наноструктурированных покрытиях, легированных хромом, значительно уменьшается на межатомных расстояниях  $10 \div 15$  нм, что сопоставимо с размерами экспериментально наблюдаемых в них областей когерентного рассеяния включений металлического хрома, тогда как в рентгеноаморфных покрытиях  $a\text{-C:H:W}$  и  $a\text{-C:H:Mo:Si}$  корреляционный радиус не превышает 1 нм;

3. рентгеноаморфная структура, в которой отсутствуют сколько-нибудь протяженные области с дальним порядком, ответственна за низкие трибологических характеристик покрытий  $a\text{-C:H:W}$  и  $a\text{-C:H:Mo:Si}$ ;

4. формирование наноразмерных выделений нитридных фаз хрома происходит по мере увеличения доли азота в составе активной атмосферы при напылении покрытий  $a\text{-C:H:Cr}$ , что способствует повышению

трибологических и механических характеристик таких алмазоподобных покрытий;

5. легирование хромсодержащих покрытий  $a\text{-C:H:Cr}$  кислородом путем замены азота на воздух при их изготовлении, которое проводилось с целью получить покрытия с высоким содержанием наноразмерных оксидных фаз хрома, не позволило сформировать в них алмазоподобную структуру за счет их обезуглероживания.

### **Научно-практическая значимость работы**

Полученные в диссертационной работе результаты являются основой для дальнейших исследований механизма влияния легирующих добавок, особенностей методов и условий напыления алмазоподобных углеродных покрытий на их структурно-фазовые и функциональные характеристики.

Проведенные рентгendifракционные исследования структурно-фазового состояния АПП показали, что использование при магнетронном напылении газовой смеси, содержащей азот, приводит к образованию фаз нитридов хрома, что позволяет создавать алмазоподобные покрытия с достаточно низкими значениями коэффициента трения и повышенной работоспособностью. Данная технология представляет значительный интерес с точки зрения её практического использования.

Отдельные части данной диссертационной работы используются при чтении лекций магистрантам, обучающимся по направлению «Дифракционные и ядерно-резонансные методы исследования конденсированных сред» на кафедре физики твердого тела физического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова.

Часть диссертационной работы выполнена при поддержке РФФИ (проекты №№ 11-08-00802, 15-08-05264), Программы ОЭММПУ РАН «Многоуровневое исследование свойств и поведения перспективных материалов для современных узлов трения» (проект № 12), НИР «Исследования местных и объемных деформаций и разрушения

конструкционных металлических и композиционных материалов и покрытий при статическом, длительном статическом, циклическом и контактном нагружениях в зависимости от структурного состояния материала и поверхности» (ГР № 01201355401) (в рамках п. № 28 Программы ФНИ ГАН на 2013-2020 гг.) и НИР «Структурная эволюция самоорганизующихся твердотельных систем (на мезо- и атомарном уровнях)» (ГР № 01200108657).

### **Положения, выносимые на защиту**

1. Условия формирования гетерофазной структуры покрытий аморфного гидрогенизированного углерода  $a$ -C:H:Cr, полученных методом реактивного магнетронного распыления в смесях ацетилен-азот, состоящей из наноструктурированных областей металлической фазы и наноразмерных выделений фаз карбидов и нитрида хрома.

2. Способы управления структурно-фазовыми характеристиками  $a$ -C:H:Cr покрытий путем изменения состава активной атмосферы при использовании метода реактивного магнетронного распыления.

3. Причины деградации трибологических характеристик покрытий  $a$ -C:H:W и  $a$ -C:H:Si-Mo за счет формирования в них рентгеноаморфной структуры.

4. Выявление покрытий, обладающих оптимальным сочетанием функциональных характеристик.

**Апробация результатов исследования** осуществлена в публикациях, докладах и выступлениях на следующих конференциях:

II, III и IV Международные научные конференции «Фундаментальные исследования и инновационные технологии в машиностроении», Москва, 2012, 2014, 2015 гг.; V Международная конференция «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов», Москва, 2013 г.; Международный симпозиум «Физика кристаллов – 2013», Москва, 2013 г.; VI Евразийский симпозиум по проблемам прочности материалов и машин для регионов холодного климата, Якутск, 2013 г.; XI и XII Международные конференции «Пленки и покрытия», Санкт-Петербург, 2013, 2015 гг.; V

Международная конференции с элементами научной школы для молодежи «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества», Суздаль, 2014 г.; Научная конференция «Ломоносовские чтения», МГУ им. М.В. Ломоносова, 2014–2016 гг.; XII Международная конференция по наноструктурированным материалам «NANO 2014», Москва, 2014 г., III Международная конференция «Живучесть и конструкционное материаловедение», Москва, 2014 г.; IV Российско-Японский научно-технический семинар «Современные методы исследования структуры материалов и их применение в материаловедении», Москва, 2014г.; X и XI Научно-технические конференции с международным участием «Проблемы машиностроения: Трибология – машиностроению», Москва, 2014, 2016 гг.; VI Международная конференция «Кристаллофизика и деформационное поведение перспективных материалов», Москва, 2015 г.; II Всероссийская молодежная научно-техническая конференция с международным участием «Инновации в машиностроении», Москва, 2015 г.; VIII Международная конференция «Микромеханизмы пластичности, разрушения и сопутствующих явлений» (MPFP-2016), Тамбов, 2016 г.; XVII Международная молодежная конференция «Гагаринские чтения», Москва, 2016 г.; XXIII Всероссийская научная конференция «Вакуумная техника и технология», Санкт-Петербург, 2016 г., VI Всероссийская конференция по наноматериалам «НАНО-2016», Москва, 2016 г.

### **Публикации**

Результаты диссертационной работы освещены в 10 статьях, опубликованных в рецензируемых научных изданиях, индексируемых в базах данных WOS, SCOPUS, RSCI (РИНЦ), из них 6 статей в реферируемых журналах, рекомендованных ВАК, а также в тезисах к 21 докладу на российских и международных конференциях.

**Достоверность результатов** диссертации обеспечивалась использованием прецизионных методов рентгеноструктурного анализа, современных методов

измерения функциональных характеристик алмазоподобных покрытий, а также методами обработки экспериментальных данных и многократно воспроизводимыми экспериментальными результатами, согласующимися с литературными данными.

**Личный вклад автора:** все изложенные в диссертационной работе оригинальные результаты получены либо автором лично, либо при его непосредственном участии. Подготовка публикаций проводилась совместно с соавторами.

### **Структура работы**

Диссертационная работа состоит из введения, четырёх глав, заключения и списка использованной литературы. Работа насчитывает 148 страниц, включает в себя 63 рисунка и 13 таблиц. Список использованной литературы состоит из 87 наименований.

**Во введении** обоснована актуальность диссертационной работы, сформулирована цель научных исследований, показана их научная новизна и практическая значимость.

**В первой главе** проводится обзор научной литературы по теме диссертации.

**Во второй главе** описываются аппаратура и технологии, с помощью которых были получены исследуемые образцы покрытий, а также методики комплексного исследования их структурно-фазового состояния и функциональных трибологических и механических характеристик.

**Третья и четвертая главы** диссертационной работы посвящены изложению и обсуждению экспериментальных результатов.

**В заключении** подведены итоги работы, представлены основные результаты и выводы.

# Г Л А В А I

## ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

### § I.1. Основные типы и свойства алмазоподобных структур

В последние годы в различных областях науки и техники, в том числе и материаловедческой, начали более отчетливо осознавать особую роль, которую играет свободная поверхность и границы раздела в используемых конструкционных материалах. Практическое использование этого обстоятельства позволило разработать различные способы модификации поверхности материалов. Среди них наиболее эффективный – нанесение тонкопленочных покрытий различных материалов с заданными структурой и физико-механическими и химическими свойствами. При помощи таких покрытий можно существенным образом изменять механические, оптические, электрические, магнитные, тепловые и химические свойства исходного материала, получая изделия с требуемыми (например, антикоррозионными, износостойкими и др.) свойствами.

Функциональные покрытия условно разделяют на «мягкие» и «твердые». К «мягким» покрытиям относят как твердосмазочные композиции на полимерной основе, так и «мягкие» металлы, природные слоистые материалы типа графита и дихалькогенидов переходных металлов, которые обладают низким коэффициентом трения, но относительно невысокой износостойкостью. К «твердым» относятся покрытия на основе твердых сплавов, керамик и тугоплавких соединений, которые обладают высокой износостойкостью, но имеющие и высокий коэффициент трения. Условная граница между этими группами пролегает через «промежуточную» область, к которой могут быть отнесены покрытия с микротвердостью ( $H_{\mu}$ ) порядка 10 ГПа и  $f_{\text{тр}} \approx 0,3$ . Алмазоподобные покрытия (в смысле их высоких механических свойств) принято относить к группе «твердых» покрытий [9].

Структура АПП предполагает одновременное присутствие в них различных аллотропных форм углерода. Углерод способен образовывать

различные кристаллические и аморфные структуры, поскольку может существовать в трех различных ( $sp^3$ -,  $sp^2$ - и  $sp^1$ -) гибридизациях (рис. 2).

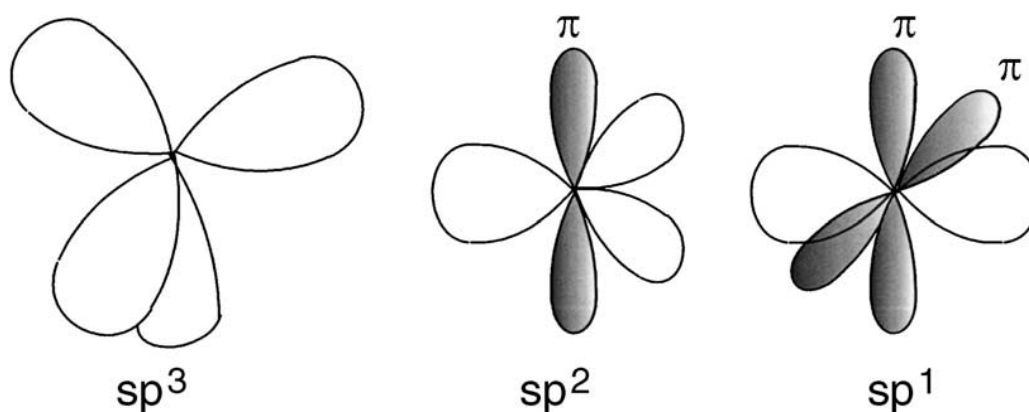


Рис.2.

*Электронные  $\sigma$ - и  $\pi$ -связи в  $sp^3$ -,  $sp^2$ - и  $sp^1$ -конфигурациях атомов углерода [10].*

В  $sp^3$ -конфигурации, присущей алмазу, каждый из четырех валентных электронов каждого атома углерода принадлежит к тетраэдрически направленной  $sp^3$ -орбитали. Это позволяет установить сильные  $\sigma$ -связи со всеми четырьмя соседними атомами.

В конфигурации  $sp^2$ -, присущей графиту, три из четырех валентных электронов каждого атома углерода формируют тригонально направленные  $sp^2$ -орбитали, образованные лежащими в одной плоскости  $\sigma$ -связями. Четвертый электрон атома графита лежит на  $\pi$ -орбитали, которая направлена перпендикулярно к плоскости с  $\sigma$ -связями. Эта орбиталь образует более слабую связь с  $\pi$ -орбиталями соседних атомов.

В  $sp^1$ -конфигурации два из четырех валентных электронов атома углерода формируют  $\sigma$ -орбитали, каждая из которых образует  $\sigma$ -связь, направленную вдоль оси  $X$ , а другие два электрона образуют  $\pi$ -орбитали в  $Y$ - и  $Z$ -направлениях.

Поскольку атомы на поверхности имеют оборванные связи, что приводит к затратам энергии, то увеличивается поверхностная энергия

материалов. Для того чтобы свести ее к минимуму, поверхность реконструируется (перестраивается), уменьшая число оборванных связей. Для кремния или алмаза, например, реконструкция поверхности плоскости (111) происходит таким образом, что оборванные связи перемещаются к ближайшему соседнему атому и образуют с ним связь [10].

Оказалось, что в алмазоподобных покрытиях гидрогенизированного углерода  $a$ -C:H оборванных связей очень мало или их почти не существует из-за атомов водорода, находящихся в покрытии [11]. Перестройка поверхности в таких алмазоподобных покрытиях либо минимальна, либо вообще не происходит. Кроме того, как было установлено, поверхностная энергия  $a$ -C:H покрытий ниже, чем у негидрогенизированных [11].

Таким образом, можно заключить, что водород в матрице гидрогенизированных алмазоподобных покрытий играет важную роль в формировании структуры пленки, а также влияет на ее свойства, стимулируя формирование тетраэдрических  $sp^3$ -связей. Потеря алмазоподобными покрытиями водорода, например, в результате отжига, приводит к перестройке  $sp^3$ - в  $sp^2$ -связи, что ведет к графитизации. Общее содержание водорода (в том числе, связанных и несвязанных с углеродом атомов) в матрице алмазоподобных покрытий, в основном, зависит от энергии ионов и радикалов, бомбардирующих поверхность растущего покрытия, а также от типа используемых прекурсоров, соотношения рабочих и химически активных газов, присутствующих в рабочей камере, и техники осаждения.

Как отмечалось выше, при разработке алмазоподобных покрытий основная задача состоит в том, чтобы получить материал со свойствами, максимально близкими алмазу. Для достижения этого необходимо создать материал со структурой, в которой количество  $sp^3$ -связей увеличено по сравнению со структурой графита.

В таблице I.1 представлены сравнительные физико-механические характеристики различных углеродсодержащих материалов.



**Сравнение физико-механических свойств углеродсодержащих материалов [10]**

Материал	Доля $sp^3$ (%)	Содержание водорода (ат.%)	Плотность (г/см <sup>3</sup> )	Коэффициент трения	Твердость (ГПа)
Алмаз	100	0	3,517	0,1	100
Графит	0	0	2,267	-	-
а:С-Н (твердое)	40	30-40	1,6-2,2	0,1-0,2	10-20
а:С-Н (мягкое)	60	40-50	1,2-1,6	0,1-0,2	<10
Та:С-Н	70	30	2,0-2,5	0,1-0,2	50

Из таблицы I.1 видно, что чем выше доля  $sp^3$ -связей, тем ближе свойства такого материала к алмазу (в частности, если судить по величине твердости).

На рис. 3 схематически представлены характеристики твердости для материалов и покрытий, которые вносят упрочнение тех или иных функциональных поверхностей.

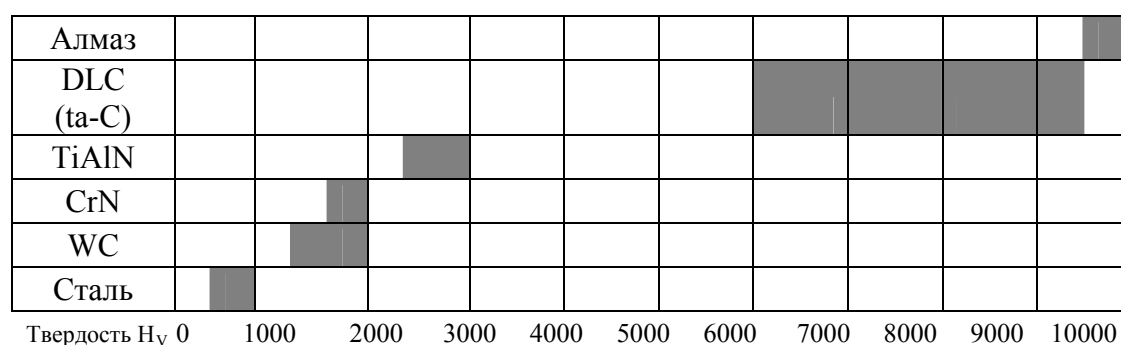


Рис. 3.

*Диаграмма сравнительных характеристик твердости для различных материалов и покрытий [11].*

Видно, что по сравнению с другими известными упрочняющими материалами алмазоподобные покрытия так называемого тетраэдрического аморфного углерода ( $ta-C$ ) по характеристикам твердости наиболее близки к алмазу. Такое увеличение свойств покрытий  $ta-C$  можно получить путем высокоэнергетических воздействий на поверхность растущего углеродного конденсата, для чего в настоящее время широко используются методы вакуумной ионно-плазменной технологии [2,3,8].

Впервые в литературе твердые аморфные углеродные пленки упоминаются в 1953 году в работе Шмелленмайера [12], посвященной влиянию ионизированной ацетиленовой атмосферы на поверхность сплавов вольфрам-кобальт. Очень твердые аморфные пленки черного цвета при этом оседали на катоде при условии не очень большой величины тока разряда. Впоследствии методом рентгеновской дифрактометрии было установлено, что эти пленки, имеющие толщину в несколько микрон, состоят из кристаллитов, обладающих алмазоподобной структурой.

Впервые термин «алмазоподобный углерод» был использован в 1971 году в работе [13]. Ее авторы получали покрытия, которые осаждались с помощью ионного пучка на различные подложки при комнатной температуре. Пучок состоял из ионов углерода и аргона. Источником ионов углерода выступали графитовые электроды. Положительно заряженные ионы углерода осаждались на подложку, которая была заряжена отрицательно. Авторами [13] было установлено, что нанесение таких покрытий приводило к уменьшению величины коэффициента трения. Именно после этой работы появился интерес к алмазоподобным покрытиям с точки зрения их использования в качестве функциональных и упрочняющих.

Чтобы ориентироваться в современной многообразии алмазоподобных структур, требовалась некоторая их систематизация. Поскольку различные типы аморфных алмазоподобных структур отличаются степенью  $sp^2$ - и  $sp^3$ -гибридизации углеродных связей, Робертсоном в 2002 году в работе [10] было предложено использовать тройную псевдофазовую диаграмму, в

вершинах которой расположены  $sp^2$  и  $sp^3$ -состояния углерода и водород (рис.4).

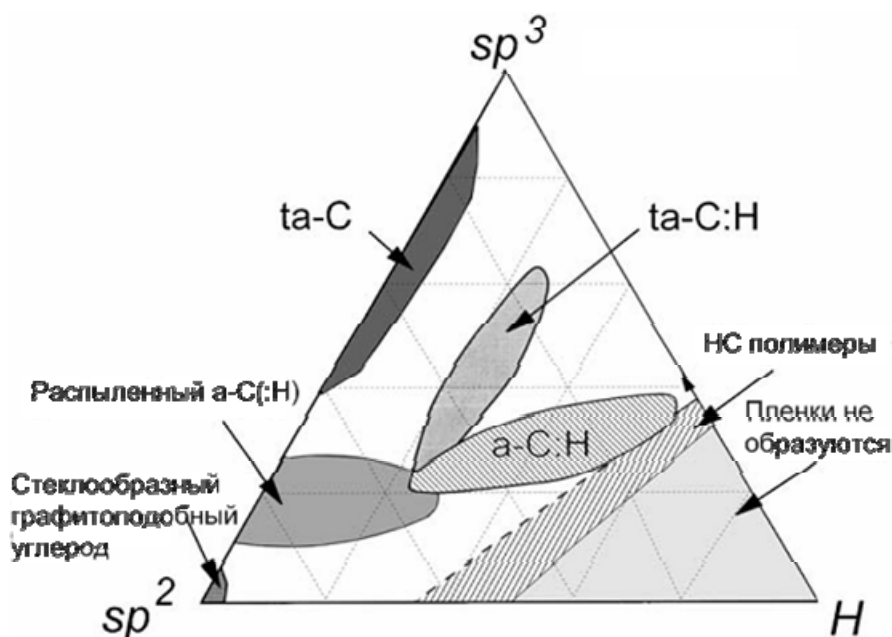


Рис. 4.

*Схематическая диаграмма возможных областей существования различных типов алмазоподобных фаз [10].*

Заметим, что углеродные фазы, полученные с использованием вакуумной ионно-плазменной технологии, соответствуют «углеродной» стороне диаграммы. Фазы, полученные с использованием ионов с более низкой энергией (например, магнетронным распылением) обозначены как  $a$ -C и они лежат ближе к вершине, характеризующей графитоподобное  $sp^2$ -состояние. Более высокоэнергетические технологические процессы получения покрытий (вакуумно-дуговые с сепарацией капельной фазы или импульсного лазерного испарения), в которых происходит интенсивная ионная бомбардировка растущей поверхности, расположены ближе к  $sp^3$ -«углу» и обозначены как  $ta$ -C (тетраэдрический аморфный углерод, имеющий сильно искаженную алмазную структуру).

Было установлено, что доля углеродной фазы с  $sp^3$ -гибридизацией в АПП с  $a$ -C структурой может достигать 40%, а доля фазы с  $sp^2$ -гибридизацией в  $ta$ -C – 87% [5]. Процессы ионно-стимулированного

химического осаждения позволяют получить гидрогенизированные алмазоподобные углеродные покрытия, соответствующие середине фазовой диаграммы:  $a\text{-C:H}$  и  $ta\text{-C:H}$ , соответственно. «Водородный» угол диаграммы на рис. 4 характеризуется образованием углеводородных полимерных пленок, которые при больших содержаниях в них водорода представлены жидкими и газообразными непленкообразующими фазами.

В работе [14] структура гидрогенизированного аморфного углерода описывается с помощью модели случайных сеток связанных ковалентной связью углеродных и водородных атомов. Согласно этой модели структура алмазоподобных углеродных покрытий представляет собой трехмерную сетку в подавляющем большинстве шестиатомных углеродных колец, способную удерживать от 17 до 61 ат.% водорода.

Микроструктура алмазоподобных покрытий, легированных металлами, значительно отличается от обычных алмазоподобных покрытий. При содержании карбидообразующего металла в алмазоподобных покрытиях выше определенного уровня, как было установлено с помощью рентгендифракционных исследований, в структуре покрытий наблюдались небольшие кластеры карбида кристаллического металла, внедренного в матрицу алмазоподобных покрытий. Например, на дифрактограммах покрытий Ta-DLC наблюдали наличие пиков карбида тантала с кубической решеткой, интенсивность которых изменялась в зависимости от содержания Ta [15] (рис. 5). Наиболее отчетливо дифракционные пики, принадлежащие карбиду тантала, наблюдали в покрытии, которое содержало 45 ат.%, а при концентрации тантала в 6,6 ат.% они практически не выявлялись.

Аналогичные результаты были получены для других карбидообразующих металлов, таких как Ti, V, W, Mo, Nb, тогда как введение в матрицу алмазоподобных покрытий не образующих карбиды Au и Ag приводило к образованию металлических кластеров, распределенных в матрице покрытия [15]. Авторы также сообщили, что размеры карбидных

кластеров достигали значений от единиц до нескольких десятков нм в зависимости от типа металла и его концентрации.

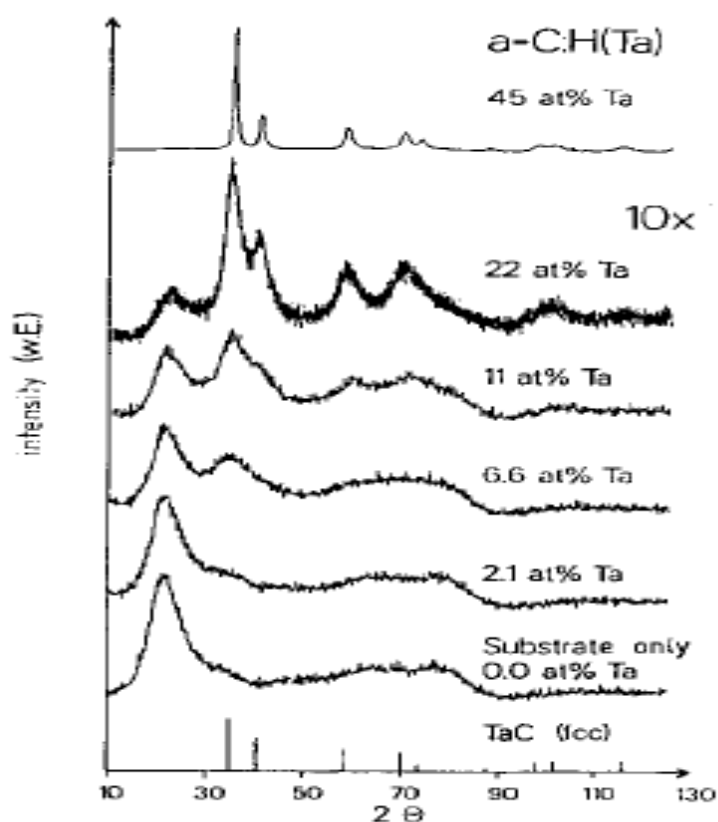


Рис.5.

*Дифрактограммы Ta-DLC покрытий с различным содержанием тантала [15].*

Действительно, в [16] Бенндорфом с соавторами были проведены рентгendifракционные исследования пленок Nb-DLC. Из уширения дифракционных линий авторы установили, что с увеличением концентрации атомов Nb от 20 до 40 ат. % происходило увеличение размеров карбидообразующих кластеров от 2 до 4 нм.

Результаты экспериментов по просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), приведенные Менгом и Гиллиспи в работе [17] для W-DLC (рис. 6(а)) и для Ti-DLC (рис. 6(б)), показали, что нанокристаллические включения достаточно равномерно распределены в матрице алмазоподобных покрытий.

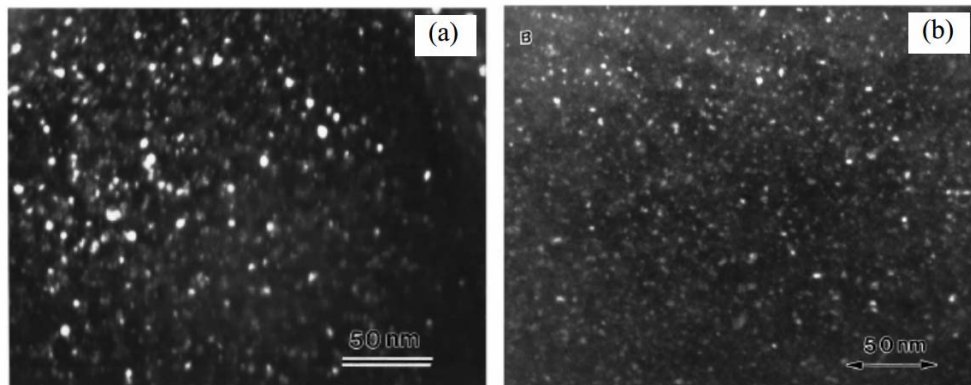


Рис. 6.

*Результаты просвечивающей электронной микроскопии для покрытий  
(a) W-DLC с 9.7 ат.% W и (b) Ti-DLC с 2.5 ат.% Ti [17].*

На основе этих данных можно заключить, что структура алмазоподобных покрытий, легированных металлами, существенно зависит как от типа используемого металла, так и от его концентрации в покрытии.

## **§ 1.2. Основные методы получения алмазоподобных покрытий**

В настоящее время существует ряд методов получения и осаждения углеродных и алмазоподобных пленок, перечисленных и подробно описанных, например, в обзоре [18]. Было установлено, что одним из наиболее эффективных является метод осаждения пленок из газовой фазы при пониженном давлении способом химического осаждения. Наиболее перспективными для практического использования является метод химического осаждения с использованием плазменной струи, генерируемой плазмотроном. Применение плазмотрона с межэлектродными вставками позволяет достигать заданной мощности при умеренных токах, и благодаря этому варьировать характеристики струи в широких пределах.

Остановимся более подробно на описании некоторых, наиболее часто используемых методов создания алмазоподобных покрытий.

*a) Физическое газофазное осаждение покрытий (physical vapor deposition, PVD)*

Физическое газофазное осаждение объединяет группу методов нанесения покрытий в вакууме, в которых они формируются путем конденсации пара испаренного или распыленного материала мишени. PVD-методы основаны на физическом эффекте испарения или распыления вещества в вакуумное пространство камеры с последующей подачей реакционного газа ( $N_2$ ,  $O_2$ ,  $CN_4$  и др.) в нее. В результате плазмохимической реакции ионизированного потока металлической плазмы и реакционного газа на поверхности подложки происходит конденсация покрытия.

Среди методов наибольшее распространение получили: вакуумно-дуговая конденсация вещества из плазменной фазы с ионной бомбардировкой (метод *КИБ*), магнетронное распыление и ионное плакирование (нанесение слоя термомеханическим способом).

Высокая скорость осаждения и широкое разнообразие составов наносимого материала сочетаются в методике *PVD* с относительно простой конструкцией и легкостью в применении магнетронных систем, что и обуславливает широкое распространение этих методов при получении покрытий [19].

Магнетрон представляет собой устройство с распыляемым катодом, в котором используется разряд в скрещенных электрическом и магнитном полях. Схема магнетрона приведена на рис. 7.

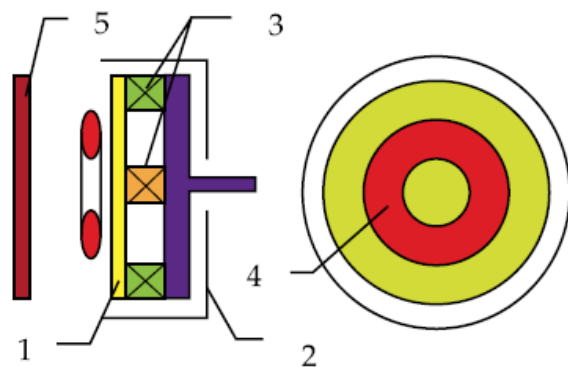


Рис. 7.

Схема магнетрона:  
1 – катод, 2 – анод, 3 –  
магнитная система, 4 – плазма,  
5 – подложка [20].

В качестве источника атомов углерода при получении алмазоподобных покрытий используются, как правило, графитовые катоды. Комбинация электромагнитных полей позволяет удерживать электроны, образуя электростатические ловушки, за счет чего достигается замкнутость траекторий их движения, благодаря чему увеличивается плотность плазмы в непрерывном режиме работы системы с плоскопараллельными электродами [21-22]. Это позволяет достигать высоких скоростей распыления покрытий (десятки мкм/ч) при достаточно низких давлениях рабочего газа (~ 0,1 Па). Скорость распыления в магнетронной системе в 50÷100 раз больше по сравнению с диодным распылением или распылением ионным пучком из-за более высоких плотностей ионного тока, достигаемых за счет локализации плазмы у поверхности мишени с помощью сильного магнитного поля.

В [21-22] было установлено, что покрытия на подложках из быстрорежущей стали, полученные вышеуказанным способом, имели повышенную стойкость по сравнению со сталью без покрытия. Однако при обработке титановых сплавов и жаропрочных сплавов на основе никеля эффективность от применения инструментов с покрытием уменьшалась, что было отмечено авторами без установления причины.

Заметим, что широкие возможности варьирования температуры (20÷1000°C) в зонах нанесения покрытий позволяет использовать *PVD*-методы в качестве универсальных для нанесения их, например, на режущий инструмент. Они эффективны также и с точки зрения возможности нанесения различных монослойных, многослойных и композиционных покрытий.

*b) Химическое газофазное осаждение покрытий (Chemical vapour deposition, CVD)*

Процесс химического газофазного осаждения, как это вытекает из его названия, включает в себя химическую реакцию в газовой фазе,



происходящую над поверхностью твердой подложки, в результате которой происходит осаждение на нее конечного продукта реакции.

Все *CVD*-методы создания алмазоподобных пленок требуют применения плазменно-ассистированной активации углеродсодержащих молекул исходного продукта реакции. В число этих методов входят либо термический (например, с горячей проволочной нитью), либо плазменный метод (плазма тлеющего разряда, высокочастотная плазма, СВЧ-плазма), либо применение плазменного горения (оксиацетилен, плазменные горелки).

На рис. 8 показаны два наиболее часто используемых экспериментальных метода синтеза алмазных и алмазоподобных пленок.

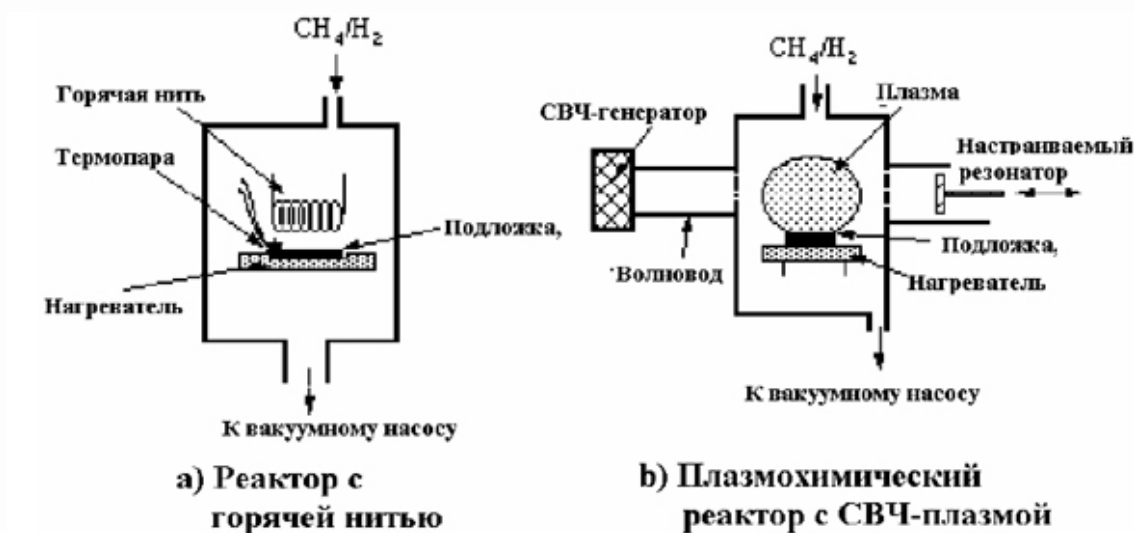


Рис.8.

*Примеры наиболее распространенных типов CVD-реакторов низкого давления [23].*

При нанесении алмазоподобных покрытий, как правило, температура подложки поддерживается в диапазоне (1000÷1400)К. Получающиеся в результате пленки являются поликристаллическими с чувствительной к конкретным условиям роста морфологией. Скорости роста для различных процессов осаждения могут значительно варьироваться, причем более высокие скорости роста могут быть достигнуты только за счет потери «качества» пленки. Под «качеством» обычно понимается некоторая мера,

связанная с отношением  $sp^3/sp^2$ -связанного углерода в образце, состав образца (например, содержанием связей С-С по отношению к количеству С-Н-связей) и его кристалличностью. Методы осаждения алмазных и алмазоподобных покрытий путем сжигания углеводородов характеризуются высокими скоростями роста пленки (обычно 100–1000 мкм/ч), но покрытие при этом зачастую растет только в очень малых локальных областях и при плохом контроле процесса осаждения, что приводит к получению низкокачественных пленок.

### **§ 1.3. Трибологические и механические свойства алмазоподобных покрытий**

Возможное трибологическое (от греч. *τριβωσ* – «трение» и *λογος* – «наука») использование алмазоподобных покрытий в связано с сочетанием низких фрикционных (коэффициент трения) и высоких противоизносных характеристик. Анализ трибологического поведения алмазоподобных покрытий показал [3], что во многих случаях оно определяется структурой слоя («третьего тела»), формирующегося в зоне контакта при трении. Образование этого «промежуточного» слоя может быть связано с превращением приповерхностного слоя алмазоподобных покрытий в материал с низким сопротивлением сдвигу [24] и может вызываться сильными структурными искажениями и локальным разогревом в зоне трения.

Величины коэффициента трения для алмазоподобных покрытий, согласно данным [25], составляют:  $f_{mp} = 0,007 \div 0,4$  при испытаниях в вакууме выше 0,1 мПа, и  $f_{mp} = 0,05 \div 1,0$  при испытаниях на воздухе при относительной влажности от 20 до 60%. Значительная вариабельность связана с изменениями структуры и состава пленок. Образование описанного выше переходного слоя в присутствии водорода должно оказывать смазочное действие, но может блокироваться наличием воды и кислорода в зоне

контакта. Было показано, что пороговой для получения ультранизкого трения в условиях сверхвысокого вакуума является концентрация водорода в покрытиях порядка 40 ат. %.

В структурах *ta-C* при трении на воздухе при относительной влажности 50% были получены значения  $f_{тр} \approx 0,08$ , а также типичные характеристики изнашивания на уровне  $10^{-7}$  мм<sup>3</sup>/Н·м. Было показано, что последнюю величину можно в дальнейшем понизить до значений  $3 \cdot 10^{-8}$  мм<sup>3</sup>/Н·м, если использовать покрытия на основе *ta-C* с модулированной слоистой структурой [25].

Основные механические свойства типичных алмазоподобных покрытий приведены в таблице I.2, взятой из работы [26].

Таблица I.2

**Механические свойства алмазоподобных покрытий в зависимости от их структуры [26]**

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

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

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

Другой бросающейся в глаза особенностью алмазоподобных покрытий является величина отношения микротвердости к модулю Юнга (*H/E*),

лежащая в интервале от 0,08 до 0,2, что превышает соответствующие максимальные значения для сталей ( $\sim 0,04$ ) и традиционных керамических материалов типа оксида алюминия, оксида циркония, нитрида или карбида кремния ( $\sim 0,06$ ). Высокие значения величины  $H/E \sim 0,08$  характерны лишь для некоторых нитридных покрытий титана и хрома. Подобная повышенная величина  $H/E$  свидетельствует о высокой деформационной стойкости материала алмазоподобных покрытий.

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

В [27] были изучены характеристики Cr-C-N покрытия, полученные с помощью физического осаждения в вакууме (*PVD*) различных углеводородов (метан, этан, этилен, ацетилен). В ходе исследования были установлены фазы Cr-C-N, образующиеся при различном содержании метана и азота в реактивной атмосфере.

На рис. 9 представлена зависимость фазового состава покрытий Cr-C-N от относительного содержания азота и метана при их напылении и давления газа в камере.

Авторами [27] также установлено, что в зависимости от типа используемого при получении покрытий углеводорода, происходит изменение преобладающего типа структуры от орторомбической  $\text{Cr}_3(\text{CN})_2$  к гексагональной  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ .

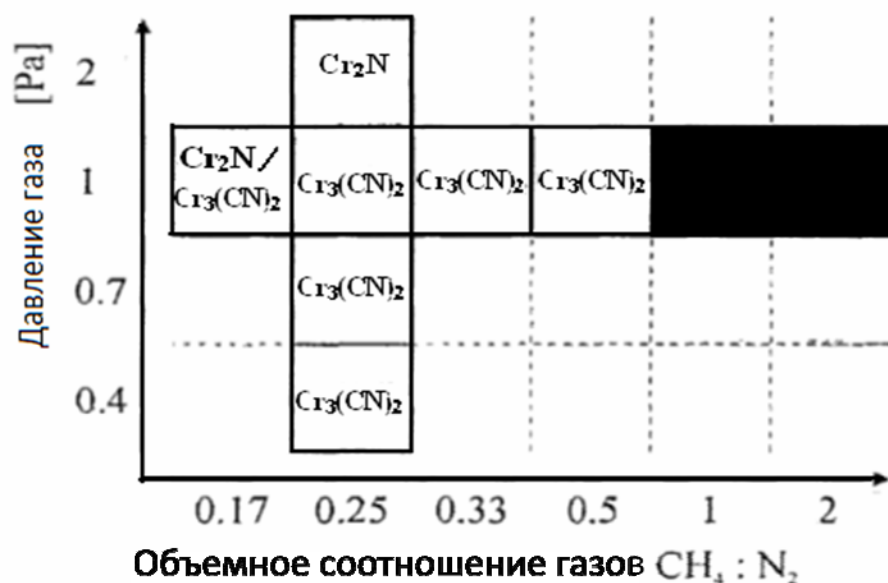


Рис. 9.

*Фазовый состав покрытий Cr-C-N в зависимости от давления газа в камере и соотношения долей активных газов в активной атмосфере напыления [27].*

Для этих покрытий были также получены зависимости скорости осаждения, микротвердости и критической нагрузки отслаивания при инструментальном царапании в зависимости от типа углеродсодержащего газа (рис. 10).

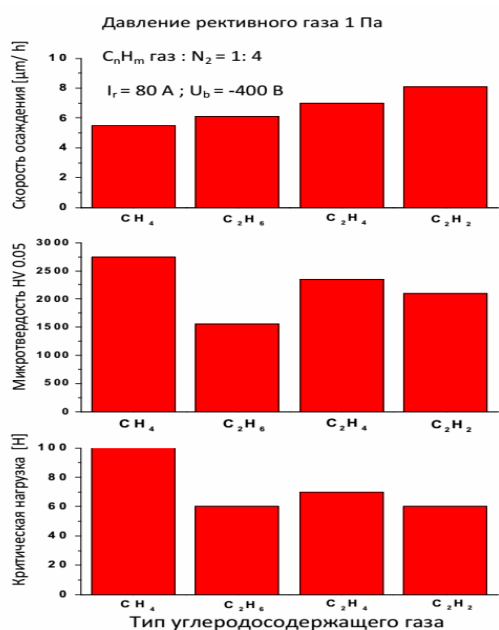


Рис. 10.

*Скорость осаждения Cr-C-N покрытий, их микротвердость и величина критической нагрузки в зависимости от типа углеродсодержащего газа [27].*

Авторы [27] установили, что наилучшие результаты по этим параметрам достигаются при использовании в процессе напыления алмазоподобных покрытий метана  $\text{CH}_4$ . Покрытия, полученные с помощью других углеводородов имеют сопоставимые значения характеристик, однако алмазоподобные покрытия, полученные с использованием метана, обладают наиболее высокой твердостью по сравнению с другими.

Оценка покрытий на сопротивление абразивному износу проводилась на абразиметре Табера (тест на истирание вращающимся абразивным диском со стандартными характеристиками) [27]. Было установлено, что наименьшему износу подверглось покрытие, нанесенное при соотношении  $\text{N}_2:\text{CH}_4 = 4:1$ , в отличие от других покрытий, потерявших заметно большую массу (рис. 11). Однако стоит заметить, что тест Табера не дает отчетливой картины, в отличие от исследования на износ в воздушном потоке, увлекающем частицы абразива (песок или  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

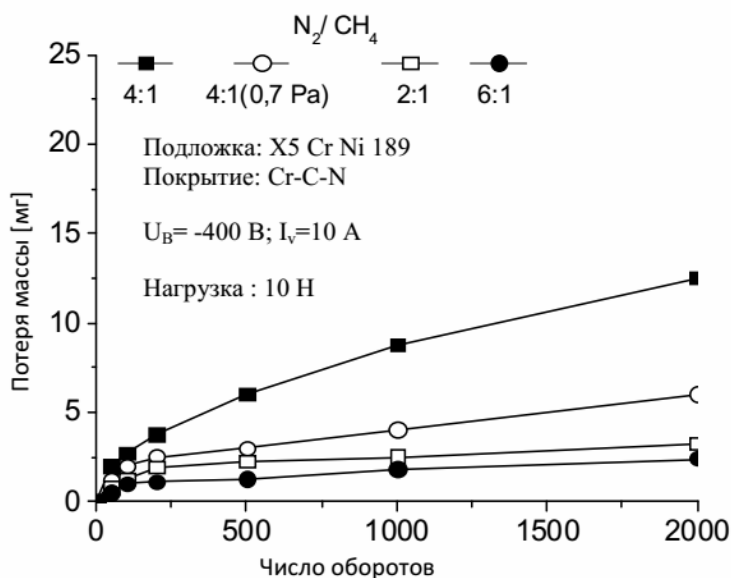


Рис. 11.  
Результаты по  
абразивной  
износостойкости Cr-C-  
N покрытий  
(тест Табера) [27].

На рис. 12 представлены результаты зависимости степени износа от времени обдува для Ti-N, Cr-N и Cr-C-N покрытий. Видно, что наименьшую степень износа имеют хромовые покрытия, легированные углеродом и азотом.

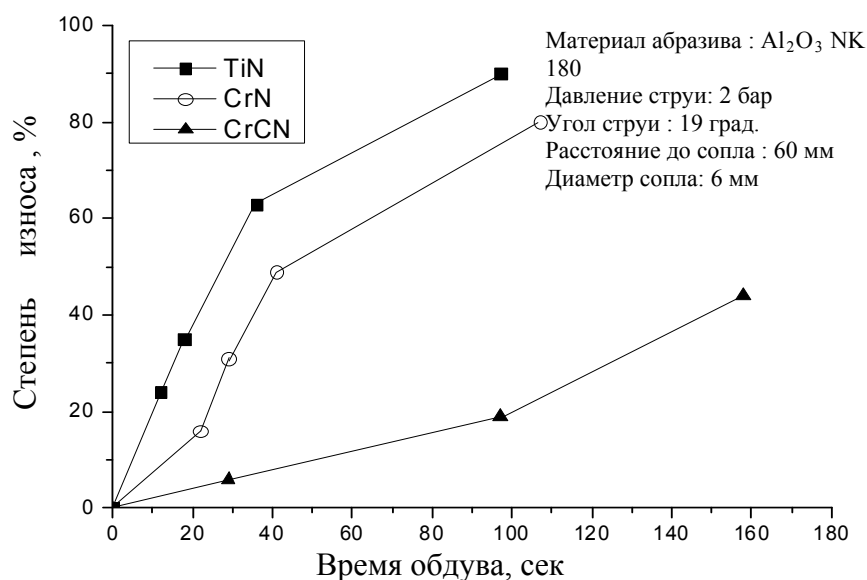


Рис. 12.

*Абразивная износостойкость перспективных упрочняющих покрытий при испытании в воздушном потоке, увлекающем частицы абразива [27].*

Перспективным является легирование алмазоподобных покрытий карбидообразующими металлами и создание на этой основе «естественной» нанокompозитной структуры, упроченной наноразмерными частицами карбидов. Структура алмазоподобных покрытий, образующихся в присутствии легирующих элементов, существенно зависит от термодинамики их взаимодействия с углеродом, скорости диффузионных и реакционных процессов и параметров ионной бомбардировки растущей поверхности, что показано на примере покрытий, легированных хромом, в работах [28-30]. Авторами было установлено, что в зависимости от используемой технологии нанесения легированных покрытий их атомная и микроструктура сильно различается, что будет показано ниже. Важную роль в формировании контролируемой структуры покрытий аморфного углерода, легированных карбидообразующими металлами, могут играть процессы ионной бомбардировки растущих покрытий, ведущие к процессам структурной самоорганизации.

Заметим, что в отличие от других, часто используемых при синтезе  $a$ -C:H:Me карбидообразующих металлов (Me = Ti, Mo, W), в системе Cr-C возможно образование сразу нескольких карбидных фаз ( $Cr_3C_2$ ,  $Cr_7C_3$ ,  $Cr_{23}C_6$ ) и метастабильной фазы (CrC). На формирование этих фаз существенное влияние могут оказывать условия синтеза, поэтому на этот вопрос стоит обратить отдельное внимание.

В связи с этим интерес представляют работы [28-29], в которых исследовали структуру, физико-механические и трибологические свойства нанокompозитных покрытий Cr-C/ $a$ -C:H, полученных реактивным магнетронным распылением в газовой смеси метана и аргона. Нанесение покрытий проводили при температуре 423K на установке с разбалансированным магнетроном при удельной мощности разряда от 2,5 до 3,4 Вт/см<sup>2</sup>. Фрагменты соответствующих дифрактограмм приведены на рис. 13.

Из рис. 13 видно, что на всех дифрактограммах присутствует размытый диффузный пик, форма которого зависит от энергии ионов ( $E_i$ ). Так, если в области низких энергий ( $15 \text{ эВ} < E_i < 32 \text{ эВ}$ ) диффузный пик имеет размытую колоколообразную форму с максимумом на углах  $2\theta \sim 42 \div 43^\circ$ , то в области высоких  $E_i$  – четко просматриваются два отдельных дифракционных максимума при углах  $2\theta \sim 38$  и  $\sim 44^\circ$ .

К сожалению, авторам [28] не удалось однозначно связать вышеуказанные дифракционные максимумы с какой-либо из трех возможных карбидных фаз хрома: CrC,  $Cr_3C_2$  или  $Cr_7C_3$ .



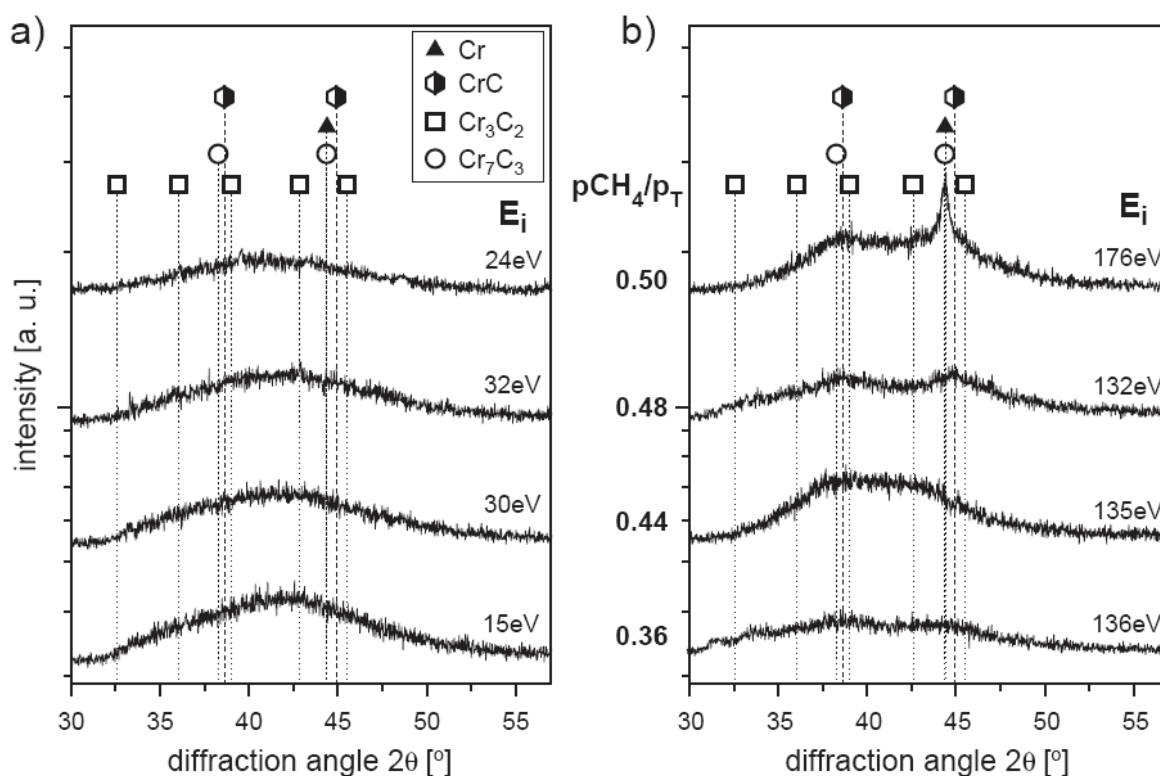


Рис. 13.

*Дифрактограммы покрытий Cr-C/a-C:H, нанесенных на кремниевую подложку, при различных соотношениях давлений газов в активной атмосфере  $p_{\text{CH}_4} / (p_{\text{CH}_4} + p_{\text{Ar}})$  и энергиях ионной компоненты при магнетронном распылении: а)  $15 \text{ эВ} < E_i < 32 \text{ эВ}$ ; б)  $132 \text{ эВ} < E_i < 176 \text{ эВ}$  [28].*

По результатам работ [28-29] их авторами были сделаны следующие выводы:

- При соотношениях давлений газов при подаче в зону распыления  $p_{\text{CH}_4} / (p_{\text{CH}_4} + p_{\text{Ar}}) = 0,24$  покрытия представляли собой смесь аморфных или имеющих нанокристаллические размеры областей со структурой Cr и  $\text{CrC}_x$  (скорее всего  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ , т.к. отношение Cr/C в них  $\sim 1,23$ ); следы гидrogenизированного a-C:H покрытия отсутствовали, а содержащиеся в покрытиях порядка 12 ат. % водорода не образует с углеродом химических связей;

- При  $p_{\text{CH}_4} / (p_{\text{CH}_4} + p_{\text{Ar}}) > 0,24$  покрытия имели нанокompозитную структуру, представляющую смесь наноразмерных частиц  $\text{CrC}_x$  и  $a\text{-C:H}$  (при  $p_{\text{CH}_4} / (p_{\text{CH}_4} + p_{\text{Ar}}) = 0,35$  объемная доля  $a\text{-C:H}$  составляет  $\sim 22\%$ , при  $0,42$  – около  $40\%$ , причем матрица  $a\text{-C:H}$  содержала  $\sim 8$  ат.% хрома);
- Вплоть до  $p_{\text{CH}_4} / (p_{\text{CH}_4} + p_{\text{Ar}}) = 0,42$  в покрытиях преобладали частицы карбидной фазы; количество  $a\text{-C:H}$  достигало значительных величины только при  $p_{\text{CH}_4} / (p_{\text{CH}_4} + p_{\text{Ar}}) \geq 0,42$ ;
- При  $p_{\text{CH}_4} / (p_{\text{CH}_4} + p_{\text{Ar}}) = 0,35$  фаза  $\text{CrC}_x$  представляла собой либо  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ , либо  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ , а по данным электронной микроскопии, скорее всего, области с ближним порядком по типу  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  и отсутствующим дальним порядком в расположении атомов;
- В области  $0,42 < p_{\text{CH}_4} / (p_{\text{CH}_4} + p_{\text{Ar}}) < 0,5$  наблюдали нанокристаллическую метастабильную фазу с ГЦК структурой ( $\delta\text{-CrC}_x$ ), размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) которой составлял от  $3,0$  до  $3,4$  нм.

Авторы отмечали, что максимальная твердость покрытий наблюдалась ими при  $p_{\text{CH}_4} / (p_{\text{CH}_4} + p_{\text{Ar}}) = 0,29$ , когда в структуре покрытий присутствовали нанокристаллические частицы  $\text{CrC}_x$ , отделенные друг от друга тонкими ( $\sim 0,2$  нм) прослойками  $a\text{-C:H}$ . С ростом  $p_{\text{CH}_4} / (p_{\text{CH}_4} + p_{\text{Ar}})$  твердость снижалась при содержании  $a\text{-C:H}$  в покрыти, достигающем  $57$  об.%.

Исследования коэффициента сухого трения, проведенного в [28-29], показало, что с ростом  $p_{\text{CH}_4} / (p_{\text{CH}_4} + p_{\text{Ar}})$  происходило его уменьшение с величины  $0,45$  (при  $p_{\text{CH}_4} / (p_{\text{CH}_4} + p_{\text{Ar}}) = 0,24$ ) до  $0,12$  (при  $p_{\text{CH}_4} / (p_{\text{CH}_4} + p_{\text{Ar}}) = 0,5$ ). Причем, наиболее резкое снижение коэффициента трения происходило при содержаниях  $a\text{-C:H}$  в покрытиях, больших  $40$  об. % (при  $p_{\text{CH}_4} / (p_{\text{CH}_4} + p_{\text{Ar}}) \geq 0,42$ ).

Таким образом, было установлено, что путем легирования алмазоподобных покрытий, при котором в покрытиях может наблюдаться

образование включений карбидов легирующих добавок, и изменения условий напыления можно добиться повышения их трибологических характеристик.

В настоящее время активно ведутся исследования по улучшению свойств алмазоподобных покрытий [30-39]. Так в [30-31] было показано, что антифрикционные свойства покрытий в вакууме могут быть улучшены легированием их кремнием и фтором, а легирование покрытий металлами позволяет уменьшить трение и износ в условиях не только трения скольжения, но и при фреттинге (механическом износе при малых колебаниях узлов трения относительно друг друга) в широком диапазоне условий испытаний.

Интерес к углеводородным алмазоподобным покрытиям  $a\text{-Me-C:H}$  стимулирует также тот факт, что данные ряда проведенных исследований указывают на возможность повысить ресурс деталей узлов трения, работающих в условиях контактной усталости [32-33].

Введение в покрытие металлических (Ti, Cr, Mo, W, Fe, Co, Ni, Al, Cu, Au, Ag, Nb, Ta) или неметаллических (Si, F, B, P, N) элементов позволяет снизить высокие внутренние напряжения и повысить антифрикционные свойства в средах с повышенным содержанием водных паров (Таблица I.3) [34].

Таблица I.3

**Триботехнические свойства легированных АПП [34]**

Тип покрытия	Нелегированное АПП	АПП, легированные				
		Ti		Mo	W	Cu
		составной катод	независимые источники			
$f_{тр}$	0,3÷0,35	0,3	0,3÷0,4	0,26	0,35	0,3÷0,4
Интенсивность изнашивания, $10^{-6} \text{ мм}^3/\text{Н}\cdot\text{м}$	1,38	0,13	0,77	0,76	1,03	1,43

Так, трибологические испытания на воздухе покрытий  $a\text{-C:H:Si}$ , легированных кремнием, показали, что его присутствие приводит к снижению влияния относительной влажности окружающей среды на значение коэффициента трения [35-36]. Причем было установлено, что значения коэффициента трения и износостойкость таких алмазоподобных покрытий существенно зависят от содержания кремния в покрытиях. Наблюдавшиеся значения коэффициента трения лежали в интервале  $0,015 \div 0,03$ . Стоит отметить, что более высокие значения  $f_{\text{тр}}$  наблюдали в покрытиях, где концентрация кремния была высокой.

При испытаниях в воде покрытий с отношением  $\text{CH}_4/\text{Ar} \approx 1,5 \div 2,0$  авторам [35] удалось получить значение  $f_{\text{тр}}$  ниже 0,01. При этом в отличие от трения на воздухе, характер изменения коэффициента трения в процессе испытаний был более монотонным, без резких скачков в процессе приработки контактирующих тел друг к другу, что объяснялось быстрым удалением продуктов износа с дорожки трения при проведении испытаний в воде. В целом, интенсивность изнашивания в воде была на порядок ниже, чем на воздухе. Другой отличительной особенностью в этом случае было отсутствие переходных слоев, образовавшихся на изношенной контактной поверхности шарика, использованного в качестве контртела. Низкий коэффициент трения в воде и характер износа авторы объяснили совместным действием эффектов граничной и гидродинамической смазки [36].

В [37] были рассмотрены покрытия, полученные путем магнетронного распыления графитовых мишеней в атмосфере, представлявшей смесь углеводородсодержащих газов (метана и ацетилена) и азота. Варьируя расход азота при напылении от 0 до  $5 \text{ см}^3/\text{мин}$ , были получены покрытия, содержавшие от 0 до 29,5 ат.% азота. Такие алмазоподобные покрытия имели многослойную структуру с подслоем циркония и переходным слоем  $\text{Zr/a-C:H:N}_x$  и толщину от 1,5 до 2,5 мкм.

В ходе трибологических испытаний авторами [37] было установлено, что у покрытий, содержавших от 0 до 12 ат.% N величина  $f_{\text{тр}} = 0,17 \div 0,2$  на

протяжении всех испытаний. Число циклов до начала разрушения составляло  $5 \div 7,5$  тысяч, а износ в контактной области был ниже  $0,4$  мкм. Все это свидетельствовало о высоких трибологических характеристиках полученных алмазоподобных покрытий. Однако у покрытий с  $20$  ат.% азота некоторые из этих показателей были значительно снижены ( $f_{\text{тр}} = 0,21$ ; число циклов до разрушения –  $2400$  и износ  $\sim 0,7$  мкм), а у покрытий, содержащих  $23$  и  $29$  ат.% азота, трибологические характеристики еще снижались.

Для оценки соотношения долей  $sp^3/sp^2$  гибридизаций углерода в алмазоподобных покрытиях авторы [37] использовали спектроскопию комбинационного рассеяния. Благодаря этому им удалось показать, что изменение триботехнических свойств можно связать с уменьшением отношения  $sp^3/sp^2$  при увеличении содержания азота в покрытиях, которые за счет этого приобретают более выраженную графитоподобную структуру, что было косвенно подтверждено также значительным снижением твердости при росте концентрации азота до  $29$  ат.%.

В дальнейшем авторы [37] подтвердили, что наибольший положительный эффект на адгезионные, антифрикционные и противоизносные свойства алмазоподобных покрытий оказывает легирование  $a\text{-C:H:N}_x$  относительно небольшими ( $\sim 8 \div 12$  ат.%) концентрациями азота.

Также ведутся работы по созданию многослойных алмазоподобных покрытий, получению в них трехмерной нанокompозитной структуры, представляющей собой наноразмерные частицы карбидных, нитридных, боридных или оксидных фаз, внедренных в аморфную матрицу. В зависимости от структуры материала этой матрицы нанокompозит может быть либо материалом с высокой трещиностойкостью, обладающим также высокой твердостью и износостойкостью, но высоким коэффициентом трения, либо относительно «мягким» материалом, обладающим низким или даже сверхнизким коэффициентом трения. Предполагается, в частности, что введение карбидообразующих металлов типа, например, металлов IV-VI

групп периодической таблицы в матрицу  $a$ -C:H будет способствовать повышению термической стабильности алмазоподобных покрытий за счет более высокой стойкости к окислению и деградации свойств, связанных с термостимулированной потерей водорода решеткой.

#### **§ I.4. Структура пленок на основе карбидов переходных металлов**

Остановимся более подробно на вопросе структуры алмазоподобных покрытий на основе карбидов переходных металлов. На рис. 13 схематически показана эволюция микроструктур карбидных покрытий для двух различных случаев, оба из которых развиваются из исходной карбидной структуры при введении в нее дополнительных количеств металлического компонента или углерода [2].

В первом случае (рис. 14,а), увеличение общего содержания углерода в покрытии приводит к образованию дополнительной фазы (аморфного углерода) и нанокompозитной микроструктуры (рис. 14,б). Дальнейшее увеличение содержания углерода в покрытии приводило к увеличению количества аморфной фазы, что в итоге приводит к полностью аморфному материалу (рис. 14,с).

Во втором случае (рис. 14,d-f), когда содержание углерода остается постоянным, но происходит увеличение до определенного предела концентрации легирующего элемента, сначала образуется твердый раствор (рис. 14,d), в дальнейшем – нанокompозитная структура (рис. 14,e), и, наконец, аморфный карбид (рис. 14,f).

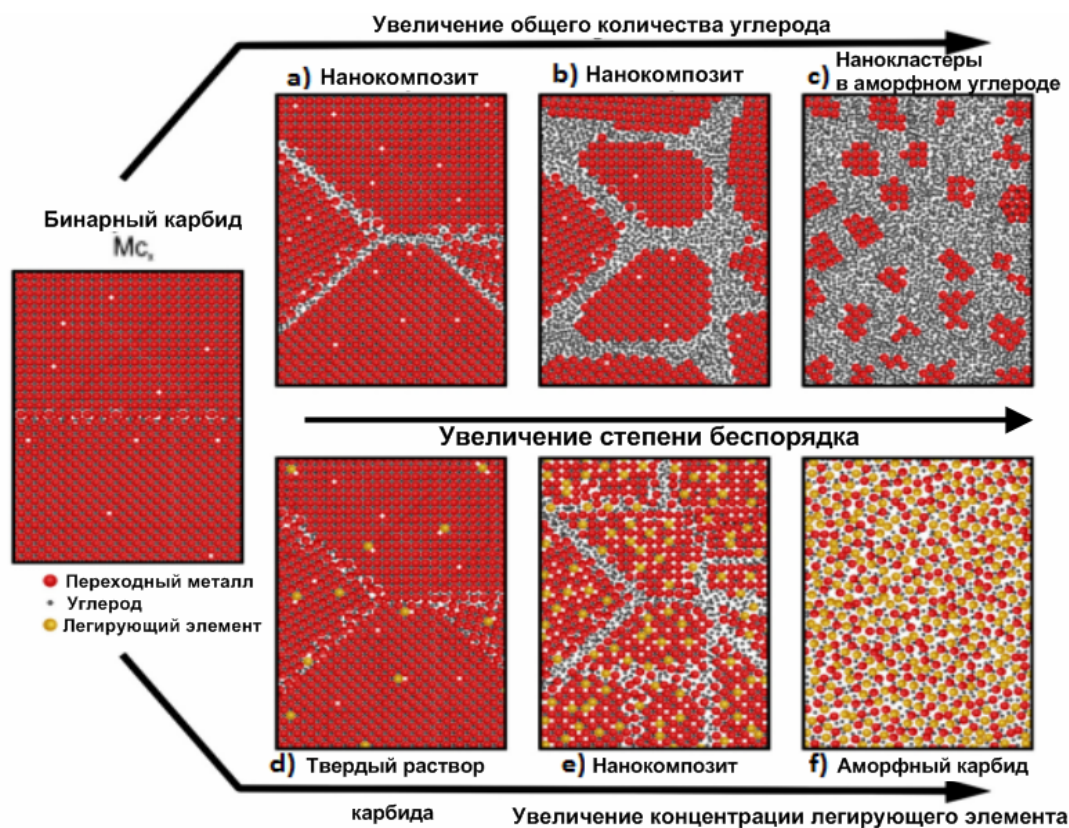


Рис. 14.

Схематическое изображение микроструктуры эволюции карбидных покрытий: а), б), в) – с увеличением общего содержания углерода; д), е), ф) – с увеличением концентрации легирующего элемента [2].

а) Кристаллические структуры пленок на основе карбидов переходных металлов

Как показано выше, имеются два пути, которые обеспечивают эволюцию микроструктуры карбида  $MeC_x$ , оба из которых в конечном итоге заканчиваются образованием аморфного состояния. При этом возможно образование трех типов кристаллических карбидов, из которых состоят покрытия:

- плотноупакованные кубические карбиды со структурой типа  $NaCl$ , образуемые металлами IV и V групп периодической системы;
- гексагональные карбиды типа  $MeC$  и  $Me_2C$ , образуемые W и Mo;

- сложные кристаллические структуры, такие как  $Me_{23}C_6$  и  $Me_3C$ , образуемые Cr, Mn, Fe, Co, и Ni.

Установлено [2], что при обычных условиях напыления в действительности образуется в основном лишь один тип кристаллической структуры – типа NaCl. При легировании Mo и W никогда не образуются монокарбиды с гексагональной структурой. Кроме того, карбиды, образуемые металлами (Cr, Mn, Fe, Co, Ni), как правило, образуют либо полностью аморфные, либо в основном аморфные пленки с нанокристаллическими включениями, которые плохо поддаются идентификации. Исключение составляет лишь никель, для которого наблюдается карбид  $Ni_3C$ .

Таким образом, неспособность образовывать равновесные фазы была в [2] объяснена сложностью их образования, которая потребовала бы значительной поверхностной подвижности адсорбированных атомов (адатомов) в процессе осаждения. Для покрытий Mo-C и W-C авторами [2] было высказано предположение, что в них причиной более широкого диапазона стабильности структуры типа NaCl по отношению к вакансиям углерода является стабилизация, обусловленная малыми размерами кристаллитов, образующихся при напылении пленок.

Монокарбидные структуры типа NaCl, как правило, образуются во всех пленках переходных металлов IV и V группы. При низком содержании углерода эти материалы в основном являются однофазными структурами, часто содержащими нанокристаллиты карбида. Так как элементы VI группы имеют больше валентных электронов, чем элементы IV и V групп, уровень Ферми для них будет сдвигаться, большее число валентных состояний будет заполняться, приводя к структурной нестабильности. Чтобы избежать деградации структуры нужно вводить в нее дополнительные углеродные вакансии, снижая среднюю концентрацию валентных электронов.



Системы, где существуют карбиды с более низкой стехиометрией (например,  $W_2C$  или  $Mo_2C$ ) могут также присутствовать в покрытиях с соответствующим составом [2].

б) *Аморфные пленки карбидов переходных металлов*

Известно, что аморфные пленки двойных карбидов получаются из-за высоких скоростей охлаждения при конденсации из газовой фазы в методе магнетронного напыления. Однако до настоящего времени не существует четкого разграничения между нанокристаллическими и аморфными пленками. Кристаллическая структура, может существовать в нанометровом масштабе длин, так же как и в аморфном материале. Некоторые авторы относят материал к аморфному, если расстояние между атомами (упорядоченность) меньше, чем 2 нм, тогда как другие определяют материал, как нанокристаллический, если это расстояние больше, чем 1 нм [38].

Для аморфных материалов состав фазы двойного металлического карбида можно записать, как:  $Me_{1-x}C_x$ , где  $Me$  – соответствующий металл. Такие материалы можно получить, если использовать достаточные высокие скорости охлаждения или конденсации [38]. При рассмотрении таких структур по аналогии с металлическими стеклами, образованными быстрой закалкой (быстрым охлаждением) расплавов, вводят понятие стеклообразующая способность (*glass forming ability, GFA*). Системы с высокой стеклообразующей способностью образуют аморфные структуры в широком диапазоне экспериментальных параметров, в то время как материалы с низкой – образуют в экстремальных условиях лишь некристаллические структуры. Диапазон стеклообразования (*glass forming range, GRF*) часто ограничен узким диапазоном концентраций, который может меняться в зависимости от метода синтеза. Например, аморфное покрытие  $Fe_{1-x}C_x$  может быть получено путем быстрой закалки расплава, но только в очень узком диапазоне стеклообразования, а именно, при  $x =$

0,16÷0,17. Это близко к составу низкоплавкой эвтектики в системе Fe-C [39]. И наоборот, гораздо более широкий диапазон стеклообразования наблюдается при диодном и триодном распылении при использовании элементарных мишеней, что позволяет получить аморфные покрытия состава  $Fe_{1-x}C_x$ , где  $x$  меняется от 0,19÷0,25 до 0,50 [40].

Стеклообразующая способность для карбидов переходных металлов в напыленных тонких пленках также сильно зависит от типа металла. Металлы IV-VI групп, за исключением V и Cr, обычно не образуют аморфные пленки при комнатной температуре. Например, напыление пленок Ti-C, Zr-C или W-C всегда ведет к образованию нанокompозитной структуры, в которой содержатся наноразмерные частицы кристаллических карбидных фаз.

Аморфные структуры часто наблюдаются при распылении и осаждении пленок систем Cr-C, Mn-C, Fe-C, Co-C, и, в какой-то степени, Ni-C [41]. Интересно, что кристаллические карбиды в этих системах являются сложными структурами с большими элементарными ячейками, такими как  $Me_{23}C_6$  и  $Me_3C$ . Поэтому общим правилом для стеклообразующей способности в бинарных системах является то, что металлы IV-VI групп, обладающие сильной карбидообразующей способностью, кристаллизуясь в плотно упакованные структуры или гексагональные структуры, имеют низкую стеклообразующую способность, в то время как металлы со слабой способностью образовывать карбиды, обладающие со сложными кристаллическими структурами, имеют высокую GFA. Ванадий, являясь «пограничным» элементом, обычно образует нанокompозитные структуры, но имеет в пленках  $V_{1-x}C_x$ , очень узкий диапазон стеклообразования при  $x$  около 0,32 [42].

Сравнение стеклообразующей способности в системах Cr-C, Mn-C, Fe-C, Co-C и Ni-C наводит на мысль, что должно существовать «критическое» значение содержания углерода, необходимое для образования аморфных пленок  $Me_{1-x}C_x$ . Для Cr, Mn, и Fe таким критическим значением является значения  $x \sim 0,2$  [40]. Аморфные пленки в этих покрытиях в большинстве

случаев образуются для содержаний углерода выше этого порогового значения. Имеются исключения, в частности, затруднено формирование аморфных пленок в системе Ni-C, где легко образуется карбид Ni<sub>3</sub>C. Частично аморфные пленки с наночастицами карбида никеля Ni<sub>3</sub>C, диспергированными в аморфной Ni-C-фазе были получены при  $x = 0,35$  [41]. Аморфные пленки Ni-C были также получены для  $x > 0,5$  при реактивном процессе совместного напыления с использованием метана CH<sub>4</sub> в качестве источника углерода [43].

Заметим, что сравнивать стеклообразующую способность для переходных металлов достаточно сложно в связи с отличием условий получения покрытий у разных авторов. Кроме того, сравнение GFA для материалов, относящихся к различным двойным системам, зависит от используемого способа характеристики перехода в аморфное состояние. Некоторые авторы для того, чтобы классифицировать пленку как аморфную, использовали только результаты рентгеновской дифракции. Этого, однако, может оказаться недостаточно, и могут потребоваться дополнительные исследования с помощью просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения.

Согласно опубликованным данным, примером таких различий в описании структуры являются пленки системы Cr-C. В [44] было проведено сравнение большого количества исследований и найдена взаимозависимость между типом локальной упорядоченности структуры и используемой технологией напыления. Было установлено, что включения нанокристаллического карбида хрома чаще наблюдаются в случаях, когда в качестве источника углерода используются углеводороды [28,45], тогда как пленки, обладающие аморфной структурой в широком диапазоне концентраций, формируются в случае совместного распыления хромовой и углеродной мишени, либо составных хромоуглеродных мишеней [28].

Локальная упорядоченность (степень кристалличности) пленок Me<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub> (Me = Cr, Fe, Mn, Co или Ni), зависит от параметров процесса напыления.

Например, переход от аморфного состояния к нанокристаллическому для пленок может зависеть от условий ионной бомбардировки в процессе роста алмазоподобных покрытий.

Зиберт с соавторами показали [46], что пленки с кристаллической (нанокристаллической) структурой формируются, когда энергия бомбардирующих ионов достаточно высока. Другим важным параметром является температура осаждения, и, как правило, большинство аморфных покрытий  $Me_{1-x}C_x$  получают при комнатной температуре окружающей среды. Температура осаждения пленок зависит от концентрации углерода и для большинства рассматриваемых систем находится в диапазоне от 250°C до 400°C.

Так, в работах [47-48] было установлено, что пленки Fe-C, полученные с помощью высокочастотного магнетронного распыления из элементарных мишеней и осажденные при температуре 250°C, являются аморфными, а осажденные при 400°C – кристаллическими и содержат смесь Fe и Fe<sub>3</sub>C-фазы. Стоит отметить, что аморфные покрытия Cr-C являются более термически устойчивыми, чем Fe-C и, как правило, кристаллизуются в температурном интервале 550÷650°C [49].

Отметим, что некоторые пленки могут быть рентгеноаморфными, но при этом их более тщательное исследование с помощью просвечивающей электронной микроскопии может выявить существование наноразмерных зерен карбидов в аморфной матрице. Так Магнуссон с соавторами [50] показали, что пленки  $Cr_{1-x}C_x$  являются аморфными в широком диапазоне составов, но при этом при  $x \approx 0,47$  с помощью просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения можно выявить нанокристаллические зерна диаметром < 3 нм. Дополнительный анализ картин микродифракции электронов, проведенный автором показал, что подобные нанокристаллиты, скорее всего, имеют кубическую структуру CrC.

При этом метастабильная структура, возможная в алмазоподобных покрытиях, в литературе за редким исключением не упоминается. В связи с

этим вполне возможно предположить, что частичная кристаллизация аморфных пленок будет иметь место при содержаниях углерода, близких стехиометрическим для определенных кристаллических фаз.

Точная структура аморфных карбидных покрытий не всегда может быть известна. Вполне возможно предположить, что существуют области ближнего порядка, но для подтверждения сказанного необходимы дальнейшие исследования, чтобы определить структурные характеристики таких областей, а также их ориентационное соответствие имеющимся кристаллическим фазам. Например, было установлено, что аморфные пленки карбида хрома, распыленные из элементарных мишеней при низких температурах, обладают двумя различными аморфными фазами [28,50].

Трибологические свойства аморфных карбидных пленок не были исследованы подробно. Согласно некоторым данным, твердость аморфных пленок Cr-C ниже, чем для кристаллических пленок того же состава.

Так Зиберт с соавторами [46] наблюдали увеличение твердости по Виккерсу  $H_V$  от 1500 до 3500 в процессе кристаллизации из аморфной структуры до  $Cr_3C_2$ . В [44] также наблюдали более низкую твердость для аморфных пленок Cr-C по сравнению с частично кристаллическими покрытиями. Так, твердость аморфной пленки Cr-C с 25 ат.% C после отжига и частичной кристаллизации увеличилась от 10,6 до 17,6 ГПа. Как показано на рис. 15, эти пленки состоят из двух аморфных областей (карбид и  $a$ -C), причем твердость пленки линейно растет с увеличением количества аморфной карбидной фазы.

Также в [44] было установлено, что относительное распределение двух аморфных фаз влияет на электрическое сопротивление пленок Cr-C. Обогащенные углеродом пленки с существенным количеством  $a$ -C-фазы имели удельное сопротивление выше 1000 мкОм·см, тогда как большинство пленок, обогащенных хромом, имели удельное сопротивление 170 мкОм·см.

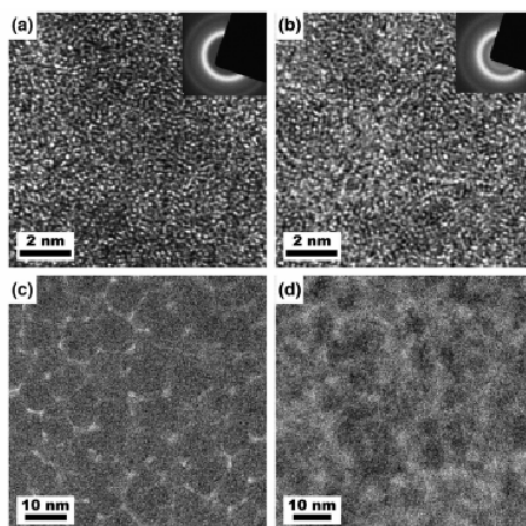


Рис. 15.

*Электронномикроскопические изображения  $Cr_{1-x}C_x$  покрытий, нанесенных способом химического неактивного напыления. (a) и (b)  $x = 0,43$ , (c) и (d)  $x = 0,67$  [44]*

Известно, что металлические стекла, полученные охлаждением из расплава, в силу отсутствия в них межзёренных границ могут обладать высокими коррозионными свойствами. Подобные исследования аморфных Me-C-пленок немногочисленны, но в [51] было установлено, что аморфные покрытия  $Cr_{1-x}C_x$  имеют антикоррозионные свойства и что коррозия выше в случае богатых углеродом пленок. Отсюда можно заключить, что аморфные пленки  $Cr_{1-x}C_x$  имеют более высокие коррозионные свойства, чем кристаллические пленки – эффект, который может быть объяснен разницей в удельных площадях поверхностей.

#### *в) Модели структуры алмазоподобных углеродных покрытий*

Для описания аморфных углеродных покрытий было предложено несколько структурных моделей [52-53], но ни одна из них не стала общепринятой. Самая простая модель представляет собой сеть ковалентных связей на основе из алмазных, графитных и полимерных компонентов,

тетраэдрически и тригонально координированных атомов с некоторым включением связей с водородом, которая согласуется с наблюдаемым соотношением Н/С и отношением  $sp^3/sp^2$  связей [54].

Маккензи с соавторами [55] предложили для описания алмазоподобного состояния модель на основе двухфазной некристаллической структуры, состоящей из полициклических ароматических углеводородных областей, связанных друг с другом с помощью тетраэдрически размещенного углерода. Они описали структуру изученных ими пленок как углеродную сеть, содержащую множество углеводородных групп, и сообщили, что после термообработки при  $500^\circ\text{C}$  в вакууме, пленки стабилизируются, а их свойства больше напоминают стеклоуглерод.

Авторы [56] предложили наличие только конденсированной кольцевой ароматической структуры, нарушение которой приводит к локализации электронных возбуждений на графитовых частях.

Тамор и Ву в [52] для структур алмазоподобного углеводорода предложили модель на основе дефектной решетки графита. В этой модели часть атомов углерода удалялась, а оборванные связи насыщались водородом, тем самым изменяя первоначальный совершенный кристалл графита. Для прогнозирования верхнего и нижнего предела концентрации водорода использовалась теория перколяции (проникновения) атомов водорода сквозь матрицу. Дефектная модель структуры графита предсказывает область существования алмазоподобного углеводорода с содержанием атомов водорода от 0,2 до 0,6. Авторы сообщают, что многие свойства, ожидаемые от алмазоподобных покрытий, воспроизводятся для самой простой модели, для которой существует значительная экспериментальная поддержка. На рис. 16 показана предлагаемая ими двумерная модель матрицы алмазоподобных покрытий.

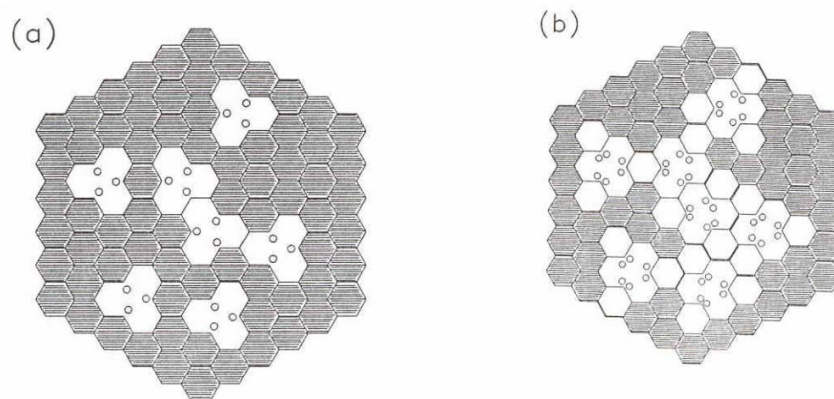


Рис. 16.

Двумерная модель кластеров, состоящих из 91 кольца с 7 углеродными вакансиями: (a)  $sp^2$ -координированные и (b)  $sp^3$ -координированные [52].

Миягава с соавторами в [53] для описания структуры алмазоподобных покрытий, полученных методом ионной имплантации, использовали динамическое моделирование методом Монте-Карло. Они сообщили, что энергия налетающего иона играет решающую роль для структуры пленки и, таким образом, его механических, электрических и оптических свойств. Как сообщается,  $sp^3$ -связи в пленке преобладают до энергий ионов  $\sim 100$  эВ. Более высокие значения энергий ионов при формировании алмазоподобных покрытий, как было обнаружено, ведут к снижению числа  $sp^3$ -связей.

В работе [14] для описания структуры гидрогенизированного аморфного углерода использовали модели случайных сеток, связанных ковалентной связью с углеродными и водородными атомами. Согласно этой модели структура алмазоподобных покрытий представляет собой трехмерную сетку шестиатомных углеродных колец, способную удерживать от 17 до 61 ат.% атомов водорода.



г) *Электронная структура и химическая связь тонких пленок  
аморфного карбида хрома*

В [50] четыре образца карбида хрома ( $\text{Cr}_{1-x}\text{C}_x$ ) были получены распылением в атмосфере аргона при давлении 0,4 Па с использованием магнетронного распыления на постоянном токе в камере, где поддерживались условия сверхвысокого вакуума (остаточное давление  $10^{-7}$  Па). Были использованы две отдельные двухдюймовые мишени с чистотой 99,999 % для С и 99,95% для Cr. Пленки были нанесены на подложки из  $\text{SiO}_2$  при температуре  $300^\circ\text{C}$  и разности потенциалов 50 В. Расстояние между мишенями и подложкой было около 14 см. Химическая связь и структура изготовленных аморфных пленок Cr-C были изучены с помощью просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения, спектроскопии характеристических потерь энергии электронов и исследования спектров поглощения и испускания мягкого рентгеновского излучения. Микроструктура исследовалась в просвечивающем электронном микроскопе, оснащенный спектрометром характеристических потерь энергии электронов с энергетическим разрешением в 0,7эВ, методом электронной дифракции.

По полученным экспериментальным данным авторы [50] рассчитали функции радиального распределения и длины связей, используя пакет программного обеспечения ATHENA [57] (рис. 17).

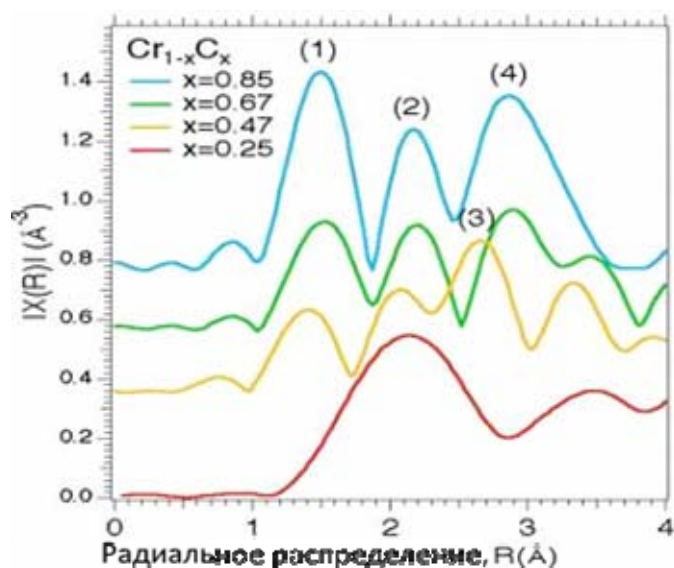


Рис. 17.

*Результаты расчета функции радиального распределения образцов  $Cr_{1-x}C_x$  [50].*

Состав образцов Cr-C был определен методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФС) как  $Cr_{0.75}C_{0.25}$ ,  $Cr_{0.53}C_{0.47}$ ,  $Cr_{0.33}C_{0.67}$  и  $Cr_{0.33}C_{0.67}$ . Для того чтобы определить различные длины связей в образцах, с помощью стандартной процедуры измерений в методе EXAFS были рассчитаны функции радиального распределения.

На рис. 17 пик (1) соответствует длине связи С-С порядка 1,50 Å. Для сравнения, длина С-С-связи составляла 1,44Å в аморфном углероде, 1,43Å в графите и 1,54 Å в алмазе [58-59].

Из рис. 17 видно, что с понижением содержания углерода в покрытии интенсивность данного пика уменьшается, а его положение немного смещается влево. Для покрытия с  $x = 0,25$  данный пик практически исчезает, что означает отсутствие связей С-С.

Пик (2) на рис. 17 соответствует длине связи 2,20 Å, что близко к длине связи С-Cr, определенной методом EXAFS [58]. Пики (3) и (4) отвечают второй и третьей координационным сферам связи С-С. Также виден пик, расположенный около 3,5Å, что, скорее всего, соответствует графеноподобным структурам. Таким образом, можно заключить, что

рассчитанные из эксперимента длины связей C-C ( $\sim 1,5\text{\AA}$ ) и C-Cr ( $\sim 2,2\text{\AA}$ ) короче длин связей, теоретически рассчитанных в [59] для кристаллических карбидов хрома: Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> (C-C=2,11 Å, C-Cr=2,63 Å); Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub> (C-C = 2,14 Å, C-Cr = 2,58 Å) и Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub> (C-C = 2,10 Å, C-Cr = 2,56 Å). Причины этого требуют дальнейших исследований.

Можно заключить, что структура алмазоподобных пленок, образующихся в присутствии легирующих элементов, существенно зависит от термодинамики их взаимодействия с углеродом, скорости диффузионных и реакционных процессов, эффектов, связанных с ионной бомбардировкой растущей поверхности. В зависимости от используемой технологии получения легированных металлами покрытий их атомная и микроструктура сильно различается.

Стоит заметить, что в литературе практически не представлены результаты исследований особенностей тонкой атомной структуры и природы наноструктурированного состояния компонентов легированных алмазоподобных покрытий, полученных вакуумными ионно-плазменными методами и влияния фазового состава формирующейся структуры на трибологические свойства. Подобные исследования могут представить интерес для понимания особенностей технологии синтеза подобных покрытий и целенаправленного управления их структурой.

## Г Л А В А II

### ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

#### § II.1. Получение образцов

##### II.1.1. Приготовление образцов методом магнетронного распыления

Образцы покрытий, легированных хромом и вольфрамом, получали методом магнетронного напыления на экспериментальной вакуумной установке, предоставленной ЗАО «ИНАКОТЕК». Схема установки приведена на рис. 18.

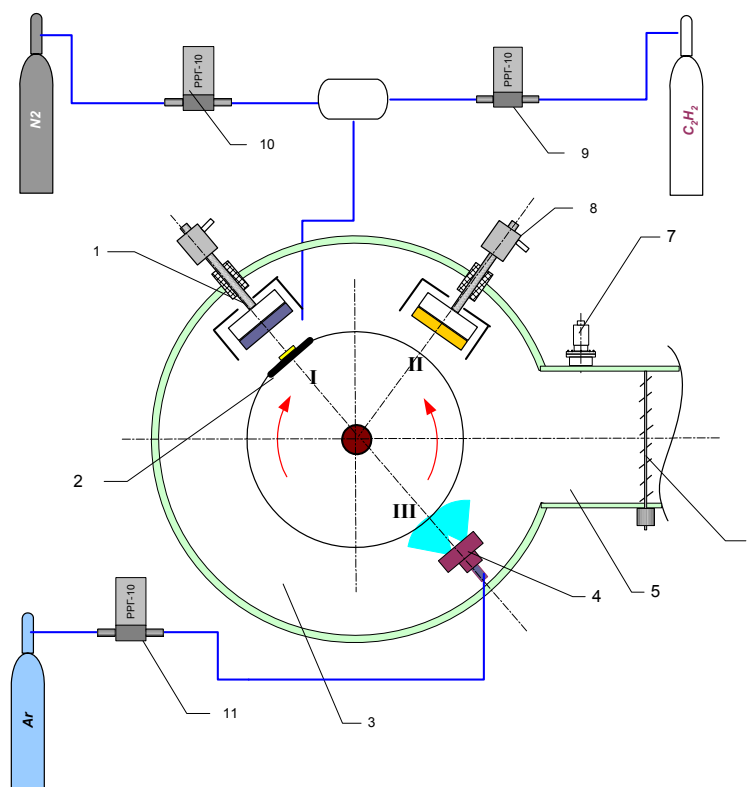


Рис. 18.

*Схема экспериментальной установки: 1 – магнетрон №1 (для нанесения покрытия); 2 – держатель образцов; 3 – вакуумная камера; 4 – ионный источник; 5 – вакуумная откачка; 6 – дроссельная заслонка с электроприводом; 7 – датчик давления; 8 – магнетрон №2 (для нанесения промежуточного слоя); 9,10 – регуляторы-расходомеры для подачи компонентов активной атмосферы; 11 – регулятор-расходомер для подачи аргона; I – зона напыления покрытия; II – зона напыления промежуточного слоя; III – зона обработки ионным источником.*

В качестве подложек использовали образцы жаропрочной стали марки ХН35ВТ (химический состав которой приведен в табл. II.1) в виде шайб, диаметром 30 мм и толщиной 3,5 мм. Напыление проводилось на торцевые поверхности образцов, отполированные до шероховатости  $R_a=0,06$ . Для нанесения покрытий использовались коаксиальные планарные магнетроны, мощность разряда поддерживалась на уровне - 1 кВт.

Таблица II.1

Химический состав жаропрочной стали ХН35ВТ, использованной в качестве материала подложек (вес. %)

Fe	Ni	Cr	W	Mn	Ti	Si	C	S	P
38,23–47,1	34–38	14–16	2,8–3,5	1–2	1,1–1,5	≤ 0,6	≤ 0,12	≤ 0,02	≤ 0,03

Перед напылением образцы подвергались промывке ацетоном в ультразвуковой ванне. Напыление проводилось в три этапа:

- 1) подложка подвергалась ионной очистке и активации поверхности ионами аргона (в зоне III, см. рис. 18);
- 2) на подложку для улучшения адгезии в атмосфере чистого аргона наносился промежуточный слой металла (хрома либо вольфрама) толщиной до 0.5 мкм (в зоне II);
- 3) наносилось основное покрытие толщиной 3 мкм (в зоне I).

На третьем этапе технологии нанесения покрытий, легированных хромом и вольфрамом, отличались друг от друга:

- a) В первом случае в качестве распыляемого вещества магнетрона использовался чистый хром (99,95%). Нанесение покрытий проходило в реактивной атмосфере состава  $Ar + C_2H_2 + N_2$ . Использовали аргон марки ВЧ (99,993%), азот марки ОСЧ (99,9%) и ацетилен технический (99,1%). При напылении некоторых покрытий, вместо азота в составе активной атмосферы использовался также воздух (как известно, в его составе содержится порядка 20 об.% кислорода), что было связано с

желанием получить нанокompозитную структуру, содержащую оксидные фазы. Рабочие газы подавались в вакуумную камеру посредством регуляторов-расходомеров типа РРГ-10 (см. рис.18).

Всего исследовалось восемь покрытий, легированных хромом, полученных при разных составах активной атмосферы: 100 об.%  $C_2H_2$ ; 80 об.%  $C_2H_2$  + 20 об.%  $N_2$ ; 60% об.  $C_2H_2$  + 40 об.%  $N_2$ ; 40 об.%  $C_2H_2$  + 60 об.%  $N_2$ ; 20 об.%  $C_2H_2$  + 80 об.%  $N_2$ ; 20 об.% ацетилена + 80 об.% воздуха; 15 об.% ацетилена + 85 об.% воздуха и 10 об.% ацетилена + 90 об.% воздуха.

- b) Во втором случае нанесение покрытий производилось с помощью магнетронного распыления составной мишени (графит + вольфрам) в атмосфере в атмосфере аргона, а также с использованием смеси  $Ar + C_2H_2$ .

### *II.1.2. Приготовление образцов методом плазменно-ассистированного химического осаждения*

Покрытие, легированное кремнием и молибденом, было получено путем химического осаждения из паровой фазы (PACVD) в ЗАО «Патинор Коутингс» (г. Зеленоград) с использованием газообразных кремнийорганических прекурсоров. Схема установки приведена на рис. 19.

При нанесении молибденсодержащего покрытия в плазмотроне в качестве плазмообразующего вещества использовалась кремнийорганическая жидкость. Одновременно проводилось легирование покрытия методом магнетронного распыления в атмосфере аргона молибденовой мишени. Нанесенное покрытие имело толщину до 1 мкм.

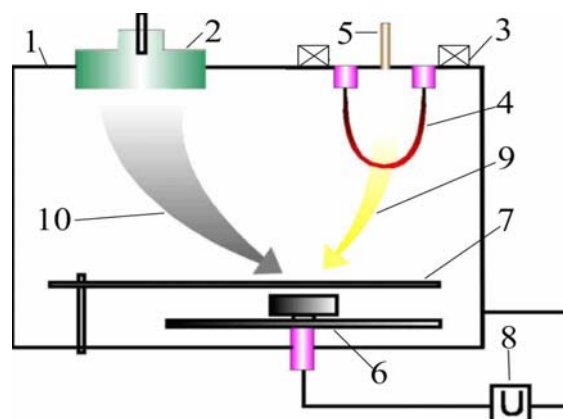


Рис. 19. Схема установки для нанесения покрытий методом PACVD:  
 1- вакуумная рабочая камера; 2-магнетрон; 3 - электромагнитная фокусирующая система; 4- вольфрамовый термокатод; 5- игольчатый напускной клапан; 6-вращающийся подложкодержатель; 7- заслонка; 8- источник высокочастотного напряжения.

Суммарная информация о том, в каких условиях были получены исследованные образцы, приведена в табл. II.2.

Таблица II.2.

### Список исследованных покрытий и условия их получения

№ образца	Технология нанесения	Легирующий металл	Состав активной атмосферы				
			Ar	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	воздух	газ-прекурсор
1	PMP	Cr	+	100	–	–	–
2			+	80	20	–	–
3			+	60	40	–	–
4			+	40	60	–	–
5			+	20	80	–	–
6			+	20	–	80	–
7			+	15	–	85	–
8			+	10	–	90	–
9	PMP	W	+	100	–	–	–
10	MP (в аргоне)	W	+	0	–	–	–
11	PACVD+MP	Mo	+	0	–	–	+

## § II.2. Методика рентгendifракционного исследования образцов покрытий и обработки полученных дифракционных картин

Образцы алмазоподобных покрытий и материал исходных подложек исследовали с помощью рентгеновского дифрактометра Thermo ARL X'TRA с вертикальным гониометром и энергодисперсионным детектором Пельтье на  $\text{Cu K}_\alpha$ -излучении. Исследовались угловые диапазоны  $15\text{-}100^\circ$  (по  $2\theta$ ) с шагом  $0,05^\circ$  и со временем измерения 3 секунды в каждой точке (для образцов покрытий №№ 6-8 дифрактограммы регистрировались в угловом диапазоне  $20\text{-}70^\circ$  по  $2\theta$ ). Для каждого образца проводилось 3 съемки с разной центрировкой образца относительно оси гониометра, затем результаты усреднялись. Это было сделано для учета возможной неоднородности образцов исследованных покрытий.

Полученные таким образом дифрактограммы обрабатывались с помощью компьютерных программ «Origin-8.5» и «Fityk-0.9»; фазовый состав покрытий определялся с помощью программ «MDI Jade 6.5» [60] и «Match! 1.9» [61], в качестве источника референсных рентгеноструктурных данных использовалась база данных порошковой дифракции PDF-2 (*Powder Diffraction File*) Международного центра дифракционных данных (*ICDD*) [62].

Исходные дифракционные спектры были зашумлены, поэтому к ним применялся метод сглаживания по Савицкому-Голаю [62], который сохраняет все особенности рентгеновских экспериментальных спектров, делая их более пригодными к дальнейшей обработке. Метод Савицкого-Голая использует полиномиальную регрессию определенной степени  $k$  для динамического ряда, по крайней мере,  $k+1$  равноудаленных друг от друга точек. Преимущество метода состоит в том, что он имеет тенденцию сохранять особенности динамического ряда, такие, как локальные максимумы и минимумы, ширину и форму кривой. Процедура сглаживания производилась с помощью встроенных возможностей программы «Origin-8.5» по 9 точкам. Пример результата проведения такой процедуры приведен на рис. 20.



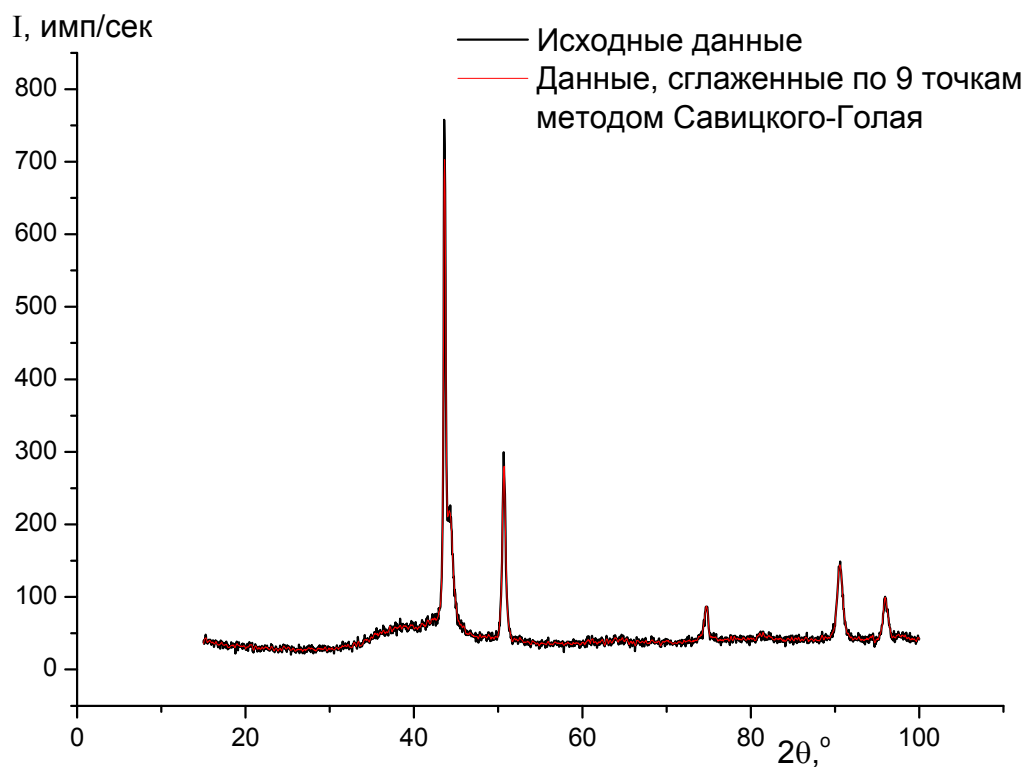


Рис. 20.

*Сравнение исходной дифракционной картины и картины, сглаженной по методу Савицкого-Голая.*

На рис. 21 представлено схематическое изображение прохождения рентгеновского излучения через образец с покрытием.

Так как глубина проникновения рентгеновских лучей в образец с покрытием при используемой длине волны составляла ( $6 \div 7$ ) мкм, тогда как толщина покрытия была  $\sim (3 \div 3,5)$  и 1 мкм для покрытий хрома с вольфрамом и покрытий с молибденом, соответственно, на экспериментальных рентгенограммах неизбежно присутствует дифракционный вклад от подложки. Исключение вклада подложки из интенсивности рентгеновского спектра от исследованных образцов проводилось по следующей методике, описанной в [64].

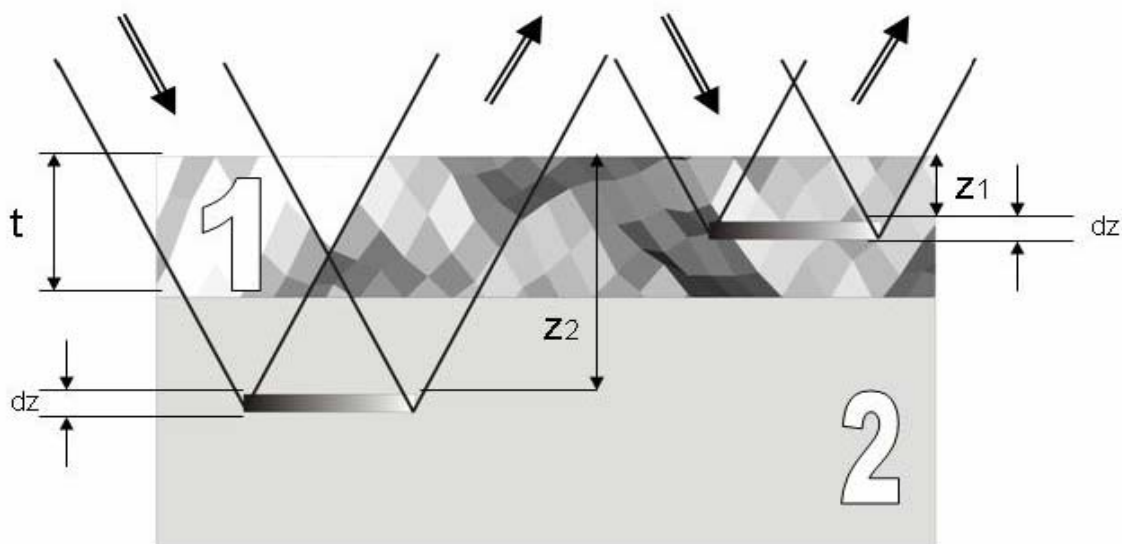


Рис. 21.

*Схема проникновения рентгеновских лучей в покрытие (1), нанесенного на подложку (2):  $t$  – толщина покрытия,  $z_1, z_2$  – глубины залегания в покрытии и подложке слоев толщиной  $dz$ .*

На рис. 22 представлена типичная картина изменения вида дифрактограммы от образца с покрытием по сравнению с дифрактограммой от образца без покрытия (т.е. образца подложки). Стоит заметить, что для дифрактограммы образца с покрытием характерно уменьшение интегральной интенсивности дифракционных пиков по сравнению с образцом без покрытия, что связано с поглощением рентгеновских лучей материалом покрытия.

Предполагается, что интенсивности дифракционных пиков от образцов с покрытием и без него для одного и того же углового положения связаны приближенным соотношением [65]:

$$I_{\Sigma}(\theta = \theta_{\text{подл}}) \approx I_{\text{подл}}(\theta = \theta_{\text{подл}}) \exp(-2\mu_{\text{покр}} t / \sin \theta), \quad (3)$$

где  $I_{\Sigma}$  – интенсивность пика для образца с покрытием,  $I_{\text{подл}}$  – интенсивность от подложки (без покрытия),  $\theta$  – угол падения рентгеновских лучей,  $\mu_{\text{покр}}$  –

линейный коэффициент поглощения рентгеновских лучей материалом покрытия,  $t$  – толщина покрытия.

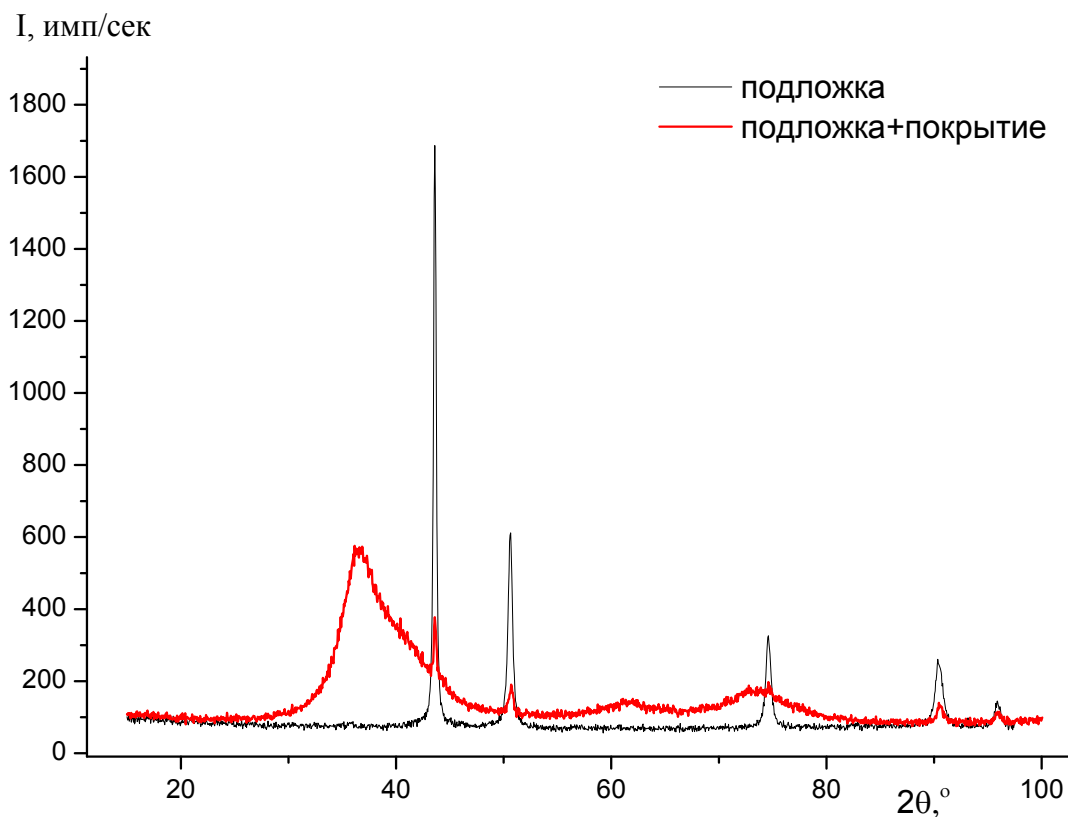


Рис. 22.

*Сравнение дифрактограмм от образца подложки до и после напыления на нее покрытия.*

Для построения зависимости  $I_{\Sigma}(\theta)$  предварительно требовалось определить интегральные интенсивности соответственных дифракционных структурных пиков на дифрактограммах от образцов подложки и подложки с нанесенным покрытием. Для этого исходную дифракционную кривую, сглаженную по методу Савицкого-Голая, с помощью встроенных функций программы «Origin-8.5», представляли в виде суммы нескольких функций. Функционал программы позволял описывать дифракционные максимумы различными функциями (Гаусса, Лоренца, псевдо-Войта, Пирсона). Наилучшим образом экспериментальный дифракционный спектр описывался функциями псевдо-Войта, представляющими собой линейную комбинацию

функций Гаусса (нормального распределения) и Лоренца, которую можно представить, как:

$$y = y_0 + A \cdot \left[ s \cdot \frac{2}{\pi} \cdot \frac{w}{4(x-x_c)^2 + w^2} + (1-s) \cdot \frac{2\sqrt{\ln 2}}{w\sqrt{\pi}} \cdot e^{-4\ln 2 \left(\frac{x-x_c}{w}\right)^2} \right], \quad (4)$$

где  $y_0$  — величина фона,  $x_c$  — угловое положение максимума дифракционного пика,  $w$  — его интегральная ширина,  $A$  — интегральная интенсивность,  $s$  — доля лоренцевской составляющей, определяющая форму такой кривой.

Пример такого разложения для одной из экспериментальных дифрактограмм приведен на рис. 23. Для всех лоренцевских пиков величина фона  $y_0$  была одинаковой.

Из отношения величин интегральных интенсивностей  $A$  для двух дифракционных пиков с одним и тем же угловым положением ( $x_c$ ) от образцов с покрытием и без него, из выражения (3) определялась величина

$$(\mu_{\text{покр}} t) = -\frac{1}{2} \ln \left( \frac{A_{\text{покр}}}{A_{\text{подл}}} \right) \sin(x_c), \quad (5)$$

где  $A_{\text{покр}}$  и  $A_{\text{подл}}$  — интегральные интенсивности дифракционных пиков из дифрактограмм от подложки и образцов с покрытием соответственно.

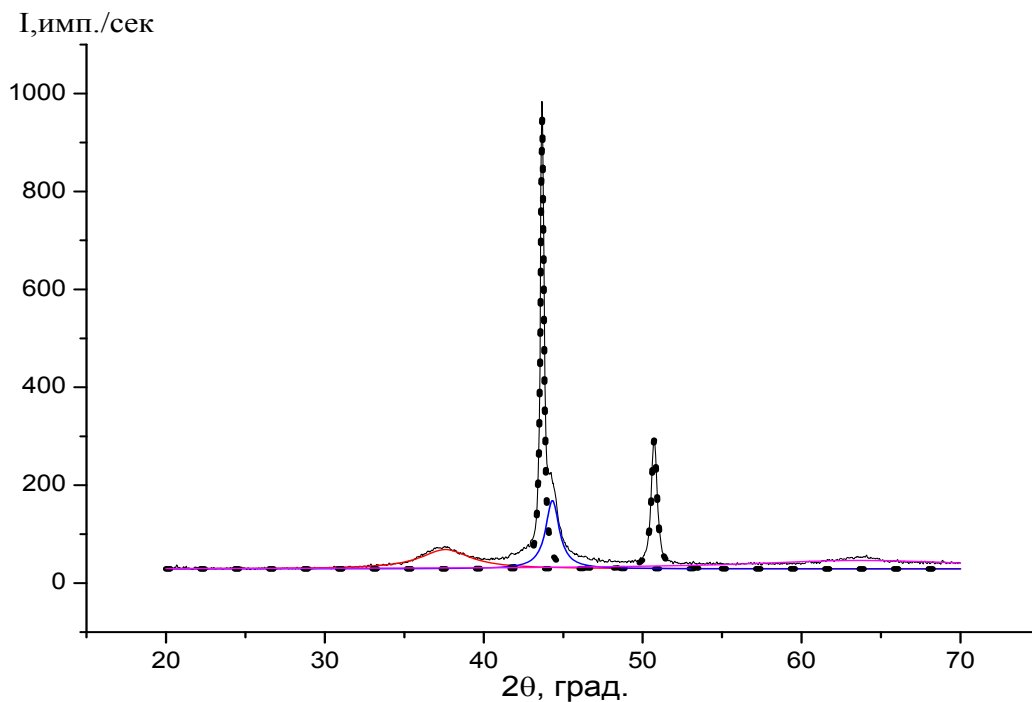


Рис. 23.

*Диффрактограмма образца с нанесенным покрытием, представленная в виде суммы нескольких лоренцевских пиков (..... - пики подложки).*

В рассматриваемом угловом диапазоне  $15 \div 100^\circ$  (по  $2\theta$ ) регистрации экспериментальных диффрактограмм наблюдалось не менее пяти дифракционных структурных максимумов, для которых вычислялись величины  $(\mu_{\text{покр}} \cdot t)$  для соответственных угловых положений  $x_c$  этих пиков. Так как для каждой пары пиков соотношения интегральных интенсивностей несколько отличались друг от друга, для вычисления итогового значения величины  $(\mu_{\text{покр}} \cdot t)$  бралось его среднее арифметическое значение.

Далее рассчитывалась приведенная к электронным единицам интенсивность рассеяния только материалом покрытия, как если бы это рассеяние происходило от полубесконечного образца:

$$I_{\text{е.с.}}^{\text{покр}} = C \frac{I_{\Sigma} - I_{\text{подл}} \exp(-2\mu_{\text{покр}} t / \sin \theta)}{(1 + \cos^2 2\theta_M \cos^2 2\theta) [1 - \exp(-2\mu_{\text{покр}} t / \sin \theta)]}, \quad (6)$$

где  $C$  - константа абсолютизации для данной геометрии съемки и материала покрытия,  $\theta_M$  - угол отражения монохроматора. Поскольку в данной работе

съемка велась без монохроматора, выражение (6) упрощалось, и итоговое распределение интенсивности от покрытия по углу рассеяния определялось формулой:

$$I_{\text{е.с.}}^{\text{покр}} = \frac{I_{\Sigma} - I_{\text{подл}} \exp(-2\mu_{\text{покр}} t / \sin \theta)}{1 - \exp(-2\mu_{\text{покр}} t / \sin \theta)} \quad (7)$$

Пример полученной по формуле (7) зависимости  $I(\theta)$  приведен на рис. 24.

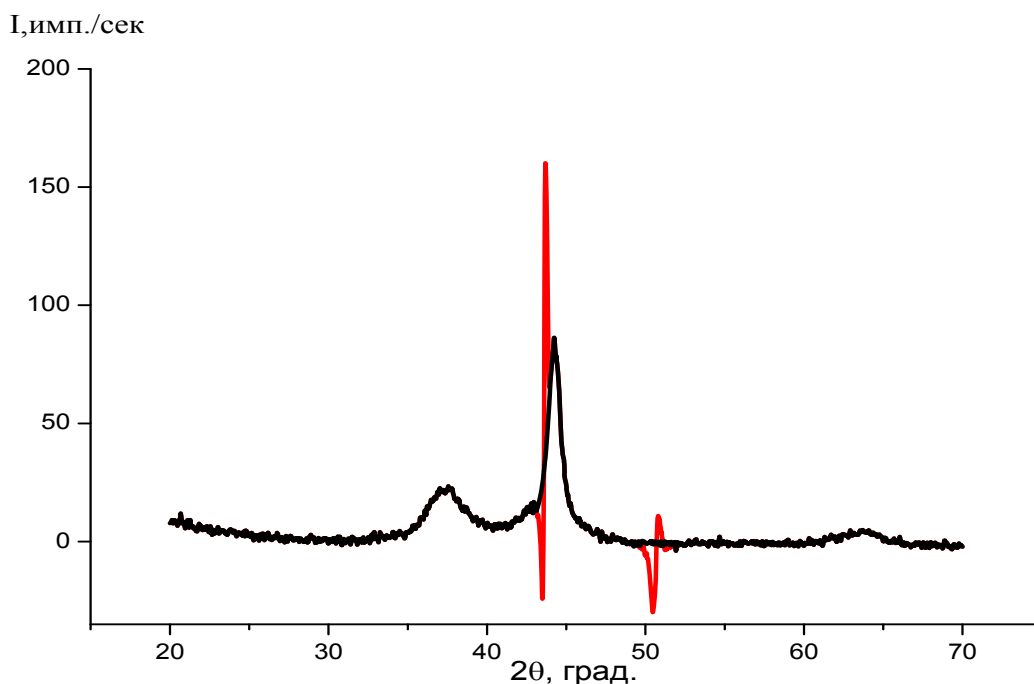


Рис. 24.

*Пример результата вычитания вклада подложки из экспериментальной дифракционной картины от образца с покрытием*

На рис. 24 видны артефакты (отмечены красным цветом), возникшие после вычитания вклада подложки в дифракционную картину как раз на месте ее структурных пиков, которые не несут физического смысла. Подобные артефакты исключались из рассмотрения при анализе итоговых графиков.

Фазовый анализ образцов покрытий проводился с помощью пакетов программ для анализа рентгendifракционных данных «MDI Jade 6.5» и

«Match!1.9» [60-61]. По данным элементного химического анализа материала исследованных покрытий вначале проводилась выборка фаз, которые могли присутствовать в покрытиях. Затем путем наложения на экспериментальную дифракционную картину штрих-диаграммы, отображающей угловые положения дифракционных пиков для той или иной фазы (рассчитанные по данным из картотеки для этой фазы), из списка возможных фаз выбирались наиболее вероятные варианты с помощью программы «Match!1.9». Критерием выборки служило соответствие углового положения пиков фазы особенностям формы экспериментальной кривой. Функционал программы «MDI Jade 6.5» позволял синтезировать суммарную расчетную дифрактограмму для выбранного набора фаз, наличие которых предполагалось в образце покрытия. Данная синтезированная кривая представляла собой сумму пиков, смоделированных функциями псевдо-Войта (см. формулу (4)). Это позволило затем провести процедуру подгонки расчетной кривой к экспериментальной, полученной после вычитания из нее вклада от подложки, путем вариации интенсивностей, интегральных ширин и удельных долей функций Лоренца и Гаусса в их линейной комбинации. Критерием успешности этой подгонки служил параметр несоответствия ( $R_p$ ):

$$R_p = \frac{\sum_{i=1}^N |I_i^e - I_i^p|}{\sum_{i=1}^N I_i^e}, \quad (8)$$

где  $I^e$  и  $I^p$  – экспериментальная и расчетная интенсивности.

Пример такого сопоставления показан на рис. 25. Процедура проведения фазового анализа образца покрытий считалась завершенной, когда удавалось добиться значения параметра несоответствия  $R_p \approx 3\div 9\%$ , что соответствовало точности определения экспериментальной интенсивности при проведении рентгendifракционных исследований, учитывая проводимую процедуру вычитания вклада от подложки.

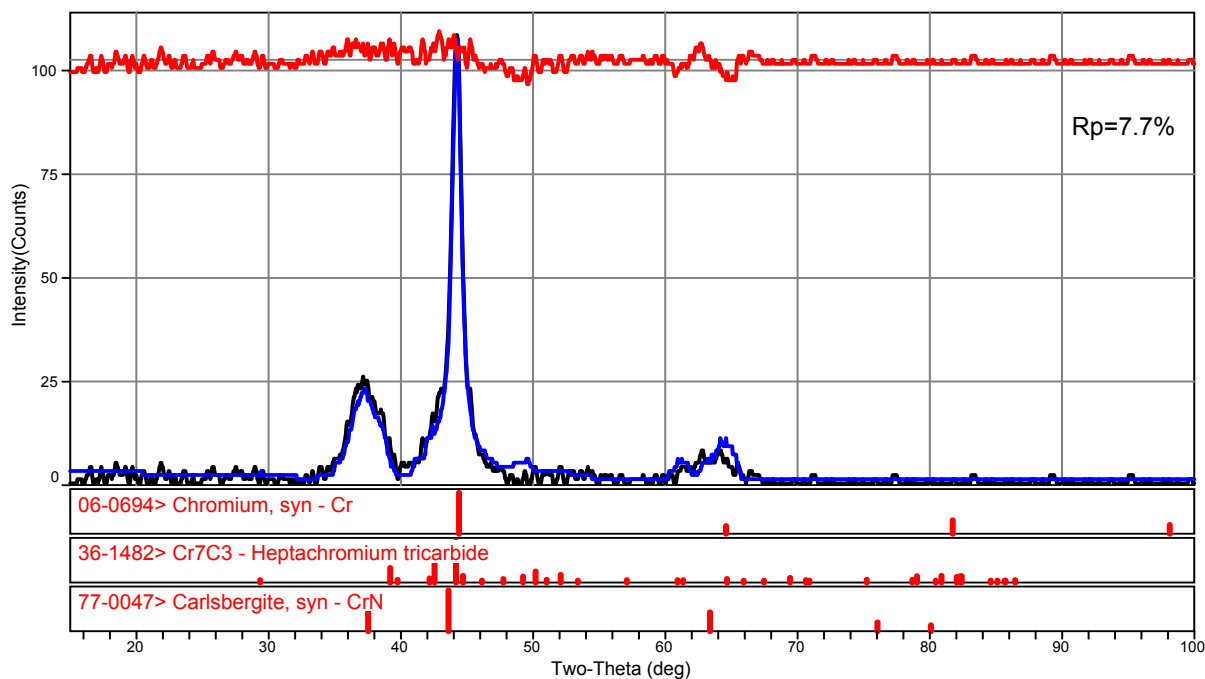


Рис. 25.

*Пример разложение экспериментального спектра на составляющие дифракционные линии и сравнение их положений с данными картотеки PDF-2.*

Размеры ОКР (субзерен)  $D$  в покрытиях определяли на основе данных по уширению дифракционных линий по формуле Селякова-Шеррера:

$$D = \frac{n\lambda}{\beta \cdot \cos \theta}, \quad (9)$$

где  $\lambda$  – длина волны рентгеновского излучения,  $\theta$  – угол дифракции,  $\beta$  – уширение дифракционного максимума,  $n \approx 0.9$  [66].

Уширение дифракционного максимума  $\beta$  равно:  $\beta = B - b$ , где  $B$  – интегральная ширина дифракционного максимума,  $b$  – интегральная ширина дифракционного пика эталона. В качестве эталона использовался образец отожденной меди.



### § II.3. Расчет функции радиального распределения атомов из рентгендифракционных данных

Для описания взаимного расположения атомов в кристаллической решетке вводят функцию радиального распределения (*ФРР*) атомов  $G(r)$ . Функция  $G(r)$  принимает максимальные значения вблизи значений  $r$ , соответствующих наиболее вероятным межатомным расстояниям, и проходит через минимум между этими положениями. Положение максимумов на кривой  $G(r)$  отождествляется с радиусом соответствующей атомной координационной сферы.

#### *а) Метод радиального распределения атомов (РРА)*

В основе метода *РРА* лежит зависимость между функцией радиального распределения атомной (электронной) плотности (*РРЭП*)  $\rho(r)$  и интенсивностью когерентного рассеяния рентгеновских лучей при дифракции [67]. В случае моноатомных систем эта связь в сферических координатах выглядит следующим образом:

$$4\pi r^2 \rho(r) = 4\pi r^2 \rho_0 + 2r \int_0^\infty q I(q) \sin(qr) dq, \quad (10)$$

где  $r$  – межатомное расстояние,  $\rho_0 = M * N / N_A$  – средняя атомная плотность в единице объема,  $N$  – число атомов,  $N_A$  – число Авогадро,  $M$  – молекулярная масса,  $q = 4\pi \sin \theta / \lambda$  – модуль вектора обратного пространства,  $\theta$  – угол дифракции,  $\lambda$  – длина волны излучения,  $I(q)$  – структурная часть интенсивности рассеяния.

$$I(q) = J(q) / (Nf^2 - 1) \quad (11)$$

где  $J(q)$  – измеренная интенсивность рассеяния,  $N$  – число атомов, участвующих в рассеянии,  $f$  – атомный фактор рассеяния.

Из-за невозможности измерения экспериментальной кривой интенсивности рассеяния на бесконечности, пределы интегрирования в (10) заменялись на конечные (от  $q_{min}$  до  $q_{max}$ ), соответствующие пределам измерения рассеяния рентгеновских лучей. Возникающий при этом «эффект обрыва» сказывается в появлении на кривых *PPA* ложных максимумов, о выявлении и учете которых будет сказано далее.

В случае системы, состоящей из различных атомов, применяется приближенное решение, поскольку атомный фактор рассеяния  $f$  каждого атома зависит от величины  $s$  по-разному. Обычно вводят единичный атомный фактор  $f_e$ , определяемый следующим образом:

$$f_e = \sum_a n_a f_a(q) / \sum_a n_a k_a, \quad (12)$$

где  $k_a$  – эффективное количество электронов атома сорта «а» по отношению к количеству электронов самого легкого атома, при этом все атомные факторы нормируются на атомный фактор наиболее легкого атома, рассеивающая способность которого принимается за единицу,  $n_a$  – число атомов сорта «а» в эффективной молекуле изучаемого вещества.

Функцию *PPЭП* (уравнение (10)) можно представить в виде,

$$4\pi r^2 \rho(r) = 4\pi r^2 \rho_0 + G(r), \quad (13)$$

где

$$G(r) = 2r / \pi \int_0^\infty q I(q) \sin(qr) dq \quad (14)$$

функция радиального распределения.

Уравнение (10) графически может быть представлено кривой в координатах  $4\pi r^2 \rho_r$  (рис. 26). Положения максимумов этой кривой

соответствуют межатомным расстояниям в структуре вещества, т.е. показывают, на каком расстоянии от данного атома сорта «а» находятся другие атомы (равновесные межатомные расстояния  $r$ ), а площади под координационными пиками показывают, сколько таких атомов находится на данном расстоянии (координационные числа). Необходимо отметить, что каждый пик кривой *РРЭП* включает все расстояния от любой пары атомов, что и дает название методу — метод анализа парных функций распределения атомов.

Важной особенностью построения кривых *ФРР* является то, что для их расчета не требуется никаких предположений о структуре исследуемого вещества. Для этого необходимо знать следующие экспериментальные данные: длину волны используемого излучения, массив интенсивности рассеяния рентгеновских лучей от образца в широком интервале углов дифракции, химический состав образца (поскольку расчет проводится на единицу состава) и плотность соответствующего химического соединения. Кроме того, требуются справочные данные: атомные факторы рассеяния, комптоновские факторы рассеяния атомов и фотоэлектрические коэффициенты поглощения элементов, составляющих эффективную молекулу.

На рис. 26 представлен вид функции *РРЭП* для алюмосиликата, исследованной в [68].

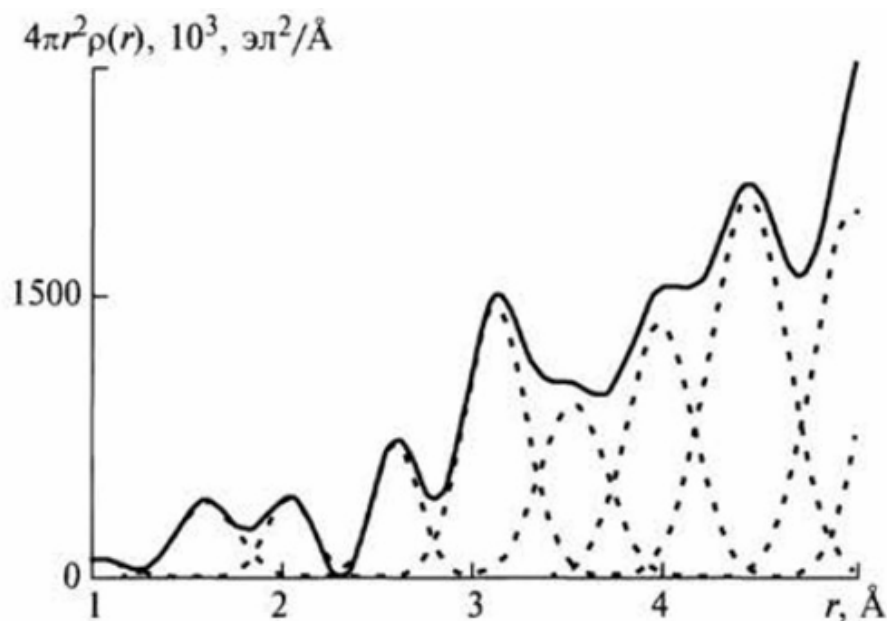


Рис. 26.

*Кривые РРЭП от алюмосиликата [68]*

————— - экспериментальные данные, - - - - - расчетные  
данные.

*б) Параметры, определяемые из кривых радиального распределения  
электронной плотности*

Как было показано выше, из кривых РРЭП по положению координационных пиков определяют межатомные расстояния  $r$  в структуре. Координационные числа ( $Z$ ) вычисляют [68] по площадям координационных максимумов ( $S$ ) по формуле (15):

$$S = n_a k_a^2 Z_{aa} \quad (15)$$

- в случае одноименных атомов, и по формуле (16)

$$S = n_a k_a k_b Z_{ab} \quad (16)$$

- в случае разноименных атомов.

Здесь  $n_a$  - число атомов типа « $a$ »,  $k_a$  и  $k_b$  — рассеивающие способности атомов типа « $a$ » и « $b$ ».

Кроме того, из кривых  $\Phi PP$  можно оценить величину области когерентного рассеяния для частиц малых размеров, т.е. расстояние, на котором исчезает корреляция в расположении атомов.

На точность, с которой находят структурные параметры из кривой  $\Phi PPA$ , влияют следующие факторы:

- приближенный характер уравнений, связывающих структурные характеристики с распределением интенсивности рассеяния по углу;
- недостаточная точность данных по факторам для когерентного и комптоновского рассеяния;
- корректность процедуры нормировки.

Экспериментально полученная интенсивность рассеяния обычно фиксируется с точностью до 3%. Наибольшая точность определения параметров достигается при использовании двойной нормировки и экспериментальных атомных факторов. В этом случае положения координационных пиков и их площади можно определить с относительной погрешностью  $\pm 0,5\%$  и  $\pm 5\%$ , соответственно.

Для кривых  $PPЭП$  характерны размытость пиков и их перекрывание. Основные причины размытости – тепловые колебания атомов около положений равновесия и статистический разброс центров колебаний. В этой связи, в частности, определять по ширине пиков кривых  $PPЭП$  средние квадратичные смещения атомов некорректно.

#### **§ II.4. Вычисления при помощи программы PDFgetX3**

В данной работе использовалась программа *PDFgetX3* [69], с помощью которой по рентгendifракционным данным об интенсивности когерентного рассеяния  $I(q)$  были рассчитаны такие функции, как  $F(q)$  – структурный

фактор,  $G(r)$  – функция радиального распределения), где  $q = 4\pi \sin(\theta) / \lambda$  ( $\theta$  – угол дифракции;  $\lambda$  – длина волны излучения);).

$$1) F(q) = q[S(q)-1],$$

где  $S(q)$  – парциальная функция Фабера-Займана,  $c_i$  – атомная концентрация,  $f_i(q)$  – атомный фактор рассеяния.

$$S(q) = 1 + [I^{coh}(q) - \sum c_i |f_i(q)|^2] / |\sum c_i f_i(q)|^2$$

2)  $G(r)$  – функция радиального распределения,  $r$  – межатомное расстояние,

$$G(r) = \left(\frac{2}{\pi}\right) \int_0^{\infty} q[S(q)-1] \sin(qr) dq = \left(\frac{2}{\pi}\right) \int_0^{\infty} qi(q) \sin(qr) dq,$$

где  $i(q) = I(q) / (Nf^2 - 1)$  – структурная интенсивность рассеяния,  $N$  – число атомов, участвующих в рассеянии,  $f$  – атомный фактор рассеяния.

Входными данными для программы *PDFgetX3* являлся файл текстовых данных, в котором информация об изучаемом покрытии хранилась в двух столбцах, содержащих информацию об интенсивности  $I$  и углах  $2\theta$  ° ( $2\theta_{\min} = 15^\circ$ ,  $2\theta_{\max} = 100^\circ$ ). Длину волны рентгеновского излучения  $Cu K_\alpha$  принимали равной 1,542 Å.

Корректность работы программы была проверена путем выполнения тестовых расчетов: были построены функции  $I(q)$ ,  $F(q)$ ,  $G(r)$  для сплава алюминид гадолия  $Gd_{0,57}Al_{0,43}$  (рис. 27÷29, соответственно). Расчеты проводились для длины волны рентгеновского излучения  $Mo K_\alpha = 0,709$  Å; плотность соединения  $\rho_0 = 0,0392$  атом / Å<sup>3</sup>,  $q_{\max} = 16.802$  Å<sup>-1</sup>.

1)  $I(2\theta)$ - интенсивность рассеяния

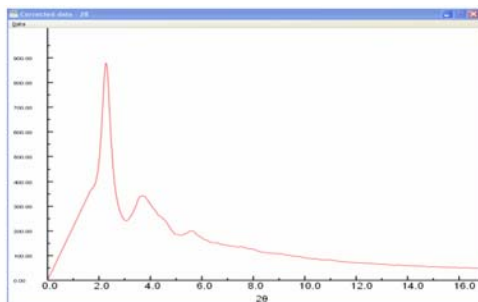


Рис. 27.

*Интенсивность рассеяния*

*$Gd_{0,57}Al_{0,43}$  от угла дифракции.*

2)  $F(q) = q[S(q)-1]$

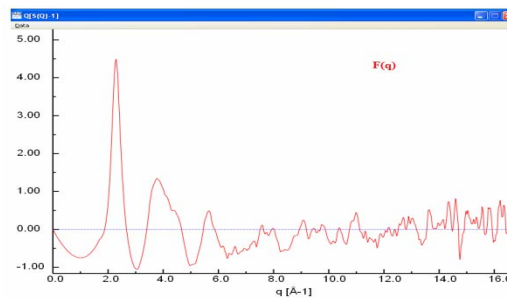


Рис. 28.

*Вид функции  $F(q)$  для  $Gd_{0,57}Al_{0,43}$ .*

3)  $G(r)$  – функция радиального распределения,  $r$  –межатомное расстояние

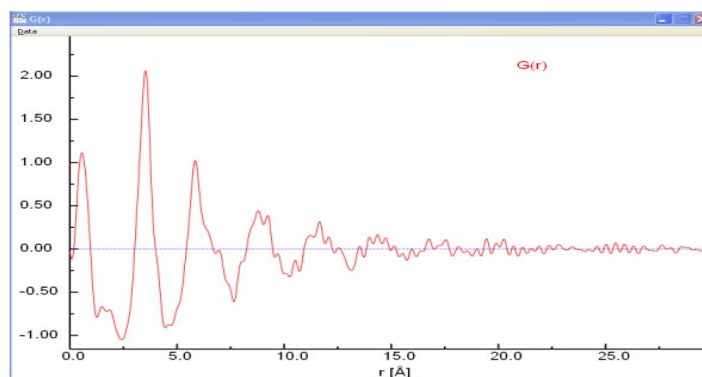


Рис. 29.

*Зависимость функции радиального распределения от межатомного расстояния для  $Gd_{0,57}Al_{0,43}$ .*

Из рис. 29 видно, что функция  $G(r)$  имеет максимальные амплитуды осцилляций вблизи  $r \sim 0 \text{ \AA}$  и колеблется примерно до  $(15 - 20) \text{ \AA}$ ; пульсации при  $r$  выше  $20 \text{ \AA}$  представляют собой шум. Самый интенсивный пик соответствует длине связи Gd-Gd  $\sim 3,5 \text{ \AA}$ . Полученные данные хорошо совпадают с данными, полученными в [70].

Измеренная в эксперименте зависимость интенсивности от угла рассеяния  $2\theta$  перестраивалась в масштабах длины дифракционного вектора  $q$ .

Она включала в себя интенсивность рассеяния образцом, воздухом и собственный фон регистрирующей схемы.

Собственный фон регистрирующей схемы измерялся при закрытом окне рентгеновской трубки и не превышал 0,1 имп/с.

Рассеяние воздухом  $I_{\text{возд}}(q)$  регистрировалось в отсутствии образца. Для бесконечно толстого образца поправка на рассеяние воздухом равна  $I_{\text{возд}}(q)/2$ .

В случае сложных соединений, к которым относятся исследуемые в диссертации образцы, поглощение рентгеновских лучей представляет собой сумму поглощений всеми вносящими вклад в него химическими элементами и в первом приближении не зависит от характера связи между ними [71]. Значения плотности  $\rho$  и толщина образца  $t$  уточнялась в ходе дальнейших расчетов.

Для используемой в расчетах  $\Phi PP$  величины  $I^{coh}(q)$  из значений поправленных на фон и рассеяние воздухом, вычитались рассчитанные значения интенсивности двойного брегговского и комптоновского рассеяния.

## **§ II.5. Методика проведения трибологических испытаний образцов АПП**

Трибологические испытания полученных покрытий проводились в ИМАШ РАН при помощи шарикового трибометра (рис. 30). Использованный прибор, так называемый «Циклометр», предназначен для оценки фрикционно-контактной усталости материалов [72] при трении скольжения в условиях сухого трения.

Конструкция прибора показана на рис. 30,б.



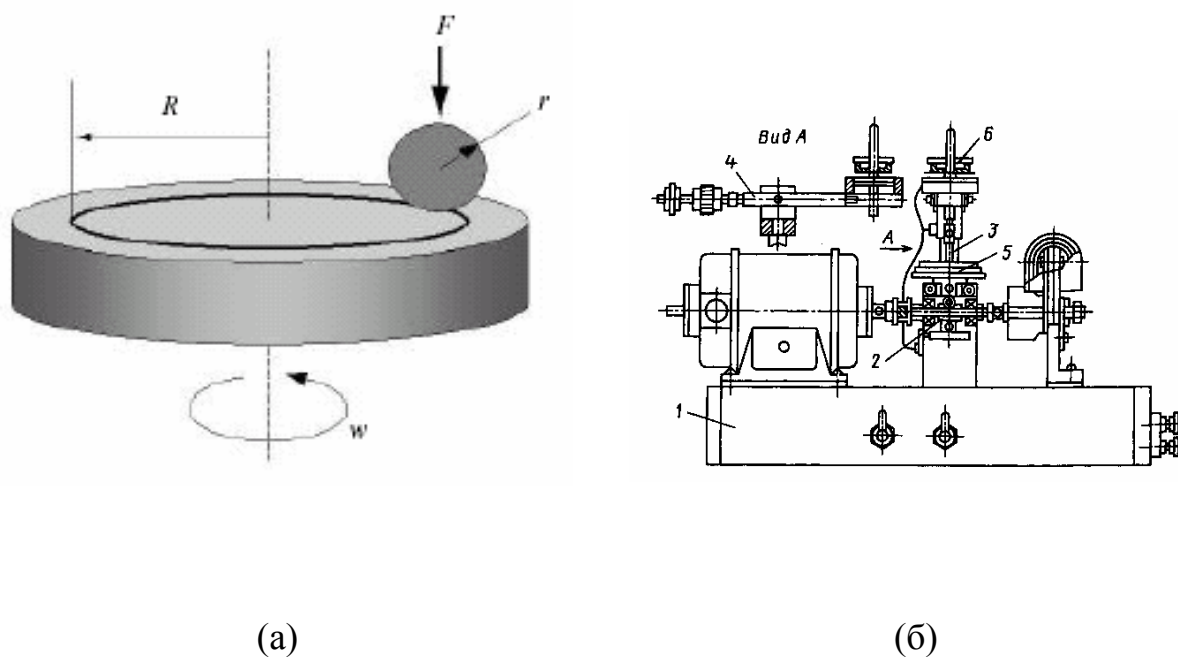


Рис. 30.

*Шариковый трибометр: (а) – принципиальная схема испытания на трибометре ( $F$  – нормальная нагрузка,  $r$  - радиус шарика,  $R$  - радиус кольцевой дорожки трения); (б) – конструкция установки «Циклометр» [72].*

Образец-диск (5) устанавливается на вращающемся предметном столике на станине (1). Неподвижный образец (3), расположенный на рычаге (4), прижимается к диску грузами (6). Перемещение рычага с индентором позволяет изменять радиус воздействия на диск. Силу трения измеряют с помощью тензодатчиков. Вращение стола осуществляется от электродвигателя через червячный редуктор (2). Начало усталостного разрушения контролируется по изменению силы трения, интенсивное разрушение регистрируется профилографом. По результатам испытаний строится зависимость величины относительного напряжения от количества циклов до разрушения.

Стандартная схема испытаний – «неподвижный сферический индентор (модель единичной неровности) – вращающийся образец». Кроме определения коэффициента трения и величины износа этот прибор используется также для построения кривых фрикционной усталости. При

соответствующем диаметре сферы, при котором диаметр пятна касания сопоставим с параметрами шероховатости поверхности, результаты эксперимента можно представить в координатах «контактное давление – число циклов до разрушения». Типичная трибограмма приведена на рис. 31 [73].

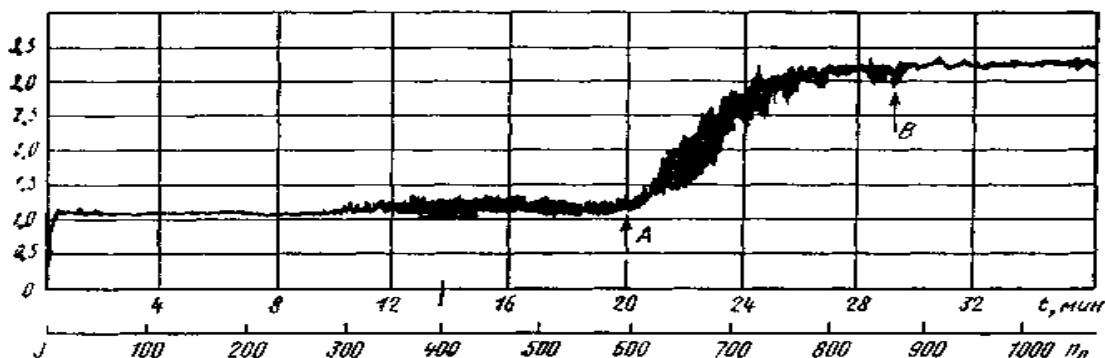


Рис. 31.

*Типичная трибограмма образцов, испытанных на циклометре (ось ординат – сила трения; ось абсцисс – время испытания или число циклов)*  
[73]

При испытаниях фиксируется число оборотов диска и определяется общее число циклов изменения напряжений в поверхностном слое образца. Измеряя величину износа образца и зная условия нагружения материала при испытаниях, по соответствующим формулам усталостной теории изнашивания можно получить параметры (число циклов до разрушения  $N$ , напряжение  $\sigma$ , деформацию  $\delta$ , показатель степени для кривой фрикционной усталости  $t$ ), необходимые для построения кривой фрикционно-контактной усталости, которые могут быть использованы для оценки износа расчетно-аналитическим методом [74].

При записи силы трения на трибограмме, как правило, можно выделить критическую точку  $A$  – начало разрушения, после которой наблюдается развитие интенсивных колебаний силы трения, и критическую точку  $B$ , соответствующую выходу на стационарный режим трения по поверхности,

обновленной разрушением. Оценку  $N$  рекомендуется вести по критической точке  $B$ . Ее вычисляют как среднее результатов серии повторных опытов при каждом значении нагрузки на индентор  $P$ .

При оценке трибологических характеристик алмазоподобных покрытий в условиях сухого трения использовался индентор в виде шарика из  $\text{Si}_3\text{N}_4$  диаметром 6 мм. Испытания на трение и контактную усталость проводили при нагрузках от 0,02 до 0,2 Н. Испытания проводились на воздухе при частоте вращения образца 100 об/мин в течение часа (максимальное число циклов – 6000). Нагрузки на индентор и соответствующие им контактные давления по Герцу приведены в таб. II.3. и на рис. 32.

Таблица II.3.

***Условия трибологического эксперимента***

№ п/п	Нагрузка на индентор, Н	Давление на контакте, МПа
1	0,02	195,7
2	0,05	265,6
3	0,10	334,6
4	0,15	383,1
5	0,20	421,6

Равенство контактных давлений для всех покрытий обусловлено тем, что расчет проводился исходя из механических характеристик материала индентора ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) и стальной подложки, а влиянием механических свойств покрытий в первом приближении пренебрегали.

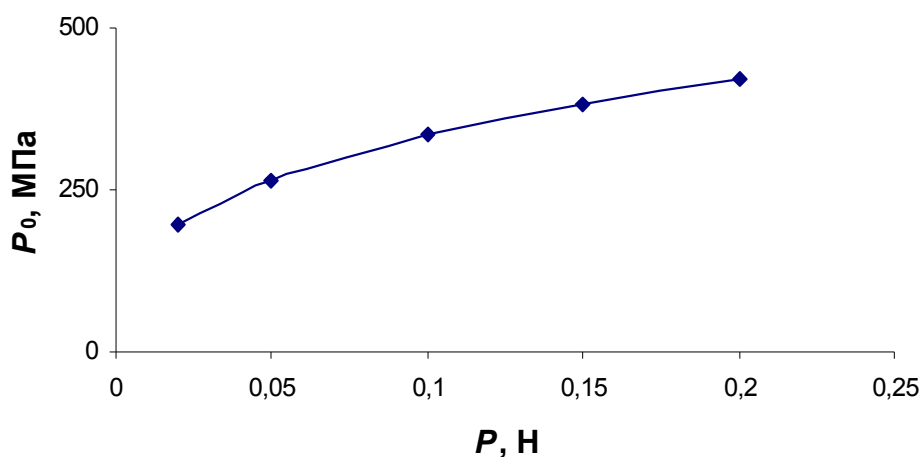


Рис. 32.

*Зависимость контактных давлений  $P_0$  по Герцу от нагрузки на индентор.*

Исследования при больших контактных давлениях проводились для определения характера разрушения и возможных границ применимости покрытий. Согласно [75], в местах фактического контакта контактные давления даже при небольших нормальных давлениях могут достигать значительных величин, приводящих к локальным разрушениям поверхности материала.

Исследуемый образец помещался на вращающуюся плоскую поверхность. Ось вращения была перпендикулярна поверхности образца и проходила через его центр. Изменяя положение шарика из нитрида кремния, получали дорожки трения в виде окружностей различного радиуса, с общим центром в центре образца.

Трибологические испытания проходили по следующей схеме:

1. В начале работы проводится процесс тарировки: прикладываются различные силы к щупу трибометра и измеряются получаемые при этом сигналы. На основе этих данных строится кривая зависимости величины сигнала  $I$  (мм) от прикладываемой нагрузки  $P$  (в Н). Далее осуществляется линейная аппроксимация этой кривой, с помощью которой производится

расчет коэффициента трения при обработке диаграмм (пример такой тарировочной кривой показан на рис. 33).

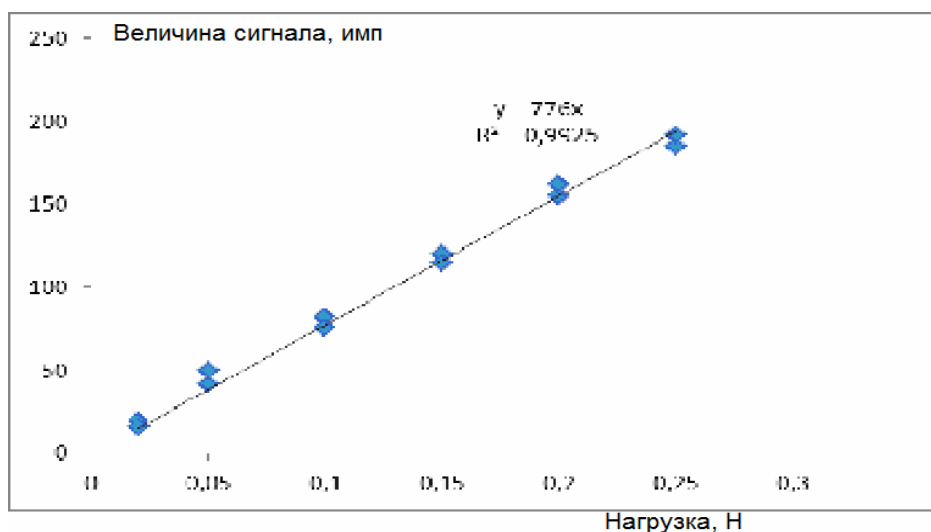


Рис. 33.

*Тарировочная прямая для определения величины коэффициента трения.*

2. Проводятся испытания образца.
3. Из предварительно построенной тарировочной прямой находится тангенс угла ее наклона. Затем, используя его значение, величина сигнала, регистрируемая на экспериментальной трибограмме пересчитывается в коэффициент трения. Расчет проводится для каждой величины нагрузки, прикладываемой к образцу. Также фиксируется количество циклов испытаний, проходящих до момента начала разрушения покрытия, либо до резкого скачка величины коэффициента трения.
4. На основании полученных данных строятся графики и делаются выводы о трибологических характеристиках различных покрытий.

## **§ II.6. Методика проведения механических испытаний образцов АПП**

Микромеханические испытания покрытий с помощью метода инструментального наноиндентирования были выполнены в ходе совместных исследований с НИТУ «МИСиС». Твердость определялась с

помощью нанотвердомера Nano-hardness Tester (NHT) фирмы CSM International (Швейцария), который конструктивно объединяет в себе прецизионный твердомер и оптический микроскоп, использующие один и тот же предметный столик с программируемым цифровым моторизованным приводом. Технические характеристики прибора приведены в табл. П.4.

Таблица П.4

**Технические характеристики прецизионного нанотвердомера NHT [76]**

<b>Параметр</b>	<b>Значение</b>
Нагрузка (min/max)	0,1 ... 300 мН
Глубина проникновения индентора (min/max)	30 нм ... 500 мкм
Погрешность вертикального позиционирования индентора	0,3 нм
Шаг латерального позиционирования предметного столика	250 нм, 1 мкм; 10 мкм

Наноиндентирование представляет собой процесс контролируемого внедрения калиброванного твердого наконечника определенной формы (индентора) под действием нарастающей нагрузки в плоскую поверхность образца на глубину нескольких десятков нанометров. Этот метод широко применяется при изучении тонких наноструктурированных пленок и многослойных наноразмерных структур. Корректными измерениями твердости покрытий (без влияния подложки) принято считать такие измерения, при которых глубина погружения составляет не более 10-12% от толщины пленки.

Методика испытаний описана в [77]. Она основана на измерении данных датчиков, фиксирующих силу, приложенную к индентору и его положение (глубину внедрения), которые затем математически обрабатываются. Для

оценки механических свойств АПП использовали индентирование с заданным шагом, выбранным так, чтобы отпечатки попадали в разные точки поверхности. При достаточно большом количестве независимых измерений (в данном случае – 9), получали усредненные значения величины твердости и модуля упругости.

Значения твердости рассчитывают методом Оливера-Фарра [78] как отношение максимальной нагрузки к площади проекции восстановленного отпечатка, а модуль упругости определялся исходя из площади проекции отпечатка, рассчитываемой из наклона верхней трети разгрузочной части кривой вдавливания при заданном коэффициенте Пуассона и параметрах индентора.

Размер отпечатка определяют по максимальной глубине погружения индентора, принимая, что алмазный индентор не деформируется при индентировании.

Типичная экспериментальная кривая в виде графика зависимости нагрузки от глубины вдавливания представлена на рис. 34.

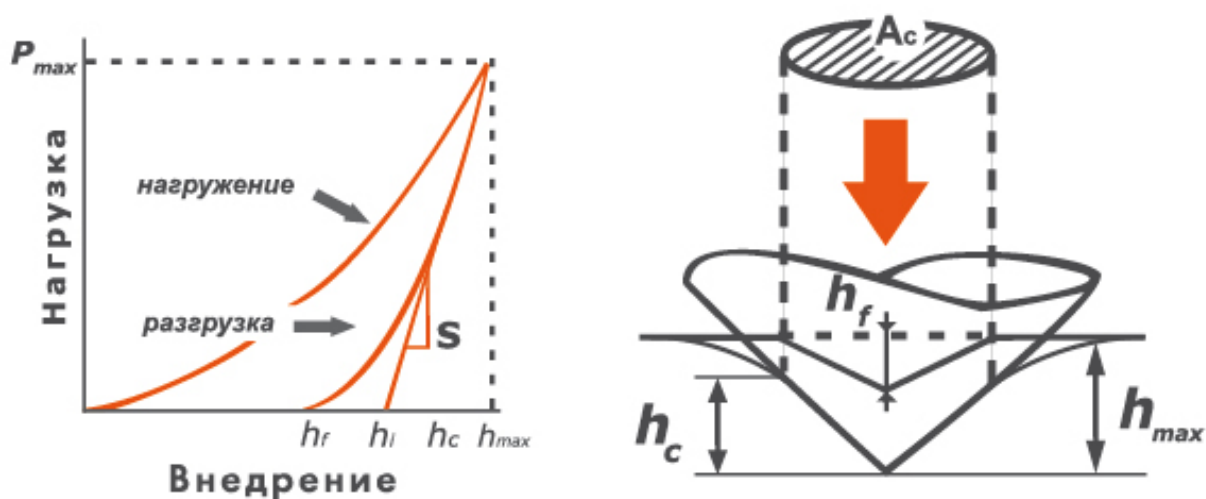


Рис. 34.

*Общий вид кривой нагружения и схема контакта с обозначениями величин, используемых в методике расчета твердости и модуля упругости.*

Из него же видно, что при вдавливании индентора в области контакта создается сложное напряженное состояние, близкое к всестороннему сжатию, а деформация, распространяющаяся вглубь материала, имеет как упругую (обратимую), так и пластическую (необратимую) составляющую. Благодаря этому при измерительном индентировании можно получать информацию о твердости и модуле Юнга материала.

В рамках данного метода твердость  $H$  образца определяется уравнением:

$$H = \frac{P_{\max}}{A_c} \quad (17)$$

Здесь  $A_c$  – это площадь проекции отпечатка при максимальном значении приложенной нагрузки  $P_{\max}$ . Значение приведенного модуля упругости рассчитывается следующим образом:

$$E_r = \frac{1}{\beta} \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{S}{\sqrt{A_c}} \quad (18)$$

Здесь константа  $\beta$  зависит от формы индентора, а жесткость контакта  $S$  определяется по углу наклона касательной к кривой разгрузки в точке  $P_{\max}$ .

$$S = \left( \frac{dP}{dh} \right)_{P=P_{\max}} \quad (19)$$

Площадь контакта при максимальной нагрузке  $A_c$  определяется геометрией индентора и глубиной контакта  $h_c$  и описывается так называемой функцией формы индентора  $A_c = f(h_c)$ .



## § II.7. Использование метода рамановской спектроскопии для исследования образцов АПП

Спектроскопия комбинационного рассеяния (известная также как рамановская) позволяет получить информацию о структуре и составе углеродных пленок. Эти спектры являются индикаторами наличия различных химических связей в материалах.

Известно [14,79], что углерод с  $sp^2$ - или с  $sp^3$ -типами гибридизации имеет соответственно свои отличительные спектры. Типичные спектры графита, алмаза, наноалмазов и аморфного углерода представлены на рис. 35.

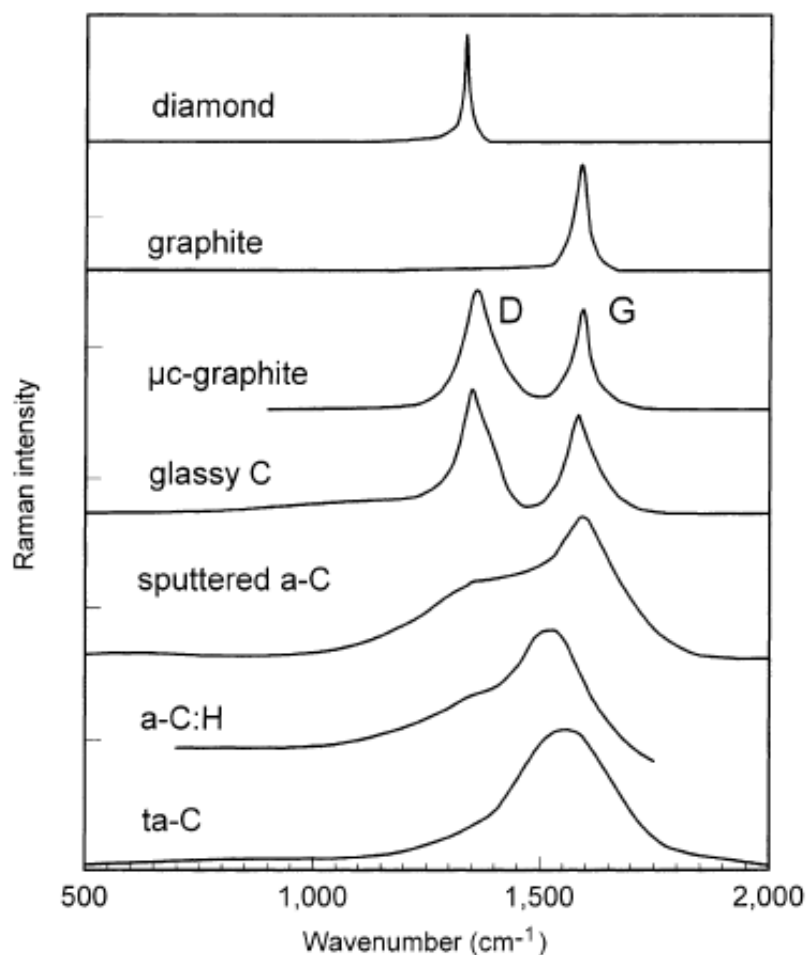


Рис. 35.

*Характерные рамановские спектры углеродных пленок [79].*

Из рис. 35 видно, что спектр монокристаллического алмаза имеет одну узкую полосу при  $1332\text{ см}^{-1}$ , спектр монокристаллического графита имеет полосу в области  $1600\text{ см}^{-1}$ , тогда как аморфный алмазоподобный углерод (*a-C*, *a-C:H*, *ta-C:H*, *ta-C*) имеет сложные спектры, представляющие собой суперпозицию нескольких полос поглощения. Таким образом, сам факт существования широких полос поглощения указывает на присутствие в покрытиях углеродных кластеров с различной структурой.

Необходимо, однако, отметить, что сопоставление результатов исследования возможно только в случае, если спектры были получены при использовании лазеров, работающих на одной и той же длине волны.

Известно, что для аморфных пленок алмазоподобного углерода характерна полоса в области  $(1345 - 1358)\text{ см}^{-1}$ , которая названа *D*-пиком, который соответствует спектру колебаний атомов углерода, характерному для структуры алмаза с  $sp^3$ -типом гибридизации [79]. По мере уменьшения числа кристаллитов интенсивность *D*-пика снижается и происходит его уширение, а положение максимума смещается в область больших длин волн.

Полосы в области  $1560\div 1580\text{ см}^{-1}$  называют *G*-пиком. Он всегда присутствует в графите и соответствует колебаниям углерода с  $sp^2$ -типом гибридизации. При разупорядочении кристаллической структуры графита происходит уширение этого пика.

Спектры КР регистрировались в широком спектральном диапазоне  $150\text{--}3500\text{ см}^{-1}$  с помощью лазерного спектрометра фирмы Jobin Yvon в Центре СКР ИНЭОС РАН.

## **§ II.8. Определение химического состава покрытий**

Данные химического состава исследованных покрытий были получены с помощью растрового электронного микроскопа Tescan Mira с приставкой для энергодисперсионного микроанализа INCA фирмы Oxford Instruments (Англия).

Интегральные характеристики элементного состава были получены от слоя толщиной порядка 4 мкм путем усреднения данных, полученных с 10 разных участков поверхности образцов. Более подробно методика проведения количественного рентгеноспектрального микроанализа описана в [80]. Пример результата такого исследования приведен на рис. 36.

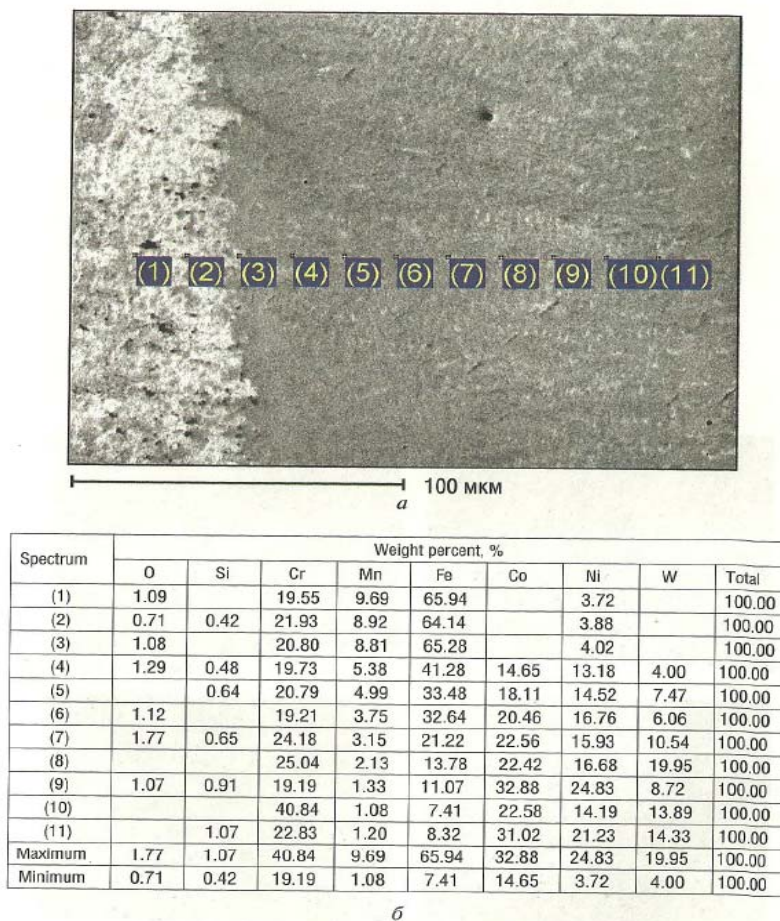


Рис. 36.

*Пример представления результатов количественного рентгеноспектрального микроанализа: а – электронно-микроскопический снимок, точками обозначены места набора рентгеновских спектров; б – представление результатов в табличном виде [80].*

Заметим, что данная методика более чувствительна при определении содержания тяжелых атомов в покрытии по сравнению с легкими. Именно этим объясняется меньшая погрешность в определении содержания атомов металла по сравнению с погрешностью определения содержания атомов углерода и азота.

**Г Л А В А  ІІІ**  
**ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫХ ХАРАКТЕРИСТИК**  
**АПП ИЗ РЕНТГЕНДИФРАКЦИОННЫХ ДАННЫХ**

*§ III.1. Химический состав исследованных покрытий*

В табл. III.1 и III.2 представлены данные о химическом составе покрытий. Там же указаны их цифровые обозначения в приведенной ранее табл. II.2, содержащей информацию о методах и условиях получения конкретных покрытий.

Таблица III.1

**Результаты исследования химического состава образцов  
покрытий, легированных хромом**

№ образца	Содержание углерода, ат.%	Содержание азота, ат.%	Содержание кислорода, ат.%	Содержание хрома, ат.%
1	80,4±0,5	4,3±0,5	-	15,0±0,2
2	64,3±0,5	8,7±0,5	-	26,9±0,2
3	56,1±0,5	16,4±0,5	-	27,2±0,2
4	49,5±0,5	18,0±0,5	-	32,1±0,2
5	27,4±0,5	29,3±0,5	-	42,8±0,2
6	-	27,6±0,5	22,1±0,5	49,9±0,2
7	-	12,4±0,5	42,5±0,5	44,8±0,2
8	-	16,7±0,5	38,2±0,5	46,7±0,2

Из приведенных таблиц видно, что элементный состав изучаемых покрытий существенно зависит от состава используемой активной атмосферы. Отсутствие в таблицах данных о наличии в покрытии атомов

водорода объясняется ограниченной чувствительностью метода МРСА к легким атомам.

Таблица III.2

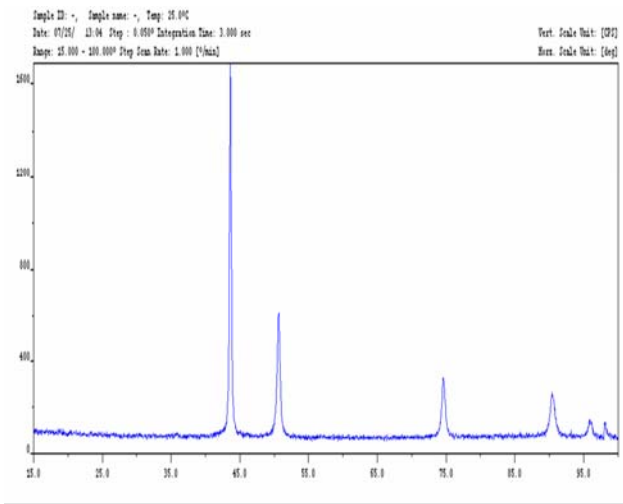
**Результаты исследования химического состава образцов покрытий  
с W и Mo-Si**

№ образца	Содержание углерода, ат.%	Содержание кислорода, ат.%	Содержание аргона, ат.%	Содержание кремния, ат.%	Содержание молибдена, ат.%	Содержание вольфрама, ат.%
9	75,3±0,5	2,0±0,5	0,9±0,5	–	–	17,2±0,2
10	63,6±0,5	1,8±0,5	1,4±0,5	–	–	28,1±0,2
11	40,4±0,5	8,1±0,5	–	35,6±0,2	15,8±0,2	–

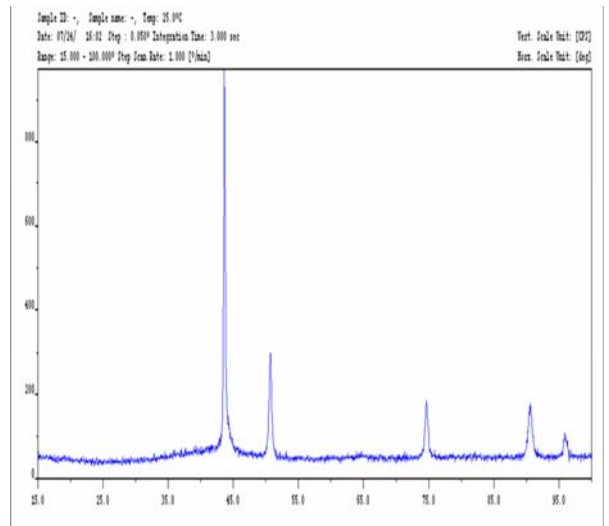
Следует отметить элементный состав образцов №№ 6 – 9, в которых содержатся значительные концентрации атомов кислорода, но отсутствуют атомы углерода. Причины такого поведения будут рассмотрены ниже.

**§ III.2. Рентгendifракционные исследования алмазоподобных покрытий**

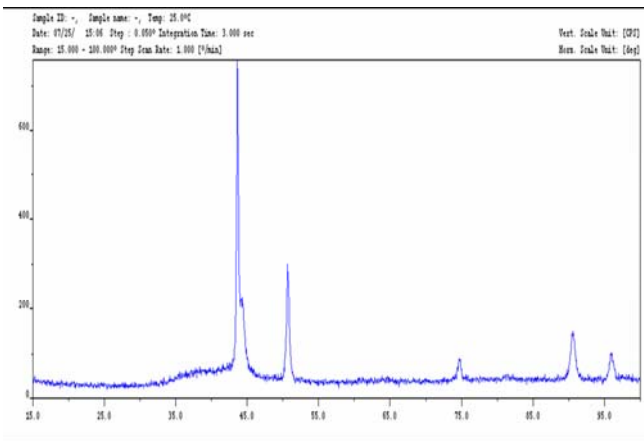
На рис. 37 представлены исходные дифрактограммы покрытий, снятых вместе с подложкой, и подложки, полученных с помощью рентгеновского дифрактометра *Thermo ARL X'TRA* на медном  $K_{\alpha}$ -излучении.



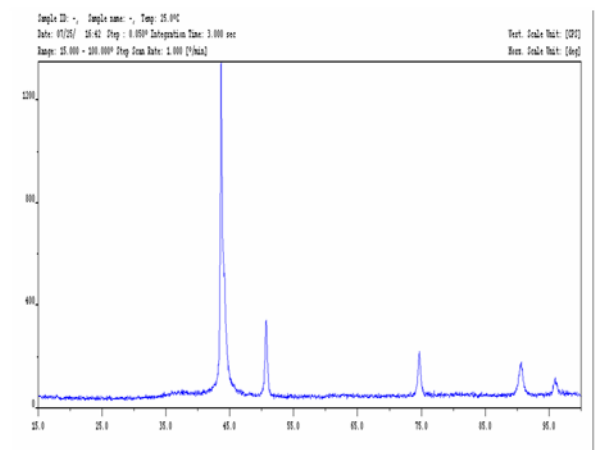
а) сталь марки ХН35ВТ



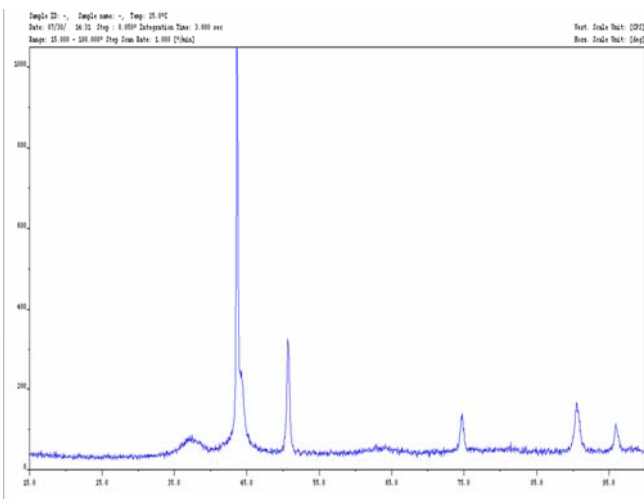
б) 100 % C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> (Cr)



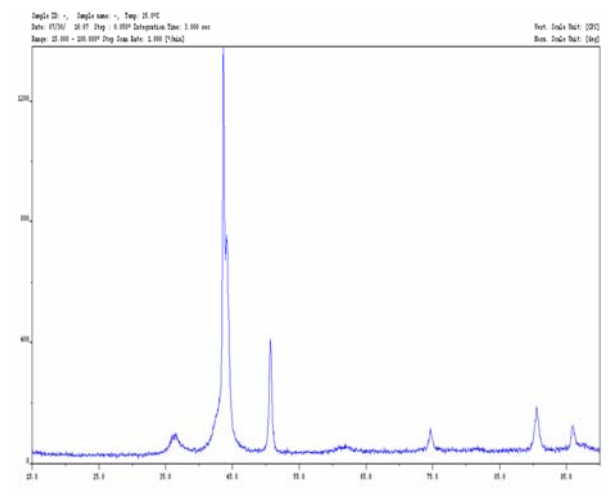
в) 80% C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> + 20% N<sub>2</sub> (Cr)



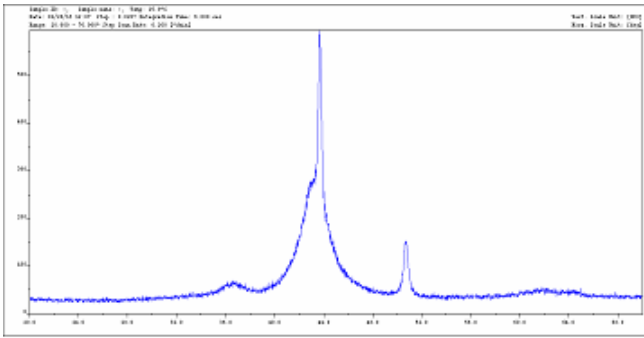
г) 60% C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> + 40% N<sub>2</sub> (Cr)



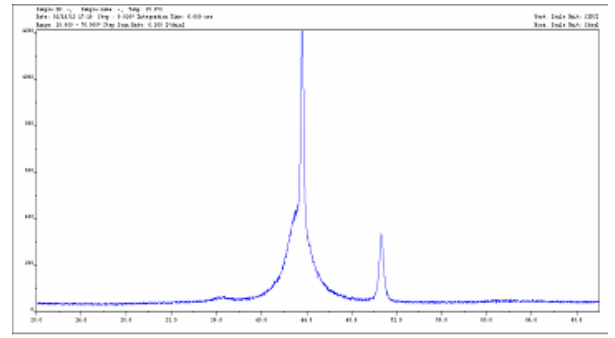
д) C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> + 60% N<sub>2</sub> (Cr)



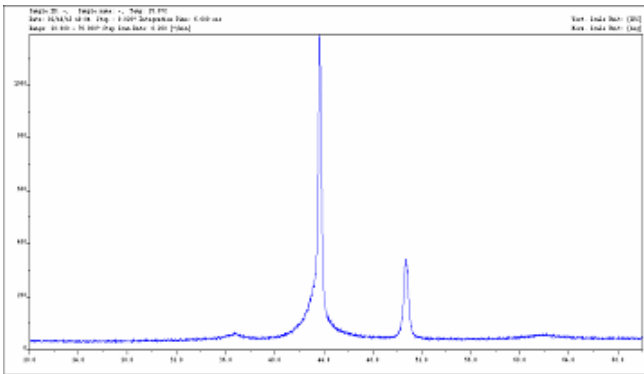
е) 20% C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> + 80% N<sub>2</sub> (Cr)



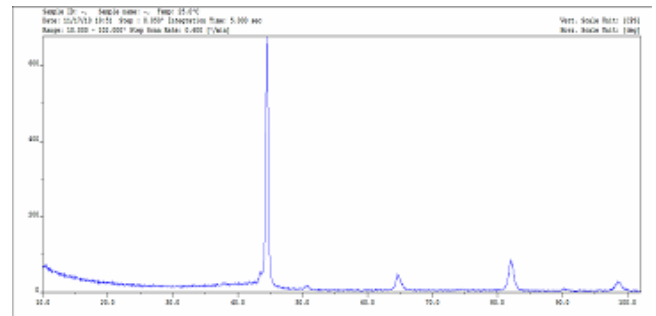
ж) 20% C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> + 80% воздух (Cr)



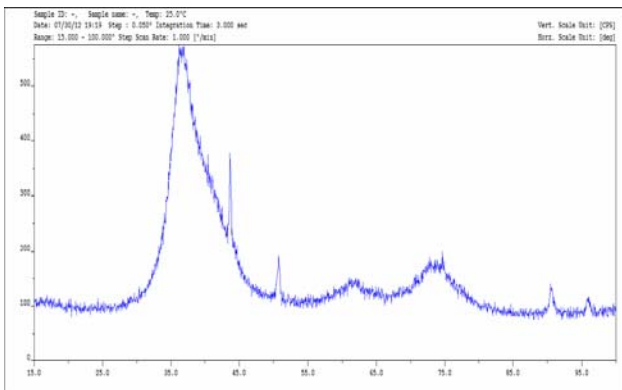
з) 15% C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> + 85% воздух (Cr)



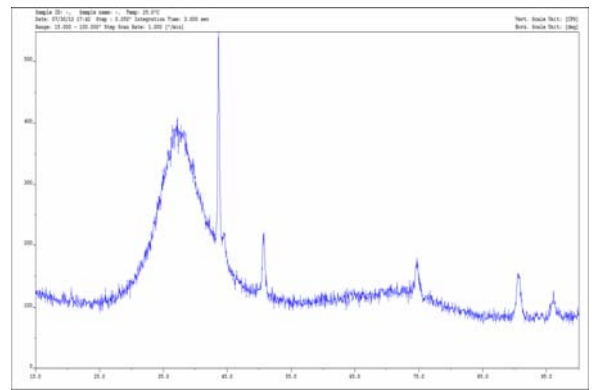
и) 10% C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> + 90% воздух (Cr)



к) PACVD (Mo-Si)-



л) PMP – 100 % C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> (W)



м) MP – 100 % Ar (W)

Рис. 37.

Дифрактограммы образцов: а) – сталь марки ХН35ВТ (подложка);  
 б)÷н) – подложка с легированным покрытием, нанесенным указанным  
 методом в активной атмосфере указанного состава  
 (получено на Si K<sub>α</sub> излучении).

Видно, что дифрактограмма от подложки (сталь марки ХН35ВТ) представляет собой набор узких и интенсивных дифракционных максимумов, типичный для структур поликристаллических металлических материалов, подвергшихся отжигу.

Максимумы с теми же угловыми положениями, что и на рис. 37 (а), наблюдаются и на дифрактограммах покрытий, легированных Cr и W, однако, помимо этого там присутствуют также широкие диффузные гало, что свидетельствует о возможной разупорядоченности структуры АПП.

Дифрактограмма АПП, легированного Mo(Si)-DLC, относительно слабо отличалась от дифрактограммы подложки, что связано с малой толщиной этого покрытия (1 мкм), однако небольшой подъем диффузного фона, свидетельствующий о наличии рентгеноаморфной или нанокристаллической структуры, присутствовал и в них.

Для более точного анализа структуры покрытий была проведена процедура вычитания вклада подложки в дифракционную картину от покрытия, описанная в главе II. Обработанные таким образом дифрактограммы представлены на рис. 38-41.

Из рис. 38 видно, что общим для образцов №№ 1÷5 является наличие отчетливого дифракционного максимума с угловым положением  $2\theta \approx 43,6^\circ$ , интенсивность которого немонотонно меняется по мере изменения состава активной атмосферы напыления и достигает максимума для образца № 5.

Также вблизи этого максимума наблюдаются широкие диффузные гало, которые постепенно сужаются, что особенно отчетливо видно для образцов № 4 и № 5. По мере увеличения доли азота в активной атмосфере на дифрактограммах соответствующих образцов всё более отчетливо виден дифракционный максимум с угловым положением  $\approx 36,5^\circ$ , что говорит об усложнении фазового состава покрытий, появлении в них новых структурных и фазовых компонент.



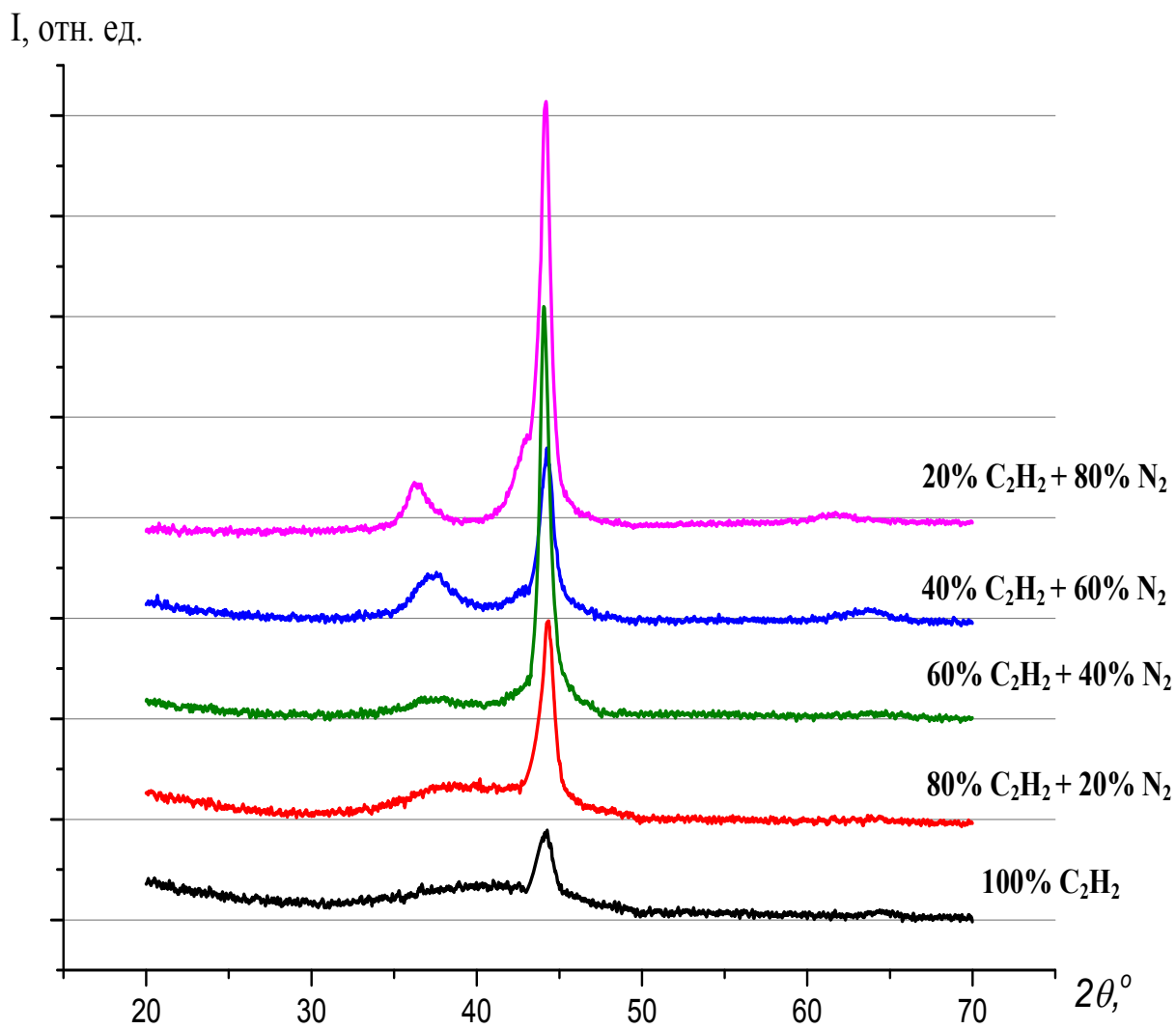


Рис. 38.

*Дифрактограммы легированных хромом алмазоподобных покрытий, полученных при различном содержании ацетилена в смеси ацетилен-азот, обработанные по методике, описанной в главе II.*

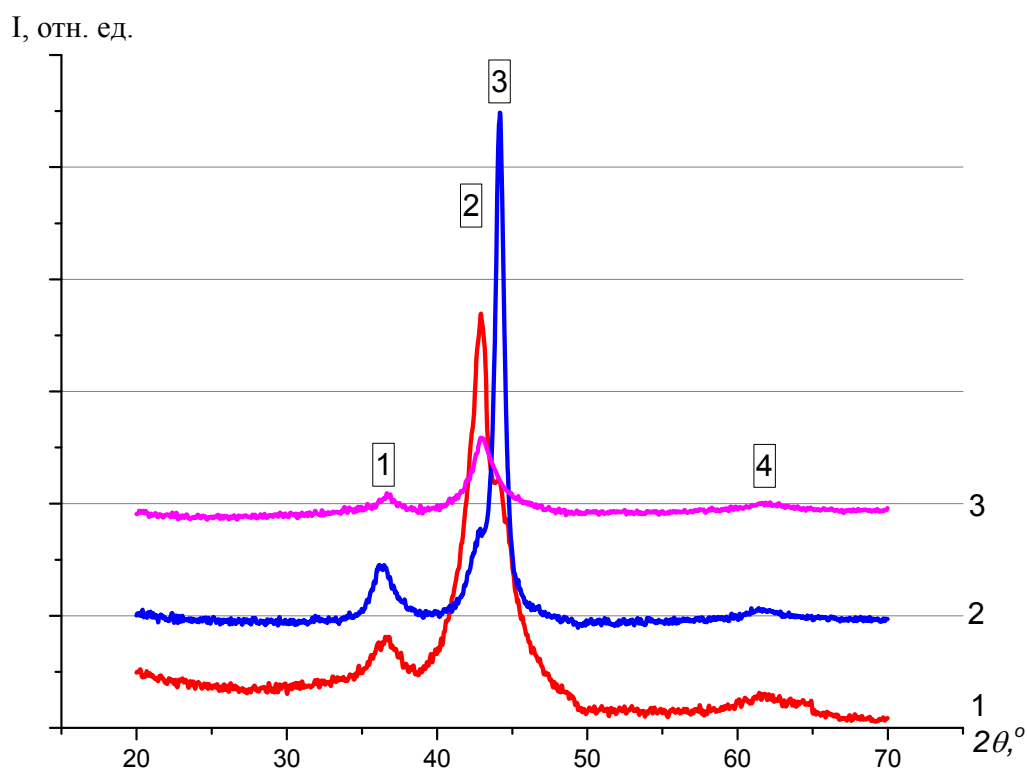


Рис. 39.

*Дифрактограммы легированных хромом углеродных покрытий, синтезированных в смеси ацетилен—воздух, содержащей 80 (кривая 1), 85 (кривая 2) и 90 об.% воздуха (кривая 3). Дифрактограммы обработаны по методике, описанной в главе II. Цифрами в рамках обозначены: 1 — пик (110) фазы  $Cr_2O_{2.4}$ ; 2 — пик (111) фазы  $Cr_2N$ ; 3 — пик (110) фазы чистого  $Cr$ ; 4 — перекрывающиеся линии (211), (202), (003) гексагональной фазы  $Cr_2N$ .*

Положения дифракционных максимумов на дифрактограммах рис. 38 для всех образцов близки одинаковы, однако их интенсивности существенно различаются, что может говорить о различном содержании фаз в соответствующих покрытиях.

Факт значительного изменения вида дифрактограмм, приведенных на рис. 38–39, указывает, что с изменением состава реактивной атмосферы может существенно изменяться фазовый состав получаемых покрытий.

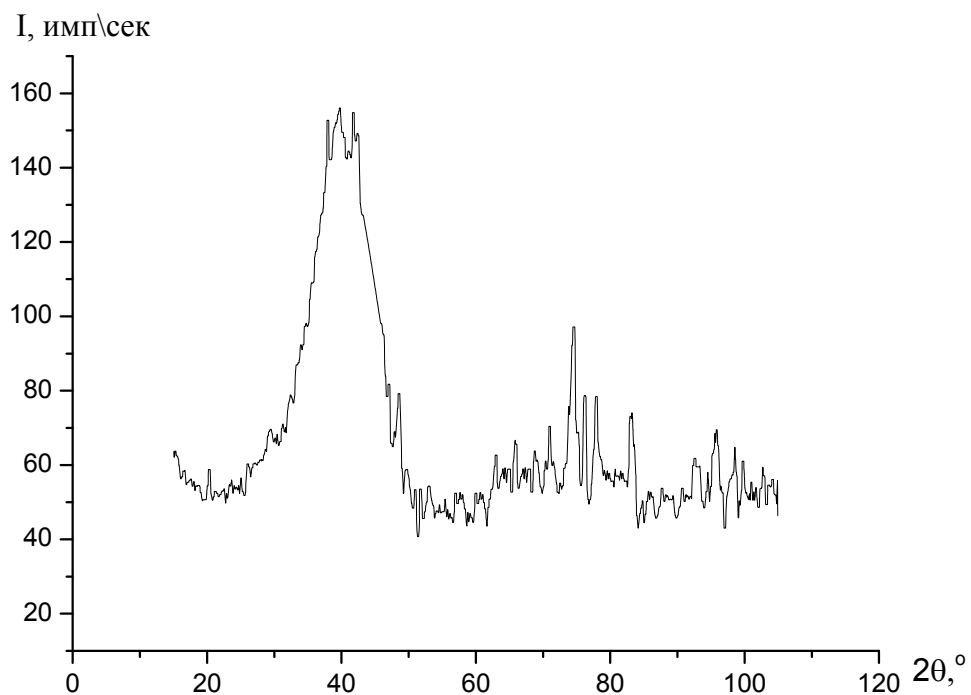


Рис. 40.

*Дифрактограмма покрытия Mo(Si)-DLC.*

Дифрактограмма от покрытия, легированного молибденом (рис. 40), сильно зашумлена вследствие сложности процедуры вычитания вклада от подложки для тонких покрытий (1 мкм), поскольку «полезная» часть интенсивности, связанная с рассеянием материала покрытий, мала. Несмотря на это, на рис. 40 удается выделить два широких максимума разной интенсивности.

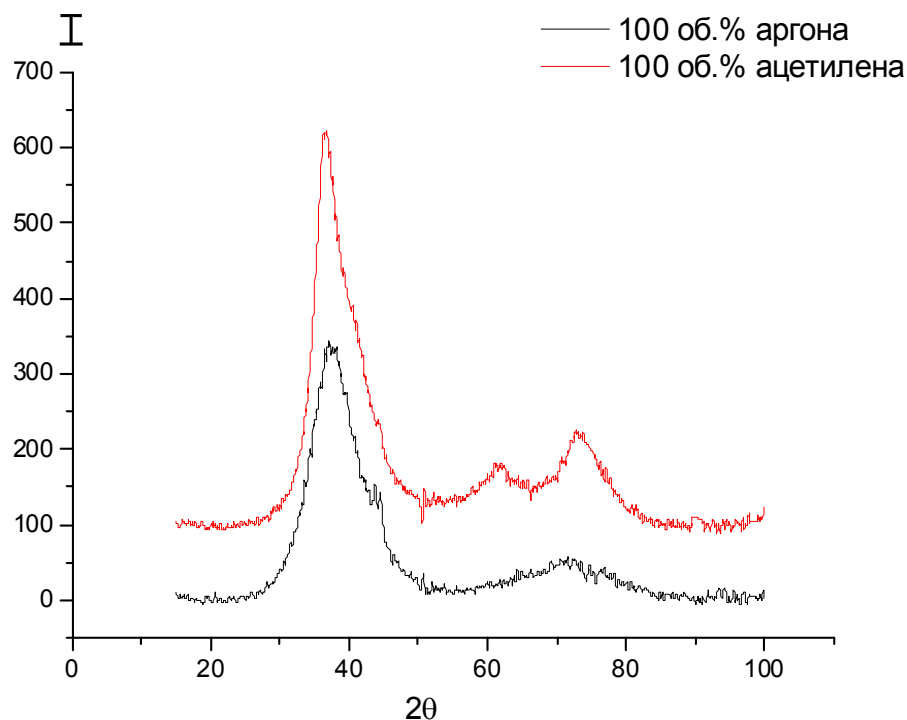


Рис. 41.

*Дифрактограммы легированных покрытий W-DLC, нанесенных магнетронным распылением составной мишени Cr+C при указанных составах атмосферы.*

Из рис. 41 можно видеть, как меняется форма широкого диффузного максимума с положением  $\approx 70^\circ$ , который на дифрактограмме от образца, полученного методом РМР атмосфере, содержащей ацетилен, разделяется на два, тогда как при неактивном МР в атмосфере чистого аргона подобного расщепления не происходит.

Полученные данные о химическом составе (см. табл. II.1) позволили сузить диапазон поиска имеющихся в покрытиях фаз, задавая в качестве критерия поиска лишь фазы, в которых присутствовали определенные ранее сорта атомов.

Экспериментальные дифрактограммы приведены на рис. 42-49 для покрытий Cr-DLC и на рис. 52, 54-56 для Mo-Si-DLC и W-DLC соответственно. По оси абсцисс на этих рисунках отложены углы дифракции

$2\theta^\circ$ , по оси ординат – интенсивность рассеяния (в импульсах). Под дифрактограммой красным цветом приводятся номера карточек (с указанием химической формулы и названия фазы) в базе PDF-2 для тех фаз, которые были найдены по процедуре, изложенной в методике. Также приводятся штрих-диаграммы, иллюстрирующие следующие данные карточки: угловые положения (рассчитанные по формуле Вульфа-Брэгга из величин межплоскостных расстояний) и относительные интенсивности дифракционных пиков для выбранной фазы.

В программе «Match! 1.9» по картотеке дифракционных данных PDF-2 производился поиск фаз, присутствующих в образцах покрытий. По данным о величинах межплоскостных расстояний, которые брались из той или иной карточки, в программе «MDI Jade 6.5» синтезировалась кривая (которая на рисунках выделена синим цветом), представлявшая собой сумму пиков, описываемых функциями псевдо-Войта, угловые положения которых определялись межплоскостными расстояниями для выбранной фазы, а интенсивности и ширины определялись после проведения процедуры подгонки синтезированной кривой к экспериментальной. Критерием успешности этой подгонки служил как можно меньший по величине параметр несоответствия ( $R_p$ ), его величина приводится в верхнем правом углу. Также над экспериментальной дифрактограммой приводится разностная кривая (красного цвета), показывающая несоответствие экспериментальной и синтезированной кривых. Использование программ «MDI Jade 6.5» и «Match! 1.9» позволяло проводить обработку экспериментальных дифрактограмм по методу Ритвельда [87].

Остановимся более подробно на процедуре определения фазового состава исследуемых образцов АПП, легированных хромом.

### § III.3. Определение фазового состава и структурных характеристик образцов алмазоподобных покрытий, легированных хромом

#### 1) образец № 1

На рис. 42 представлена экспериментальная дифрактограмма образца покрытия, полученного в активной атмосфере чистого ацетилена и обработанная в программе «MDI Jade 6.5».

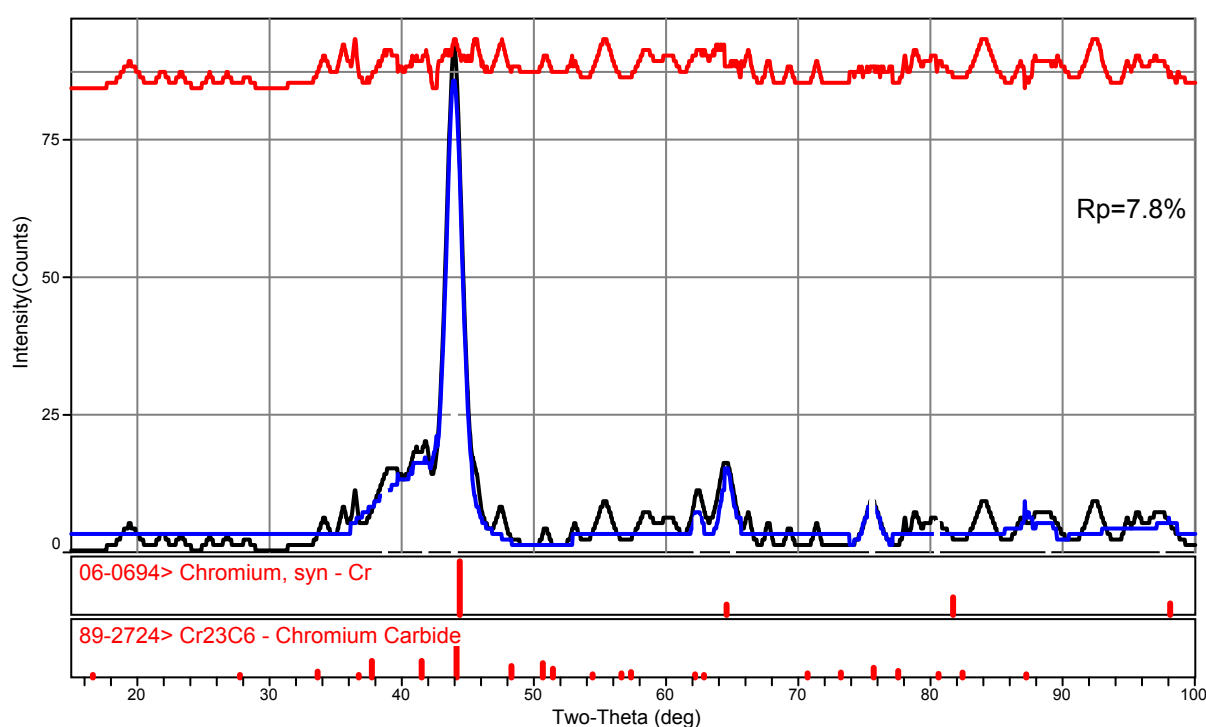


Рис. 42.

*Результат определения фазового состава покрытия образца № 1.*

Параметр несоответствия для данного разложения составил величину  $R_p \approx 7.8\%$ . Заметим, что в исследованном покрытии (как и во всех последующих образцах, легированных хромом) явно наблюдается текстура по направлению  $\langle\langle 110 \rangle\rangle$ , что и приводит к расхождению экспериментальной и синтезированной кривых.

Было определено, что в данном покрытии присутствуют фазы чистого металлического хрома и карбида хрома в модификации  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ .

Фаза  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  имеет кубическую гранецентрированную кристаллическую структуру  $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$  с периодом решетки  $a = 10,65\text{\AA}$ ; хром обладает кубической объемноцентрированной структурой  $\text{Im}\bar{3}\text{m}$  с периодом решетки  $a = 2,88\text{\AA}$ .

Исходя из отношения интегральных интенсивностей экспериментальных пиков, соответствующих разным фазам, были определены доли фаз чистого хрома и карбида  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  для данного покрытия. Расчет показал, что соответствующие доли фаз соотносятся как 1 : 1.

## 2) образец №2

На рис. 43 представлена дифрактограмма образца покрытия, полученного в активной атмосфере состава 80 об.%  $\text{C}_2\text{H}_2$  + 20 об.%  $\text{N}_2$ , обработанная так же, как и в предыдущем случае.

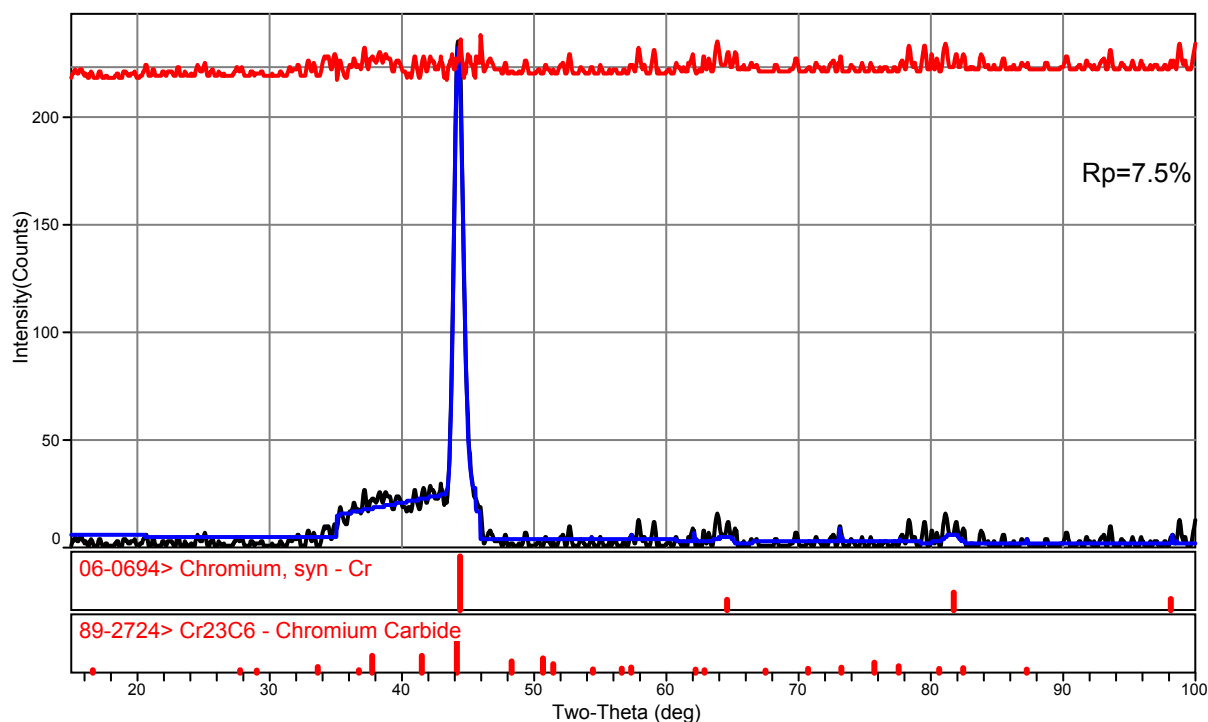


Рис. 43.

*Результат определения фазового состава покрытия образца № 2.*

Параметр несоответствия для данного разложения составил величину  $R_p \approx 7.5\%$ .

Было установлено, что данное покрытие обладает тем же фазовым составом, что и образец №1. Это означает, что, несмотря на присутствие азота в активной атмосфере синтеза АПП, его доля оказалась недостаточной для изменения фазового состояния покрытия. Однако соотношение долей установленных фаз для данного покрытия существенно отличается от соотношения в образце №1. Расчет показал, что доли фаз металлического хрома и карбида хрома соотносятся как 3 : 1.

### 3) образец №3

На рис. 44 представлена дифрактограмма образца покрытия, полученного в активной атмосфере состава 60 об.%  $C_2H_2$  + 40 об.%  $N_2$ .

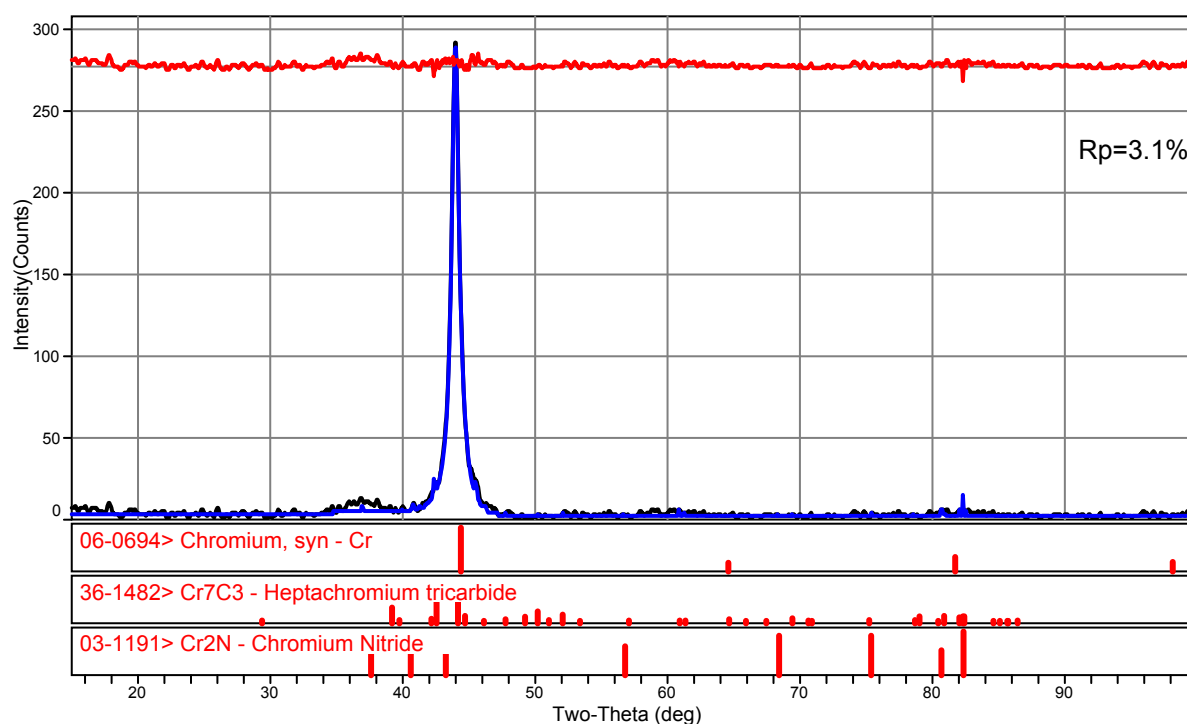


Рис. 44.

*Результат определения фазового состава покрытия образца № 3.*

Параметр несоответствия для данного разложения составил величину  $R_p \approx 3.1\%$ . Следует обратить внимание на изменение формы дифракционной картины, а конкретно - на разделение широкого диффузного гало в диапазоне углов  $35 \div 47$  град. по  $2\theta$  на два составляющих.



По сравнению с дифрактограммой для образца №2 обращает на себя внимание то, что модификация карбида хрома  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  меняется на  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  и появляется фаза нитрида хрома  $\text{Cr}_2\text{N}$ .

Подобное изменение фазового состояния может быть объяснено увеличением доли азота в активной атмосфере синтеза данного АПП до уровня, достаточного для установления химических связей азота с хромом и образования «новой» нитридной фазы.

Фаза  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  имеет орторомбическую кристаллическую структуру (Pmcm) с периодами решетки  $a=7,01\text{Å}$ ,  $b=12,15\text{Å}$ ,  $c=4,532\text{Å}$ ; фаза  $\text{Cr}_2\text{N}$  обладает гексагональной кристаллической решеткой (P3m) с периодами решетки  $a=4,75\text{Å}$  и  $c=4,43\text{Å}$ .

По интегральным интенсивностям экспериментальных максимумов были определены соотношения долей фаз Cr:  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ :  $\text{Cr}_2\text{N}$  как 1 : 1 : 1 соответственно.

#### 4) образец №4

На рис. 45 представлена дифрактограмма образца покрытия, полученного в активной атмосфере синтеза АПП состава 40 об.%  $\text{C}_2\text{H}_2$  + 60 об.%  $\text{N}_2$ . Параметр несоответствия для данного разложения составил величину  $R_p \approx 7.7\%$ .

Видно, что по сравнению с тем, что наблюдалось для образца № 3, произошло окончательное обособление из широкого гало, присутствовавшего на рис. 42, дифракционного максимума с угловым положением  $\approx 37^\circ$  по  $2\theta$ .

Фазовый состав покрытия данного образца отличается от фазового состава покрытия образца №3 лишь сменой модификации фазы нитрида хрома с  $\text{Cr}_2\text{N}$  на  $\text{CrN}$ . Это вызвано увеличением доли атомов азота в составе активной атмосферы напыления, что подтверждается и данными о химическом составе (см. табл. III.1).

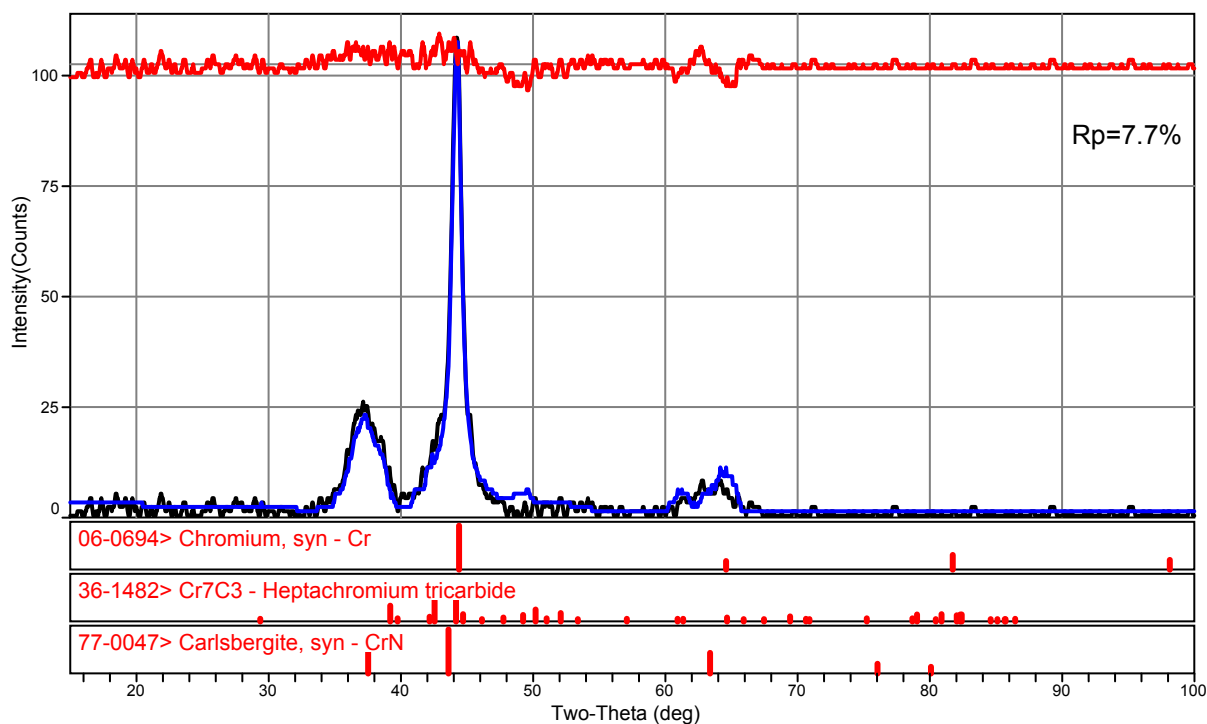


Рис. 45.

*Результат определения фазового состава покрытия образца № 4.*

По отношению интегральных интенсивностей дифракционных максимумов были определены соотношения долей фаз в данном образце.

Расчет показал, что Cr : Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub> : CrN как 1 : 2 : 1 соответственно.

Фаза CrN имеет кубическую гранецентрированную структуру Im3m с периодом решетки  $a = 4,15 \text{ \AA}$ .

### 5) образец № 5

На рис. 46 представлена дифрактограмма образца покрытия, полученного в активной атмосфере состава 20 об.% C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> + 80 об.% N<sub>2</sub>.

Параметр несоответствия  $R_p = 7.2\%$ .

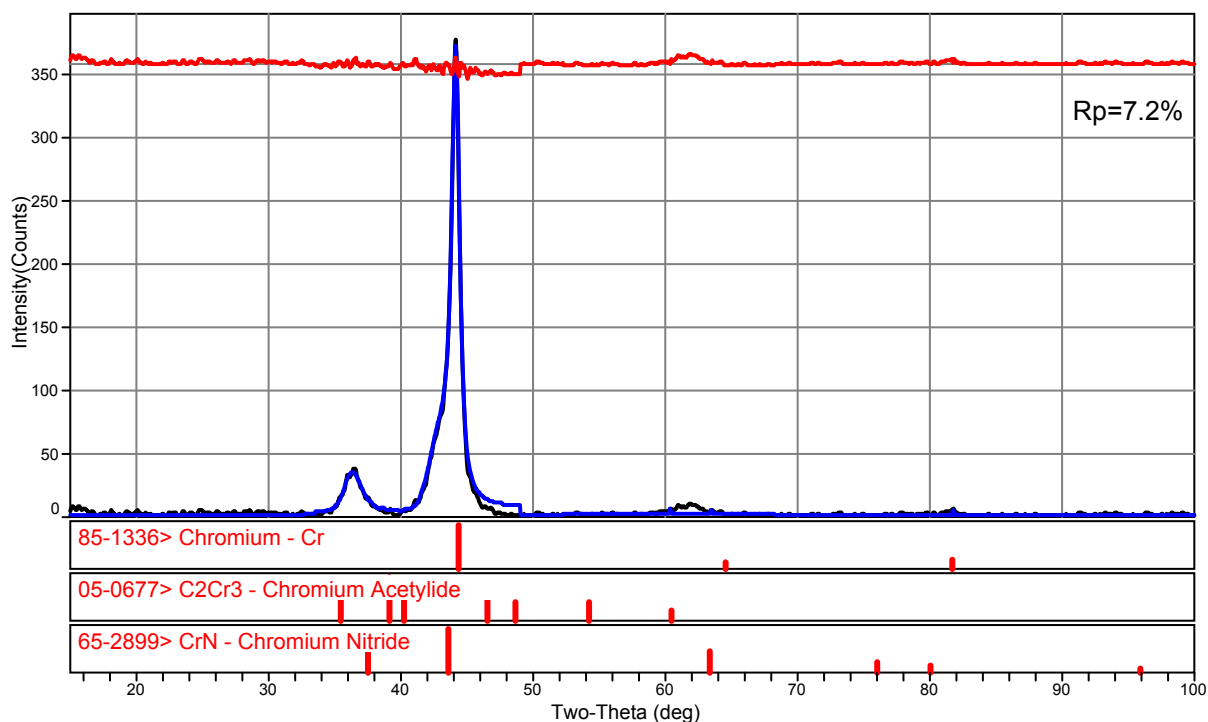


Рис. 46.

*Результат определения фазового состава покрытия образца № 5.*

Фазовый состав образца №5 отличается от состава образца №4 модификацией фазы карбида хрома:  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  вместо  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ , что можно объяснить перераспределением атомов хрома между фазами чистого хрома, его карбидов и нитридов, а также значительным снижением количества входящего в состав покрытий углерода (см. табл. III.1) вследствие уменьшения доли его источника (т.е. ацетилена) в составе активной атмосферы напыления.

Были определены соотношения долей фаз Cr:  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ : CrN как 1 : 1 : 1.

Фаза  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  имеет орторомбическую структуру (Pbnm) с периодами решетки  $a=11,48\text{Å}$ ,  $b=5,53\text{Å}$ ,  $c=2,83\text{Å}$ .

#### б) образец № 6

На рис. 47 представлена дифрактограмма образца покрытия, полученного в активной атмосфере состава 20 об.%  $\text{C}_2\text{H}_2$  + 80 об.% воздуха. Параметр несоответствия  $R_p = 5.4\%$ .

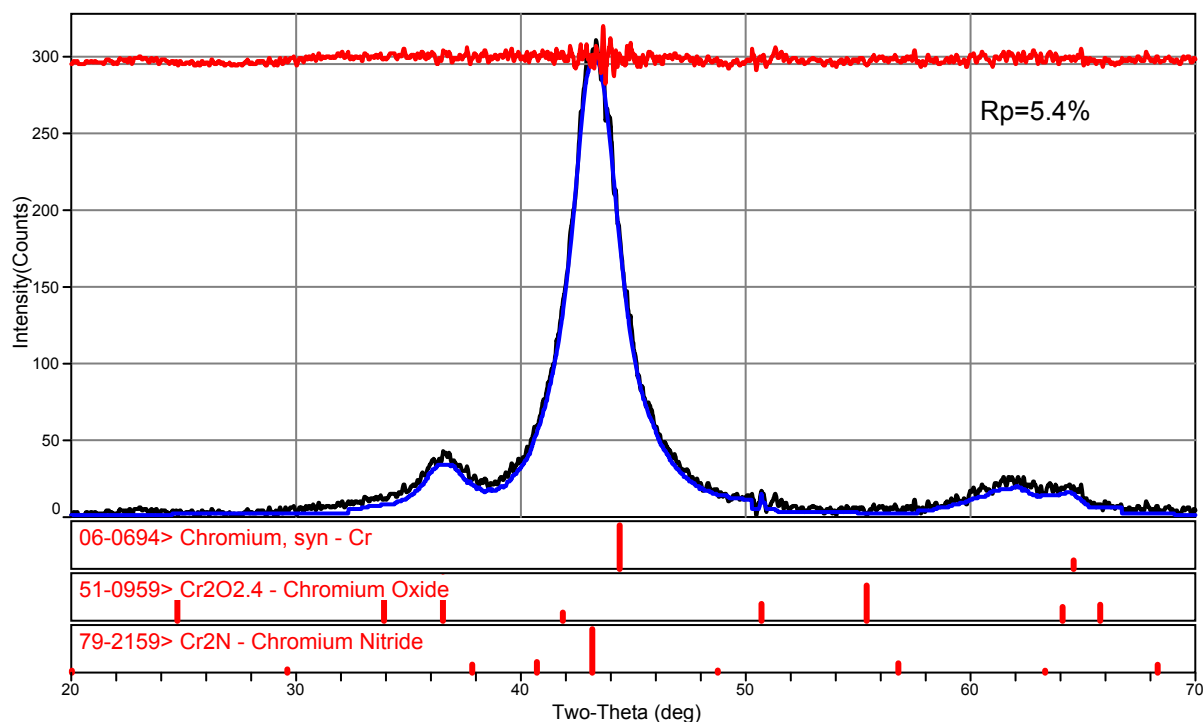


Рис. 47.

*Результат определения фазового состава покрытия образца № 6.*

Главное отличие от рассмотренных выше образцов, не содержавших кислорода, состоит в том, что в образце №6 не обнаружена фаза какого-либо карбида хрома, однако присутствует фаза оксида хрома  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  с искаженной структурой, которая в картотеке PDF-2 идентифицирована как фаза  $\text{Cr}_2\text{O}_{2.4}$ , которая обеднена кислородом по сравнению с обычным оксидом, что приводит к перераспределению интенсивностей пиков на соответствующей ей дифракционной картине. Фаза  $\text{Cr}_2\text{O}_{2.4}$  имеет ромбоэдрическую структуру (R-3c) с периодами решетки  $a=4.915 \text{ \AA}$   $c=13.473 \text{ \AA}$ .

Помимо этого в образце №6 присутствуют ранее уже обнаруженные в образцах АПП, не содержавших кислород, фазы чистого хрома и его нитрида  $\text{Cr}_2\text{N}$ .

По соотношению интегральных интенсивностей дифракционных максимумов были определены соотношения долей фаз  $\text{Cr} : \text{Cr}_2\text{O}_{2.4} : \text{Cr}_2\text{N}$  как 1 : 1 : 4, т.е. в данном покрытии доля фазы нитрида хрома значительно выше, чем в хромовых покрытиях, не содержавших кислород.

### 7) образец № 7

На рис. 48 представлена дифрактограмма образца покрытия, полученного в активной атмосфере состава 15 об.%  $C_2H_2$  + 85 об.% воздуха. Параметр несоответствия  $R_p \approx 6,5\%$ .

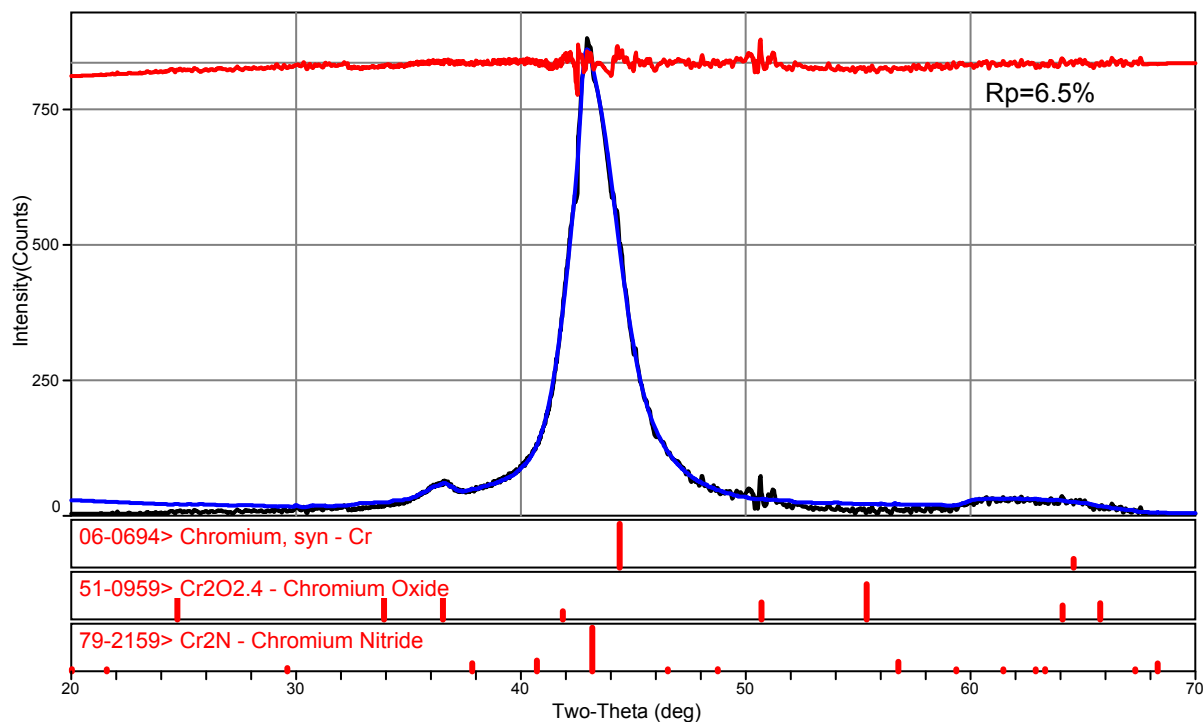


Рис. 48.

### Результат определения фазового состава покрытия образца № 7.

Фазовый состав данного образца совпадает с фазовым составом для образца № 6. Однако соотношение долей этих фаз существенно отличается от того, что наблюдалось для образца №6, именно этот факт и может объяснить отличие формы дифрактограммы от образца № 7 от остальных дифрактограмм от кислородосодержащих покрытий (см. рис. 37). По соотношению интегральных интенсивностей дифракционных максимумов было определено соотношение долей фаз  $Cr : Cr_2O_{2.4} : Cr_2N$  как 2 : 2 : 1, т.е. образец покрытия № 7 значительно обогащен фазой металлического хрома, если сравнивать с образцом №6.

### 8) образец № 8

На рис. 49 представлена дифрактограмма образца покрытия, полученного в активной атмосфере состава 10 об.%  $C_2H_2$  + 90 об.% воздуха. Параметр несоответствия  $R_p \approx 6.5\%$ .

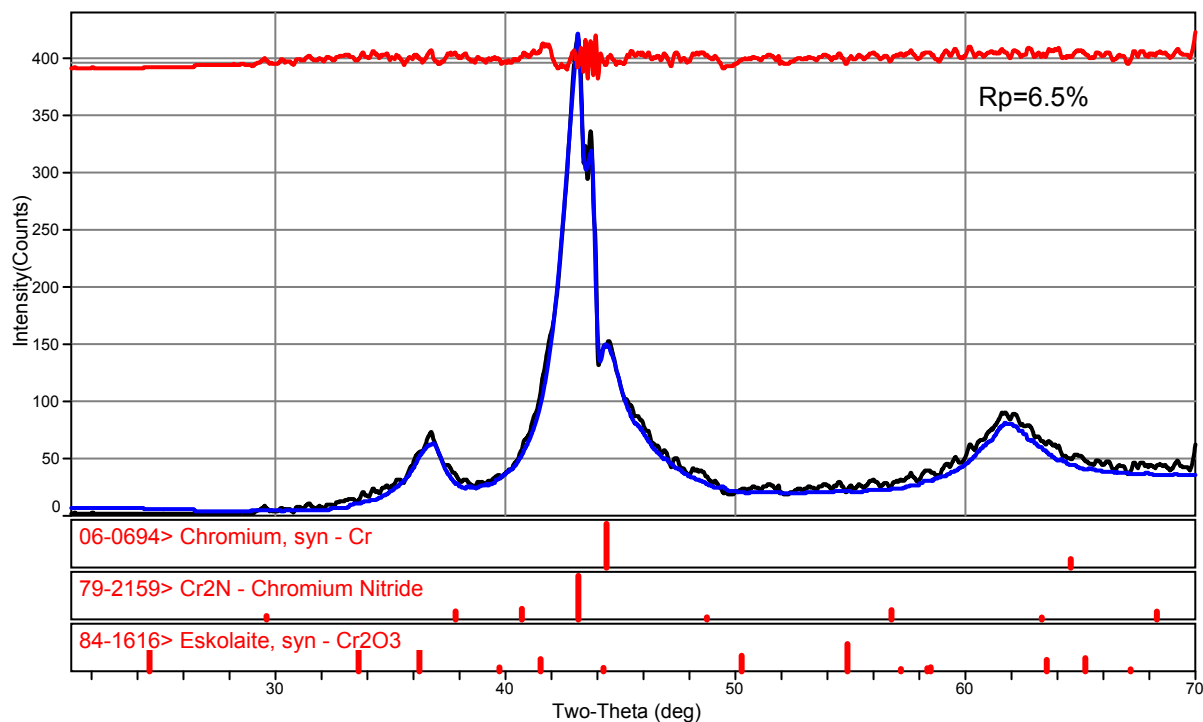


Рис. 49.

*Результат определения фазового состава покрытия образца № 8.*

Для данного образца вместо искаженной фазы оксида хрома  $Cr_2O_{2.4}$  была установлена фаза обычного оксида хрома  $Cr_2O_3$ , имеющего ромбоэдрическую элементарную ячейку (пространственная группа R-3c) с периодами  $a=4.952 \text{ \AA}$ ,  $c=13.599 \text{ \AA}$ . Было определено соотношение долей фаз, присутствующих в покрытии: Cr :  $Cr_2O_3$  :  $Cr_2N$  как 1 : 2 : 3.

В таблице III.3 представлены полученные данные о фазовом составе для всех исследованных образцов АПП, легированных хромом.

## Результаты исследования фазового состава образцов Cr-DLC

№ образца	Фазовый состав	Отношение долей фаз	$R_p, \pm 0,5\%$
1	$\text{Cr}_{23}\text{C}_6, \text{Cr}$	1 : 1	7.8
2	$\text{Cr}_{23}\text{C}_6, \text{Cr}$	1 : 3	7.5
3	$\text{Cr}_7\text{C}_3, \text{Cr}_2\text{N}, \text{Cr}$	1 : 1 : 1	3.1
4	$\text{Cr}_7\text{C}_3, \text{CrN}, \text{Cr}$	2 : 1 : 1	7.7
5	$\text{Cr}_3\text{C}_2, \text{CrN}, \text{Cr}$	1 : 1 : 1	7.2
6	$\text{Cr}_2\text{O}_{2.4}, \text{Cr}_2\text{N}, \text{Cr}$	1 : 4 : 1	5.4
7	$\text{Cr}_2\text{O}_2, \text{Cr}_2\text{N}, \text{Cr}$	2 : 1 : 2	6.5
8	$\text{Cr}_2\text{O}_3, \text{Cr}_2\text{N}, \text{Cr}$	2 : 3 : 1	6.5

Таким образом, можно заключить, что фазовый анализ исследованных образцов покрытий №№ 1–5 показал, что в них присутствуют фазы чистого хрома и карбидов хрома. По мере изменения состава атмосферы напыления вид дифрактограмм от соответствующих покрытий существенно меняется, структурный тип карбида хрома меняется последовательно от модификации  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  к  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  и в итоге при минимальной доле ацетилена приходит к фазе  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ . Фаза нитрида хрома обнаруживается в образцах, полученных при содержании азота в атмосфере напыления начиная с 40 об.%, причем в образце №3 эта фаза обеднена азотом (модификация  $\text{Cr}_2\text{N}$ ) по сравнению с тем, что наблюдается в образцах № 4 и 5 (модификация нитрида хрома  $\text{CrN}$ ).

По результатам фазового анализа можно сделать вывод о влиянии состава активной атмосферы не только на химический, но и на фазовый состав получаемых покрытий. Действительно, по мере увеличения объемной доли азота в активной атмосфере синтеза покрытий наблюдается смена типа карбидных фаз хрома и выделение отдельной фазы нитрида хрома.

Обратимся теперь к определению структурных характеристик хромовых покрытий.

Из данных о ширине дифракционных пиков, полученных из разложений экспериментальных дифрактограмм образцов №№1-5, не содержащих кислород, после исключения из них вклада от стальной подложки, по формуле Селякова-Шеррера были оценены размеры ОКР для чистого хрома, его нитридных и карбидных фаз. Погрешность расчета величины размеров ОКР составляла  $\pm 0,5$  нм. Результаты расчетов представлены на рис. 50.

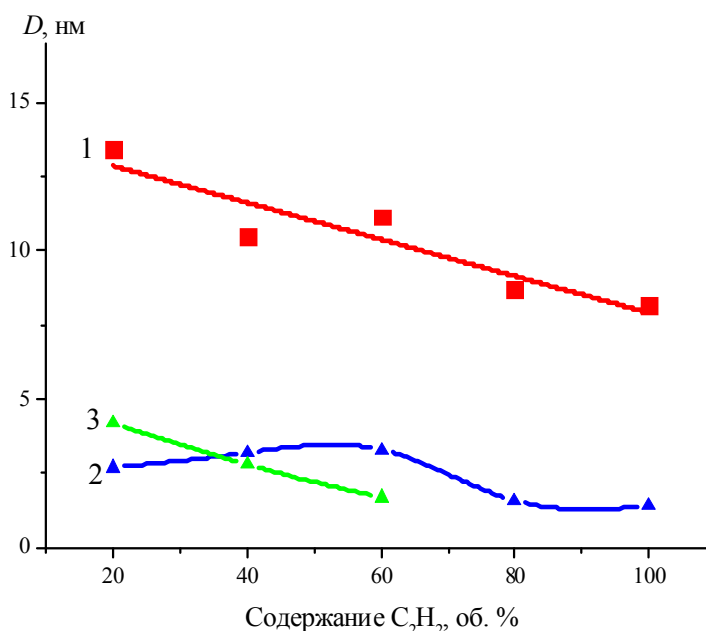


Рис. 50.

*Зависимости размеров блоков ОКР (D): 1 – хрома, 2 – карбидных и 3 – нитридных фаз хрома от содержания ацетилена в активной атмосфере при синтезе покрытий.*

Из рис. 50 видно, что размер ОКР (D) включений чистого хрома существенно превышает характерный размер включений его нитридных и карбидных фаз. Можно отметить, что по мере увеличения объемной доли азота в активной атмосфере увеличивается размер ОКР чистого хрома и его нитридов, однако для величин ОКР карбидных фаз хрома данной тенденции



не наблюдается. Так как все рассчитанные значения ОКР меньше 15 нм, то можно говорить о том, что исследуемые покрытия являются наноструктурированными.

Аллотропное состояние углерода в покрытиях было дополнительно изучено методом спектроскопии комбинационного рассеяния (СКР).

Было установлено, что спектры комбинационного рассеяния для большинства покрытий соответствовали характерным спектрам для неупорядоченной алмазоподобной структуры (которые показаны на рис. 35), состоящим из двух (наложенных друг на друга) спектральных *D*- и *G*-линий, характеризующих гексагональную (графитную)  $sp^2$  и тетраэдрическую (алмазную)  $sp^3$ -конфигурацию (рис. 51). Близкие значения интенсивности *D* и *G*-линий в спектре КР указывала на примерно равное содержание углерода обеих аллотропных модификаций в аморфной структуре  $a-C:H:Cr:N$ . Покрытия, напыленные при 20 об.%  $C_2H_2$  в смеси по данным СКР содержали, кроме того, отдельные микроостровки с наноалмазной структурой.

Таким образом, исследование методом СКР подтвердило, что покрытия, полученные реактивным магнетронным распылением хрома в смеси  $C_2H_2+N_2$ , имеют алмазоподобную углеродную матрицу, что указывает на то, что они могут обладать высокими механическими и трибологическими характеристиками.

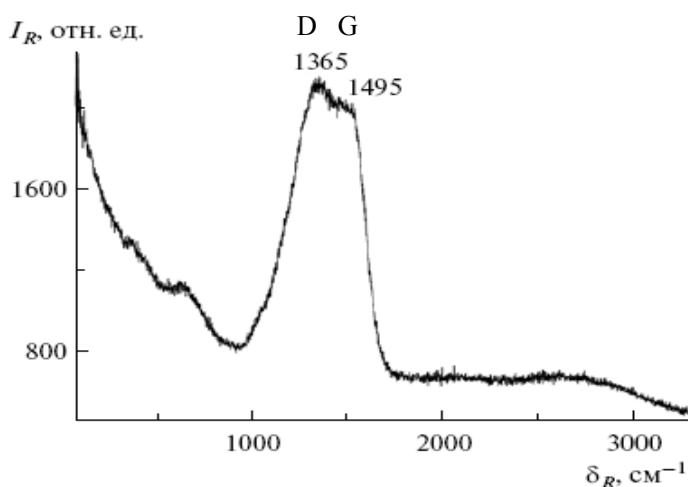


Рис. 51. Спектр комбинационного рассеяния в покрытии  $a-C:H:Cr:N$ , напыленном в активной атмосфере, содержащей 60 об.%  $C_2H_2$  и 40 об. %  $N_2$ .

Здесь также имеет смысл коснуться причин отсутствия следов углерода и карбидов в покрытиях №№ 5–8, полученных в смесях ацетилена с воздухом. Как уже отмечалось выше, в воздухе присутствует примерно 20 об. % кислорода, поэтому активная атмосфера, при синтезе этих покрытий содержит значительную объемную долю кислорода, что приводит к его содержанию в получаемых покрытиях на уровне 20–40 ат. % (см. табл. III.1), и появление в покрытиях оксидной фазы  $\text{Cr}_2\text{O}_{2,4}$  в довольно больших по сравнению с хромом и его нитридом концентрациях (табл. III.3).

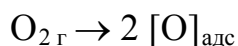
Анализируя условия получения покрытий данного типа, можно предположить, что при магнетронном распылении хромовой мишени в кислородосодержащей активной атмосфере происходит ряд химических реакций, приводящих к обезуглеживанию материала получаемого покрытия.

Ниже предлагается возможный механизм:

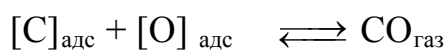
1. Насыщение углеродом металла в ацетилене (необратимая реакция):



2. Реакция взаимодействия кислорода с металлом (необратимая реакция):



3. Адсорбированные атомы кислорода и углерода, испытавшие диссоциацию, но не вступившие еще в химическую связь с атомами металла, находятся на поверхности в состоянии двумерного газа и оказываются способны взаимодействовать друг с другом, образуя монооксид углерода (реакция возможна в обоих направлениях):



В обратном направлении реакция не успевает произойти, поскольку образовавшийся газообразный CO откачивается вакуумной системой напылительной установки, в связи с чем углерод в растущее покрытие не попадает и фаз с его участием не образуется.

### § III.4. Определение фазового состава и структурных характеристик полученного методом PACVD АПП, легированного молибденом

На дифрактограмме покрытия, легированного молибденом и кремнием, полученного методом плазмохимического осаждения из паровой фазы (образец № 11), после процедуры вычитания вклада подложки наблюдался широкий максимум в области углов  $35-45^\circ$  по  $2\theta$  (рис. 52).

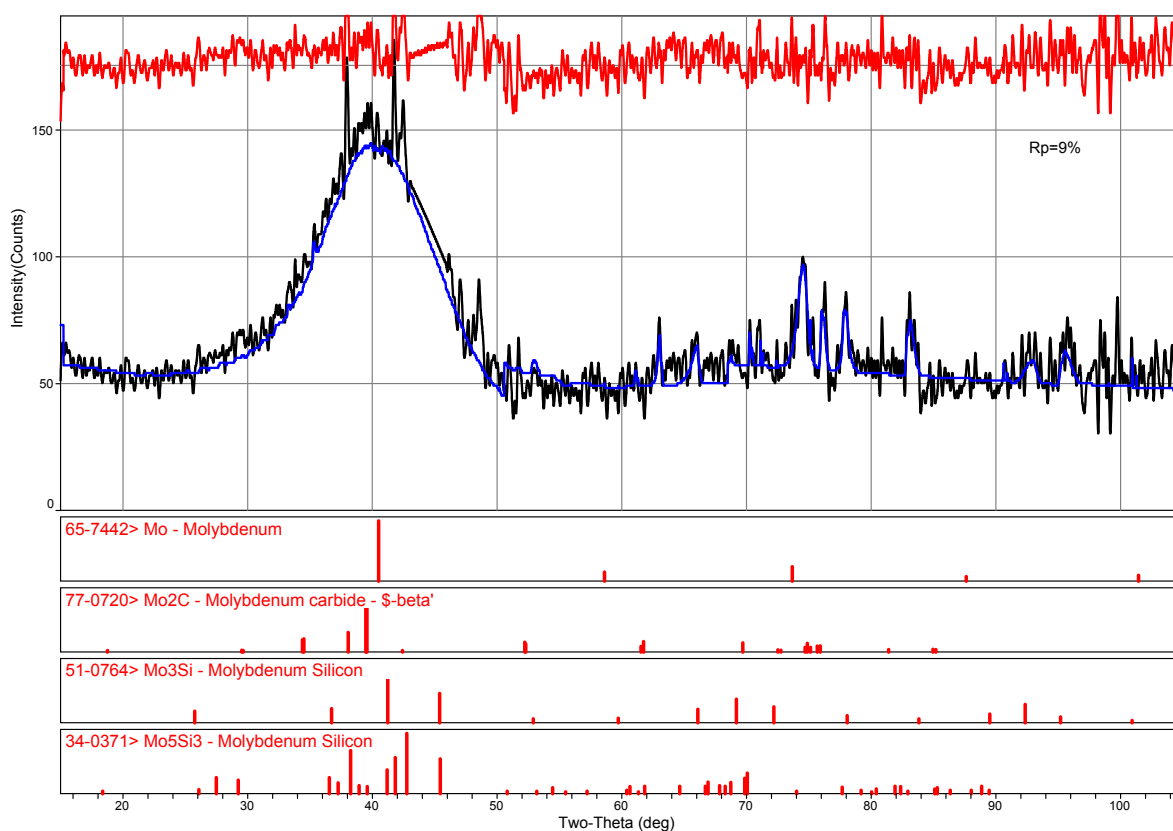


Рис. 52.

*Результат определения фазового состава покрытия, легированного молибденом и кремнием (образец № 11).*

Анализ показал, что внутри этого размытого дифракционного максимума могут лежать структурные максимумы, соответствующие фазам силицидов молибдена:  $\text{Mo}_3\text{Si}$ ,  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$ , и фазе чистого Mo, обладающей

кубической кристаллической структурой с периодом решетки  $a=3.147\text{\AA}$ . Также в составе данного АПП обнаружена фаза  $\text{Mo}_2\text{C}$  с орторомбической кристаллической решеткой ( $a=6.022\text{\AA}$ ,  $b=4.7250\text{\AA}$ ,  $c=5.195\text{\AA}$ ). Фаза  $\text{Mo}_3\text{Si}$  имеет кубическую кристаллическую решетку с  $a=4.893\text{\AA}$ , а  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  - тетрагональную с периодами решетки  $a=9.62\text{\AA}$ ,  $c=4.90\text{\AA}$ .

По соотношениям интегральных интенсивностей соответствующих дифракционных пиков было определено соотношение долей фаз  $\text{Mo} : \text{Mo}_2\text{C} : \text{Mo}_3\text{Si} : \text{Mo}_5\text{Si}_3$  как  $3 : 1 : 10 : 5$ , т.е фазы силицидов молибдена существенно преобладают в данном покрытии.

Заметим, что по данным [81] структура покрытий  $a\text{-C:H:Si}$ , полученных по методике *PACVD*, используемой и для исследованных нами покрытий, характеризовалась наличием трех размытых дифракционных максимумов в области углов дифракции  $2\theta$  ( $17\div 26^\circ$ ) (см. рис. 53), которые авторы связали с присутствием в образцах полимеризованных ароматических углеводородов. По их данным при дополнительном легировании покрытия молибденом интенсивность диффузного гало увеличивалась и появлялся размытый дифракционный максимум при углах дифракции, близких к  $42^\circ$ . Увеличение интенсивности диффузной составляющей было объяснено авторами [81] повышенным по сравнению с  $a\text{-C:H:Si}$  содержанием ароматических групп в структуре аморфного покрытия, а максимум – наличием в структуре графитовых включений.

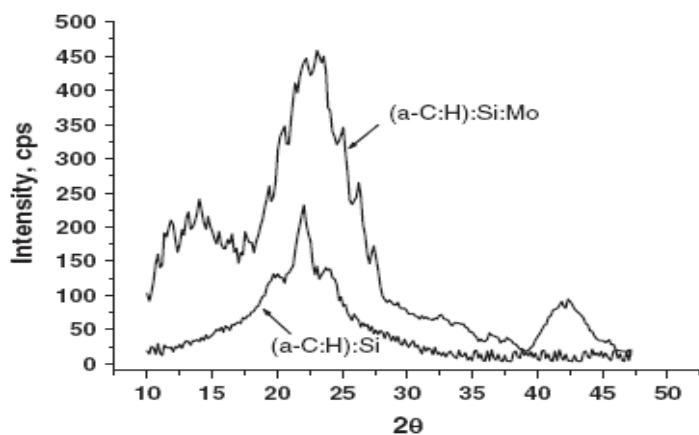


Рис. 53.  
Рентгеновские  
спектры покрытий  $(a\text{-C:H}):Si$  и  $(a\text{-C:H}):Si:Mo$   
[81].

Найденные в [81] особенности строения покрытий, при синтезе которых в качестве исходных веществ (прекурсоров) применялись кремнийорганические соединения, содержащие силоксановые группы, согласовывались со структурной моделью алмазоподобных нанокompозитов, предложенной в [82]. Согласно этой модели такой нанокompозит образуется путем взаимного проникновения двух пространственных аморфных структур: алмазоподобной  $\alpha$ -C:H и структуры  $\alpha$ -Si:O (аморфного кварца), практически не образующих между собой химических связей. При легировании структуры  $\alpha$ -C:H:Si:O металлические атомы (например, Mo) могли встраиваться в существующую структуру без образования химических соединений с компонентами легируемого покрытия и присутствовать в ней в виде одиночных атомов или неупорядоченных атомных скоплений («сеток»). Как видно из рис. 52, вышеуказанные структуры и диффузное гало нами обнаружены не были, но на дифрактограмме имелся широкий диффузный максимум в области углов дифракции от 20 до 45°, свидетельствующий о процессах образования ультрадисперсных кластеров в структуре данного покрытия. Проведенный анализ показал, что эти образования представляют собой включения карбидных или силицидных фаз молибдена, что дополнительно подтверждалось и данными о химическом составе покрытий, полученных с помощью МРСА (табл. III.2). Расчеты показали, что размер таких включений составляет несколько нм.

Таким образом можно заключить, что наличие диффузных максимумов на рентгенограммах покрытий  $\alpha$ -C:H:Mo:Si надежно свидетельствует о том, что уже на стадии их синтеза молибден вступает в химическое взаимодействие с углеродом и/или кремнием.

Проведенный спектральный анализ подтвердил, что помимо значительного количества кремния и углерода в этом покрытии содержался кислород, что вполне ожидаемо, т.к. при синтезе данного АПП использовали кремнийорганику.

На основе вышесказанного можно сделать вывод, что в отличие от модельной структуры, описанной в [82], в реальных покрытиях  $\alpha$ -C:H:Si:Mo могут присутствовать карбидные и силицидные фазы молибдена.

### § III.5. Определение фазового состава и структурных характеристик образцов АПП, легированных вольфрамом

На дифрактограмме покрытия (рис. 54), легированного вольфрамом методом магнетронного распыления в неактивной атмосфере (образец № 10), отчетливо были видны два размытых дифракционных максимума в области  $2\theta \sim 35-45^\circ$  и  $\sim 65-80^\circ$ . Проведенные исследования показали, что в покрытии присутствуют фазы чистого вольфрама, а также карбиды WC и  $W_2C$ . Точность в определении фазового состава для данного образца соответствует порядка 8%.

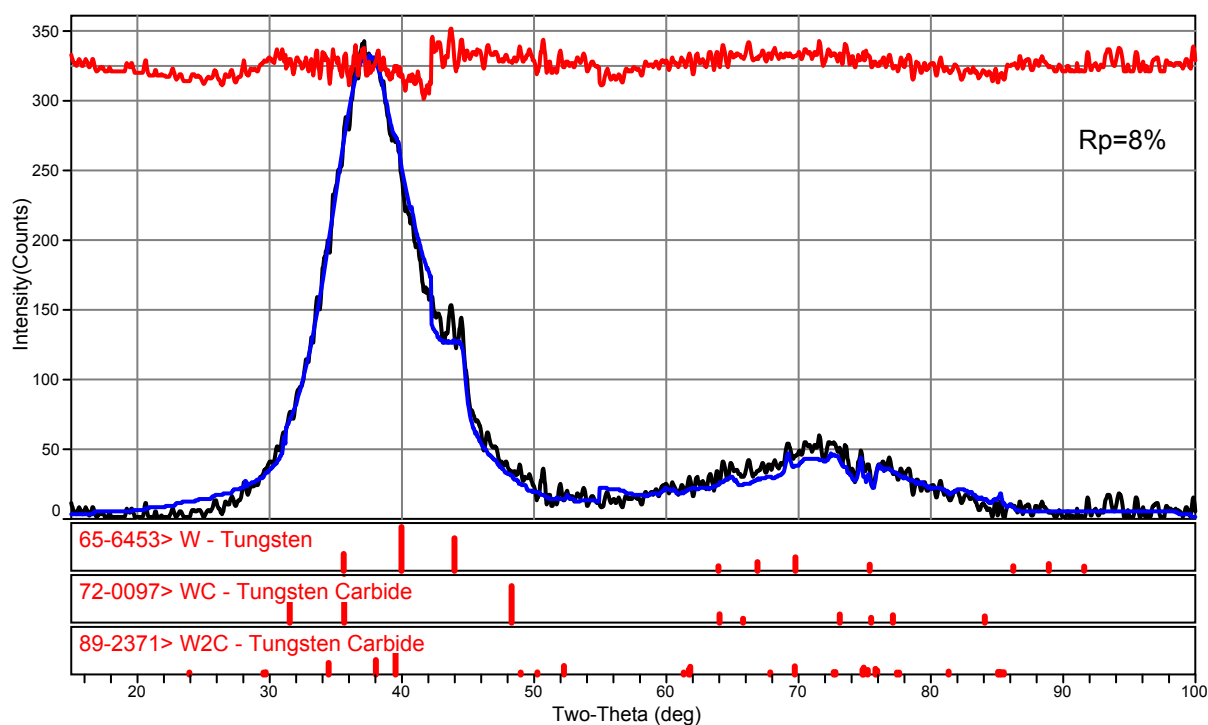


Рис. 54.

*Результат определения фазового состава покрытия образца №10, легированного вольфрамом методом неактивного магнетронного распыления составной мишени.*

Вольфрам имеет кубическую решетку с периодом  $a=3.193 \text{ \AA}$ . Карбид WC обладает гексагональной решеткой с периодами  $a=2.906 \text{ \AA}$ ,  $c=2.838 \text{ \AA}$ , а карбид  $W_2C$  - орторомбической решеткой с периодами решетки  $a=4.721 \text{ \AA}$ ,  $b=6.030 \text{ \AA}$  и  $c=5.180 \text{ \AA}$ .

По соотношениям интенсивностей соответствующих пиков было определено соотношение долей фаз W : WC :  $W_2C$  как 2 : 4 : 3.

На рис. 55 представлена дифрактограмма АПП образца № 9, полученного реактивным распылением вольфрам-углеродной составной мишени в смеси аргона и ацетилена (100 об.%  $C_2H_2$ ).

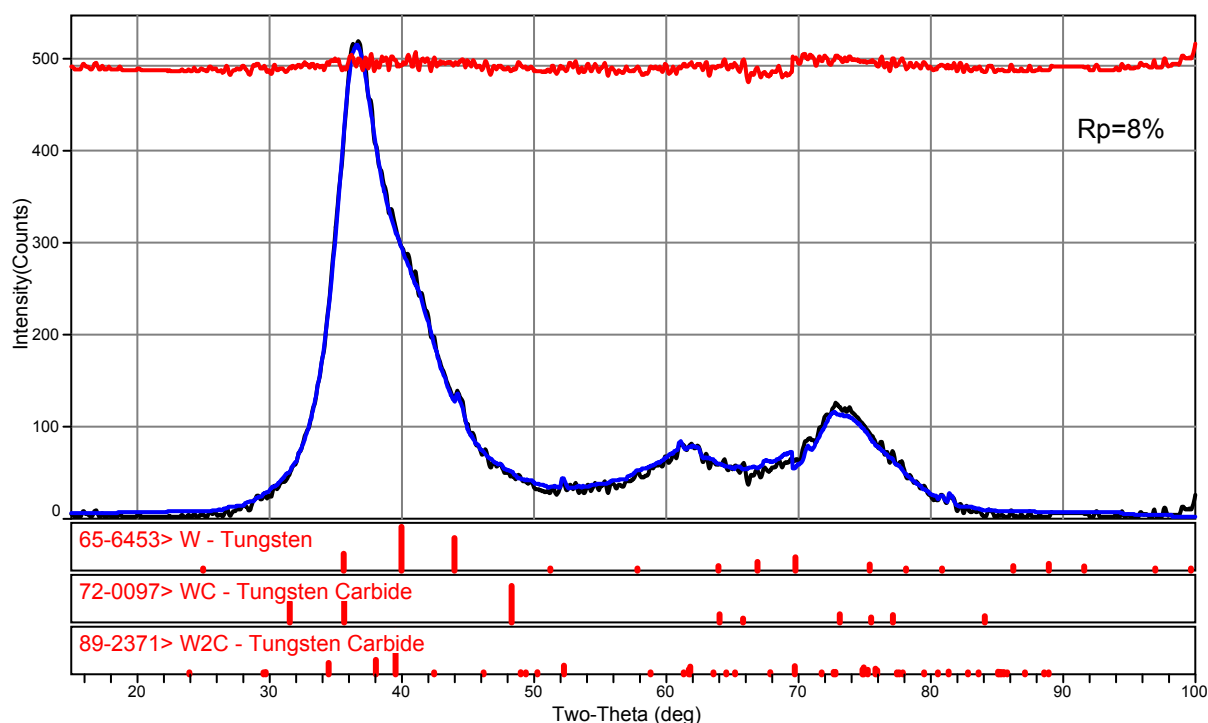


Рис. 55.

*Результат определения фазового состава покрытия образца №9, легированного вольфрамом (получен РМР в смеси аргона и ацетилена).*

Видно, что дифрактограмма образца № 9 близка к дифрактограмме образца № 10. Однако, дифрактограмма покрытия, легированного вольфрамом из составной мишени в присутствии ацетилена имела ряд особенностей. Во-первых, относительно симметричный пик (рис. 54) на 36° на рис. 55 имеет явную асимметрию со стороны больших углов дифракции.

Во-вторых, широкий пик на  $70^\circ$  для образца №10 распался на два широких, но отдельных максимума.

Фазовый анализ показал, что фазовый состав покрытия № 9 тот же, что и у № 10, но отношение долей фаз  $W : WC : W_2C$  было немного другим –  $3 : 8 : 2$ , т.е. изменилось соотношение долей фаз карбидов вольфрама. Полученный результат согласуется с данными химического состава вольфрамовых покрытий (см. табл. III.2).

Результаты, полученные в §§ III.4–III.5 представлены в таблице III.4.

Таблица III.4

**Фазовый состав и относительная доля фаз в исследованных покрытиях, легированных вольфрамом и молибденом**

№ образца	Тип покрытия	Фазовый состав	Относительная доля фаз
9	a-C:H:W(Ar+C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> )	W, WC, W <sub>2</sub> C	2 : 4 : 3
10	a-C:H:W(Ar)	W, WC, W <sub>2</sub> C	3 : 8 : 2
11	a-C:H:Mo:Si	Mo, Mo <sub>2</sub> C, Mo <sub>3</sub> Si, Mo <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	3 : 1 : 10 : 5

***§ III.6. Расчет и анализ функций радиального распределения атомов в фазах, обнаруженных в исследованных покрытиях***

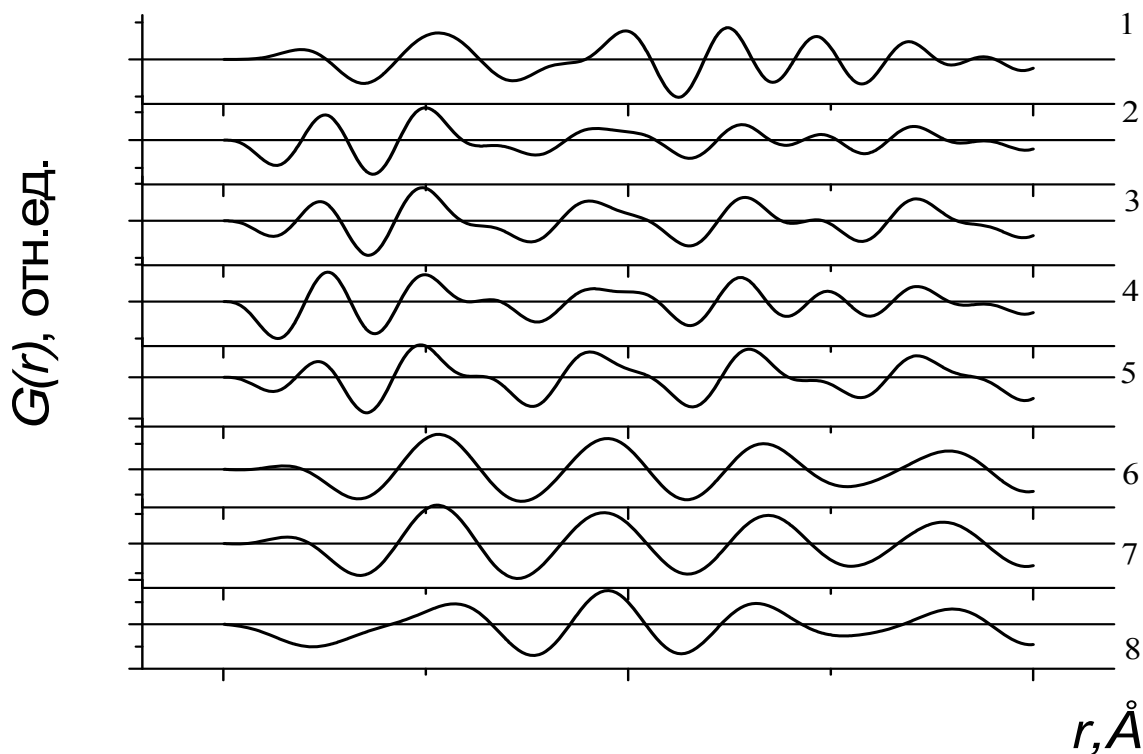
Для подтверждения результатов фазового анализа был проведен расчет функций радиального распределения атомов  $G(r)$  для всех исследованных образцов покрытий.

Расчет функций радиального распределения атомов  $G(r)$  для всех исследованных образцов покрытий проводился с помощью компьютерной программы PDFgetX3 по методике, описанной в главе II. Угловой диапазон

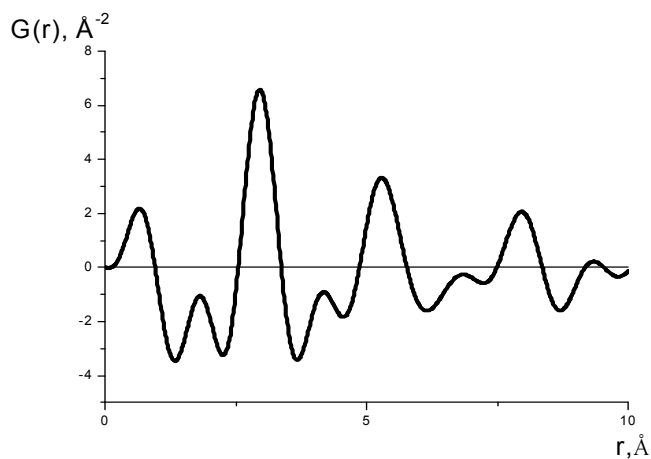


регистрации экспериментальных дифрактограмм в  $15 \div 100^\circ$  по  $2\theta$  при расчете функции соответствовал диапазону  $q = (1,06 \div 6,25) \text{ \AA}^{-1}$ ,  $q = 4\pi \sin \theta / \lambda$ .

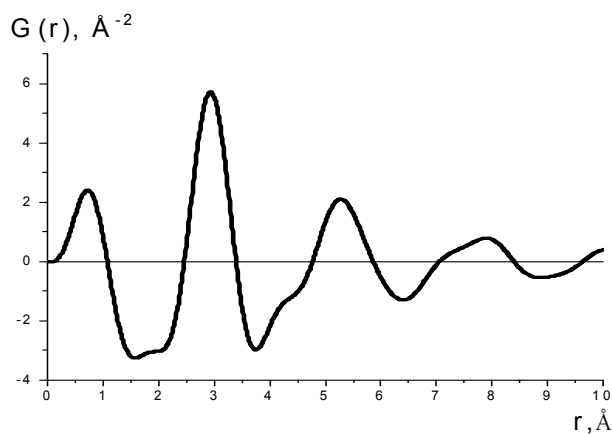
Результаты расчета  $G(r)$  для всех исследованных покрытий представлены на рис. 56. Положения локальных максимумов ФРРА, соответствующие значениям межатомных расстояний в покрытиях, представлены в табл. III.5.



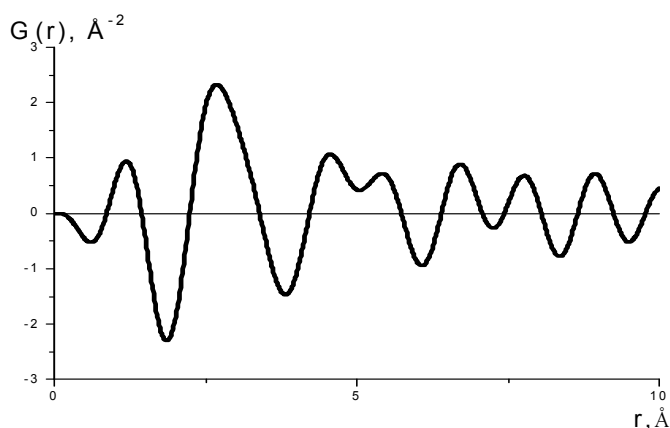
а) ФРР покрытий а-С:Н:Сr, полученных при различном составе атмосферы (справа указан номер образца в табл. II.2).



б) ФРР покрытия а-С:Н:W (100 %  $C_2H_2$ ) (№ 9).



в) ФРР покрытия  
a-C:H:W  
(распыление в аргоне)  
(№ 10)



г) ФРР покрытия  
a-C:H:Mo:Si (№  
9)

Рис. 56.

Вид функций радиального распределения  $G(r)$  для всех исследованных покрытий (а-г).

Из вида графиков ФРР на рис. 56, можно сделать следующие выводы:

ФРРА покрытия №1 заметно отличается от всех прочих, поскольку он получен в атмосфере чистого ацетилена. ФРРА для образцов №№ 2 и 3 имеют схожий вид, также, как и пара графиков ФРРА для образцов №№ 4 и 5. Такое сходство свидетельствует о существенном влиянии соотношения долей активных газов в рабочей атмосфере при синтезе покрытий Cr-DLC на их тонкую атомную структуру, например, присутствие значительного количества азота в покрытиях №№ 4 и 5 приводит к появлению дополнительных локальных максимумов ФРРА, что говорит о возможном

возникновении новых типов межатомных связей по сравнению с покрытиями №№ 1–3, в которых азота меньше.

ФРРА покрытий №№ 6–8, полученных в активной атмосфере, содержащей кислород, практически не отличаются, что позволяет говорить о сходном фазовом составе.

Аналогичные заключения можно сделать, сравнивая между собой ФРРА покрытий *W-DLC* (№№ 9 и 10). Появление дополнительных локальных максимумов на кривой ФРРА образца, полученного с использованием реактивного газа – ацетилена (рис. 56, б) является следствием увеличения доли карбидных фаз вольфрама для образца № 10.

Наличие различных типов межатомных связей в разных карбидных и силицидных фазах, присутствующих в образце АПП № 12, приводит к многопиковому характеру соответствующей ФРР (рис. 56, г).

В табл. III.5 нами представлены характерные значения межатомных расстояний, которым соответствуют положения локальных максимумов ФРРА, приведенных на рис. 56.

Таблица III.5.

**Положения максимумов ФРРА для исследованных покрытий**

Тип покрытия	<i>a</i> -C:H:Cr							<i>a</i> -C:H:W		<i>a</i> -C:H:Mo:Si
	1	2	3	4	5	6-8	9	10	11	12
<i>r</i> , Å	0.98	1.26	1.18	1.28	1.17	0.79	1.86	0.67	0.73	1.16
	2.66	2.5	2.45	2.5	2.43	2.65	3.05	1.81	2.9	2.69
	4.16	3.33	3.26	3.33	3.12	4.71	4.63	2.95	5.25	4.59
	4.97	4.58	4.5	4.58	4.62	6.70	6.09	4.16	7.88	6.7
	6.22	5.31	5.2	5.31	5.2	8.89	7.29	5.3	10.09	7.75
	7.3	6.36	6.46	6.36	6.46	–	8.73	6.83	–	8.93
	8.45	7.4	7.37	7.51	7.37	–	–	7.94	–	10.01
	9.39	8.52	8.59	8.59	8.59	–	–	9.34	–	–
	–	9.42	9.39	9.42	9.39	–	–	–	–	–

В дальнейшем полученные экспериментальные значения межатомных расстояний  $r$  из табл. III.5 были сопоставлены с данными для соответствующих кристаллических фаз, из табл. III.3 и III.4, имеющимися в литературе [59, 83-86].

Анализ показывает, что наблюдается качественное согласие полученных в данной работе и литературных данных. Наличие только качественного согласия связано, по-видимому, с тем, что в работах [83-86] приведены данные по межатомным связям для идеальных кристаллических структур, тогда как исследованные покрытия обладают существенной дефектной структурой, на что в первую очередь указывает вид рентгеновских дифракционных спектров.

Кроме того, технологии синтеза АПП, использованные в данной работе неизбежно должны приводить к возникновению преимущественных ориентировок (текстур). Такая аксиальная текстура с осью  $\langle\langle 110 \rangle\rangle$ , как видно из дифрактограмм, действительно существует в случае покрытий, легированных хромом (см. рис. 38-40).

Отдельно следует отметить особенность поведения ФРРА, связанную с закономерным затуханием амплитуды ее осцилляций в случае больших межатомных расстояний. Некоторые подобные кривые показаны на рис. 57.

Из рис. 57 видно, что для обоих указанных образцов покрытий ФРРА имеют осциллирующий характер, однако величины межатомных расстояний  $r$ , при которых эти осцилляции затухают, существенно отличаются. Для хромсодержащего покрытия эта величина составляет порядка 10 нм, что, согласно рис. 50, примерно соответствует размерам *ОКР* металлического хрома, наблюдаемых в этом и подобных покрытиях. Для рентгеноаморфного покрытия, легированного вольфрамом, этот «корреляционный радиус» не превышает величины порядка 1 нм.

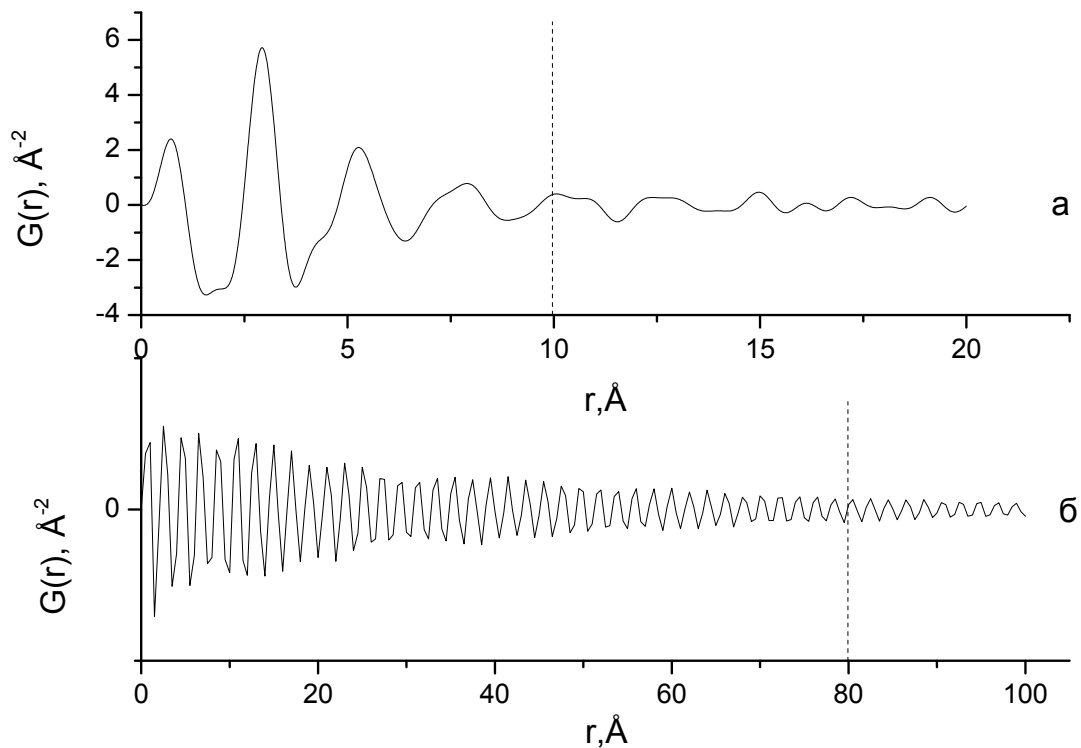


Рис. 57.

*Осцилляции ФРР для больших значений  $r$  для образцов: а - покрытия а-С:Н:W (обр. № 10), б – покрытия а-С:Н:Cr (обр. №5).*

Таким образом, можно заключить, что рассчитанные длины атомных связей, полученные из ФРРА, качественно подтверждают результаты проведенного фазового анализа всех исследованных образцов.

**Г Л А В А IV**  
**РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ ФИЗИЧЕСКИХ И**  
**ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СВОЙСТВ ПОКРЫТИЙ**

**§ IV.1. Результаты исследований микромеханических**  
**характеристик алмазоподобных покрытий**

Результаты микромеханических характеристик исследованных покрытий представлены в табл. IV.1.

Микромеханические испытания образцов №№ 6-8 не проводились.

Таблица IV.1

**Результаты микромеханических испытаний**

№ образца	Нанотвердость, ±0.5 GPa	Твердость по Виккерсу, H <sub>v</sub> ±0.5 GPa	Модуль Юнга E, ±5 GPa
1	10	9,24	93
2	12.9	12,0	127
3	18.2	16,9	170
4	17.7	16.4	187
5	29.1	26.9	269
9	23.9	22.2	272
10	19.6	18.1	203
11	15,4	-	147

Из приведенной таблицы видно, что микротвердость пленок  $a$ -C:H:Cr:N составляет от 10 до 30 ГПа и возрастает с ростом отношения долей N<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> в активной атмосфере, достигая максимальных значений для образца покрытия №5, полученного при его синтезе в атмосфере, содержащей 80 об. % азота.

Для покрытий, легированных вольфрамом, наилучшими микромеханическими характеристиками обладает образец № 9, полученный

при реактивном распылении вольфрамографитовой мишени в смеси аргона и ацетилена.

Тот факт, что для всех испытанных образцов величина нанотвердости превышает величину твердости по Виккерсу, характеризующую твердость всего образца (вместе с подложкой), подтверждает, что исследуемые покрытия следует считать упрочняющими.

#### **§ IV.2. Результаты исследований трибологических характеристик алмазоподобных покрытий**

Трибологические испытания покрытий были выполнены на шариковом трибометре с геометрией контакта «диск–сфера» по методике и в условиях, описанных в главе II.

Проведенные испытания показали, что трибограммы покрытий, легированных хромом, отличаются от трибограмм остальных покрытий более низкой величиной коэффициента трения и увеличенным числом циклов до разрушения (покрытия а-C:H:Cr:N), т.е. сохраняют свою работоспособность в течение всего времени испытания).

Обработанные результаты трибологических испытаний покрытий, легированных хромом, а также стальных подложек (для сравнения), приведены на рис. 58.

Видно, что для покрытия, нанесенного в атмосфере чистого ацетилена (образец № 1), коэффициент трения оказался близок к значениям, полученным для нанокompозитных покрытий, содержащих наноструктурированный карбид  $Cr_3C_2$ , но при этом изменение величины коэффициента трения  $f$  с увеличением нагрузки носит немонотонный характер.

С увеличением доли азота в активной атмосфере величина коэффициента трения имеет тенденцию к понижению. При этом для покрытия, нанесенного в газовой смеси состава 20 об.%  $C_2H_2$  + 80 об.%  $N_2$ ,

коэффициент трения остается практически неизменным (около 0.08) во всем диапазоне нагрузок. Небольшое увеличение величины  $f$  до 0.12 при  $P = 0.2$  Н связано, скорее всего, с начинающимся процессом разрушения покрытия.

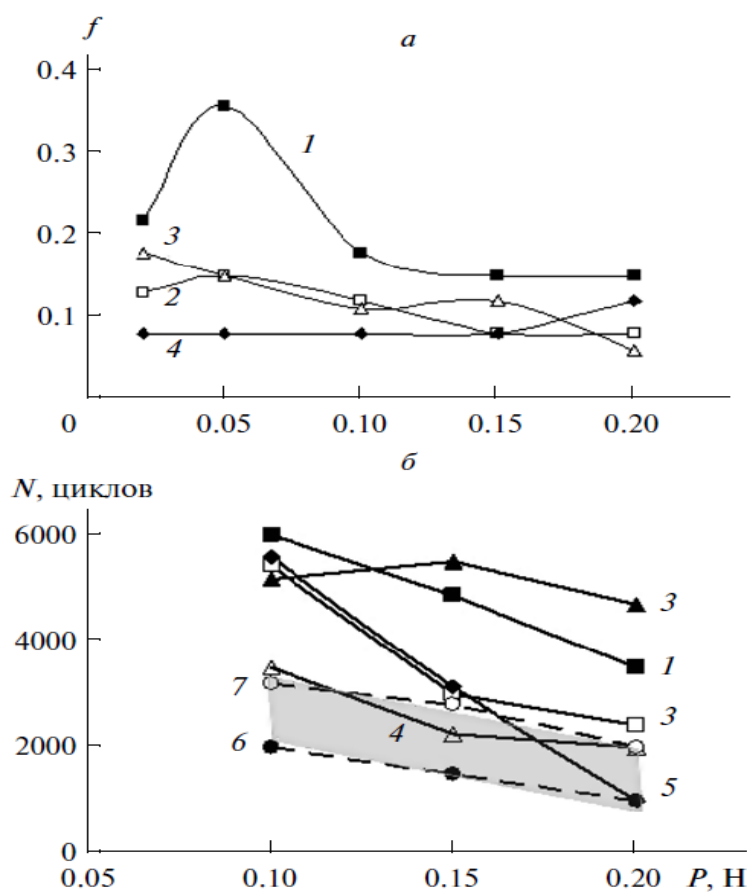


Рис. 58.

*Зависимость величины коэффициента трения  $f$  (а) и числа циклов  $N$  до момента ее резкого скачка (б) от приложенных нагрузок для покрытий а-С:Н:Cr, полученных в атмосферах с различным соотношением объемов  $C_2H_2/N_2$ : 1 — 100/0; 2 — 80/20; 3 — 60/40; 4 — 40/60; 5 — 20/80 об. % и для марок сталей: 6 — сталь марки ХН35ВТ; 7 — сталь марки ШХ15.*

Результаты оценки работоспособности покрытий а-С:Н:Cr:N приведены на рис. 58, б. Для сравнения на этом рисунке также показаны данные для материала подложки (сталь ХН35ВТ) и инструментальной стали (ШХ15).



Видно, что нанесение покрытий приводит к значительному повышению работоспособности образцов по сравнению с образцами стали без покрытий. Единственным исключением являлось покрытие, полученное в атмосфере с 20 об.%  $C_2H_2$ . Для него при высокой контактной нагрузке (~500 МПа) наблюдалось снижение числа циклов  $N$  до уровня, сопоставимого с долговечностью образцов стали ХН35ВТ. В качестве возможного объяснения можно предположить, что это связано с образованием островков с наноалмазной структурой в покрытии, которые при больших нагрузках могут выходить на поверхность (за счет износа) и повреждать ее.

Следует отметить, что в ходе испытаний максимальную работоспособность показали покрытия, наносимые при доле ацетилена в активной атмосфере синтеза АПП в 100 и 60 об.%. Их долговечность при трении в условиях тяжело нагруженного несмазанного контакта примерно вдвое выше показателей для стали марки ШХ15.

Минимальным для исследуемых хромовых покрытий коэффициентом трения обладает покрытие, синтезированное в атмосфере с соотношением содержаний  $C_2H_2/N_2$ , равным 80/20, причем его долговечность также достаточно высока, хотя и ниже по сравнению с остальными покрытиями этой группы.

Трибограммы ряда изучавшихся покрытий, полученных в данной работе для смеси ацетилен–воздух (образцы №№ 6-8) приводятся на рис. 59–61.

Анализ показал, что, как наиболее работоспособным проявило себя покрытие № 6, нанесенное в атмосфере, содержащей 20 об.% ацетилена и 80 об. % воздуха. Далее, по мере увеличения объемного содержания в активной смеси воздуха и роста приложенной нагрузки, работоспособность покрытий резко снижалась, начиная с  $P = 0,1$  Н (рис. 60-61).

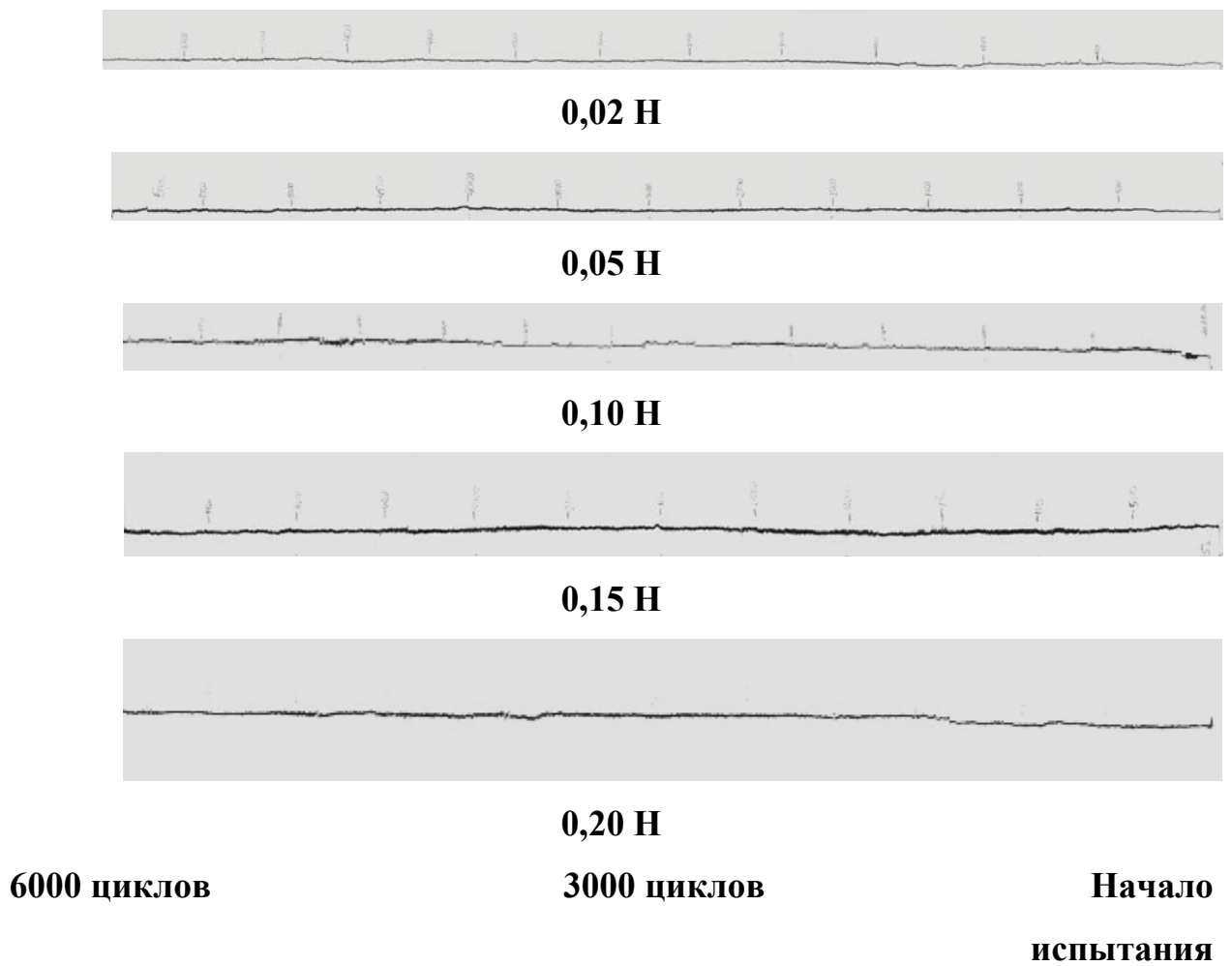


Рис. 59 .  
*Трибограммы, полученные для образца покрытия № 6, в зависимости от приложенной нагрузки.*

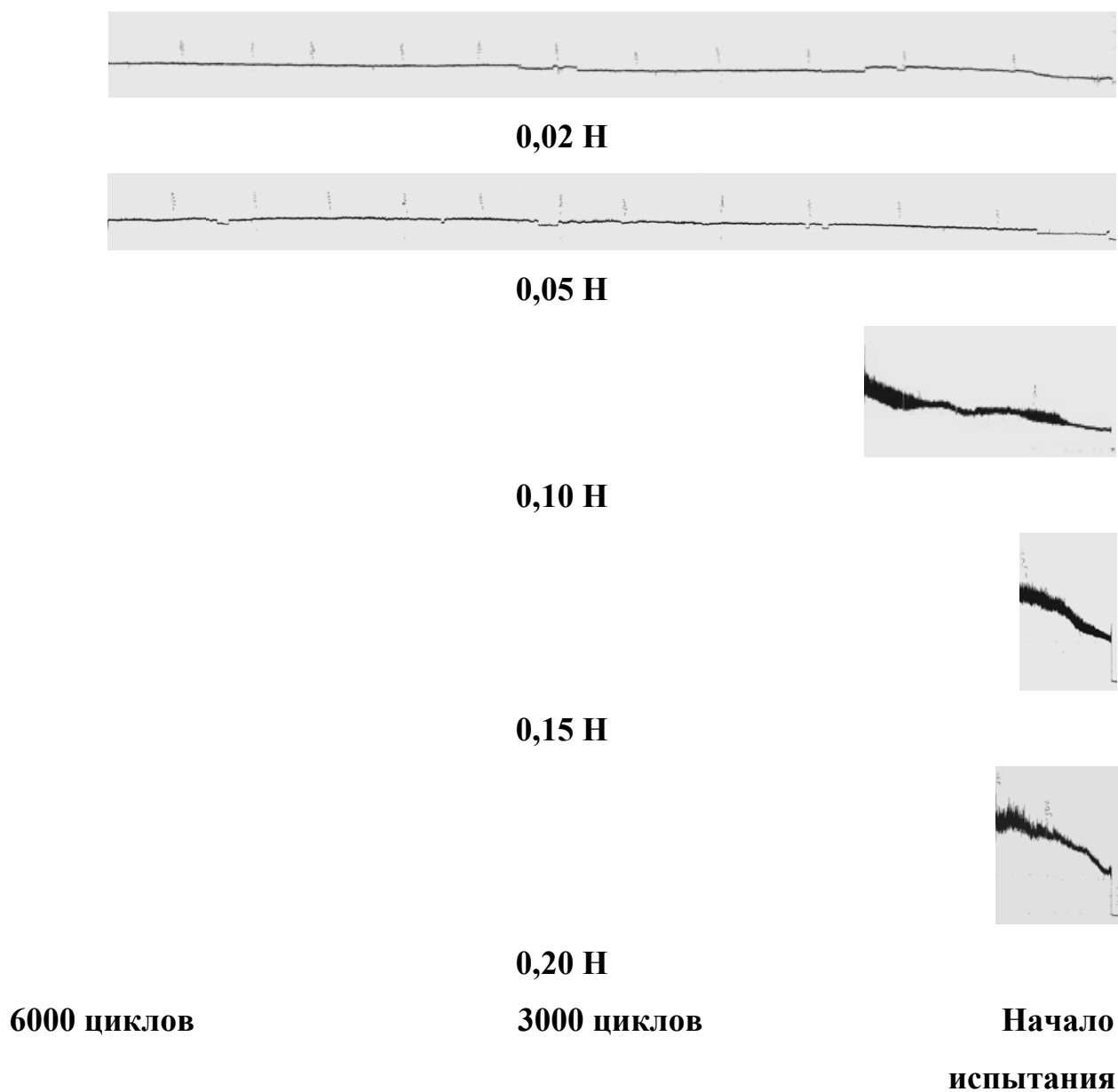
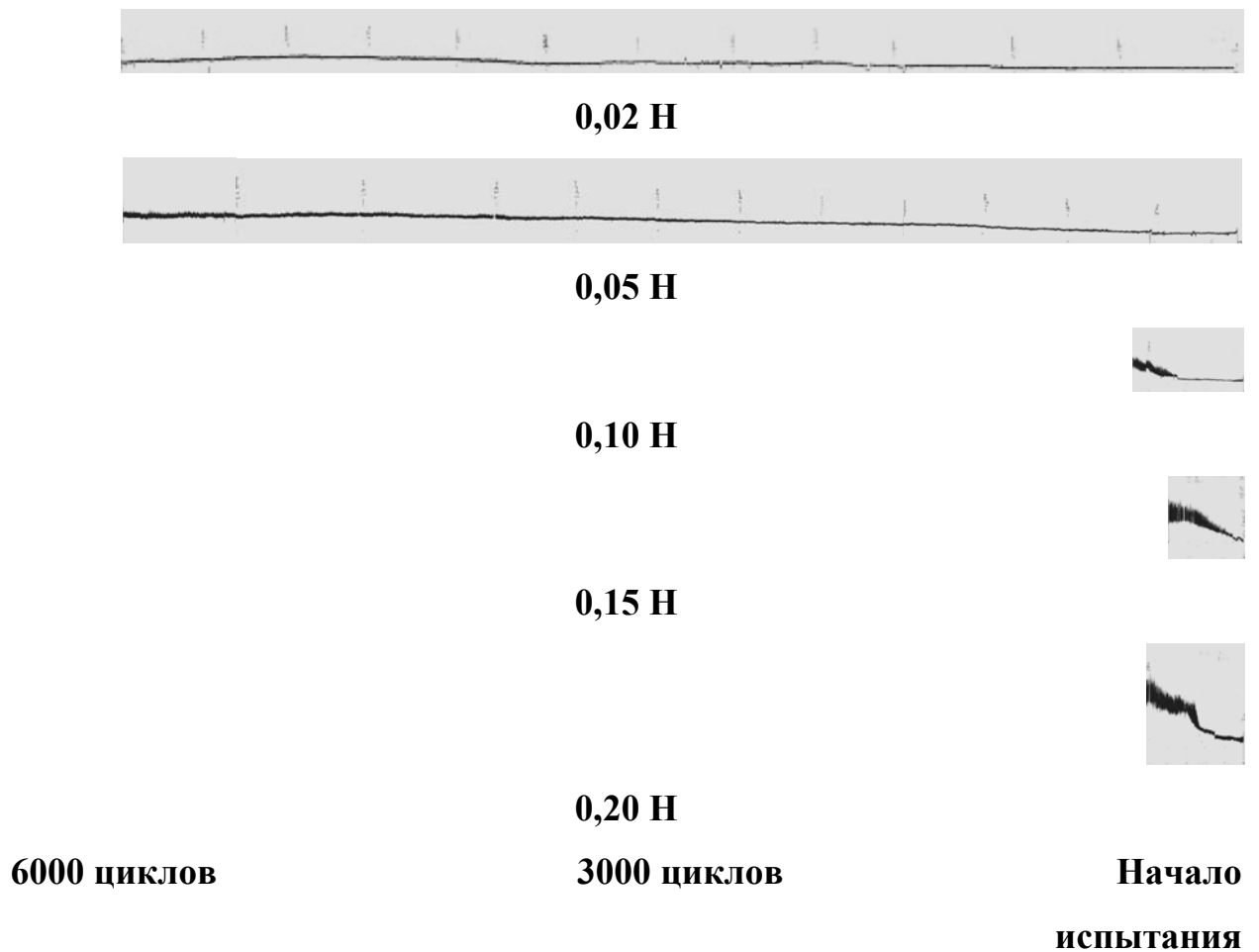


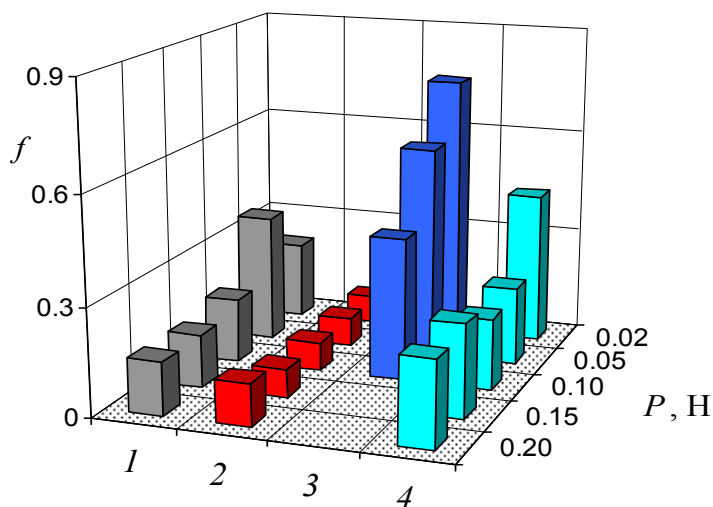
Рис. 60.

*Трибограммы, полученные для образца покрытия № 7, в зависимости от приложенной нагрузки.*

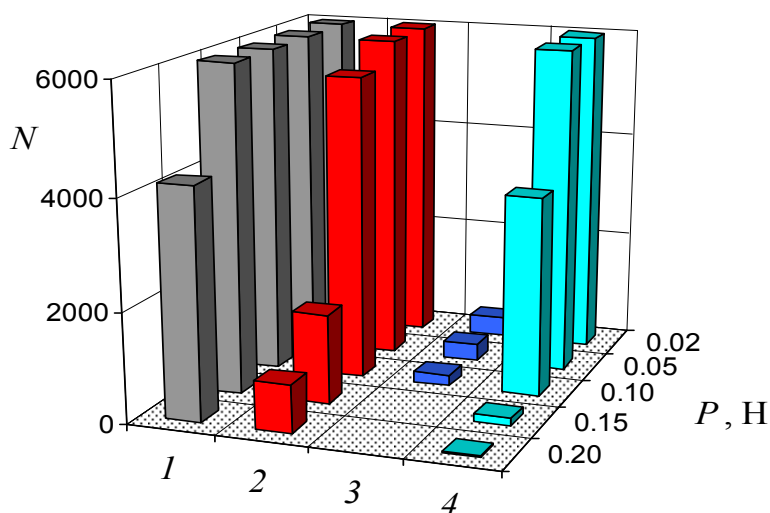


*Рис. 61.*  
 Трибограммы, полученные для образца покрытия № 8, в зависимости от приложенной нагрузки.

На рис. 62 представлены итоговые результаты трибологических испытаний для покрытий, легированных различными металлами VI А группы.



(а)



(б)

Рис. 62.

*Зависимость коэффициента трения  $f$  (а) и числа циклов до начала разрушения покрытия  $N$  от нагрузки (б) для некоторых из исследованных образцов: 1 –  $a-C:H:Cr$  в 100 %  $C_2H_2$ , 2 –  $a-C:H:Cr$  в смеси 20 ат.%  $C_2H_2+80$  ат.%  $N_2$ , 3 –  $a-C:H:Mo:Si$ ; 4 –  $a-C:H:W$  на стали ХН35ВТ.*

Из рис. 62 видно, что наиболее высокими характеристиками из исследованных обладали покрытия, легированные хромом. Для них коэффициент трения  $f$  не превышал величин  $f = 0,2 \div 0,35$ , а дополнительное легирование азотом позволило снизить его до значения  $f = 0,1$  и ниже. При этом работоспособность покрытий, характеризуемая числом циклов до разрушения  $N$ , была наиболее высокой у покрытий, полученных в чистом ацетилене. Легирование же азотом, приводящее к уменьшению величины  $f$ , влекло за собой уменьшение числа циклов до разрушения ( $N$ ) при высокой контактной нагрузке.

Результаты трибологических испытаний образцов покрытий №№ 6-8, нанесенных в атмосфере, содержащей кислород, показаны на рис. 63.

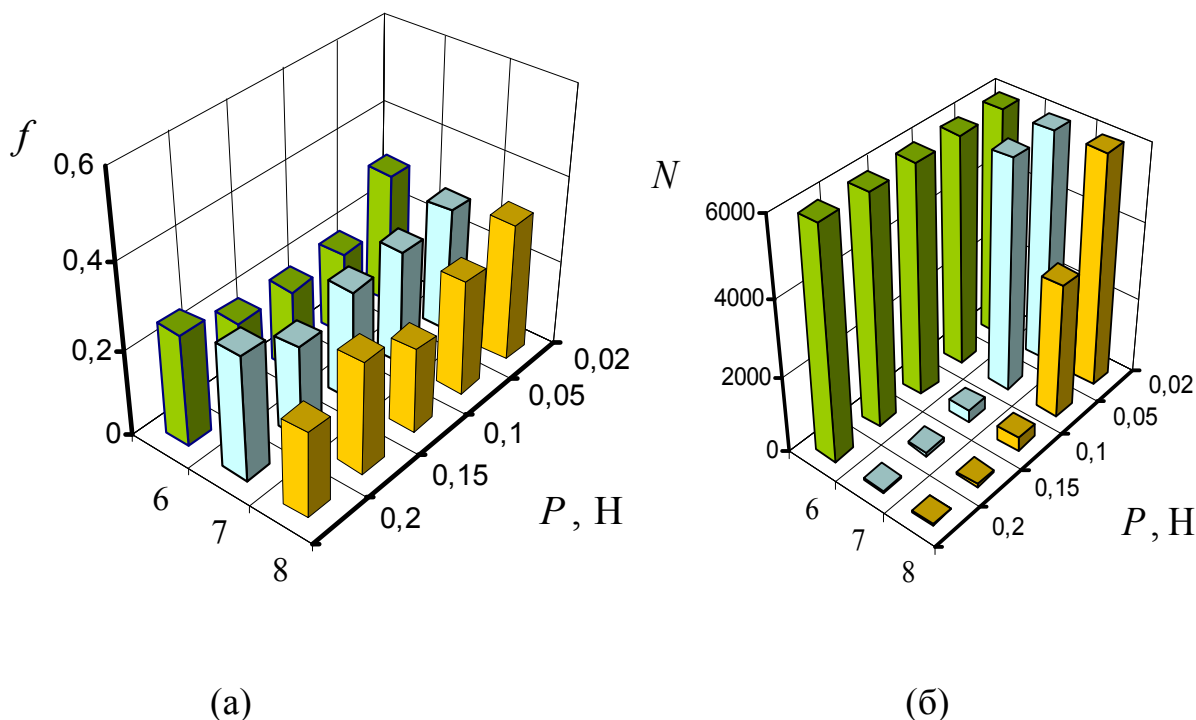


Рис. 63.

*Зависимость трибологических свойств покрытий a-C:H:Cr на подложках из стали ХН35ВТ от нагрузки: (а) коэффициент трения  $f$  и (б) числа циклов  $N$  до момента начала процесса разрушения покрытий (цифры обозначают номера образцов в табл. II.2: 6 – 80; 7 – 85 и 8 – 90 об. % воздуха в активной смеси).*

Эти покрытия также отличаются достаточно низкой величиной коэффициента трения,  $f \sim 0,2-0,3$  (рис. 63,а). Однако для этих образцов резкое увеличение коэффициента трения происходило еще до окончания серии испытаний, поскольку в этом случае, в отличие от покрытий, полученных в атмосфере ацетилен-азот, дорожки трения могли быть зафиксированы визуально (кроме образца, полученного в атмосфере, содержащей 80 % об. воздуха), можно, по-видимому, было говорить о начале процессов «разрушения».

Число циклов до разрушения в этом случае представлено на рис. 63,б.

Таким образом, проведенные исследования позволили определить границы применимости покрытий, полученных в среде ацетилена с воздухом. Самым долговечным, с самым низким и стабильным коэффициентом трения оказалось покрытие № 6 (ацетилен – 80 об. % воздуха), границы работоспособности которого лежат выше исследуемого диапазона контактных давлений (нагрузок) и принятой для эксперимента базы испытаний.

Покрытия №№ 7 и 8 (нанесенные в атмосферах, содержавших 85 и 90 об. % воздуха соответственно) имеют коэффициент трения близкий, наблюдаемому у покрытия № 6, однако их долговечность при нагрузках выше 0,10 и 0,05 Н, соответственно, существенно ниже, и эти покрытия не имеют перспектив в плане их использования в узлах трения.

## Обсуждение полученных результатов

В целом, сопоставляя полученные данные триботехнических испытаний легированных хромом алмазоподобных покрытий с результатами проведенных нами структурных исследований, можно сделать вывод, что в случае покрытий, синтезированных в смесях ацетилен-азот, нанокompозитная структура на основе наноразмерных включений хрома, его карбидов и нитридов в аморфной углеродной матрице может способствовать повышению трибологических характеристик покрытий.

Наблюдаются также особенности зависимости величины интегральной интенсивности линии (110) хрома от химического состава покрытий, указывающие на то, что процесс образования нитридных фаз в покрытиях, содержащих наноразмерные области хрома и его карбидов, может быть связан с конкуренцией карбидных и нитридных фаз хрома, образующихся при магнетронном синтезе покрытий.

Взаимосвязь структуры и трибологических свойств покрытий, при получении которых используется воздух, не является столь очевидной. Проведенное исследование показало, что наблюдаемое в этом случае дополнительное легирование атомами кислорода при большой его концентрации может оказывать негативный эффект на прочностные и противоизносные характеристики. Поскольку структура, образующая при синтезе покрытий в этом случае, представляет собой смесь  $CrN$  и нестехиометрического оксида хрома  $Cr_2O_{2,4}$ , не являющегося высокопрочной фазой, трибологические свойства такой композиции могут быть существенно ниже, чем для сочетания  $CrN + Cr_2O_3$ .

Наблюдаемое снижение трибологических свойств при синтезе покрытий в смесях, содержащих значительное количество воздуха, показывает, что его можно связать также со значительным уменьшением количества аморфной углеводородной фазы или даже ее полным исчезновением.



Таким образом, высокая работоспособность покрытий, легированных хромом, может быть связана как с особенностями фазового состава нанокompозитной их структуры, так и с наличием или отсутствием в них включений аморфного гидрогенизированного углерода.

Алмазоподобные углеродные покрытия, легированные вольфрамом и полученные распылением составной мишени, имели коэффициент трения  $f \sim 0,2 \div 0,4$  во всем интервале нагрузок, что было сопоставимо с величиной коэффициента трения для образца  $a-C:H:Cr$ , полученного в чистом ацетилене, однако их работоспособность была несколько ниже, чем у последнего.

Как показывают полученные результаты, покрытие  $a-C:H:Mo:Si$  имеет высокий коэффициент трения и самую низкую фрикционно-усталостную долговечность из всех исследованных в данной работе покрытий. Подобное снижение свойств, на наш взгляд, можно связать, во-первых, с наличием в структуре покрытия фаз силицидов молибдена, а, во-вторых, с интенсивным образованием при трении на воздухе имеющих низкие прочностные свойства гидроокислов кремния, что снижает объемную прочность покрытий. Достаточно высоких трибологических параметров у этих АПП можно, по-видимому, добиться, лишь используя облегченные условия трения.

В заключении следует отметить, что магнетронная технология получения легированных хромом нанокompозитных покрытий, использующая в качестве активной атмосферы углеводороды в газообразном состоянии и смеси на их основе, в частности, смесь ацетилен-азот, представляет значительный интерес с точки зрения её практического использования в узлах трения.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

В работе на примере вакуумных ионно-плазменных алмазоподобных углеродных покрытий, содержащих добавки элементов VI группы (хрома, молибдена и вольфрама) изучено влияние природы легирующего металла и особенностей используемой технологии нанесения покрытий на их атомно-кристаллическую структуру, фазовый состав и физические свойства.

По результатам проделанной работы можно сделать следующие выводы.

1. Показано, что высокий уровень физических и функциональных (трибологических и механических) свойств алмазоподобных покрытий, легированных хромом, обусловлен их нанокompозитной структурой, фазовый состав которой включает в себя ультрадисперсные включения фазы металлического хрома, его фаз внедрения и матрицы на основе аморфного гидрогенизированного углерода.

2. Впервые установлено, что в химически осажденных покрытиях, легированных молибденом и кремнием, наблюдаются наноразмерные включения частиц молибдена и его силицидов.

3. Обнаружено, что наличие в структуре покрытий  $a\text{-C:H:W}$  и  $a\text{-C:H:Si-Mo}$  рентгеноаморфных фаз, включающих в себя атомы легирующего металла, приводит к снижению трибологических характеристик таких АПП.

4. По рентгендифракционным данным проведен расчет и исследование поведения функций радиального распределения (ФРР) атомов в материале покрытий. Было установлено, что рассчитанные величины межатомных расстояний качественно подтверждают результаты проведенного фазового анализа для всех исследованных образцов покрытий.

Впервые показано, что амплитуда осцилляций ФРР в наноструктурированных покрытиях, легированных хромом, значительно уменьшается на межатомных расстояниях порядка  $10\div 15$  нм, что

сопоставимо с размерами наблюдаемых в них областей когерентного рассеяния (размером зерен) металлического хрома, тогда как в рентгеноаморфных покрытиях  $a\text{-C:H:W}$  и  $a\text{-C:H:Mo:Si}$  корреляционный радиус не превышает 1 нм.

5. Впервые установлено, что интенсивность образования наноразмерных выделений фазы нитрида хрома в покрытиях  $a\text{-C:H:Cr}$  обусловлена увеличением содержания азота в составе активной атмосферы. Замещение азота воздухом в составе активной газовой смеси приводит к исчезновению алмазоподобной структуры в получаемых покрытиях и, как следствие, сопровождается ухудшением их трибологических характеристик.

6. Показано, что нанесение алмазоподобных покрытий методом магнетронного распыления хрома в активной атмосфере ацетилена и азота является перспективной для получения покрытий с высокими функциональными характеристиками.

## Список печатных работ, опубликованных по теме диссертации

1. *Khrushchov M., Levin I., Marchenko E., Avdyukhina V., Petrzhik M.* Effect of structure and deposition technology on tribological properties of DLC coatings alloyed with VIA group metals // *Journal of Physics: Conference Series*, **729**, 012016, pp. 1-5, 2016. <http://dx.doi.org/10.1088/1742-6596/729/1/012016>
2. *Хрущов М.М., Марченко Е.А., Атаманов М.В., Левин И.С., Тарелкин Ю.А.* Влияние состава активной атмосферы на трибологическое поведение покрытий, получаемых реактивным магнетронным распылением хрома в смесях ацетилен-азот и ацетилен-воздух // *Трение и износ*, **37**, №5, сс. 529-539, 2016.  
*Khrushchov M. M., Marchenko E. A., Atamanov M. V., Levin I. S., Tarelkin Yu. A.* Effect of Active Gas Mixture Composition on Tribological Behavior of Coatings Obtained by Reactive Magnetron Sputtering of Chromium in Acetylene–Nitrogen and Acetylene–Air Gas Mixtures // *Journal of Friction and Wear*, **37**, No. 5, pp. 407–414, 2016. <http://dx.doi.org/10.3103/S106836661605007X>
3. *Хрущов М.М., Левин И.С., Марченко Е.А., Шальнов С.А., Авдюхина В.М., Петржик М.И.* Особенности структуры и технологии получения алмазоподобных покрытий, легированных металлами VIa группы, и их влияние на трибологические свойства // *Вестник Тамбовского университета. Серия: Естественные и технические науки*, **21**, №3, сс. 1405-1408, 2016. <http://dx.doi.org/10.20310/1810-0198-2016-21-3-1405-1408>
4. *Левин И.С., Хрущов М.М., Марченко Е.А., Авдюхина В.М.* Влияние легирования на структуру и особенности трибологического поведения вакуумных алмазоподобных покрытий // *Вестник Московского университета. Серия 3: Физика, астрономия*, № 2, сс. 46–52, 2016.  
*Levin I.S., Khrushchov M.M., Marchenko E.A., Avdyukhina V.M.* The Effect of Alloying on the Structure and Tribological Behavior Peculiarities of Vacuum-

- Deposited Diamond-Like Coatings // *Moscow University Physics Bulletin*, **71**, № 2, сс. 186-192, 2016. <http://dx.doi.org/10.3103/S0027134916020065>
5. **Левин И.С., Хрущов М.М., Авдюхина В.М., Шальнов С.А., Марченко Е.А., Петржик М.И.** Влияние особенностей структуры вакуумных алмазоподобных покрытий, легированных металлами VIa группы, на их свойства // *Ученые записки физического факультета МГУ*, № 3, 163503, сс. 1-3, 2016.
  6. **Хрущов М.М., Марченко Е.А., Левин И.С., Тарелкин Ю.А.** Вакуумные ионно-плазменные алмазоподобные покрытия – нанокompозиты: трибологическое поведение и структура // *Российский технологический журнал*, **2**, №3(8), сс. 42-55, 2015.
  7. **Хрущов М.М., Атаманов М.В., Марченко Е.А., Левин И. С., Дубравина А.А., Петржик М.И.** Алмазоподобные покрытия с нанокompозитной структурой, получаемые реактивным магнетронным распылением хрома в смеси  $\text{Ar} + \text{C}_2\text{H}_2 + \text{N}_2$ , и их трибологические свойства // *Проблемы машиностроения и надежности машин*, № 1, сс. 37–45, 2014.  
*M.M. Khrushchov, M.V. Atamanov, E.A. Marchenko, I.S. Levin, A.A. Dubravina, M.I. Petrzhik.* Diamond-like carbon coatings with nanocomposite structure formed by reactive magnetron sputtering of chrome in an  $\text{Ar} + \text{C}_2\text{H}_2 + \text{N}_2$  gas mixture and their tribological behavior // *Journal of Machinery Manufacture and Reliability*, **43**, No. 1, pp. 29–35, 2014. <http://dx.doi.org/10.3103/S1052618814010087>
  8. **Хрущов М.М., Атаманов М.В., Марченко Е.А., Петржик М.И., Левин И.С.** Алмазоподобные нанокompозитные покрытия a-C:H:Cr – структурное состояние, механические и трибологические свойства // *Известия РАН. Серия физическая*, **78**, № 10, сс. 1257–1265, 2014. <http://dx.doi.org/10.7868/S036767651410010X>  
*M. M. Khrushchov, M. V. Atamanov, E. A. Marchenko, M. I. Petrzhik, I. S. Levin.* Diamondlike nanocomposite a-C:H:Cr coatings: Structure, mechanical, and tribological properties // *Bulletin of the Russian Academy of Sciences:*

9. Хрущов М.М., Марченко Е.А., Левин И.С., Дубравина А.А., Букалов С.С., Тарелкин Ю.А. Нанокompозитная структура и трибологические свойства алмазоподобных покрытий, легированных хромом // *Вестник научно-технического развития*, №80, сс. 24-31, 2014.
10. Атаманов М. В., Дубравина А. А., Левин И. С., Марченко Е. А., Хрущов М. М. Состав, структура и трибологические свойства алмазоподобных покрытий, легированных хромом» // *Проблемы машиностроения и автоматизации*, № 3, сс. 102–105, 2013.
11. Хрущов М.М., Марченко Е.А., Левин И.С. Легированные алмазоподобные покрытия, полученные вакуумными ионно-плазменными методами - трибологическое поведение // *VI Всероссийская конференция по наноматериалам с элементами научной школы для молодежи. Москва. 22-25 ноября 2016 г. / Сборник материалов*, сс. 136-137, ИМЕТ РАН, Москва, 2016.
12. Хрущов М.М., Левин И.С., Марченко Е.А., Шальнов С.А., Шергунов В.А. Нанокompозитная структура алмазоподобных углеродных покрытий, легированных металлами группы хрома, и их трибологическое поведение // *Трибология – машиностроению: Труды XI международной научно-технической конференции*, сс. 257-258, Институт компьютерных исследований, Москва, 2016.
13. И.С. Левин, С.А. Шальнов. Влияние особенностей состава и структуры на трибологические характеристики алмазоподобных нанокompозитных покрытий, легированных металлами VIa группы // *Материалы секции №4 Международной молодежной научной конференции "XLII Гагаринские чтения"*, сс. 47–48, Институт проблем механики им. А.Ю. Ишлинского РАН Москва, 2016.
- И.С. Левин, С.А. Шальнов.** Влияние особенностей состава и структуры на трибологические характеристики алмазоподобных нанокompозитных

- покрытий, легированных металлами VIa группы // *Гагаринские чтения – 2016: XLII Международная молодёжная научная конференция: Сборник тезисов докладов*: т. 1, сс. 128–129, Московский авиационный институт Москва, 2016.
14. *М.М. Хрущов, И.С. Левин, Е.А. Марченко, В.М. Авдюхина, М.И. Петржик.* Влияние на трибологические свойства структуры и технологии получения алмазоподобных углеродных покрытий, легированных металлами VI A группы // *Труды 23-й всероссийской научно-технической конференции с международным участием "Вакуумная техника и технологии - 2016"*, сс. 79–81, Санкт-Петербург, 2016.
15. *И.С. Левин, М.М. Хрущов, В.М. Авдюхина, С.А. Шальнов, Е.А. Марченко, М.И. Петржик.* Влияние особенностей структуры вакуумных алмазоподобных покрытий, легированных металлами VIa группы, на их свойства // *Сборник тезисов докладов научной конференции "Ломоносовские чтения. Секция физики*, сс. 31–34, Издательский отдел физического факультета МГУ Москва, 2016.
16. *И.С. Левин, С. А. Шальнов, В. А. Шергунов, М. М. Хрущов.* Структура легированных алмазоподобных нанокompозитов трибологического назначения // *Сборник материалов Второго междисциплинарного молодежного научного форума с международным участием Новые материалы*, сс. 120–122, Интерконтактнаука Москва, 2016.
17. *И.С. Левин, М. М. Хрущов, В. М. Авдюхина, С. А. Шальнов,* Структура и механические свойства алмазоподобных покрытий, легированных металлами VIa группы // *Сборник материалов VIII Международного научного семинара и VI Международной молодежной научной школы-семинара "Современные методы анализа дифракционных данных и актуальные проблемы рентгеновской оптики" (Великий Новгород, 22 июня - 02 июля 2016 г.)*, сс. 101–103, ЗАО "Новгородский технопарк" Великий Новгород, 2016.

18. **И.С. Левин, В. М. Авдюхина, М. М. Хрущов, Ю. А. Тарелкин, С. А. Шальнов**, Влияние химического состава алмазоподобных покрытий, легированных хромом, на структурные и трибологические свойства // *Ломоносовские чтения. Секция Физика 2015*, сс. 57–60, Физический факультет МГУ Москва, 2015.
19. **И.С. Левин, В. М. Авдюхина, М. М. Хрущов, Ю. А. Тарелкин, С. А. Шальнов**, Исследование структуры и свойств хромовых магнетронных покрытий // *Сб. тезисов докладов Шестой Международной конференции Кристаллофизика и деформационное поведение перспективных материалов, посвященная 90-летию со дня рождения профессора Ю.А. Скакова. 26 – 28 мая 2015 г.*, сс. 194–194, МИСиС Москва, 2015.
20. **И.С. Левин, М. М. Хрущов, В. М. Авдюхина, С. А. Шальнов**. Особенности структуры и свойств хромовых магнетронных покрытий в зависимости от состава атмосферы при напылении // *Сборник материалов Второй Всероссийской молодежной научно-технической конференции с международным участием "Инновации в материаловедении"*, сс. 360–361, ИМЕТ РАН Москва, 2015.
21. **И.С. Левин, М. М. Хрущов, В. М. Авдюхина, С. А. Шальнов, А. А. Постникова**. Особенности структуры алмазоподобных покрытий при легировании хромом // *Научные труды IV Международной конференции "Фундаментальные исследования и инновационные технологии в машиностроении"*, сс. 142–143, Спектр Москва, 2015.
22. **И.С. Левин, М. М. Хрущов, В. М. Авдюхина, Е. А. Марченко, Ю. А. Тарелкин**. Влияние состава активной атмосферы при магнетронном напылении на структурные и трибологические свойства алмазоподобных покрытий, легированных хромом // *Сборник докладов V Международной конференции с элементами научной школы для молодежи «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества»*, сс. 224–226, ИМЕТ РАН Москва, 2014.



23. **И.С. Левин, М. М. Хрущов, В. М. Авдюхина.** Влияние состава активной атмосферы при магнетронном распылении на структурные и трибологические свойства легированных хромом алмазоподобных покрытий // *Тезисы докладов научной конференции "Ломоносовские чтения. Секция физики. 14-18 апреля 2014 года"*, сс. 31–34, Москва. Физический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, 2014.
24. **И.С. Левин, М. М. Хрущов, В. М. Авдюхина, С. А. Шальнов.** Особенности получения данных о тонкой атомной структуре наноструктурированных покрытий и пленок при их изучении методом рентгеновской дифрактометрии // *Тезисы докладов "Живучесть и конструкционное материаловедение" SSMS-2014*, с. 37, ИМАШ РАН Москва, 2014.
25. **И.С. Левин, М. М. Хрущов, В. М. Авдюхина, А. А. Дубравина, Ю. А. Тарелкин.** Рентгеновская дифрактометрия многофазных наноструктурированных покрытий // *Современные методы исследования структуры материалов и их применение в материаловедении*, pp. 37–40, НИТУ "МИСиС" Москва, 2014.
26. **И.С. Левин, Ю. А. Тарелкин, С. А. Шальнов,** Структурные и трибологические характеристики алмазоподобных покрытий, легированных хромом // *XXI Международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных по фундаментальным наукам "Ломоносов-2014". Секция "Физика". Сборник тезисов, Секция "Физика"*, с. 289, Физический факультет МГУ Москва, 2014.
27. **И.С. Левин, Е. А. Марченко, М. М. Хрущов, А. А. Дубравина, Ю. А. Тарелкин, С. С. Букалов, С. А. Шальнов,** Структура и свойства легированных хромом покрытий гидрогенизированного аморфного углерода // *Труды 10-ой Всероссийской научно-технической конференции «Проблемы машиноведения: Трибология – машиностроению»*, сс. 76–77, ИМАШ РАН Москва, 2014.
28. **A. P. Semenov, M. M. Khrushchov, E. A. Marchenko, I. S. Levin, A. A. Dubravina, M. V. Atamanov,** Deposition technology, microstructure and

- tribological properties of alloyed diamond-like carbon coatings obtained by plasma-assisted deposition // *Сб. материалов V Международной конференции "Деформация и разрушение материалов и наноматериалов"*, сс. 436–437, Изд. ИМЕТ РАН г. Москва, 2013.
29. *М. М. Хрущов, Е. А. Марченко, А. А. Дубравина, И. С. Левин*, Влияние технологии нанесения и легирования на структуру и свойства алмазоподобных нанокompозитных покрытий // *Труды VI Евразийского симпозиума по проблемам прочности материалов и машин для регионов холодного климата*, т. 1, сс. 95–100, Ахсаан Якутск, 2013.
30. *М. М. Хрущов, И. С. Левин, А. А. Дубравина*, Методика рентгеновского исследования наноструктурированных многофазных покрытий // *Труды 11 Международной конференции "Пленки и покрытия-2013"*, сс. 290–292, изд. Политехнического университета Санкт-Петербург, 2013.
31. *М. В. Атаманов, А. А. Дубравина, И. С. Левин, Е. А. Марченко, М. М. Хрущов*, Состав, структура и трибологические свойства алмазоподобных покрытий, легированных хромом // *Научные труды II международной научной конференции "Фундаментальные исследования и инновационные технологии в машиностроении"*, т. 1, стр. 84–89, ИМАШ РАН, 2012.

*Выражаю свою благодарность и искреннюю признательность:*

*Моему научному руководителю: Авдюхиной Валентине Михайловне за интересную тему диссертационной работы, а также поддержку на всех этапах работы.*

*Хрущову Михаилу Михайловичу (ИМАШ РАН) за неоценимую помощь в обсуждении результатов настоящей работы и постоянный интерес к ней.*

*Марченко Елене Алексеевне (ИМАШ РАН), Петржику Михаилу Ивановичу (НИТУ «МИСиС») и Букалову Сергею Сергеевичу (ИНЭОС РАН) за помощь, оказанную при проведении экспериментальных исследований.*

*Атаманову Михаилу Владимировичу и Кирпиленко Григорию Григорьевичу – за предоставленные образцы покрытий.*

*Также хочу поблагодарить студентов кафедры физики твердого тела физического факультета МГУ Тарелкина Юрия, Постникову Анну и Шальнова Сергея за помощь при проведении экспериментальных исследований и обработке их результатов.*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. **Рогачев А.В.** Восстановление и повышение износостойкости деталей машин / Рогачев А.В., Сидорский С.С. // Гомель: БелГУТ – 2005. – 343с.
- [2]. **Jansson U.** Sputter deposition of transition-metal carbide films: A critical review from a chemical perspective / Jansson U., Lewin E. // *Thin Solid Films* – 2013. – V.536. – P.1.
- [3]. **Spencer E.** Ion-beam deposited polycrystalline diamondlike films / Spencer E., Schmidt P. // *Appl. Phys. Lett.* – 1976. – V.29. – P.118.
- [4]. **Bewilogua K.** History of diamond-like carbon films – From first experiments to worldwide applications / Bewilogua K., Hofmann D. // *Surf. Coat. Tech.* – 2014. – V.242. – P. 214.
- [5]. **Семенов А.П.** Трибологические свойства и вакуумные ионно-плазменные методы получения алмазных и алмазоподобных покрытий / Семенов А.П. // *Трение и износ* – 2009. – Т.30. – №1. – С.83.
- [6]. **Семенов А.П.** Влияние внешней среды и температуры на трибологические свойства алмазных и алмазоподобных покрытий / Семенов А.П., Хрущов М.М. // *Трение и износ* – 2010. – Т.31. – №2. – С.195.
- [7]. **Kennedy F.E.** Tribological behavior of hard carbon coatings on steel substrates / Kennedy F.E., Lidhagen D., Erdemir A., Woodford J.B., Kato T. // *Wear* – 2003. – V.255. – P.854.
- [8]. **Хрущов М.М.** Легированные алмазоподобные покрытия трибологического назначения / Хрущов М.М. // *Современные технологии модифицирования поверхностей деталей машин. Под ред. Г.В. Москвитина* М.: УРСС / КРАСАНД – 2013. – 400с.
- [9]. **Donnet Ch.** New horizon in the tribology of diamondlike carbon films / Donnet Ch., Erdemir A. // *Surf. Eng.* – 2008. – V.24(6). – P.399.

[10]. **Robertson J.** Diamond-like amorphous carbon / Robertson J. // Mat. Sci. Eng. R. – 2002. – V.37. – P.129.

[11]. **Grill A.** Tribology of diamondlike carbon and related materials: an updated review / Grill A. // Surf. Coat. Technol. – 1997. – V.94-95. - P.507.

[12]. **Schmellenmeier H.** Die Beeinflussung von festen Oberflächen durch eine ionisirte / Schmellenmeier H. // Exp. Tech. Phys. – 1953. – V.1. – P.49.

[13]. **Aisenberg S.** Ion-beam deposition of thin films of diamond-like carbon / Aisenberg S., Chabot K // J. Appl. Phys. – 1971. – V.42. – P.2953.

[14]. **Angus J.C.** Dense "diamondlike" hydrocarbons as random covalent networks / Angus J.C., Jansen F. // J. Vac. Sci. Technol. A – 1988. – V.6. – №3. – P.1778.

[15]. **Klages C. P.** Microstructure and Physical Properties of Metal-Containing Hydrogenated Carbon Films / Klages C. P., Memming R. // Materials Science Forum – 1990. – V.52-53. – P.609.

[16]. **Benndorf C.** Structural and mechanical properties of niobium-containing amorphous hydrogenated carbon films (Nb-C:H) / Benndorf C., Fryda M., Klages C.P., Taube K., Haubold H.G. // Mater. Sci. Eng. – 1991. – V.A140. – P.795.

[17]. **Meng W.J.** Mechanical properties of Ti-containing and W-containing diamond-like carbon coatings / Meng W.J., Gillispie B.A. // J. Appl. Phys. – 1998. – V.84(8). – P.4314.

[18]. **Hainsworth S.V.** Diamond-like carbon coatings for tribology: production techniques, characterisation methods and applications / Hainsworth S.V., Uhure N.J. // Int. Mat. Reviews – 2007. – V.52. – №3. – P.153.

[19]. **Christou C.** Ionization of sputtered material in a planar magnetron discharge / Christou C., Barber Z.H. // J. Vac. Sci. Tech. A – 2000. – V.18. – №.6. – P.2897.

[20]. **Chapman B.** Glow Discharge Processes: Sputtering and Plasma Etching / Chapman B. // Wiley Sons – 1980. – 432p.

[21]. **Tracton A.A.** Coatings Technology Handbook / Tracton A.A. // 3<sup>th</sup> Edition. CRC Press – 2007. – 936p.

[22]. **Ashfold M.N.R.** Thin film diamond by chemical vapour deposition methods / Ashfold M.N.R., May P.W., Rego C.A., Everitt N.M. // Chem. Soc. Rev. – 1994. – V.23(1). – P.21.

[23]. **Белый А.В.** Структура и методы формирования износостойких поверхностных слоев / Белый А.В., Карпенко Г.Д., Мышкин Н.К. // М.: Машиностроение – 1991. – 209с.

[24]. **Erdemir A.** Characterization of transfer layers on steel surfaces sliding against diamond-like hydrocarbon films in dry nitrogen / Erdemir A., Bindal C., Pagan J., Wilbur P. // Surf. Coat. Technol. – 1995. – V. 76-77. – Pt 2. – P.559.

[25]. **Grill A.** Diamond-like carbon: state of the art / Grill A. // Diamond Related Mat. – 1999. – V.8. – P.428.

[26]. **Fontaine J.** Towards the use of diamond-like carbon solid lubricant coatings in vacuum and space environments / Fontaine J. // J. Eng. Tribology – 2008. – V.222. – P.1015.

[27]. **Lugscheider E.** Cr-C-N coatings deposited with different reactive carbon carrier gases in the arc PVD process / Lugscheider E., Knotek O., Barimani C., Guerreiro S., Zimmermann H.K. // Surf. Coat. Technol. – 1997. – V.94-95. – P.416.

[28]. **Gassner G.** Structure – property relations in Cr-C/a-C:H coatings deposited by reactive magnetron sputtering / Gassner G., Mayrhofer P.H., Mitterer C., Kiefer J. // Surf. Coat. Technol. – 2005. – V.200. – P.1147.

[29]. **Gassner G.** Structure of sputtered nanocomposite CrC<sub>x</sub>/a-C:H thin films / Gassner G., Patscheider J., Mayrhofer P.H. // J. Vac. Sci. Technol. B – 2006. – V.24. – №4. – P.1837.

[30]. **Agarwal V.** Reactive-magnetron-sputtered chromium carbide films / Agarwal V., Vankar V.D., Chopra K.L. // Thin Solid Films – 1989. – V.169(2). – P.281.

[31]. **Minazawa H.** Tribological modification of carbon films by silicon and nitrogen doping / Minazawa H., Sakai U., Kashiwakura Y., Ueno M. // Intern. Tribology Congress: Synopses. Yokohama: Japanese Society of Tribologists – 1995. – P.120.

[32]. **Miyake S.** Micro-tribological properties and applications of super-hard and lubricating coatings / Miyake S., Kaneko R. // Applications of diamond films and related materials; Proceedings of the 1st International Conference, Auburn, AL – 1991. – P.691.

[33]. **Miyake S.** Potential applications of hard, lubricating coatings to modern triboelements / Miyake S. // Intern. Tribology Congress: Synopses. Yokohama: Japanese Society of tribologists – 1995. – P.86.

[34]. **Рогачев А.В.** Морфология и триботехнические свойства алмазоподобных покрытий, легированных металлами / Рогачев А.В., Саян Н.И., Емельянов В.А., Попов А.Н. // Трение и износ – 2006. – Т.27. – №5. – С.535.

[35]. **Zhao F.** Structural, mechanical and tribological characterizations of a-C:H:Si films prepared by a hybrid PECVD and sputtering technique / Zhao F., Li H.X., Ji L. // J. Phys. D – 2009. – V.42. – P.1.

[36]. **Zhao F.** Superlow friction behavior of Si-doped hydrogenated amorphous carbon film in water environment / Zhao F., Li H.X., Ji L. // Surf. Coat. Technol. – 2009. – V.203. – P.981.

[37]. **Kao W.H.** Optimizing the tribological properties and high-speed drilling performance via nitrogen addition / Kao W.H., Su I.L., Yao S.H., Huang Y.C. // Surf. Coat. Technol. – 2010. – V.204. – P.1277.

[38]. **Cavaleiro A.** Nanostructured Coatings / Cavaleiro A., De Hosson J.T.M. // Springer Science + Business Media – 2006. – 648p.

[39]. **Boswell P.G.** The formation and crystallization of an amorphous phase in an iron-carbon alloy / Boswell P.G., Chadwick G.A. // J. Mater. Sci. – 1976. – V.11(12). – P. 2287.

[40]. **Bauer-Grosse E.** Structural evolution of sputtered amorphous Fe<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub> films for 0,19 ≤ x ≤ 0,49 / Bauer-Grosse E., Caër G.L. // Philos. Mag. B – 1987. – V.56(4). – P.485.

[41]. **Laidani N.** Mechanical and structural properties of Ni-C films obtained by RF sputtering / Laidani N., Calliari G., Speranza V., Micheli V., Galvanetto E. // Surf. Coat. Technol. – 1998. –V.100-101. – P.116.

[42]. **Aouni A.** Search for new materials in sputtered V<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub> films / Aouni A., Weisbecker P., Loi T.H., Bauer-Grosse E. // Thin Solid Films – 2004. –V.469–470. – P.315.

[43]. **Shi J.** Preparation and characterization of Ni-C composite films / Shi J., Hashiba Y., Nittono O. // J. Mater. Sci. – 2001. –V.36(2). – P.343.

[44]. **Andersson M.** Deposition and characterization of magnetron sputtered amorphous Cr-C films / Andersson M., Högström J., Urbonaite S., Furlan A., Nyholm L., Jansson U. // Vacuum – 2012. –V. 86(9). – P.1408.

[45]. **Sharma S.K.** Structure of reactively sputtered chromium-carbon films / Sharma S.K., Morlevat J.P. // Thin Solid Films –1988. – V.156(2). – P.307.

[46]. **Ziebert C.** Ion bombardment-induced nanocrystallization of magnetron-sputtered chromium carbide thin films / Ziebert C., Ye J., Stüber M., Ulrich S., Edinger M., Barzen I. // Surf. Coat. Technol. – 2011. – V.205(20). – P.4844.

[47]. **Jouanny I.** Structural characterization of Fe-C coatings prepared by reactive triode-magnetron sputtering / Jouanny I., Demange V., Ghanbaja J., Bauer-Grosse E. // J. Mater. Res. – 2010. – V.25(9). – P.1859.



[48]. **Tajima S.** Synthesis and properties of Fe<sub>3</sub>C film by r.f. magnetron sputtering / Tajima S., Hirano S. // J. Mater. Sci. – 1993. – V.28(10). – P.2715.

[49]. **Maréchal N.** Deposition process and characterization of chromium-carbon coatings produced by direct sputtering of a magnetron chromium carbide target / Maréchal N., Quesnel E., Pauleau Y. // J. Mater. Res. – 1994. – V.9(7). – P.1820.

[50]. **Magnuson M.** Electronic structure and chemical bonding of amorphous chromium carbide thin films / Magnuson M., Andersson M., Lu J., Hultman L. and Jansson U. // Journal of Physics: Condensed Matter – 2012. – V.24(22). – P. 5004.

[51]. **Nygren K.** Influence of deposition temperature and amorphous carbon on microstructure and oxidation resistance of magnetron sputtered nanocomposite Cr-C films / Nygren K., Andersson M., Högström J., Fredriksson W., Björefors F., Nyholm L., Jansson U. // Applied Surface Science – 2014. – V.305. – P.143.

[52]. **Tamor M.A.** Graphitic network models of “diamondlike” carbon / Tamor M.A., Wu C.H. // J. Appl. Phys. – 1990. – V.67. – P.1007.

[53]. **Miyagawa Y.** Dynamic MC simulations of diamond-like carbon film synthesis by plasma-based ion implantation / Miyagawa Y., Nakao S., Ikeyama M., Miyagawa S. // Surf. Coat. Technol. – 2001. – V.136. – P.122.

[54]. **Smith F.W.** Optical constants of a hydrogenated amorphous carbon film / Smith F.W. // J. Appl. Phys. – 1984. – V.55. – P.764.

[55]. **Mckenzie D.R.** Properties and structure of amorphous hydrogenated carbon films / Mckenzie D.R., Mcphedran R.C., Savvides N., Botten L.C. // Philos. Mag. B – 1983. – V.48. – P.341.

[56]. **Bredas J.L.** Electronic properties of amorphous carbon films Bredas J.L., Street G.B. // J. Phys. C – 1985. – V.18. – L651.

[57]. **Ravel B.** ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT / Ravel B., Newville M. // Journal of Synchrotron Radiation – 2005. – V.12. – P.537.

[58]. **Singh V.** Cr-diamondlike carbon nanocomposite films: Synthesis, characterization and properties / Singh V., Jiang J. C., Meletis E. I. // Thin Solid Films – 2005. – V.489(1-2). – P.150.

[59]. **Li Y.** The electronic, mechanical properties and theoretical hardness of chromium carbides by first-principles calculations / Li Y., Gao J., Xiao B., Min T., Yang Y., Ma S., Yi D. // Alloys and Comp. – 2011. – V.509(17). – P.5242.

[60]. <http://www.materialsdata.com/products.htm>

[61]. <http://www.crystalimpact.com/match/>

[62]. <http://www.icdd.com/products/pdf2.htm>

[63]. **Savitzky A.** Smoothing and Differentiation of Data by Simplified Least Squares Procedures / Savitzky A., Golay, M.J.E. // Analytical Chemistry – 1964. – V.36(8). – P.1627.

[64]. **Хрущов М.М.** К методике рентгеновского исследования диффузного фона тонких аморфных и наноструктурированных покрытий, конденсированных на подложки / Хрущов М.М., Свешников С.В. // Наноинженерия – 2012. – №8. – С.37.

[65]. **Guinebretière R.** X-ray Diffraction by Polycrystalline Materials / Guinebretière R. // London: ISTE Ltd. – 2007. – 350p.

[66]. **Гинье А.** Рентгенография кристаллов. Теория и практика / Гинье А. // М. – 1961. – 600с.

[67]. **Скрышевский А.Ф.** Структурный анализ жидкостей и аморфных тел / Скрышевский А.Ф. // М.: Высшая школа – 1980. – 328с.

[68]. **Мороз Е.М.** Рентгенографическое исследование носителей и нанесенных металлических катализаторов / Мороз Е.М. // Успехи химии – 1992. – Т. 61(2). – С.356.

[69]. **Juhás P.** PDFgetX3: a rapid and highly automatable program for processing powder diffraction data into total scattering pair distribution functions / Juhás P., Davis T., Farrow C. L., Billinge S. J. L. // J. Appl. Cryst. – 2013. – V.46(2). – P.560.

[70]. **Petkov V.** RAD, a program for analysis of X-ray diffraction data from amorphous materials for personal computer / Petkov V. // J. Appl. Cryst. – 1989. – V.22. – P.387.

[71]. **Алешина, Л.А.** Рентгенография кристаллов. Учебное пособие / Алешина, Л.А., Шиврин О.Н. // Петрозаводск / 2004. – 320с.

[72]. **Комбалов В.С.** Методы и средства испытаний на трение и износ конструкционных и смазочных материалов: Справочник / Комбалов В.С. // под ред. К.В. Фролова, Е.А. Марченко. М.: Машиностроение – 2008. – 384с.

[73]. Методика расчетной оценки износостойкости поверхностей трения деталей машин. М.: Изд. Стандартов – 1979. – 100с.

[74]. **Крагельский И.В.** Основы расчетов на трение и износ / Крагельский И.В., Добычин М.М., Комбалов В.С. // М.: Машиностроение – 1977. – 525с.

[75]. **Крагельский И.В.** Трение и износ / Крагельский И.В. // М.: Машиностроение – 1968. – 480с.

[76]. [www.csm-instruments.com](http://www.csm-instruments.com)

[77]. **Петржик М.И.** Методы аттестации наноструктурных поверхностей / Петржик М.И., Кирюханцев-Корнеев Ф.В., Воробьева М.В. // М.: МИСиС – 2015. – 52с.

[78]. **Oliver W.C.** An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments / Oliver W.C., Pharr G.M. // J. Mater. Res. – 1992. – V.7. – P.1564.

[79]. **Ferrari A.C.** A model to interpret the raman spectra of disordered, amorphous and nanostructured carbons / Ferrari A.C. // Mat. Res. Soc. Symp. Proc. – 2001. – V.675. – W.11.5.1.

[80]. **Криштал М.М.** Сканирующая электронная микроскопия и рентгеноспектральный микроанализ в примерах практического применения / Криштал М.М., Ясников И.С., Полунин В.И., Филатов А.М., Ульянчиков А.Г. // М.: Техносфера – 2009. – 208с.

[81]. **Kirpilenko G.G.** Synthesis, characterization and nanostructuring of (*a*-C:H):Si and (*a*-C:H):Si:metal films / Kirpilenko G.G., Frolov V.D., Zavedeev E.V., Pimenov S.M. // Diamond and Related Materials – 2006. – V.15. – P.1147.

[82]. **Dorfman V.F.** Diamond-like nanocomposites / Dorfman V.F. // Thin Solid Films – 1992. – V.212. – №1-2. – P.267.

[83]. **Combley F.H.** An investigation of the crystal structure of antiferromagnetic chromium / Combley F.H. // Acta Crystallographica, Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry – 1968. – V.24. – P.142.

[84]. **Stecher P.** Untersuchungen im System Chrom–Wolfram–Kohlenstoff / Stecher P., Benesovsky F., Nowotny H. // Planseeberichte für Pulvermetallurgie – 1964. – V.12. – P.89.

[85]. **Browne J.D.** An investigation of the antiferromagnetic transition of CrN / Browne J.D., Liddell P.R., Street R., Mills T. // Physica Status Solidi A: Applied Research – 1970. – V.1. – P.715.

[86]. **McClune F.** New X-Ray Powder Diffraction Patterns from the JCPDS Associateship / McClune F. // Powder Diffraction – 1986. – V.1. – P.77.

[87]. **Rietveld H. M.** A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures // J. Appl. Cryst. – 1969. – V. 2. – P. 65.