

ГОСУДАРСТВЕННОЕ НАУЧНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ  
«ИНСТИТУТ МЕХАНИКИ МЕТАЛЛОПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ  
им. В.А. БЕЛОГО НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК БЕЛАРУСИ»

УДК 539.2:678.07–416

**Чжоу Бин**

**ФАЗОВЫЙ СОСТАВ, СТРУКТУРА И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
ДВУХСЛОЙНЫХ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ ПОКРЫТИЙ,  
ФОРМИРУЕМЫХ ИЗ КАТОДНОЙ ИМПУЛЬСНОЙ ПЛАЗМЫ**

Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния

**Гомель, 2014**

Работа выполнена в Учреждении образования «Гомельский государственный университет имени Франциска Скорины»

**Научный руководитель:** **Рогачев Александр Владимирович,**  
доктор химических наук, профессор,  
член-корреспондент НАН Беларуси,  
ректор Гомельского государственного  
университета имени Франциска Скорины

**Официальные оппоненты:** **Белый Алексей Владимирович,**  
доктор технических наук, профессор,  
член-корреспондент НАН Беларуси,  
заместитель директора по научной работе  
Физико-технического института НАН  
Беларуси

**Голосов Дмитрий Анатольевич,**  
кандидат технических наук, старший научный  
сотрудник НИЧ Белорусского  
государственного университета информатики  
и радиоэлектроники

**Оппонирующая организация:** УО «Белорусский государственный университет транспорта»

Защита состоится «20» февраля 2014 г. в 14.00 часов заседании совета по защите диссертаций Д 01.14.01 при Институте механики металлополимерных систем им. В.А. Белого НАН Беларуси по адресу: 246050, г. Гомель, ул. Кирова, д. 32а; E-mail: mpr@mail.ru, тел.: (0232) 71-91-04, факс: (0232) 77-52-11.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИММС НАН Беларуси по адресу: г. Гомель, ул. Кирова, 32а.

Автореферат разослан «  » \_\_\_\_\_ 2014 г.

Ученый секретарь совета  
по защите диссертаций

Н.Б. Ростанина

**Введение.** Алмазоподобные углеродные покрытия (АПП) привлекают особое внимание и имеют широкое практическое применение благодаря таким свойствам, как высокие твердость, теплопроводность, оптическая прозрачность, химическая инертность, износостойкость и биосовместимость. Материал АПП, как правило, является метастабильной формой углерода с содержанием преимущественно графитоподобных  $sp^2$  и алмазоподобных  $sp^3$  связей. При этом свойства АПП определяются не только относительной долей  $sp^3$  и  $sp^2$  связей, но и организацией связанной сети (размером и степенью упорядоченности  $Csp^2$  и  $Csp^3$  кластеров, их распределением в слое и т.д.). В случае формирования нанокпозиционных АПП, обладающих, как правило, более высокими значениями адгезии, термической стойкости, износостойкости, низкими механическими напряжениями, значительное влияние на их свойства оказывают структура и химический состав межфазных слоев, природа возникающих химических связей. В связи с тем, что легирование, т.е. введение в состав покрытия, например, металла или азота осуществляется, как правило, одновременно с осаждением на поверхности атомов углерода, то легирующие элементы оказывают каталитическое либо ингибирующее воздействие на синтез углеродных кластеров, их размер и соотношение фаз с  $sp^2$  и  $sp^3$  конфигурацией углерода. При многокомпонентном легировании АПП механизм влияния компонентов становится значительно более сложным, особенно если в слое протекают процессы химического взаимодействия между легирующими элементами и углеродом. Параметры этих процессов, определяющих структуру, состав и свойства покрытий, в значительной степени зависят от условий генерации газовой фазы углерода, режимов и условий последующей обработки покрытий. По этой причине изучение данных процессов, установление закономерностей межфазного взаимодействия, структуры и свойств граничных слоев, образующихся при формировании легированных углеродных слоев и многослойных систем на их основе, является актуальной задачей, решение которой позволит определить наиболее эффективные технологические приемы улучшения свойств таких материалов.

## **ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ**

**Связь работы с крупными научными программами и темами.** Тема диссертационной работы соответствует приоритетным направлениям фундаментальных и прикладных исследований Республики Беларусь в таких областях как создание новых многофункциональных и специализированных материалов; синтеза материалов с новыми свойствами, обеспечивающих создание опто-, микро- и наноэлектронных устройств, схемотехнические решения для построения таких устройств; физика, химия и механика поверхности; механика адаптивных материалов и конструкций, управление структурой и свойствами поверхности, в том числе на наноструктурном уровне.

Работа выполнялась в рамках ГПОФИ «Высокоэнергетические, ядерные и радиационные технологии». (задание 1.12, № гос/р 20061260 «Исследование

межфазных процессов, структуры и свойств легированных углеродных покрытий, сформированных вакуумно-плазменными методами») и ГПНИ «Функциональные и машиностроительные материалы, наноматериалы», подпрограмма «Наноматериалы и нанотехнологии» (задание 2.3.11.2, № гос/р 20112327 «Формирование износостойких нанокпозиционных металлических и металлополимерных покрытий методами электрохимического и плазмохимического осаждения»). Ряд результатов получен при выполнении задания «Формирование плазменными и ионно-лучевыми методами покрытий сложного состава на основе углерода и нитридов металлов, изучение их свойств» Программы Белорусско-Китайского научно-технического сотрудничества на 2011 - 2012 г.

**Цель и задачи исследования.** Целью работы является установление механизмов образования структуры и химического состава бислойных покрытий, сформированных осаждением из импульсной углеродной плазмы, испарением потоков металла и их нитридов, а также разработка оптимальной конструкции покрытий и определение эффективных технологических приёмов улучшения их свойств.

Для достижения этой цели поставлены следующие задачи:

1. Установить закономерности влияния природы и толщины наноразмерных промежуточных слоев, порядка их размещения на структуру граничных слоев, химический и фазовый состав, механические свойства углеродсодержащих покрытий.

2. Определить закономерности влияния частоты импульсов разряда при генерации углеродной плазмы, параметров термообработки в вакууме на фазовый состав, морфологию, микротвердость и внутренние напряжения углеродных покрытий, сформированных на подслоях различной природы и толщины.

3. Изучить структурное и фазовое состояние АПП, легированных азотом и нанесенных на подслои различной природы, определить особенности влияния на них метода азотирования, частоты следования импульсов и режимов термообработки покрытия.

4. Разработать технологические рекомендации по управлению фазовым составом, структурой и свойствами бислойных покрытий на основе АПП, выбора их оптимальной конструкции.

*Объектом исследования* являются бислойные наноразмерные покрытия, содержащие слой углерода или нитрида углерода, а также слой металла (Cu, Ti или Al), или его нитрида (TiN, AlN).

*Предмет исследования* – фазовый и химический состав, структура, механические свойства бислойных углеродсодержащих покрытий, их зависимость от природы, толщины функциональных слоев, технологических условий и режимов формирования.

### Положения, выносимые на защиту:

1. Установленные зависимости фазового и химического состава, механических свойств бислойных покрытий Me/C, MeN<sub>x</sub>/C, C/Me и C/MeN<sub>x</sub> от природы неорганического слоя, в том числе:

- эффект усиления каталитического влияния слоев титана, имеющих толщину 10...30 нм, на процессы образования Csp<sup>3</sup>-кластеров и разупорядочения Csp<sup>2</sup> кластеров в углеродных слоях, что повышает эффективность их применения в качестве упрочняющих покрытий;

- увеличение толщины межфазных слоев диффузионной природы при формировании углеродных слоев на TiN, Ti, AlN, Cu и Al подслои;

- эффект графитизирующего воздействия слоя нитрида титана на углеродные слои;

- незначительное (по сравнению с однослойным покрытием углерода) влияние подслоев Cu, Al, AlN на фазовый состав углеродного слоя.

2. Закономерности влияния режимов генерации углеродной плазмы и параметров термообработки на фазовый состав и свойства углеродсодержащих покрытий, состоящие в уменьшении размера, увеличении количества и степени упорядочения Csp<sup>2</sup>-кластеров, твердости покрытия при увеличении частоты импульсов разряда, а также повышение на 10...17% микротвердости наноразмерных бислоев C/Ti, TiN/C и C/TiN при их отжиге. Установленное уменьшение ширины запрещенной зоны (E<sub>g</sub>) углеродных слоёв от 1,35 до 0,9 эВ при увеличении частоты импульсов от 3 до 20 Гц.

3. Данные о фазовом составе, микроструктуре, морфологии и механических свойствах углеродных покрытий, легированных азотом (CN<sub>x</sub>) при различных режимах; зависимости структуры покрытий от параметров генерации углеродной плазмы, метода легирования. При ионном легировании углеродного слоя (CN<sub>x</sub>(N<sup>+</sup>)) при частоте импульсов 10 Гц относительное содержание связей C-N максимально и значительно превышает число связей при легировании покрытия молекулярным азотом (CN<sub>x</sub>(N<sub>2</sub>)). Эффект преимущественного взаимодействия азота с атомами углерода, имеющими sp<sup>2</sup>-конфигурацию, в покрытиях CN<sub>x</sub>(N<sup>+</sup>), что способствует повышению служебных параметров покрытий.

4. Закономерности влияния режимов формирования на свойства углеродных покрытий, легированных азотом. Твердость покрытий CN<sub>x</sub>(N<sub>2</sub>) незначительно уменьшается с повышением частоты до 10 Гц, а затем возрастает на 16% при увеличении частоты до 20 Гц. Ширина запрещенной зоны покрытий CN<sub>x</sub>(N<sub>2</sub>) уменьшается от 0,85 эВ (при частоте 3 Гц) до 0,71 эВ (20 Гц). При этом высокое давление азота инициирует образование C≡N и C–N связей и вызывает увеличение размера Csp<sup>2</sup>-кластеров. Значения E<sub>g</sub> покрытий CN<sub>x</sub>(N<sup>+</sup>) немонотонно изменяются (в интервале от 0,47 эВ до 0,78 эВ) с повышением частоты в меньшей степени, чем у однокомпонентных и CN<sub>x</sub>(N<sub>2</sub>) покрытий.

5. Практический интерес представляют экспериментально установленные особенности химического и фазового состава CN<sub>x</sub> покрытий при их осаждении на

наноразмерные подслои различной природы. С введением подслоев Ti и TiN в  $CN_x$  покрытия снижается содержание азота, значения внутренних напряжений, повышается твердость по сравнению с однокомпонентным покрытием. При отжиге нанесение подслоев Ti и TiN снижает графитизацию легированных азотом покрытий, наличие подслоя Ti приводит к разрушению  $Csp^2$ -кластеров, а подслоем TiN вызывает формирование упорядоченной структуры  $sp^2$ -фаз. После отжига внутренние напряжения монослоя  $CN_x$ , бислоев Ti/ $CN_x$  и TiN/ $CN_x$  снижаются до 1,12, 1,42 и 1,3 ГПа соответственно. Бислоем AlN/ $CN_x$  обладает самым низким содержанием связей  $Csp^2$ -N. Подслоем Al приводит к увеличению размера и упорядочению  $Csp^2$ -кластеров, тогда как присутствие подслоя AlN способствует образованию связей N- $Csp^3$  и неупорядоченных  $Csp^2$ -кластеров.

**Личный вклад соискателя.** Диссертация отражает личный вклад автора в разработку методик формирования бислоевых АПП с неорганическими функциональными слоями [1, 8, 10, 12], изучение их микроструктуры и взаимодействия на границе раздела фаз [2–5, 10, 11, 13], установление влияния природы функциональных слоев и термообработки на морфологию и физико-механические свойства покрытий [1, 2, 4, 5, 9–11], определение и контроль структурного и фазового состояния АПП, легированных азотом и нанесенных на подложки различной природы [3, 5–7, 10].

**Апробация результатов диссертации.** Основные результаты работы доложены и обсуждены на следующих конференциях: III международной научной конференции «Проблемы взаимодействия излучения с веществом», посвященной 85-летию со дня рождения Б.В. Бокутя (2011, Гомель); симпозиуме, посвященном 100-летию со дня рождения академика Ф.И. Федорова, (2011, Минск); семинаре по теоретической физике, посвященном 100-летию со дня рождения академика Ф.И. Фёдорова (2011, Гомель); «Свиридовские чтения-2012» – 6-я Международная конференция по химии и химическому образованию (2012, Минск); «International conference on applied physics and materials science» (APMS 2012) – (2012, Dalian); «International conference on modern applications of nanotechnology» (IBCN12) – (2012, Minsk); «11th International conference on global research and education» (Inter-Academia 2012) – (2012, Budapest); «2nd International conference on information engineering for mechanics and materials» (ICIMM 2012) – (2012, Hang Zhou).

**Опубликованность результатов диссертации.** По результатам исследований, представленных в диссертации, опубликовано 13 научных работ, из которых 7 статей в научных журналах согласно перечню ВАК (3,1 авторских листа), 3 статьи в сборниках материалов и 2 тезиса докладов международных конференций, 1 патентная заявка Республики Беларусь.

**Структура и объем диссертации.** Диссертационная работа состоит из общей характеристики работы, введения, пяти глав, заключения, библиографического списка и приложений. Содержание работы изложено на 152 страницах, из которых 30 страниц занимают 78 рисунков и 8 таблиц; 16 страниц – список цитируемой литературы и 3 приложения.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** дан общий анализ проблем синтеза, изучения свойств алмазоподобных углеродных покрытий и многослойных систем на их основе. Отмечается высокая актуальность темы исследования и определены особенности принятого в работе метода решения поставленных задач.

**В первой главе** на основании обзора литературных источников приведены данные о влиянии условий и режимов формирования алмазоподобных углеродных, нитридных покрытий на их структуру и характер образующихся химических связей. Дан анализ методов получения таких покрытий и отмечены их функциональные возможности в управлении фазовым составом и морфологией. Рассмотрены эффективные методы снижения внутренних напряжений. В качестве основных, используемых в настоящей работе технологических приемов повышения механических свойств, выбраны нанесение промежуточных слоев из металлов и их нитридов, отжиг покрытий, легирование металлами и азотом, оптимизация технологических параметров нанесения. При этом отмечается, что закономерности влияния природы материала подложки, ее морфологии на фазовое и структурное состояние осаждаемых тонких углеродсодержащих слоев не установлены. Отсутствует также информация о влиянии на фазовое состояние покрытий, условий и режимов генерации углеродной плазмы, термообработки многослойных систем. На основании анализа литературных данных определены объекты исследования и сформулированы цель и задачи диссертационной работы.

**Во второй главе** описаны методика осаждения бислойных покрытий Me/C, Me/CN<sub>x</sub>, MeN/C, MeN/CN<sub>x</sub>, в которых в качестве металлов и их нитридов использовали Cu, Ti, Al, TiN и AlN из потоков, образованных испарением под действием катодно-дугового разряда, а также методы определения их структуры, состава и свойств. Испарение металлов Cu, Ti и Al, имеющих чистоту не менее 99,9%, осуществляли с помощью электродугового разряда. Ток электродугового испарения составлял 70 А. Осаждение слоя углерода производили испарением графитовой мишени под действием импульсного разряда с частотой в диапазоне 3...20 Гц. Напряжение разряда – 300 В. Подложками служили полированные пластины монокристалла кремния и кварца. Для очистки подложек применяли обработку их поверхности в течение 15 мин ионами аргона с энергией  $\leq 400$  эВ и плотностью ионного тока  $\approx 25$  А/м<sup>2</sup>. Азотирование углеродных покрытий проводили в камере с избыточным давлением азота от 0,01 до 0,4 Па или же путем обработки покрытий ионами азота. Энергия ионов азота при этом составляла 120...150 эВ.

Процесс осаждения покрытий производили при начальном давлении в камере  $\sim 5 \cdot 10^{-3}$  Па. Термическую обработку покрытий осуществляли в вакууме  $2 \times 10^{-3}$  Па при температуре 100...500 °С в течение 30 мин.

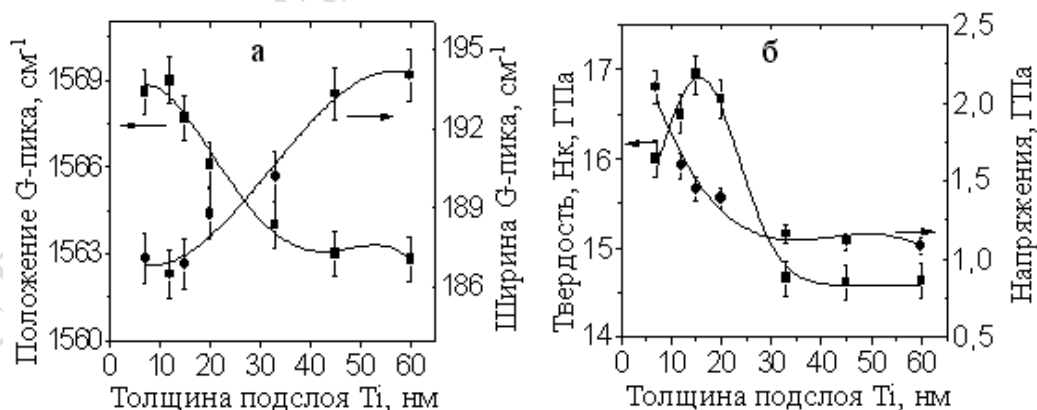
Толщину сформированных покрытий определяли с помощью профилометра Ambios Technology XP-2; она не превышала 200 нм. Сравнительному анализу подвергали покрытия с одинаковым значением эффективной толщины.

Химический состав и структуру связей бислойных АПП и  $CN_x$  оценивали методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС, PHI Quantera II) и спектроскопии комбинационного рассеивания (КР, длина волны возбуждающего излучения 514,6 нм и мощность 20 мВт) (Renishaw). Микроструктуру и характер распределения элементов по глубине бислойных покрытий определяли методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ, Quanta 200F) и Оже-электронной спектроскопии (Оже, Perkin Elmer PHI-660). Травление покрытий осуществляли ионами аргона с энергией 3 кэВ. Изучение морфологии покрытий проводили методом атомно-силовой микроскопии (NT-MDT, Solver-PRO P47) в режимах измерения топографии и фазового контраста.

Механические свойства покрытий определяли путем измерения микротвердости по Кнуппу (AFFRI DM-8) и внутренних напряжений, определяемых рентгеновским дифракционным методом. Расчет напряжений проводили на основании формулы Стоуни. Спектроскопические исследования в оптическом диапазоне осуществляли с помощью УФ-Вид спектрофотометра (Varian, Cary-50). Значения ширины запрещенной зоны покрытий рассчитывали на основании уравнения Тауца.

**В третьей главе** приведены результаты исследований структуры, морфологии, межфазной микроструктуры и механических свойств бислойных покрытий на основе углерода с функциональными слоями Cu, Ti, TiN, Al и AlN.

Установлены особенности размерных структурных эффектов, зависимость механических свойств бислойных покрытий Ti/АПП от толщины подслоя Ti (рисунок 1). При повышении толщины алмазоподобных покрытий до 100 нм отношение  $I_D/I_G$  монотонно возрастает, а положение G-пика смещается в направлении меньших волновых чисел, что свидетельствует о повышении содержания  $sp^3$ -фазы.

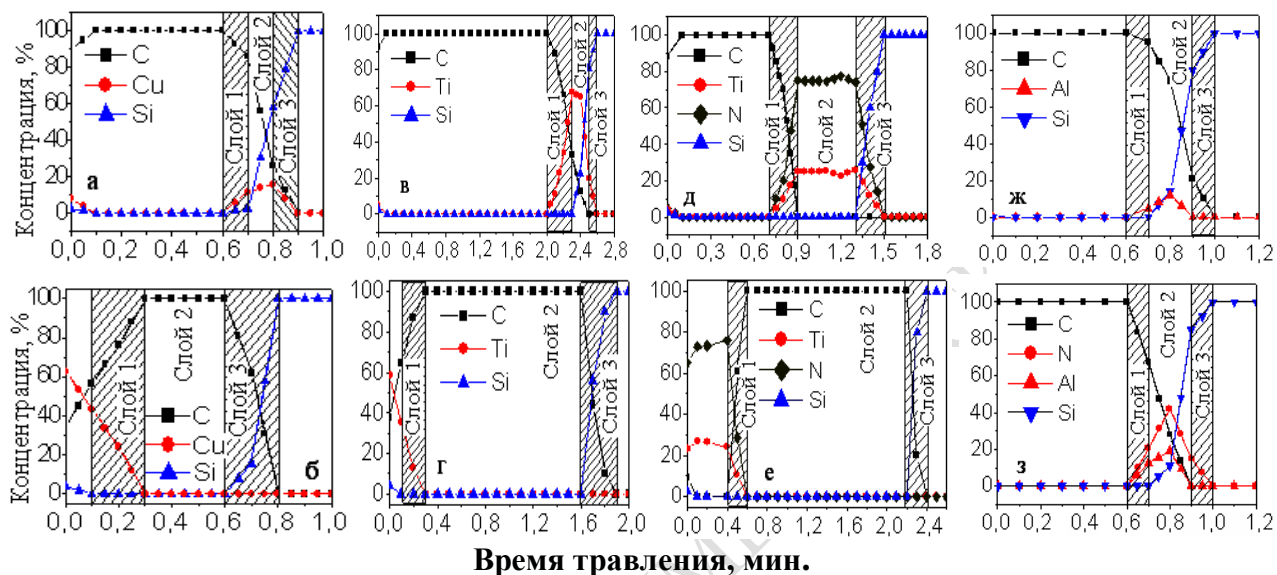


**Рисунок 1 – Зависимость положения и ширины G-пика в спектрах КР (а), микротвердости и внутренних напряжений (б) покрытий Ti/АПП от толщины подслоя Ti**

С ростом толщины слоя Ti от 12 нм до 30 нм наблюдается смещение G-пика в область меньших значений волновых чисел, возрастание его ширины, что указывает на увеличение доли  $Csp^3$  связей и разупорядочение  $Csp^2$  кластеров. Как



следствие этого, при такой толщине подслоя в бислойных покрытиях Ti/АПП регистрируются относительно высокая твердость и низкие внутренние напряжения. Таким образом, приведенные данные позволяют заключить, что при толщине слоя титана до 20...30 нм его каталитическое влияние на структурное состояние углерода наиболее выражено. Отметим, что данный диапазон толщин является областью протекания диффузионных процессов (рисунок 2) и химического взаимодействия титана с углеродом.

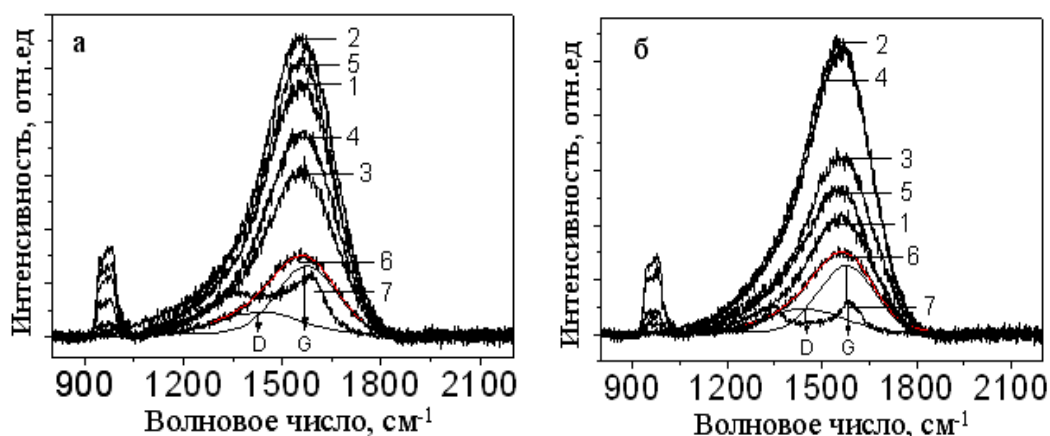


а и б – бислой Cu/АПП и АПП/Cu; в и г – Ti/АПП и АПП/Ti;  
д и е – TiN/АПП и АПП/TiN; ж и з – Al/АПП и AlN/АПП

**Рисунок 2 – Распределение элементов по глубине покрытия. Толщина функциональных слоев металла или их нитрида – 20 нм; а АПП – 80 нм**

Из рисунка 2 видно, что на границе фаз формируются слои диффузионной природы, толщина которых зависит от природы материала слоев и порядка их размещения. Анализ полученных данных свидетельствует, что атомы углерода обладают значительно более высокой подвижностью при осаждении на слой титана по сравнению со слоем TiN. В таких покрытиях толщина диффузионного слоя значительно более высокая. Относительно высокие по толщине диффузионные слои формируются в покрытиях Cu/АПП и АПП/Cu, характеризующихся отсутствием химического межфазного взаимодействия. В покрытиях Al/АПП и AlN/АПП толщина диффузионных зон наибольшая. Это может быть обусловлено малым размером атомов алюминия и по этой причине их высокой диффузией.

На основании анализа КР-спектров, представленных на рисунке 3 и в таблице 1, установлено, что для покрытия АПП/TiN характерно особенное структурное состояние углерода; в области 1200...1800 см<sup>-1</sup> КР-спектра наблюдается выраженный двойной пик, свидетельствующий об образовании микрокристаллов графита.



1 – АПП; 2 и 3 – бислои Cu/АПП и АПП/Cu;  
4 и 5 – бислои Ti/АПП и АПП/Ti; 6 и 7 – бислои TiN/АПП и АПП/TiN  
а – без отжига; б – отжиг при 500 °С в вакууме

**Рисунок 3 – КР-спектры АПП с функциональными слоями**

**Таблица 1 – Микроструктура, морфология и механические свойства покрытий**

Покрытие	Отношение, $I_D/I_G$	Положение G-пика, $\text{см}^{-1}$	Размер частиц, нм (данные АСМ)	Среднеквадратичная шероховатость, $R_{\text{ms}}$ , нм	Внутренние напряжения, ГПа	Микротвердость, $H_K$ , ГПа
АПП	0,43/0,48	1566,8/1570,3	45/65	2,5/3,2	3,5/2,3	14,9/13,7
Cu/АПП	0,32/0,33	1567,3/1564,7	21/29	1,1/1,7	1,3/1,2	14,6/14,2
АПП/Cu	0,31/0,34	1568/1566,6	110/93	5,1/1,6	1,6/0,9	11,5/12,8
Ti/АПП	0,36/0,6	1568,1/1571,4	27/54	2,2/3,4	1,4/0,8	15,2/16
АПП/Ti	0,41/0,5	1572,9/1568,4	23/39	0,5/1,1	0,4/1,7	13,2/14,6
TiN/АПП	0,54/0,8	1564,1/1566,6	45/55	2,5/3,9	3,3/2,1	15,9/17,1
АПП/TiN	1,84/0,9	1582,8/1579,6	78/100	0,9/1,6	2,8/2,2	15,5/17,8

\* Числитель – значения для покрытий без отжига, знаменатель – для покрытий после отжига при 500 °С.

По сравнению с однокомпонентным слоем АПП величина отношения  $I_D/I_G$  для бислоев Ti/АПП и АПП/Ti ниже, а для покрытий TiN/АПП и АПП/TiN выше (таблица 1). Титан в граничном слое углерода каталитически активизирует перестройку структуры в пользу формирования  $sp^3$  фазы и препятствует упорядоченности  $sp^2$  кластеров углерода, что может быть связано с диффузией металла в углеродную матрицу и образованием TiC на границе слоев Ti и АПП. Слой же нитрида титана способствует увеличению количества и размера углеродных  $sp^2$  кластеров. При отжиге Ti снижает графитизацию слоя углерода, что также может быть обусловлено образованием карбида.

На основании анализа результатов, представленных в таблице 1, установлено, что если отжиг однокомпонентного покрытия углерода приводит к снижению твердости, то в наноразмерных бислоях наблюдается обратный эффект: микротвердость при отжиге, как правило, возрастает. Особенно заметны такие изменения в покрытиях АПП/Ti, TiN/АПП, АПП/TiN. Если учесть, что значения твердости достаточно высокие до и после отжига, то можно предположить, что химическое взаимодействие титана в контактной зоне протекает, в основном, с атомами углерода, имеющих  $sp^2$  конфигурацию.

Отметим, что отжиг покрытий приводит и к снижению уровня внутренних напряжений. Исключение составляет покрытие АПП/Тi, что можно объяснить протеканием в нем при нагреве интенсивных процессов диффузии и образования карбида титана.

Определены структурные изменения и при отжиге бислойных покрытий Cu/АПП и АПП/Cu (таблица 1). Установлено, что отношение  $I_D/I_G$  для таких покрытий снижается при повышении температуры обработки до 400 °С, и затем существенно возрастает при дальнейшем нагреве. Более того, при температуре отжига 100÷400 °С отношение  $I_D/I_G$  бислойных АПП меньше, чем однокомпонентного АПП, что указывает на возрастание в них числа и размера  $Csp^2$  кластеров. Ширина G-пика для всех образцов увеличивается с повышением температуры отжига до критического значения и затем уменьшается. Расширение G-пика бислойных покрытий на основе Cu и АПП, подвергнутых отжигу при низкой температуре, можно связать с разупорядочением графитовой фазы, протекающим при диффузии атомов меди. При температуре отжига выше 400 °С происходит увеличение размера  $Csp^2$  кластеров, которое не столь значительно в тонких слоях углерода, контактирующих с медью.

Размещение слоев меди и титана в бислойном покрытии оказывает влияние на его морфологию: бислой Cu/АПП по сравнению с покрытием АПП/Cu имеет поверхность с меньшим размером частиц и шероховатостью  $R_{MS}$  (таблица 1). При формировании же других покрытий меньший размер частиц и шероховатость наблюдается в системах, в которых внешним слоем является титан или нитрид титана.

Определено влияние частоты импульсов разряда при генерации углеродной плазмы на структуру покрытий. Показано, что с увеличением частоты импульсов соотношение  $I_D/I_G$  увеличивается, положение G-пика незначительно смещается в область больших волновых чисел, а его ширина уменьшается. Эти изменения являются признаками уменьшения размера  $Csp^2$ -кластеров, а также увеличения их количества и степени упорядочения.

Анализ РФЭ спектров АПП также свидетельствует о возрастании доли связей между атомами углерода в состоянии  $sp^2$ -гибридизации с повышением частоты импульсов разряда. Разложение спектра с использованием функции Лоренца–Гаусса показало, что нормированный вклад пиков, соответствующих связям с  $sp^3$ - и  $sp^2$ -гибридизации, в интегральную интенсивность C1s-пика в спектрах АПП при различной частоте импульсов различен. При изменении частоты импульсов от 3 Гц до 6 Гц это отношение уменьшается с 0,34 до 0,23, а затем увеличивается до 0,58 при 10 Гц. Кроме того, с ростом частоты наблюдается небольшое смещение C1s-пика в направлении меньших энергий связи, что является следствием проявления зависимости относительной доли фаз  $Csp^3/Csp^2$  и характера связей атома углерода от частоты импульсов.

Определен характер влияния частоты импульсов на твердость и внутренние напряжения наноразмерных АПП. Установленные зависимости могут быть

объяснены в рамках модели Холла–Петча: увеличение твердости покрытия при возрастании частоты импульсов обусловлено уменьшением размера зерна АПП.

Исследованы оптические свойства наноразмерных АПП, полученных при различной частоте импульсов. Установлено, что прозрачность всех покрытий в видимой области достигает 50%. При этом в интервале 400...800 нм прозрачность осажденных слоев возрастает с увеличением значения длины волны и уменьшается с увеличением частоты импульсов. Ширина запрещенной зоны АПП при увеличении частоты импульсов от 3 Гц до 20 Гц уменьшается с 1,35 эВ до 0,9 эВ, что обусловлено увеличением доли С-С-связей, находящихся в состоянии  $sp^2$ -гибридизации.

Определены особенности влияния частоты импульсов на фазовый состав, структуру и свойства бислойных покрытий Al/ и AlN/АПП. Так, при увеличении частоты импульсов от 3 Гц до 10 Гц шероховатость  $R_{MS}$  покрытий Al/АПП возрастает с 0,9 нм до 1,5 нм, а AlN/АПП – с 1,2 до 2,6 нм. При дальнейшем увеличении частоты шероховатость бислоев и размер поверхностных структур незначительно уменьшаются, граница между частицами становится менее четкой.

Из анализа КР-спектров АПП с подслоями Al и AlN, осажденных при различной частоте импульсов, следует, что соотношение  $I_D/I_G$  в спектрах бислоев больше, чем в спектре монослойного АПП. G-пик бислоев Al/ и AlN/АПП монотонно смещается при изменении частоты импульсов, при этом относительная величина смещения в спектре бислоя Al/АПП меньше, чем в спектре AlN/АПП. Ширина же G-пика, характеризующая содержание алмазной фазы, в спектрах бислойных покрытий немонотонно изменяется при увеличении частоты и имеет наибольшее значение при частоте 10 Гц. G-пик в спектре AlN/АПП является более узким, чем в спектре Al/АПП.

Методом РФЭС на основании анализа C1s-пика определен химический состав бислоев Al/АПП и AlN/АПП. Установлено, что полная ширина на уровне половины максимальной интенсивности C1s-пика и отношение площадей пиков, контуры которых соответствуют  $sp^3$ - и  $sp^2$ -гибридизированным атомам, в спектрах бислойных покрытий Al/АПП и AlN/АПП, отличаются незначительно: 0,38 и 0,40 соответственно. Таким образом, введение подслоев Al и AlN не связано с изменением относительной доли  $Csp^3$ - и  $Csp^2$ -фаз в покрытиях. Кроме того, наблюдаемое в спектрах бислоя AlN/АПП небольшое смещение C1s-пика в направлении меньших энергий можно объяснить различием энергии связи атомов углерода в разных зонах бислоя.

**В четвертой главе** приведены результаты анализа фазового состава, микроструктуры, морфологии и механических свойств углеродных покрытий, легированных азотом при различных режимах ( $CN_x$ ) и нанесенных на подслои Ti, TiN, Al и AlN, зависимости структуры покрытий от параметров генерации углеродной плазмы, метода легирования.

Методом РФЭС в результате анализа C1s и N1s пиков определены относительные доли C-N/C-C, N-sp<sup>3</sup>C/N-sp<sup>2</sup>C и графитоподобных-N/пиридиноподобных-N связей в покрытиях CN<sub>x</sub> (таблица 2).

Таблица 2 – Параметры пиков C1s и N1s РФЭ спектров для CN<sub>x</sub>(N<sub>2</sub>) и CN<sub>x</sub>(N<sup>+</sup>) покрытий при различной частоте импульсов

Образцы	Отношение атомных концентраций, $n_N/n_C$	C1s пик	N1s пик	
		Отношение CN/CC связей,	Отношение N-sp <sup>3</sup> C/N-sp <sup>2</sup> C связей	Отношение графитоподобных-N/пиридиноподобных-N связей
CN <sub>x</sub> (N <sub>2</sub> , 3 Гц)	0,07	0,31	0,37	1,28
CN <sub>x</sub> (N <sub>2</sub> , 10 Гц)	0,08	0,42	0,45	0,72
CN <sub>x</sub> (N <sub>2</sub> , 20 Гц)	0,094	0,68	0,18	1,08
CN <sub>x</sub> (N <sup>+</sup> , 3 Гц)	0,17	0,64	0,11	1,45
CN <sub>x</sub> (N <sup>+</sup> , 10 Гц)	0,097	0,93	0,25	2,08
CN <sub>x</sub> (N <sup>+</sup> , 20 Гц)	0,14	0,56	0,19	2,5

Видно, что отношение атомных концентраций  $n_N/n_C$  в покрытиях CN<sub>x</sub>(N<sub>2</sub>) (покрытия легировали азотом путем его напуска в камеру) возрастает с увеличением частоты импульсов, а для CN<sub>x</sub>(N<sup>+</sup>) покрытий (покрытия легировали ионами азота)  $n_N/n_C$  - уменьшается с увеличением частоты. Это объясняется тем, что в первом случае при высокой частоте более активно протекают процессы диссоциации молекул азота и их внедрения в растущий слой, а во втором – при неизменной плотности потока ионов азота скорость осаждения атомов углерода и, соответственно, число их связей между собой возрастает пропорционально частоте импульсов.

Из данных, приведенных в таблице 2, следует, что при заданном давлении азота в покрытиях CN<sub>x</sub>(N<sub>2</sub>) регистрируется монотонное повышение числа связей углерод-азот с увеличением частоты импульсов, в то время как для CN<sub>x</sub>(N<sup>+</sup>) покрытий существует оптимальная частота ( $f \sim 10$  Гц), при которой покрытие имеет максимальное значение CN/CC. Более того, CN<sub>x</sub>(N<sup>+</sup>) покрытия содержат больший CN компонент в сравнении с CN<sub>x</sub>(N<sub>2</sub>) покрытиями при частоте импульсов, меньшей некоторой критической. Это является следствием повышения активности азота вследствие его ионизации. Отметим также, что высокоэнергетические ионы азота при воздействии на поверхность вызывают образование дефектов, нарушения в структуре sp<sup>2</sup>-кластеров, сшитых углеродных образований и увеличение содержания N-C-связей с участием атомов углерода с sp<sup>2</sup>-гибридизацией.

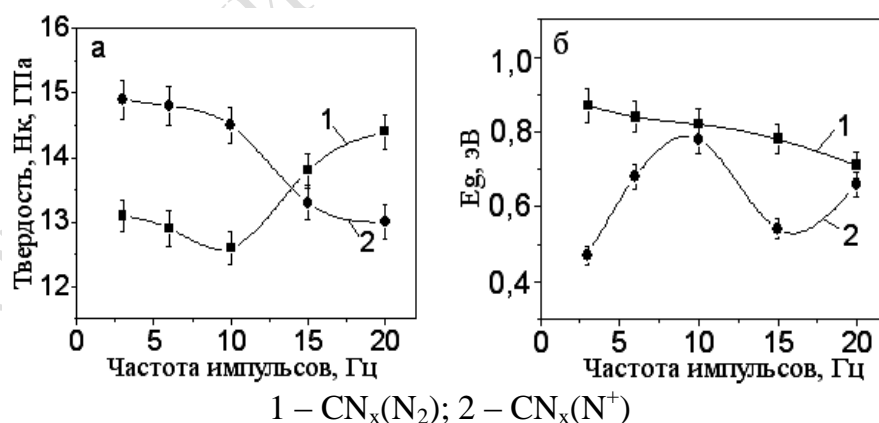
Отмечено, что концентрация кислорода в CN<sub>x</sub>(N<sub>2</sub>)- и CN<sub>x</sub>(N<sup>+</sup>)-покрытиях растет с увеличением содержания азота. Можно предположить, что это обусловлено увеличением электроотрицательности CN<sub>x</sub> вследствие наличия азота в углеродной сетке незначительного загрязнения ее кислородом. На воздухе такие покрытия адсорбируют молекулы H<sub>2</sub>O из атмосферы и поэтому содержание кислорода в поверхностных слоях покрытия повышается.

Из таблицы 2 следует, что высокоэнергетические ионы азота способствуют образованию соединений азота с атомами углерода, имеющих  $sp^2$  конфигурацию в графитовой плоскости, и при этом не стимулируют образование  $N-sp^3C$  и пиридинподобных  $N$  связей в покрытиях  $CN_x(N^+)$ . Это может быть обусловлено тем, что атомы азота, расположенные внутри графитовых плоскостей, имеют более высокую энергию связи и в меньшей степени десорбируются при бомбардировке поверхности высокоэнергичными ионами азота.

Можно заключить также, что независимо от способа введения и концентрации азота существует оптимальная частота импульсов, при которой во время осаждения  $CN_x$ -покрытий из импульсной катодной плазмы наиболее интенсивно происходит образование связей азота с углеродом, имеющим  $sp^3$ -гибридизацию.

При введении азота в покрытие атомы углерода в углеродных кластерах  $sp^2$ -гибридизации преимущественно замещаются атомами азота. При увеличении содержания азота в покрытиях количество  $N-sp^3C$ -связей сначала увеличивается, а затем уменьшается. В РФЭ спектрах таких  $CN_x$ -покрытий пик P1 имеет наибольшую интенсивность при  $n_N/n_C = 0,08$ . Анализируя изменения РФЭ спектров покрытий, можно представить, что в  $CN_x(N_2)$ -покрытиях более вероятно формирование связей  $C-N$  вследствие образования связей между углеродными кластерами  $sp^2$ -гибридизации ( $Csp^2-Csp^2$ ), а в  $CN_x(N^+)$ -покрытиях связи  $C-N$  преимущественно возникают в результате взаимодействия с кластерами углерода  $sp^3$ -гибридизации.

Определено влияние способа легирования азотом и частоты импульсов разряда при генерации углеродной плазмы на микротвердость и оптические свойства покрытий  $CN_x(N_2)$  и  $CN_x(N^+)$  (рисунок 4).



**Рисунок 4 – Зависимость микротвердости (а) и ширины оптической запрещенной зоны (б) покрытий  $CN_x$  от частот импульсов**

Отметим, что твердость  $CN_x(N_2)$  покрытий незначительно уменьшается с повышением частоты до 10 Гц, а затем существенно возрастает с ее увеличением. Прозрачность покрытий  $CN_x(N_2)$  уменьшается с увеличением частоты импульсов, а соответствующая ширина оптической запрещенной зоны ( $E_g$ ) снижается от 0,85 эВ (3 Гц) до 0,71 эВ (20 Гц). Прозрачность и соответствующие значения  $E_g$

покрытий  $CN_x(N^+)$  немонотонно изменяются с повышением частоты, при этом в меньшей степени, чем у АПП (от 1,35 эВ до 0,9 эВ) и  $CN_x(N_2)$  покрытий. Изменения  $E_g$  коррелируют с изменениями ширины G-пика для  $CN_x(N^+)$ -покрытий, которая определяется степенью упорядоченности  $Csp^2$  кластеров.

Давление азота ( $P_{N_2}$ ) в камере и природа подслоя влияют на микроструктуру бислойных покрытий  $CN_x$ . Показано, что атомы азота преимущественно соединяются с  $sp^2$ -скоординированным углеродом, высокое  $P_{N_2}$  инициирует образование  $C\equiv N$  и  $C-N$  связей и вызывает увеличение размера  $Csp^2$ -кластеров в покрытиях  $CN_x$ . Установлено, что нанесение подслоя Ti и TiN способствует формированию большего количества кластерных  $Csp^2$ -связей в покрытиях  $CN_x$  (таблица 3).

Таблица 3 – Параметры РФЭ спектров и микроструктуры монослойных и бислойных  $CN_x$  покрытий при давлении азота 0,04 Па

Образцы	Обработка	Отношение атомных концентраций, $n_N/n_C$	C1s пик	N1s пик		Отношение, $I_D/I_G$	Ширина G-пика, $cm^{-1}$	$R_{MS}$ , нм
			Отношение CN/CC связей	N- $sp^3C$ /N- $sp^2C$	Графитоподобные-N/пиридинподобные-N			
$CN_x$	Без отжига	0,094	0,32	0,37	1,28	0,41	187,2	2,9
Ti/ $CN_x$		0,07	0,61	-	0,6	0,56	189,5	1,3
TiN/ $CN_x$		0,081	0,37	0,30	0,18	0,5	185,2	1,6
$CN_x$	После отжига	0,09	0,80	0,40	0,42	0,49	176,8	1,4
Ti/ $CN_x$		0,08	0,53	0,16	0,35	0,52	184,6	1,5
TiN/ $CN_x$		0,1	0,25	0,38	0,25	0,54	184,6	4,2

При отжиге покрытий присутствие подслоя Ti приводит к разрушению  $Csp^2$  кластеров, а подслоя TiN вызывает формирование упорядоченной структуры  $sp^2$  фаз в результате формирования Ti-N и Ti-C связей на границе раздела Ti (TiN)/ $CN_x$ . Нанесение подслоев Ti и TiN эффективно предотвращает дальнейшую графитизацию покрытий в процессе их отжига. Установлено, что шероховатость покрытий вначале практически не изменяется с возрастанием  $P_{N_2}$  до 0,1 Па, а затем резко увеличивается. Шероховатость бислоев Ti/ $CN_x$  и TiN/ $CN_x$  значительно меньше, чем монослоя  $CN_x$ .

Из таблицы 3 следует, что отношение атомных концентраций  $n_N/n_C$  уменьшается с введением подслоев Ti и TiN в  $CN_x$  покрытие. После отжига образцов отношение  $n_N/n_C$  на поверхности однослойного  $CN_x$  немного уменьшается и возрастает для бислоев Ti/ $CN_x$  и TiN/ $CN_x$ . При этом атомы азота преимущественно связаны с  $sp^2$ -гибридизированными атомами углерода (для отожженного  $CN_x$  монослоя не менее 70%). В бислойных покрытиях отмечается значительно более высокое содержание пиридинподобной конфигурации. Отжиг таких слоев способствует координации атомов азота с  $Csp^3$  вследствие повышения диффузионной активности растворенного азота.

Введение подслоев Ti и TiN приводит к снижению внутренних напряжений и повышению твердости, что может быть связано с образованием твердых фаз TiN, TiC и TiCN за счет снижения содержания атомов углерода с  $sp^2$ -гибридизацией.

После отжига твердость  $CN_x$  монослоя и бислоев повышается с увеличением  $P_{N_2}$  до 0,1 Па. По сравнению с монослоем  $CN_x$  ( $P_{N_2} = 0,04$  Па) напряжения уменьшаются с 1,93 ГПа до 1,6 (покрытие  $Ti/CN_x$ ) и 1,76 ГПа ( $TiN/CN_x$ ). После отжига внутренние напряжения монослоя  $CN_x$ , бислоев  $Ti/CN_x$  и  $TiN/CN_x$  снижаются до 1,12, 1,42 и 1,3 ГПа соответственно.

Установлены изменения в структуре и химическом составе  $CN_x$  слоев при нанесении АПП на подслои Al и AlN. В покрытиях Al/ $CN_x$  и AlN/ $CN_x$  отношение  $n_N/n_C$  меньше, чем для  $CN_x$  монослоя. Введение подслоя Al уменьшает долю связей N- $sp^3C$  в  $CN_x$  покрытии, в то время как подслоя AlN способствует взаимодействию атомов азота с  $sp^3$ -гибридизированным углеродом. Соотношение графитоподобных-N/пиридинподобных-N связей в двухслоях меньше, чем в монослое  $CN_x$ . При этом бислоем AlN/ $CN_x$  обладает самым низким содержанием графитоподобных-N связей.

Указанные особенности объясняются высокой диффузионной активностью атомов Al и их химическим взаимодействием с азотом. В результате снижается концентрация связей C-N и повышается содержание  $Csp^2$  связей. Вследствие инертности подслоя AlN по отношению к углероду регистрируется большее по сравнению с подслоем Al содержание связей N- $sp^3C$  и меньшая доля графитоподобных-N связей.

Морфология бислоя Al/ $CN_x$  характеризуется более низкой шероховатостью по сравнению с покрытиями AlN/ $CN_x$  и  $CN_x$ . Твердость бислоев Al/ $CN_x$ , AlN/ $CN_x$  и  $CN_x$  составляет 14,8 ГПа, 16,1 ГПа и 13,1 ГПа соответственно. Более высокие значения твердости бислоев могут быть результатом формирования твердой фазы AlN на границе раздела Al с  $CN_x$ . Минимальные внутренние напряжения проявляются в покрытиях Al/ $CN_x$ , что может быть объяснено высоким упорядочением графитовых кластеров и релаксацией межфазных напряжений в более мягком слое алюминия.

**В пятой главе** приведены технологические рекомендации по управлению фазовым составом, структурой и свойствами бислойных покрытий на основе АПП, выбору их оптимальной конструкции. С целью повышения механических свойств углеродных покрытий предлагается в качестве промежуточного слоя использовать слои титана толщиной 10...30 нм. В этом случае, как уже отмечалось, каталитическая активность титана максимальна и формируются слои углерода с высоким содержанием алмазной фазы, что и определяет высокую твердость покрытия. С целью снижения внутренних напряжений рекомендуется нанесение углеродного слоя при частоте импульсов разряда источника генерации углеродной плазмы 3...10 Гц. На основании полученных данных предложены рекомендации по оптимизации режима термообработки покрытий. Для бислойных покрытий оптимальные значения температуры составляют 300...400 °С. При этих режимах бислойные покрытия имеют высокую твердость и низкие внутренние напряжения.



При легировании углеродных покрытий азотом наиболее эффективным приемом является обработка растущего углеродного слоя ионами азота. Предложенные практические рекомендации использованы при выполнении контракта «Изготовление и поставка оборудования для нанесения углеродных и металлических покрытий» с УО «Нанкинский университет науки и технологии» (Китай), что позволило привлечь валютные средства более 270 тыс. долл. США.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

### Основные научные результаты диссертации

1. Получены размерные зависимости свойств и структуры монослойных углеродных покрытий, осажденных из импульсной катодной плазмы. Установлено, что с ростом толщины углеродного слоя до 100 нм содержание  $sp^3C-C$  связей, микротвердость, внутренние напряжения и ширина запрещенной зоны АПП увеличиваются. Показано, что с ростом частоты импульсов от 3 Гц до 20 Гц твердость и внутренние напряжения покрытий возрастают, при этом ширина запрещенной зоны покрытий снижается от 1,35 эВ до 0,9 эВ. При толщине 80-100 нм и частоте импульсов 3 Гц углеродное покрытие имеет максимальное содержание  $sp^3C-C$  связей, характеризуется высокими механическими и оптическими свойствами [6, 12].

2. Установлены закономерности влияния толщины промежуточного слоя титана и режимов термообработки на фазовый состав и механические свойства бислойных покрытий Ti/АПП. Показано, что Ti-подслои толщиной до 30 нм активируют образование в граничных слоях  $sp^3$ -фаз, ограничивают упорядоченность  $Csp^2$ -кластеров и резко уменьшают внутренние напряжения с 3,5 ГПа до 0,4 ГПа. Отжиг бислоев Ti/АПП не приводит к графитизации, вызывает снижение размера  $Csp^2$ -кластеров, при этом достигаются более высокая твердость и низкие внутренние напряжения. Установленные изменения обусловлены каталитическим влиянием наночастиц титана на структурообразование и протеканием химических реакций [5, 9, 13].

3. Определено влияние природы и порядка расположения функциональных слоев на диффузию в граничных слоях, микроструктуру, морфологию и механические свойства бислойных покрытий на основе АПП. Установлено, что в изученных покрытиях наиболее интенсивная диффузия протекает при введении подслоев Cu и Al. В отличие от титана подслои Cu, Al или AlN не оказывают существенное влияние на фазовый состав углеродного слоя, однако, при этом, во всех покрытиях заметно снижаются внутренние напряжения [1–5, 8, 9, 11].

4. Установлено влияние условий и режимов осаждения легированных азотом углеродных покрытий на их фазовый и химический состав, микроструктуру и механические свойства. Показано, что при ионном азотировании в покрытиях формируются преимущественно N- $sp^2C$  связи. При легировании углеродных слоев в среде молекулярного азота при высоком давлении (~0,4 Па) установлено образование  $C\equiv N$  и  $C-N$  связей, увеличение содержания  $sp^2$ -связей и размера  $Csp^2$ -кластеров. При частоте импульсов ~10 Гц в

CN<sub>x</sub>(N<sup>+</sup>)-покрытиях наблюдается наиболее высокое соотношение связей C-N/C-C. При частоте больше 10 Гц твердость CN<sub>x</sub>(N<sup>+</sup>)-покрытий снижается, а твердость CN<sub>x</sub>(N<sub>2</sub>)-покрытий возрастает. При этом внутренние напряжения в покрытиях CN<sub>x</sub>(N<sup>+</sup>) ниже, чем в CN<sub>x</sub>(N<sub>2</sub>)-покрытиях [6, 7].

5. Установлены особенности фазового и структурного состояния бислойных покрытий на основе CN<sub>x</sub>-слоя и влияния на них отжига. Показано, что введение Ti- и TiN-подслоев в CN<sub>x</sub>-покрытие вызывает повышение содержания связей C-N и способствует формированию поверхности с более гладким рельефом. Введение Al-подслоя увеличивает долю связей N-sp<sup>2</sup>C, размер и упорядоченность Csp<sup>2</sup>-кластеров. Подслой AlN способствует формированию связей N-sp<sup>3</sup>C и разупорядоченности Csp<sup>2</sup> кластеров. Отжиг покрытий Ti/CN<sub>x</sub> и TiN/CN<sub>x</sub> не сопровождается графитизацией, характерной для однокомпонентных углеродных покрытий, и не приводит к снижению микротвердости. Твердость бислоев Al/CN<sub>x</sub> (14,8 ГПа) и AlN/CN<sub>x</sub> (16,1 ГПа) выше твердости CN<sub>x</sub>-монослоя (13,1 ГПа). По сравнению с монослоем CN<sub>x</sub>, напряжения в бислоях Ti/CN<sub>x</sub> и TiN/CN<sub>x</sub> при давлении азота в камере 0,04 Па уменьшаются с 1,93 ГПа до 1,6 и 1,76 ГПа, соответственно [10].

#### **Рекомендации по практическому использованию результатов**

Разработаны технологические рекомендации по повышению механических свойств однокомпонентных и бислойных покрытий на основе АПП, выбору их оптимальной конструкции. В частности, с целью повышения механических свойств углеродных покрытий предлагается в качестве промежуточного слоя использовать слои титана толщиной 10...30 нм. В этом случае, каталитическая активность титана максимальна, в результате формируются слои углерода с высоким содержанием алмазной фазы, что и определяет высокую твердость покрытия. С целью снижения внутренних напряжений рекомендуется нанести углеродный слой при частоте импульсов разряда источника генерации углеродной плазмы 3...10 Гц. На основании полученных данных предложены рекомендации по оптимизации режима термообработки покрытий. Для бислойных покрытий с функциональным слоем Si оптимальные значения температуры термообработки составляют 300...400 °С. Полученные результаты могут быть рекомендованы для повышения ресурса работы контактных рабочих поверхностей путем нанесения на них покрытий на основе углерода. Бислойные покрытия эффективны в качестве высокотвердых, триботехнических, оптических элементов машин и механизмов различного назначения.

Соискатель:

Чжоу Бин

## СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ СОИСКАТЕЛЯ

### Статьи в научных журналах

1. Jiang, X.H. Structure and mechanical properties of (Cu, Ti) - binary metal doped diamond-like carbon films / X.H. Jiang, B. Zhou, D.G. Piliptsou, A.V. Rahachou // *Advanced Materials Research*, – 2011, – V. 150-151– P. 217 – 222.

2. Zhou, Bing. Structure and mechanical properties of diamond-like carbon films with copper functional layer by cathode arc evaporation / Bing Zhou, A.V. Rogachev, Zhubo Liu, Xiaohong Jiang, Ruiqi Shen, A.S. Rudenkov // *Surface and Coatings Technology*, – 2012. – V. 208 – P. 101 – 108.

3. Zhou, Bing. Synthesis of diamond-like carbon film on copper and titanium interlayer by vacuum cathode arc evaporation / Bing Zhou, Xiaohong Jiang, Zhubo Liu, A.V. Rogachev, Ruiqi Shen, D.G. Piliptsou // *Applied Mechanics and Materials*, – 2012. – V. 189 – P. 167 – 171.

4. Zhou, Bing. Effects of copper interlayer and annealing on structure and mechanical properties of diamond-like carbon films by cathode arc evaporation / Bing Zhou, Xiaohong Jiang, A.V. Rogachev, Ruiqi Shen // *Advanced Materials Research*, – 2013. – V. 629 – P. 25 – 31.

5. Zhou, Bing. Growth and characteristics of diamond-like carbon films with titanium and titanium nitride functional layers by cathode arc plasma / Bing Zhou, Xiaohong Jiang, A.V. Rogachev, Dongping Sun, Xiaowei Zang // *Surface and Coatings Technology*. – 2013. – V. 223 – P. 17 – 23.

6. Zhou, Bing. A comparison study between atomic and ionic nitrogen doped carbon films prepared by ion beam assisted cathode arc deposition at various pulse frequencies / Bing Zhou, Xiaohong Jiang, A.V. Rogachev, Ruiqi Shen, Dongping Sun, D.G. Piliptsou, Lude Lu // *Applied Surface Science*. – 2013. – V. 287 – P. 150 – 158.

7. Чжоу, Бин. Легированные азотом алмазоподобные покрытия: структура и свойства / Бин Чжоу, А.В. Рогачев, Д.Г. Пилипцов, Н.Н. Федосенко, А.С. Руденков // *Материалы, технологии, инструменты*. – 2013. – Т. 18, №.3 – С. 16 – 21.

### Статьи в сборниках материалов научных конференций

8. Zhou, Bing. Structure and mechanical properties of diamond-like carbon multilayer films by cathode arc evaporation / Bing Zhou, A.V. Rogachev, Zhubo Liu, D.G. Piliptsou, A.S. Rudenkov, Xiaohong Jiang // *Проблемы взаимодействия излучения с веществом: Материалы III международной научной конференции, посвященной 85-летию со дня рождения Б. В. Бокутя (Гомель, 20 – 22 ноября, 2011)*. – Гомель: ГГУ им. Ф. Скорины, 2011. – P. 163–168.

9. Пилипцов, Д.Г. Влияние природы металла на фазовые состояния легированных углеродных покрытий / Д.Г. Пилипцов, А.В. Рогачев, Н.Н. Федосенко, А.С. Руденков, Чжоу Бин // *Материалы Гомельского научн. семинара*

по теоретич. физике, посвящённого 100-летию со дня рождения Ф.И. Фёдорова (Гомель, 20 – 22 июня, 2011). – Гомель: ГГУ им. Ф. Скорины, 2011. – С. 233–236.

10. Zhou, Bing. Effects of Ti and TiN interlayer on structure and mechanical properties of carbon nitride films prepared by cathode arc deposition / Bing Zhou, Xiaohong Jiang // materials of «11th International Conference on Global Research and Education in Engineers for Better Life» (Inter-Academia 2012). – Budapest, 27 – 30 August, 2012. – P. 101 – 110.

#### **Тезисы конференций**

11. Пилипцов, Д.Г. Структура и механические свойства нанокomпозиционных углеродных покрытий с высоким содержанием металла / Д.Г. Пилипцов, А.В. Рогачев, А.С. Руденков, Бин Чжоу // III конгресс физиков Беларуси. Симпозиум, посвященный 100-летию со дня рождения академика Ф.И. Фёдорова: сб. тезисов (Минск, 25 – 27 сентября, 2011). – Минск: ИФ им. Б.И. Степанова НАН Беларуси, 2011. – С. 66–67.

12. Zhou, Bing. Technological characteristics advancement of mechanical properties of diamond-like coatings / Bing Zhou, A.V. Rogachev, D.G. Piliptsov, N.N. Fedosenko, A.S. Rudenkov // abstracts of the International Conference on Modern Applications of Nanotechnology (Minsk, Belarus, 27 – 29 June, 2012). Минск: ИФ им. Б.И. Степанова НАН Беларуси, 2012. – P. 225.

#### **Патенты и заявки на изобретения**

13. Положительное решение по патентной заявке № u 20130632 от 24.09.2013г. Двуслойное углеродсодержащее покрытие / А.В. Рогачев, Бин Чжоу, СяньХун Джанг, А.С. Руденков, Н.Н. Федосенко. – Заявл. 29.07.2013.

## РЭЗЮМЕ

Чжоў Бін

### Фазавы склад, структура і механічныя ўласцівасці двухслаёвых вугляродазмяшчальных пакрыццяў, што фарміруюцца з катоднай імпульснай плазмы

**Ключавыя словы:** біслойныя, алмазападобныя пакрыцці, дыфузія, структура, мікрацвёрдасть, унутраныя напружанні.

**Мэта працы:** вызначэнне структуры, хімічнага складу і ўласцівасцяў біслойных пакрыццяў, што фарміруюцца аблогай з імпульснай вугляроднай плазмы, выпарэнных патокаў металу і іх нітрыдаў, распрацоўка аптымальнай канструкцыі пакрыццяў і вызначэнне эфектыўных тэхналагічных прыёмаў паляпшэння іх уласцівасцяў.

**Метады даследавання.** Склад сувязяў, мікраструктура, дыфузія інтэрфаз, марфалогія, механічныя і аптычныя ўласцівасці біслойных АПП ацэньвалі метадамі РФЭС, КР і Оже спектраскапіяй, СЭМ, АСМ і УФ-Выгляд-БІК.

**Асноўныя вынікі.** Вызначаны асаблівасці мікраструктуры (памер і ўпарадкаванасць  $Csp^2$  кластараў), складу фаз, марфалогія і ўласцівасці біслойных пакрыццяў на аснове вугляроду і функцыянальных слаёў  $Cu$ ,  $Ti$ ,  $Al$ ,  $TiN$  і  $AlN$ . Праведзены комплексныя даследаванні ўплыву прыроды і размяшчэння функцыянальных слаёў у біслойных пакрыццях, умоў і рэжымаў аблогі пакрыццяў, тэрмаапрацоўкі, на іх мікраструктуру, дыфузію ў міжфазавыя пластах, марфалогію паверхні і механічныя ўласцівасці. Вызначаны эфект узмацнення каталітычнага ўплыву слаёў тытана, якія маюць таўшчыню 10...30 нм, на працэсы ўтварэння  $Csp^3$  кластараў у біслойных пакрыццях  $Ti/C$ . Паказана, што з узростаннем частаты прытрымлівання імпульсаў разраду пры генерацыі вугляроднай плазмы памяншаецца памер, павялічваецца колькасць  $Csp^2$ -кластараў, цвёрдасць пакрыцця, а таксама пры іх адпале ўзрастае мікрацвёрдасць пакрыццяў  $C/Ti$ ,  $TiN/C$ ,  $C/TiN$ . Вызначаны заканамернасці ўплыву рэжымаў фарміравання на ўласцівасці вугляродазмяшчальных пакрыццяў, легіраваных азотам. Паказана, што пры значным ціску азоту ініцыюецца ўтварэнне  $C\equiv N$  і  $C-N$  сувязяў і адбываецца павелічэнне памеру  $Csp^2$ -кластараў.

**Ступень выкарыстання:** Атрыманыя вынікі могуць быць выкарыстаны для мадыфікацыі кантактных працоўных паверхняў, нанясення на іх паверхню пакрыццяў з мэтай павышэння іх рэсурсу працы. Біслойныя пакрыцці на аснове вугляроду эфектыўныя ў якасці высокацвёрдых, трыбатэхнічных, аптычных элементаў машын і механізмаў рознага прызначэння.

**Вобласць ужывання:** інструментальная прамысловасць, машынабудаванне, оптыка, трыботехніка.

## РЕЗЮМЕ

Чжоу Бин

### Фазовый состав, структура и механические свойства двухслойных углеродсодержащих покрытий, формируемых из катодной импульсной плазмы

**Ключевые слова:** бислойные покрытия, алмазоподобные покрытия, диффузия, структура, микротвердость, внутренние напряжения.

**Цель работы:** определение структуры, химического состава и свойств бислойных покрытий, формируемых осаждением из импульсной углеродной плазмы, испаренных потоков металла и их нитридов, разработка оптимальной конструкции покрытий и определение эффективных технологических приёмов улучшения их свойств.

**Методы исследования.** Состав связей, микроструктура, диффузия интерфейсов, морфология, механические и оптические свойства бислойных АПП оценивали методами РФЭС, КР и Оже спектроскопии, СЭМ, АСМ и УФ-Вид-БИК.

**Основные результаты.** Установлены особенности микроструктуры (размер и упорядоченность  $Csp^2$  кластеров), состава фаз, морфологии и свойств бислойных покрытий на основе углерода и функциональных слоев Cu, Ti, Al, TiN и AlN. Проведены комплексные исследования влияния природы и расположения функциональных слоев в бислойных покрытиях, условий и режимов осаждения и термообработки покрытий на их микроструктуру, диффузию в межфазных слоях, морфологию поверхности и механические свойства. Установлен эффект усиления каталитического влияния слоев титана, имеющих толщину 10...30 нм, на процессы образования  $Csp^3$  кластеров в бислойных покрытиях Ti/C. Показано, что с возрастанием частоты следования импульсов разряда при генерации углеродной плазмы уменьшается размер, увеличивается число  $Csp^2$ -кластеров, твердость покрытия, а также при их отжиге возрастает микротвердость покрытий C/Ti, TiN/C и C/TiN. Определены закономерности влияния режимов формирования на свойства углеродсодержащих покрытий, легированных азотом. Показано, что при высоком давлении азота инициируется образование  $C\equiv N$  и  $C-N$  связей и происходит увеличение размера  $Csp^2$ -кластеров.

**Степень использования:** Полученные результаты могут быть использованы для модификации контактных рабочих поверхностей, нанесения на их поверхность покрытий с целью повышения их ресурса работы. Бислойные покрытия на основе углерода эффективны в качестве высокотвердых, триботехнических, оптических элементов машин и механизмов различного назначения.

**Область применения:** инструментальная промышленность, машиностроение, оптика, триботехника.

## SUMMARY

Zhou Bing

### Phase composition, structure and mechanical properties of bilayer carbon containing coatings formed by cathode pulse plasma

**Key words:** bilayer coatings, diamond-like coatings, diffusion, structure, micro-hardness, internal stress.

**Aim of the work:** determining structure, chemical composition and properties of bilayer coatings deposited by pulse carbon plasma, metal or their nitrides evaporation flows; developing optimal configuration of coatings and determining effective technological methods to enhance their properties.

**Research techniques:** bonds composition, microstructure, interface diffusion, morphology, mechanical and optical properties of bilayer DLC are estimated by XPS, Raman and AES spectroscopy, SEM, AFM and UV-Vis-NIR spectrophotometer method.

**Main results.** The microstructure features (size and ordering of  $Csp^2$  clusters), phase composition, morphology and properties of the bilayer coatings based on the carbon and Cu, Ti, Al, TiN and AlN functional layers have been established. The influences of functional layer nature and their place of location, conditions and modes of coating deposition and heat treatment on their microstructure, diffusion in inter-phase layers, surface morphology and mechanical properties have been studied. The enhancing of the catalytic effect of titanium layer having a thickness of 10...30 nm on the formation process of  $Csp^3$  in the bilayer coatings Ti/C has been determined. It is shown that with the increase of pulse repetition frequency of discharge in the generation of carbon plasma the size of  $Csp^2$  clusters decrease, the number of  $Csp^2$  clusters and the coating hardness increase, as well as during annealing micro-hardness of C/Ti, TiN/C, C/TiN coatings increases. The influence laws of formation modes on the properties of nitrogen doped carbon coatings have been determined. The results showed that high nitrogen pressure induces the formation of  $C\equiv N$  and  $C-N$  bonds and the increase in the size of  $Csp^2$  clusters.

**Efficiency:** The obtained results can be used to modify the operating contact surface by depositing coatings onto their surface in order to improve their working life. Bilayer coatings based on carbon are effective when they are used as high hard, tribological and optical parts of machine and mechanisms with various purposes.

**Application field:** tool and die industry, machinery manufacturing, optics, tribotechnics.





Научное издание

Чжоу Бин

**ФАЗОВЫЙ СОСТАВ, СТРУКТУРА И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
ДВУХСЛОЙНЫХ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ ПОКРЫТИЙ,  
ФОРМИРУЕМЫХ ИЗ КАТОДНОЙ ИМПУЛЬСНОЙ ПЛАЗМЫ**

Автореферат диссертации на соискание учёной степени  
кандидата технических наук  
по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния

Подписано в печать 14.01.2014 г. Формат бумаги 60×84 1/16.  
Бумага офсетная №1. Гарнитура Таймс. Напечатано на ризографе.  
Усл. Печ. Л. 1,4. Тираж 60 экз. Зак. №

---

ИММС НАНБ, 246050, г. Гомель, ул. Кирова 32А

Лицензия № 02330/0494358 от 16.03.09