

ФАНО России

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт сильноточной электроники Сибирского отделения

Российской академии наук

(ИСЭ СО РАН)

Отдел образовательной деятельности

НАУЧНЫЙ ДОКЛАД

об основных результатах

научно-квалификационной работы (диссертации) на тему:

«ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ФОРМИРОВАНИЯ $a\text{-C:H:SiO}_x$
ПЛЁНОК МЕТОДОМ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ»

Направление подготовки:

11.06.01 – Электроника, радиотехника
и системы связи

Профиль подготовки (специальность):

05.27.02 – Вакуумная и плазменная
электроника

Аспирант



(подпись)

Гренадёров Александр Сергеевич

Научный руководитель:

Соловьёв Андрей Александрович,
к.т.н., зав. лабораторией прикладной
электроники ИСЭ СО РАН

Томск – 2018

Актуальность работы

В последнее время интерес к технологиям получения функциональных слоев и покрытий неуклонно растет. Это связано с увеличением количества прикладных задач, в которых требуется обеспечить широкий спектр физико-механических характеристик поверхности новых материалов. Уникальным набором характеристик обладают алмазоподобные углеродные пленки (DLC). В зависимости от условий формирования они могут иметь высокую твердость (до 60 ГПа) [1-3], низкий коэффициент трения (менее 0,2) и скорость износа (менее 10^{-5} мм³Н⁻¹м⁻¹) [4-6], высокий коэффициент пропускания в ИК-области длин волн [4, 7] и отличную совместимость с биологической средой человека [8-10].

Однако, несмотря на указанные достоинства, DLC пленки обладают рядом серьезных недостатков, связанных с высокими внутренними напряжениями (около 3-7 ГПа) и низкой термостабильностью [11-13]. Следствием первого недостатка является плохая адгезия и отслаивание пленок, в то время как графитизация пленок при температуре около 300°C приводит к снижению их механических и трибологических характеристик. Одним из способов устранения этих недостатков DLC пленок является легирование их различными элементами, например Si или SiO_x [14-16]. Такие кремний-углеродные пленки в литературе упоминаются как DLC:SiO_x, DLN или a-C:H:SiO_x. Для данных структур характерны низкие внутренние напряжения (менее 1 ГПа) [17, 18], что обеспечивает отличную адгезию ко многим типам подложек и дает возможность формировать пленки толщиной десятки микрометров.

a-C:H:SiO_x пленки по своим свойствам не намного уступают DLC пленкам и характеризуются твердостью 10-20 ГПа, модулем упругости 30-150 ГПа [18-20], коэффициентом трения 0,02-0,2 [17, 21], низкой скоростью износа 10^{-5} - 10^{-8} мм³Н⁻¹м⁻¹ [21, 22], прозрачностью в видимой и ИК-области длин волн ~80-85% [23, 24] и др. Такие свойства позволяют использовать a-C:H:SiO_x пленки в качестве износостойких антифрикционных покрытий на

деталей двигателей внутреннего сгорания, в МЭМС технологиях, медицине, промышленности, литографии [25] и множестве других применений.

Наиболее распространенным методом осаждения $a\text{-C:H:SiO}_x$ пленок является метод плазмохимического осаждения с подачей высокочастотного (ВЧ) смещения на подложку (RF PECVD/PACVD) [14-16, 21-23]. Недостатками данного метода являются высокая стоимость ВЧ источника питания, необходимость в устройстве согласования ВЧ источника электропитания с нагрузкой, а также серьезные трудности при масштабировании технологии на подложки большой площади [19]. В связи с этим, перспективным выглядит использование импульсного биполярного напряжения смещения, показавшего свою эффективность при осаждении непроводящих оксидных пленок методом магнетронного распыления [26, 27]. Преимуществом этого вида напряжения смещения, по сравнению с высокочастотным, является отсутствие ограничений по мощности и по размеру обрабатываемых изделий, необходимости в устройстве согласования, большее количество варьируемых параметров импульсов (частота, амплитуда и длительность).

По этой причине **актуальным** является исследование преимуществ использования биполярного напряжения смещения при плазмохимическом осаждении диэлектрических $a\text{-C:H:SiO}_x$ пленок, выявление особенностей их формирования, а также структуры и свойств.

Цель работы

Основной целью работы является исследование особенностей формирования $a\text{-C:H:SiO}_x$ пленок в условиях несамостоятельного дугового разряда с накаливаемым катодом в смеси аргона с парами полифенилметилсилоксана с приложением к подложке импульсного биполярного напряжения смещения и возможности применения полученных пленок для решения различных практических задач.

Для достижения цели в работе были решены следующие **задачи**:

1. Исследованы вольтамперные характеристики плазмогенератора на основе несамостоятельного дугового разряда с накаливаемым катодом и измерены параметры генерируемой плазмы.

2. Установлены зависимости между основными параметрами процесса осаждения, такими как рабочее давление аргона, расход полифенилметилсилоксана, величина магнитного поля, амплитуда отрицательного импульса биполярного напряжения смещения подложки, расстояние плазмогенератор/подложка и структурой/свойствами формируемых $a-C:H:SiO_x$ пленок.

3. Найдены оптимальные условия осаждения $a-C:H:SiO_x$ пленок, обеспечивающих повышение электрической прочности миллиметровых вакуумных промежутков между титановыми электродами.

4. Найдены оптимальные условия осаждения $a-C:H:SiO_x$ пленок, повышающих механические и трибологические характеристики образцов из стали марки 12X18H10T и титанового сплава ВТ1-0, а также улучшающих прозрачность образцов кремния в диапазоне длин волн 3-7 мкм.

Методы исследования

Исследованные $a-C:H:SiO_x$ плёнки были получены на модернизированной вакуумной установке ННВ-6.6-И1, оснащенной плазмогенератором с накаливаемым катодом, создающим несамостоятельный дуговой разряд в смеси аргона с парами полифенилметилсилоксана (ПФМС-2/5Л), комбинированный с подачей на подложку высокочастотного или импульсного биполярного напряжения смещения.

Полученные $a-C:H:SiO_x$ плёнки исследовались следующими методами: ИК-Фурье спектроскопия (Nicolet 5700), спектроскопия комбинационного рассеяния (комплекс Centaur U HR), атомно-силовая микроскопия (AFM Solver P47), энергодисперсионный анализ (Philips SEM 515, оснащенный микроанализатором элементного состава EDAX ECON IV), наноиндентирование (Nanotest 600), скретч-тестирование (Micro-Scratch

Tester MST-S-AX). Исследования а-С:Н:SiO_x плёнок производились при участии научного центра коллективного пользования ТГУ, ТомЦКП СО РАН, ЦКП и ЦИСМ ТПУ.

Научные положения, сформулированные на основе результатов исследования:

1. При осаждении а-С:Н:SiO_x пленок в плазме несамостоятельного дугового разряда с накаливаемым катодом, содержащей аргон и пары полифенилметилсилоксана, увеличение рабочего давления аргона от $2,5 \cdot 10^{-2}$ до $2,8 \cdot 10^{-1}$ Па и амплитуды отрицательного импульса биполярного напряжения смещения подложки от 100 до 650 В приводит к улучшению механических свойств пленок (увеличению твердости с 3,3 до 13,57 ГПа, модуля упругости с 35,8 до 121,6 ГПа, сопротивления пластической деформации с 27 до 169 МПа), а также к изменению ширины запрещенной зоны в диапазоне 2,6-2,3 эВ, энергии Урбаха в диапазоне 547-718 мэВ и прозрачности пленок в видимом диапазоне длин волн от 88,7 до 69,4%, за счет увеличения содержания sp³ гибридизированных атомов углерода и изменения содержания функциональных групп Si-O, Si-C, Si-H и C-H в пленке.

2. При осаждении а-С:Н:SiO_x пленок в плазме несамостоятельного дугового разряда с накаливаемым катодом, содержащей аргон и пары полифенилметилсилоксана, увеличение расхода прекурсора в диапазоне 35-287 мкл/мин приводит к повышению скорости осаждения с 17 до 221 нм/мин без существенных изменений их твердости ($14 \pm 0,8$ ГПа), модуля упругости ($123,5 \pm 6$ ГПа) и упругого восстановления ($92 \pm 1,5\%$). При этом индекс пластичности и сопротивление пластической деформации имеют максимальные значения (0,12 и 203 МПа, соответственно) при расходе прекурсора 175 мкл/мин.

3. Осаждение а-С:Н:SiO_x пленок толщиной $3 \pm 0,2$ мкм на титановые электроды позволяет повысить электрическую прочность миллиметровых вакуумных промежутков с $1,5 \pm 0,2$ МВ/см до $1,9 \pm 0,2$ МВ/см за счет снижения

шероховатости поверхности электродов и эмиссионных токов с диэлектрической поверхности.

4. Осаждение $a\text{-C:H:SiO}_x$ пленок толщиной $2\pm 0,2$ мкм на образцы из стали марки 12X18H10T обеспечивает повышение твердости образцов с 8,1 до 15,4 ГПа, снижение их коэффициента трения с 0,55 до 0,095 и скорости износа с $6\cdot 10^{-4}$ до $4,9\cdot 10^{-6}$ мм³/Н·м, а на образцах из титанового сплава BT1-0 эти параметры улучшаются с 3,3 до 12,4 ГПа, с 0,37 до 0,097, и с $1,3\cdot 10^{-3}$ до $6,6\cdot 10^{-6}$ мм³/Н·м, соответственно.

5. Осаждение $a\text{-C:H:SiO}_x$ пленок твердостью 15 ± 2 ГПа и толщиной 450 ± 30 нм и 620 ± 40 нм на образцы кремния толщиной 350 ± 20 мкм, обладающего прозрачностью $50\pm 2\%$ в инфракрасной области длин волн 2-14 мкм, обеспечивает увеличение интегральной прозрачности образцов в диапазоне длин волн 3-7 мкм до 80% ($T_{3,7 \text{ мкм}} = 90\%$) и в диапазоне 4-8 мкм до 82% ($T_{5,9 \text{ мкм}} = 93\%$), соответственно.

Достоверность и обоснованность полученных результатов:

Достоверность **первого** и **второго** научного положения подтверждается воспроизводимостью результатов, близкой к 80% при неоднократном повторении экспериментов, проводимых при одинаковых условиях осаждения.

Достоверность **третьего** научного положения подтверждается воспроизводимостью результата, близкой к 90% при неоднократном повторении эксперимента (не менее 5 раз) в одних и тех же условиях.

Достоверность результатов, отраженных в **четвертом** научном положении подтверждается воспроизводимостью результата, близкой к 90% при неоднократном повторении эксперимента при одних и тех же условиях осаждения.

Достоверность результатов, отраженных в **пятом** научном положении подтверждается воспроизводимостью результата, близкой к 95% при многократном повторении эксперимента (не менее 10 раз) при одних и тех же условиях осаждения.

Научная новизна работы заключается в том, что впервые:

– Обнаружено, что увеличение рабочего давления аргона в диапазоне $2,5 \cdot 10^{-2} - 2,8 \cdot 10^{-1}$ Па при плазмохимическом осаждении а-С:Н:SiO_x пленок с подачей биполярного напряжения смещения на подложку приводит к улучшению механических характеристик формируемых пленок и изменению их оптических свойств за счет увеличения количества ионов, бомбардирующих поверхность пленки в процессе ее роста (2016-2017 гг.).

– Показано, что импульсное биполярное напряжение смещения, подаваемое на подложку с частотой 100 кГц в процессе плазмохимического осаждения непроводящих а-С:Н:SiO_x пленок, обладает сопоставимой эффективностью с высокочастотным смещением (13,56 МГц) и позволяет улучшать механические характеристики а-С:Н:SiO_x пленок (2016-2018 гг.).

– Обнаружено, что диэлектрические а-С:Н:SiO_x пленки обеспечивают повышение электрической прочности миллиметровых вакуумных промежутков (2016 г.).

– Показано, что а-С:Н:SiO_x пленки обеспечивают повышение твердости, снижение коэффициента трения и скорости износа на образцах из стали 12Х18Н10Т более чем в 1,9 раза, более чем в 5,8 раз и более чем в 122 раза, соответственно, а на подложках титанового сплава ВТ1-0 более чем в 3,7 раза, более чем в 3,8 раз и более чем в 196 раз, соответственно.

– Показано, что осаждение а-С:Н:SiO_x пленок обеспечивает увеличение интегральной прозрачности Si пластин в диапазоне 3-7 мкм с 50 до 80%, а в диапазоне 4-8 мкм с 50 до 82%.

Практическая значимость

Установлено, что импульсное биполярное напряжение смещения, подаваемое на подложку в процессе плазмохимического осаждения, обеспечивает получение а-С:Н:SiO_x пленок с высокими механическими и трибологическими характеристиками, сопоставимыми с характеристиками пленок, формируемых с использованием высокочастотного напряжения

смещения. Показано, что скорость осаждения а-C:H:SiO_x пленок можно повысить на порядок величины увеличением расхода полифенилметилсилоксана без существенных изменений их твердости, модуля упругости и упругого восстановления. Полученные в работе результаты могут быть использованы при создании технологий высокоскоростного осаждения а-C:H:SiO_x пленок толщиной десятки микрометров для следующих применений: повышение твердости и износостойкости изделий из нержавеющей стали и титановых сплавов, просветление и защита элементов ИК оптики, повышение пробивной прочности вакуумных промежутков в электрофизических установках, биоинертные покрытия на имплантатах и др.

Апробация результатов работы

Материалы результатов работы докладывались и обсуждались на следующих российских и международных конференциях:

1. IV Международная научно-техническая конференция молодых учёных, аспирантов и студентов «Высокие технологии в современной науке и технике», Томск, Россия, 2015 г.
2. 27th International symposium on discharges and electrical insulation in vacuum (ISDEIV 2016), Suzhou, China, 2016 г.
3. XIII Международная конференция «Газоразрядная плазма и её применение» посвященная 100-летию со дня рождения академика М.Ф.Жукова, Новосибирск, Россия, 2017 г.
4. VI Международная научно-техническая конференция молодых ученых, аспирантов и студентов «Высокие технологии в современной науке и технике», Томск, Россия, 2017 г.
5. Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых ученых «ВНКСФ-24», Томск, Россия, 2018 г.
6. XV Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук», Томск, Россия, 2018 г.

Личный вклад автора

Представленные в работе основные результаты были получены автором лично. Постановка основных задач работы осуществлялась совместно с научным руководителем Соловьёвым А.А.

Подготовка экспериментального оборудования, проведение физического эксперимента, обработка полученных экспериментальных данных и формулирование выводов осуществлялось автором лично. Анализ, интерпретация и обсуждение полученных результатов осуществлялось автором при участии сотрудников лаборатории прикладной электроники ИСЭ СО РАН Соловьёва А.А., Оскомова К.В., Работкина С.В.

Проведение исследований полученных $a\text{-C:H:SiO}_x$ пленок с использованием атомно-силовой микроскопии и наноиндентирования осуществлялись Оскомовым К.В. Исследования методом ИК-Фурье спектроскопии проводились ведущим инженером «Института химии и нефти СО РАН» Рябовой Н.В. при непосредственном участии самого автора. Проведение тестовых испытаний на электрическую прочность вакуумных промежутков осуществлялось младшим научным сотрудником лаборатории вакуумной электроники ИСЭ СО РАН Онищенко С.А. Иные исследования полученных образцов проводились в специализированных центрах коллективного пользования ТПУ и ТГУ.

Написание публикаций и подготовка докладов на конкурсы и конференции осуществлялись автором лично.

Публикации по результатам работы

Основные результаты работы изложены в 6 научных работах: 3 статьи в журналах, включённых в Перечень рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание учёной степени кандидата наук (из них 2 статьи в зарубежных научных журналах, индексируемых базой Web of Science и Scopus); 3 публикации в сборниках докладов материалов международной конференции (из них 1 публикация в сборнике, индексируемом Scopus).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. *Зависимость физико-механических свойств а-С:Н:SiO_x плёнок от условий осаждения.*

Параметры осаждения играют важную роль для получения необходимых характеристик любых плёнок. На свойства а-С:Н:SiO_x плёнок сильное влияние оказывает рабочее давление аргона (p_{Ar}), величина напряжения смещения (U_{bias}), расстояние между подложкой и плазмогенератором (L_{Sub-rg}), расход прекурсора ($v_{ПФМС}$), величина магнитного поля на оси системы (B) и т.д. В данном разделе приведены результаты исследования физико-механических, оптических и структурных свойств от условий осаждения.

Показано, что увеличение p_{Ar} в диапазоне от $2,5 \cdot 10^{-2}$ до $2,8 \cdot 10^{-1}$ Па при подаче на подложку импульсного биполярного напряжения смещения с амплитудой отрицательного импульса -100 В и постоянном расходе прекурсора (ПФМС) 50 мкл/мин приводит к увеличению твердости H формируемых а-С:Н:SiO_x плёнок с 3,29 до 9,80 ГПа и модуля упругости E с 35,80 до 87,75 ГПа. За счет повышения H и E изменяются упруго-пластические свойства пленок, в частности индекс пластичности (H/E) увеличивается с 0,092 до 0,11, а сопротивление пластической деформации (H^3/E^2) с 27 до 122 МПа. В таблице 1 представлены основные механические и упруго-пластические свойства а-С:Н:SiO_x плёнок, полученных при различном p_{Ar} .

Таблица 1. Основные механические и упруго-пластические характеристики а-С:Н:SiO_x плёнок, полученных при различном p_{Ar}

| p_{Ar} (Па) | H (ГПа) | E (ГПа) | H/E | H^3/E^2 (МПа) |
|---------------------|--------------|--------------|-------|--------------------|
| $2,5 \cdot 10^{-2}$ | 3,29 | 35,8 | 0,092 | 27,8 |
| $9 \cdot 10^{-2}$ | 4,7 | 50,2 | 0,093 | 41,2 |
| $2 \cdot 10^{-1}$ | 6,9 | 71,3 | 0,097 | 64,5 |
| $2,8 \cdot 10^{-1}$ | 9,8 | 87,7 | 0,112 | 122,3 |

Согласно результатам Рамановской спектроскопии, повышение p_{Ar} приводит к смещению G-полосы в сторону низких энергий и снижению интенсивности D-полосы (рисунок 1). Это свидетельствует об увеличении количества sp^3 гибридизированных атомов углерода в плёнке.

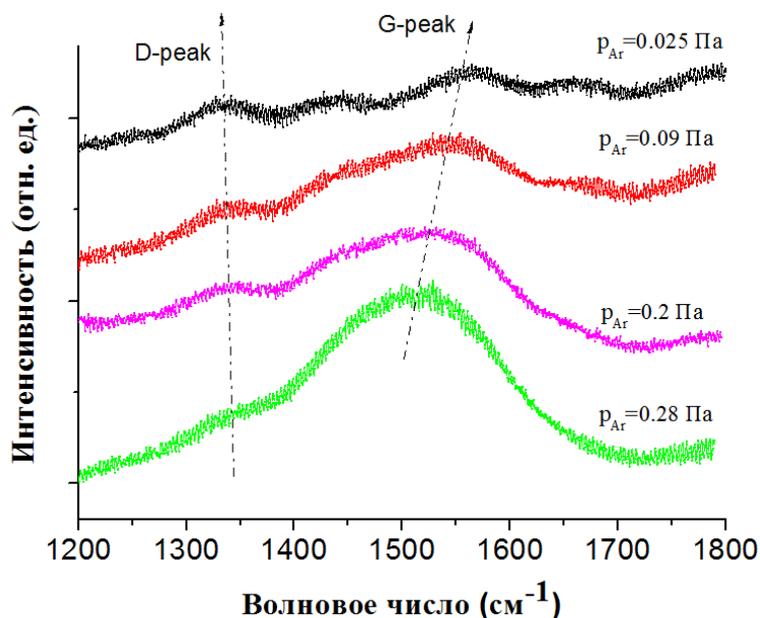


Рисунок 1. Рамановские спектры a-C:H:SiO_x плёнок, формируемых при различном p_{Ar} .

Результаты ИК-Фурье спектроскопии свидетельствуют об увеличении интенсивности линий Si-C, Si-H, Si-O и C-H с повышением p_{Ar} (рисунок 2).

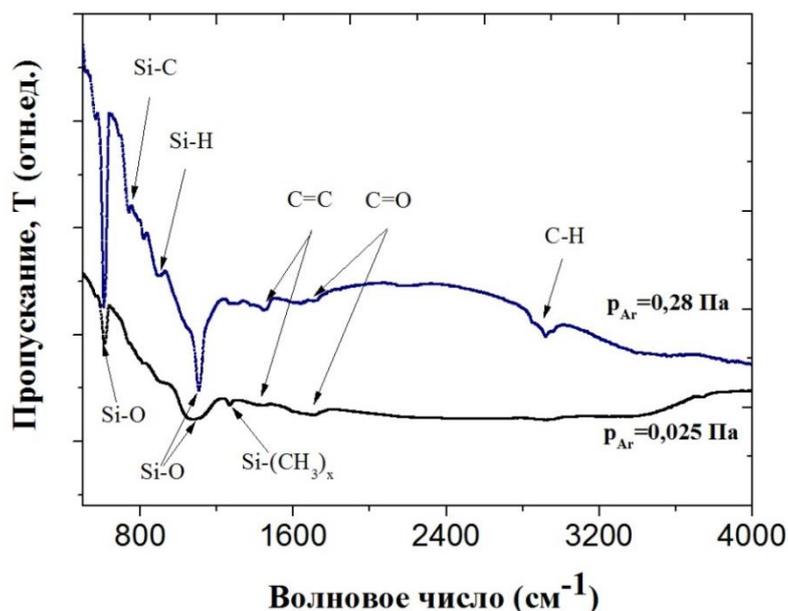


Рисунок 2. ИК-Фурье спектры a-C:H:SiO_x пленок, формируемых при различном p_{Ar}

Во всем диапазоне p_{Ar} от $2,5 \cdot 10^{-2}$ до $2,8 \cdot 10^{-1}$ Па для а-С:Н:SiO_x пленок наблюдалась высокая интегральная прозрачность в видимом диапазоне длин волн 380-780 нм (более 86% при толщине пленок $1 \pm 0,2$ мкм) (рисунок 3). Вычисленная методом Тауца ширина запрещенной зоны E_g снижается с повышением p_{Ar} от 2,6 до 2,4 эВ. Ширина хвостов зон E_U (энергия Урбаха) определялась с использованием эмпирического правила Урбаха. Она связана с разупорядоченностью в пленке и появляется из-за локализованных состояний электронов в нормально установленной запрещенной зоне. С повышением p_{Ar} энергия Урбаха увеличивается с 547 до 634 мэВ.

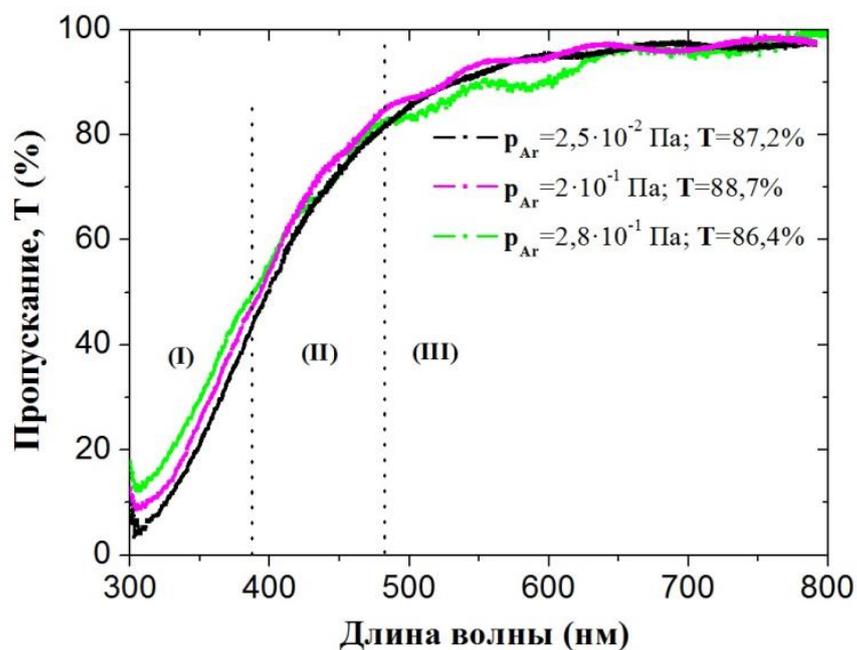


Рисунок 3. Спектры пропускания а-С:Н:SiO_x пленок в диапазоне длин волн 300-800 нм, формируемых при различном p_{Ar}

Поверхность а-С:Н:SiO_x пленок имеет низкую шероховатость. Как видно из рисунка 4 на участках размером 1×1 мкм среднеквадратичная шероховатость поверхности R_q пленок увеличивается от 0,39 до 1,03 нм при увеличении p_{Ar} . Это связано с тем, что при увеличении давления Ar увеличивается количество бомбардирующих пленку ионов аргона, стимулирующих поверхностную диффузию, локальное зарождение и рост графитовых кластеров, вызывающих увеличение шероховатости пленки на наноуровне [28].

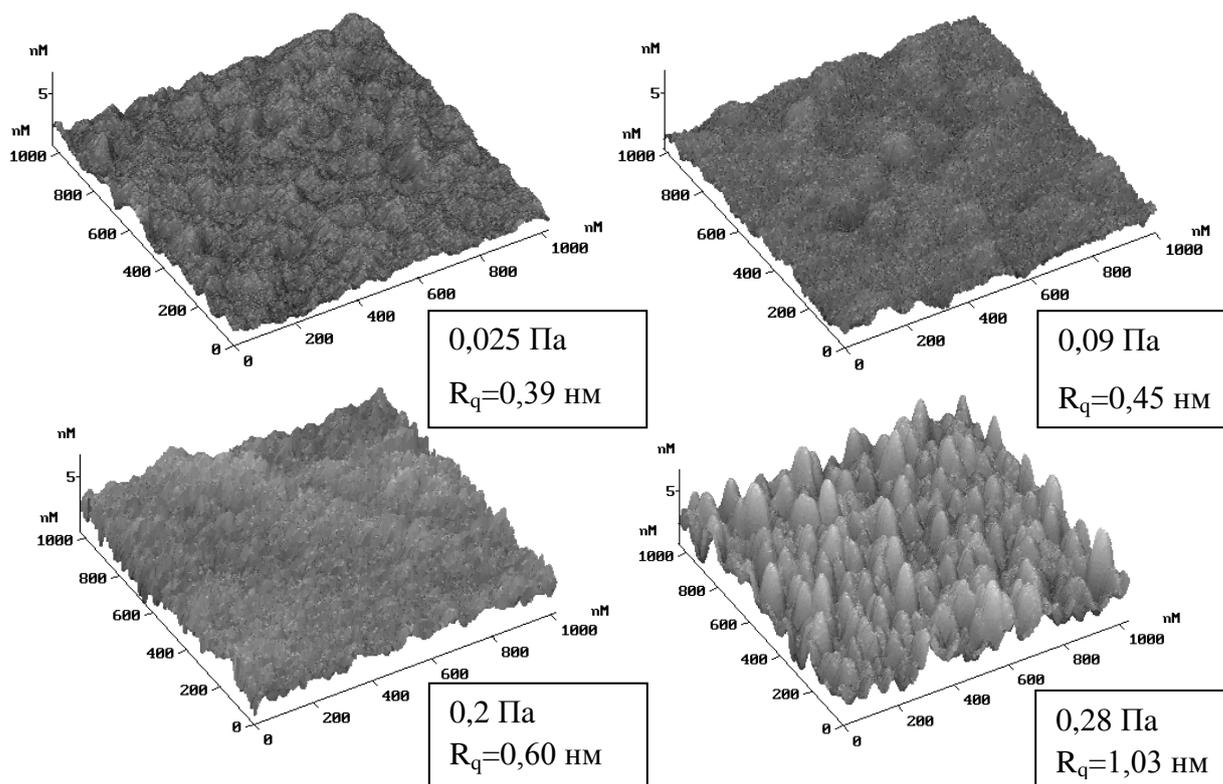


Рисунок 4. Морфология поверхности a-C:H:SiO_x пленок, формируемых при различном p_{Ar}

Увеличение амплитуды отрицательного импульса биполярного напряжения смещения U_{bias} от -100 до -650 В при постоянном давлении аргона 0.025 Па и расходе прекурсора 50 мкл/мин, также способствует повышению твердости H и модуля упругости E от $3,29$ до $13,57$ ГПа и от $35,80$ до $121,60$ ГПа, соответственно. При этом изменяются и упруго-пластические свойства пленок, в частности H/E увеличивается от $0,092$ до $0,112$, а H^3/E^2 от 27 до 169 МПа (таблица 2).

На Рамановских спектрах, представленных на рисунке 5, также наблюдается смещение G-полосы в сторону низких энергий, снижение интенсивности D-полосы и уменьшение соотношения I_D/I_G . Это свидетельствует об увеличении содержания sp^3 гибридизированных атомов углерода в пленках, что обуславливает повышение их механических и упруго-пластических характеристик.

Таблица 2. Основные механические и упруго-пластические характеристики $a\text{-C:H:SiO}_x$ плёнок, полученных при различном U_{bias}

| U_{bias} | H | E | H/E | H^3/E^2 |
|-------------------|-------|-------|-------|-----------|
| (В) | (ГПа) | (ГПа) | | (МПа) |
| 100 | 3,29 | 35,8 | 0,092 | 27,8 |
| 300 | 9,83 | 94,9 | 0,103 | 105,5 |
| 500 | 11,84 | 111,6 | 0,106 | 133,3 |
| 650 | 13,57 | 121,6 | 0,112 | 169 |

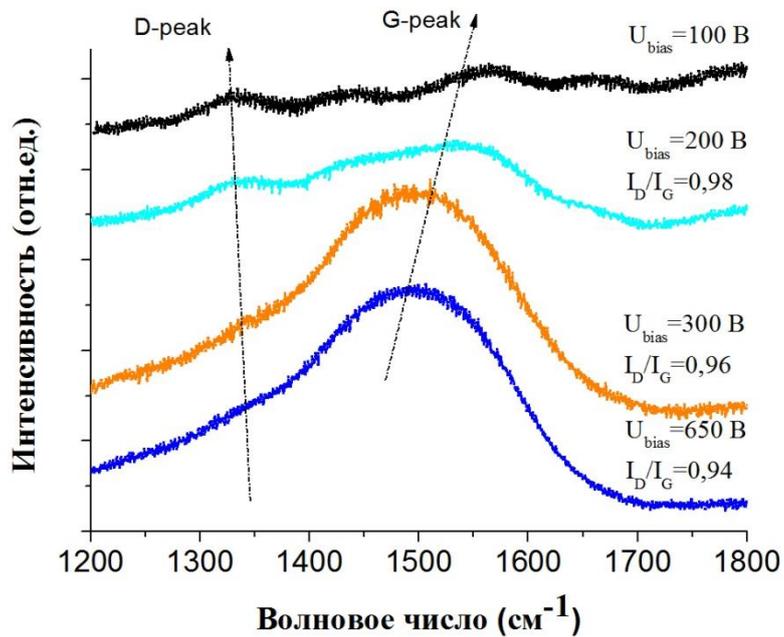


Рисунок 5. Рамановские спектры $a\text{-C:H:SiO}_x$ плёнок, формируемых при различном U_{bias}

Увеличение U_{bias} от 100 до 650 В приводит к снижению интегральной прозрачности плёнок в видимом диапазоне длин волн 380-780 нм с 87 до 69%, как показано на рисунке 6. При этом ширина запрещенной зоны E_g плёнок снижается с 2,6 до 2,3 эВ, а энергия Урбаха E_U увеличивается с 547 до 718 мэВ.

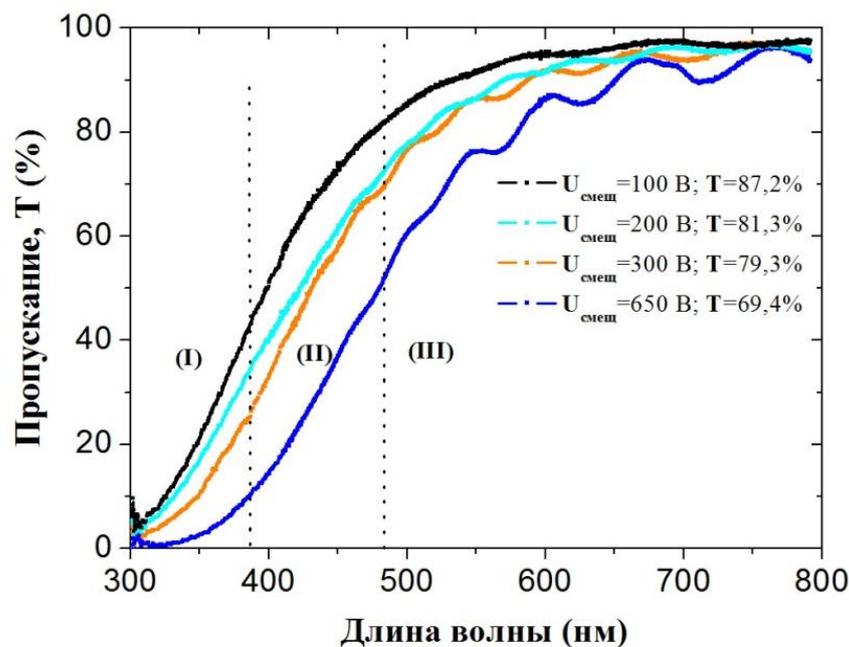


Рисунок 6. Спектры пропускания а-С:Н:SiO_x пленок в диапазоне длин волн 300-800 нм, формируемых при различном U_{bias}

Таким образом, видно, что параметры пленок регулируются в широком диапазоне в зависимости от условий осаждения и должны выбираться исходя из конкретной прикладной задачи. Для формирования а-С:Н:SiO_x пленок с высокими механическими свойствами оптимальное давление аргона – 0,1 Па, а напряжение смещения 500-650 В. При таких условиях наблюдается максимальная твердость пленок, а скорость осаждения составляет ~20 нм/мин.

Магнитное поле на оси системы плазмогенератора, создаваемое электромагнитной катушкой, также способствует изменению механических свойств а-С:Н:SiO_x пленок. Повышение величины магнитного поля должно приводить к увеличению концентрации плазмы на оси плазмогенератора и, соответственно, плотности ионного тока на подложку. Из рисунка 7 видно что, с повышением величины магнитного поля на оси системы плазмогенератора B , плотность ионного тока J_i на подложку увеличивается в несколько раз. Измерения J_i производились с помощью плоского зонда с охранным кольцом. Видно, что плотность ионного тока уменьшается с увеличением расстояния между подложкой и плазмогенератором.

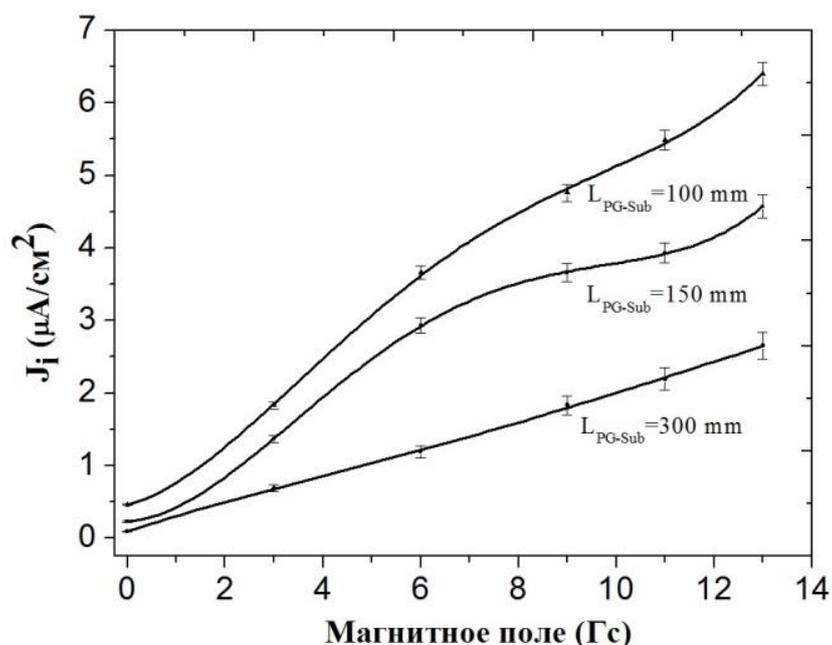


Рисунок 7. Зависимость плотности ионного тока J_i от величины магнитного поля для нескольких расстояний между плазмодгенератором и подложкой $L_{\text{PG-Sub}}$

Из таблицы 3 можно увидеть, что существует оптимальная величина магнитного поля B – 3-6 Гс, при которой обеспечивается максимальная твердость пленок (~ 14 ГПа) при индексе пластичности $\sim 0,1$ и сопротивлении пластической деформации ~ 130 МПа.

Таблица 3. Механические и упруго-пластические характеристики $a\text{-C:H:SiO}_x$ плёнок, полученных при различной величине магнитного поля при расстоянии $L_{\text{PG-Sub}} = 150$ мм, $p_{\text{Ar}} = 0,1$ Па и $U_{\text{bias}} = -500$ В

| B (Гс) | H (ГПа) | E (ГПа) | H/E | H^3/E^2 (МПа) |
|-------------|--------------|--------------|-------|--------------------|
| - | 8,73 | 90,2 | 0,097 | 82 |
| 3 | 12,46 | 125 | 0,099 | 124 |
| 6 | 12,14 | 116,8 | 0,104 | 131 |
| 9 | 11,69 | 118,9 | 0,098 | 113 |

Изменение расстояния между подложкой и плазмодгенератором $L_{\text{PG-Sub}}$ также оказывает сильное влияние на свойства $a\text{-C:H:SiO}_x$ пленок поскольку

при этом изменяется плотность ионного тока J_i , воздействующего на плёнку в процессе роста. Как показано на рисунке 8, при уменьшении расстояния между подложкой и плазмодгенератором L_{PG-Sub} с 300 до 100 мм плотность ионного тока на подложку увеличивается более чем в 4 раза. В этом случае давление аргона составило 0,1 Па, напряжение смещения -500 В, а величина магнитного поля на оси системы 3 Гс.

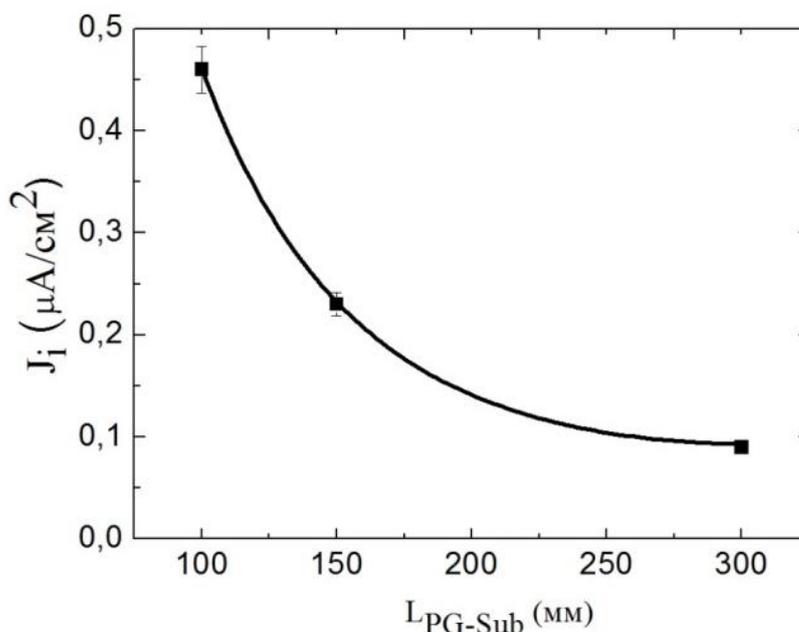


Рисунок 8. Зависимость плотности ионного тока J_i от расстояния между плазмодгенератором и подложкой L_{PG-Sub}

Так, с уменьшением расстояния L_{Sub-PG} со 150 до 100 мм твердость H , модуль упругости E и сопротивление пластической деформации H^3/E^2 полученных $a-C:H:SiO_x$ пленок увеличиваются (таблица 3). Улучшение механических характеристик обусловлено более интенсивным ионным воздействием на пленку в процессе роста.

Как показано в таблице 4, при уменьшении расстояния L_{PG-Sub} наблюдается тенденция увеличения краевого угла смачивания с водой и глицерином и, соответственно, снижения общей поверхностной энергии до 17,9 мН/м. Краевой угол смачивания определялся по профилю капли, а общая поверхностная энергия рассчитывалась с использованием уравнения Оуэнса-Вендта.

Таблица 3. Основные механические и упруго-пластические характеристики a-C:H:SiO_x плёнок, для нескольких расстояний L_{Sub-PG} и U_{bias}

| U _{bias} (В) | H (ГПа) | | E (ГПа) | | H ³ /E ² (МПа) | |
|--------------------------|----------|----------|----------|----------|--------------------------------------|----------|
| | 100 (мм) | 150 (мм) | 100 (мм) | 150 (мм) | 100 (мм) | 150 (мм) |
| 130 | 7,58 | 4,04 | 68,7 | 32,5 | 92,3 | 62,4 |
| 300 | 12,2 | 8,99 | 104,1 | 79,4 | 167,5 | 115,2 |
| 500 | 15 | 12,46 | 135,2 | 125 | 184,6 | 124 |
| 1000 | 14,41 | 12,07 | 126,6 | 120,4 | 187 | 121 |

Таблица 4. Основные результаты измерения смачиваемости a-C:H:SiO_x плёнок, для нескольких расстояний L_{Sub-PG} и U_{bias}

| U _{bias} (В) | α _{вода} (°) | | α _{глицерин} (°) | | σ (мН/м) | |
|--------------------------|-----------------------|----------|---------------------------|----------|----------|----------|
| | 100 (мм) | 150 (мм) | 100 (мм) | 150 (мм) | 100 (мм) | 150 (мм) |
| 130 | 84,5 | 62,6 | 82,4 | 67,5 | 21,9 | 41 |
| 300 | 85,5 | 77,4 | 84,5 | 77,9 | 21,2 | 27,3 |
| 500 | 91,1 | 75,2 | 82,2 | 72 | 20,7 | 28,7 |
| 1000 | 91,8 | 90,3 | 86,5 | 82,2 | 17,9 | 20,5 |

Здесь α_{вода} – краевой угол смачивания водой, α_{глицерин} – краевой угол смачивания глицерином, σ – общая поверхностная энергия.

Согласно результатам ИК-Фурье спектроскопии в диапазоне волновых чисел 2750-3150 см⁻¹, представленным на рисунке 9 (а и б), повышение плотности ионного тока вблизи подложки за счет уменьшения расстояния L_{PG-Sub} и увеличения U_{bias} приводит к трансформации sp²-СН в sp³-СН₂ и sp³-СН₃ группы. В свою очередь, sp³-СН₂ и sp³-СН₃ группы имеют гидрофобную природу и способствуют увеличению краевого угла смачивания и снижению общей поверхностной энергии a-C:H:SiO_x пленок.

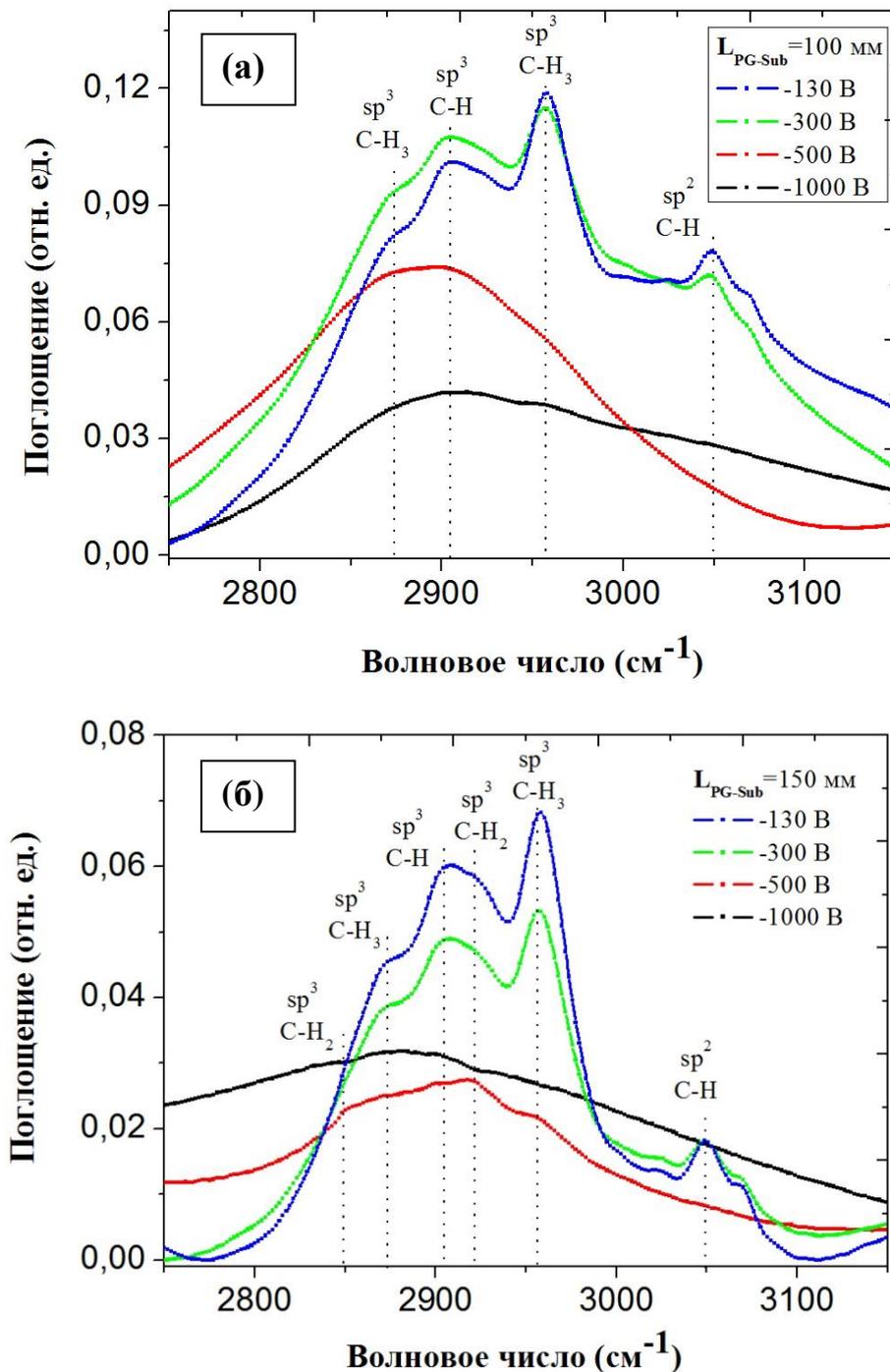


Рисунок 9. ИК-Фурье спектры а-С:Н:SiO_x пленок, формируемых при различном U_{bias}: а – L_{PG-Sub} = 100 мм, б – L_{PG-Sub} = 150 мм

Зависимость механических и структурных свойств а-С:Н:SiO_x пленок от расхода полифенилметилсилоксана (ПФМС) изучалась при следующих параметрах осаждения: (расстояние L_{PG-Sub} = 100 мм, напряжение смещения U_{bias} = 500 В, рабочее давление аргона p_{Ar} = 0,1 Па и величина магнитного поля B = 3 Гс). Как показано на рисунке 10, скорость роста а-С:Н:SiO_x пленок

увеличивается с 17 до 221 нм/мин с повышением расхода ПФМС в диапазоне 35-287 мкл/мин.

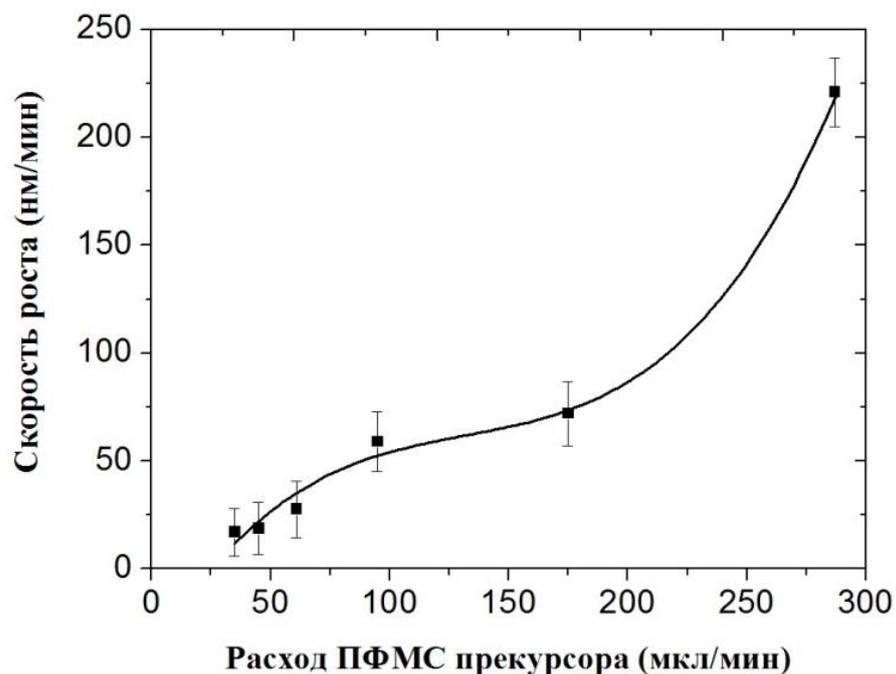


Рисунок 10. Зависимость скорости роста а-С:Н:SiO_x пленок от расхода ПФМС прекурсора

Несмотря на значительное увеличение скорости роста а-С:Н:SiO_x пленок, твердость Н полученных а-С:Н:SiO_x пленок (14±0,8 ГПа) и модуль упругости Е (123,5±6 ГПа) изменяются незначительно. В таблице 5 представлена твердость, модуль упругости, индекс пластичности и сопротивление пластической деформации для различного расхода ПФМС. Максимальные значения твердости и модуля упругости наблюдаются при расходе 95 мкл/мин. Лучшие упруго-пластические характеристики полученных а-С:Н:SiO_x пленок наблюдаются при расходе 175 мкл/мин: индекс пластичности Н/Е составляет 0,119, а сопротивление пластической деформации Н³/Е² – 203 МПа.

На рисунке 11 представлены гистограммы упругого восстановления W_e при нескольких нагрузках на индентор для а-С:Н:SiO_x пленок, полученных при различных расходах ПФМС прекурсора. Можно заметить, что при низкой нагрузке 2 мН W_e составляет более 90-93%, т.е. пленка очень хорошо восстанавливается после деформации. При увеличении нагрузки до 20 мН,

W_e снижается до 73-78%, что также является высоким показателем упругого восстановления пленок.

Таблица 5. Основные механические и упруго-пластические характеристики $a-C:H:SiO_x$ плёнок, для различного расхода ПФМС

| $V_{\text{ПФМС}}$ (мкл/мин) | H (ГПа) | E (ГПа) | H/E | H^3/E^2 (МПа) |
|--------------------------------|------------|------------|-------|--------------------|
| 35 | 13,33 | 121,7 | 0,109 | 160 |
| 61 | 13,92 | 124,6 | 0,111 | 173 |
| 95 | 14,81 | 129,5 | 0,114 | 194 |
| 175 | 14,18 | 118,4 | 0,119 | 203 |
| 288 | 13,99 | 123,3 | 0,113 | 180 |

Здесь $V_{\text{ПФМС}}$ – расход ПФМС прекурсора, H – твердость, E – модуль упругости, H^3/E^2 – сопротивление пластической деформации.

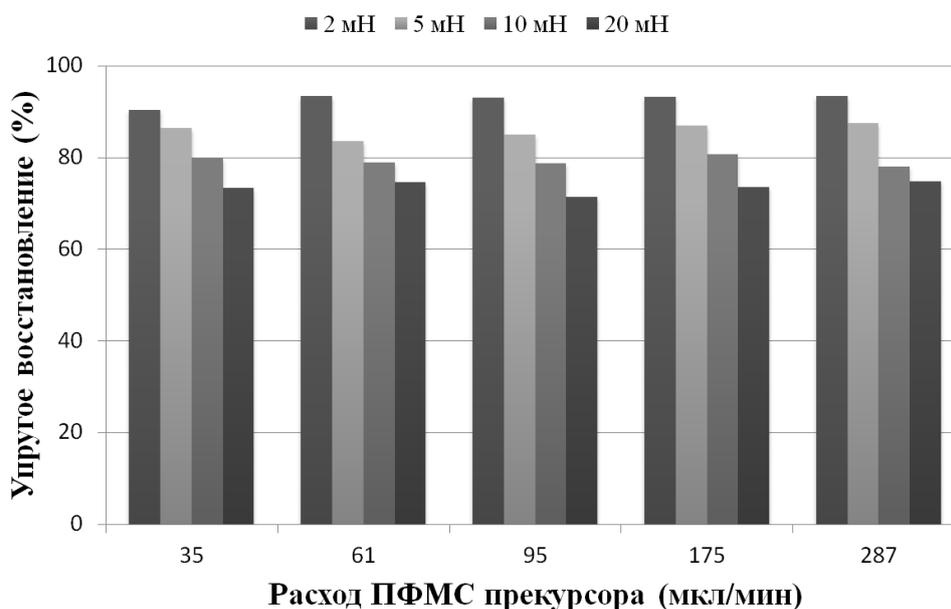


Рисунок 11. Упругое восстановление W_e $a-C:H:SiO_x$ пленок при различных нагрузках на индентор для различных расходов ПФМС

Упругое восстановление W_e , выраженное в процентах, является важным параметром твердых пленок и характеризует способность пленки вернуться в исходное состояние после снятия нагрузки. Данный параметр

рассчитывается из нагрузочных/разгрузочных кривых наноиндентирования, используя следующую формулу:

$$W_e = \frac{h_m - h_f}{h_m} \cdot 100\%,$$

где h_m – максимальная глубина проникновения индентора под нагрузкой (в нм), h_f – остаточная глубина проникновения индентора после снятия нагрузки (в нм).

2. Результаты экспериментов по повышению электрической прочности вакуумного промежутка между Ti электродами

Основываясь на проведенных исследованиях были выбраны оптимальные условия осаждения для конкретных прикладных задач. Одной из задач было повышение электрической прочности вакуумного промежутка между Ti электродами. Изначально поверхность Ti электродов была обработана широкоапертурным электронным пучком для сглаживания поверхности и устранения микротрещин, образованных в процессе изготовления материала Ti электрода. После этого на Ti электроды наносилась a-C:H:SiO_x пленка при параметрах, представленных в таблице 6. Пленка обеспечивает не только дальнейшее сглаживание поверхности, но и способствует снижению предпробойных эмиссионных токов за счет хороших диэлектрических свойств пленки (высокого удельного сопротивления и высокой диэлектрической проницаемости).

Таблица 6. Параметры предварительной ионной очистки и осаждения пленок

| Процесс | p_{Ar} (Па) | U_{bias} (В) | $U_{разр}$ (В) | $I_{разр}$ (А) |
|-------------------------|------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| Предварительная очистка | 0,3 | -600 | 100 | 8 |
| Осаждение пленки | 0,1 | - | 140 | 6 |

где p_{Ar} – давление аргона, U_{bias} – амплитуда отрицательного импульса биполярного напряжения смещения, $U_{разр}$ – напряжение горения разряда, $I_{разр}$ – ток разряда.

Среднеквадратичная шероховатость поверхности электрода, измеренная на участках размером 5×5 мкм, после электронно-пучковой обработки (ЭПО) снижается с 93 до 15 нм, что способствует повышению электрической прочности с $1 \pm 0,2$ МВ/см до $1,5 \pm 0,2$ МВ/см. Осаждение а-С:Н:SiO_x пленки толщиной 2,9 мкм на обработанные электронным пучком электроды приводит к снижению среднеквадратичной шероховатости поверхности до 7 нм, что сказывается на дальнейшем повышении электрической прочности вплоть до $1,9$ МВ/см. На рисунке 12 представлены результаты СЭМ изображения поверхности Ti электродов.

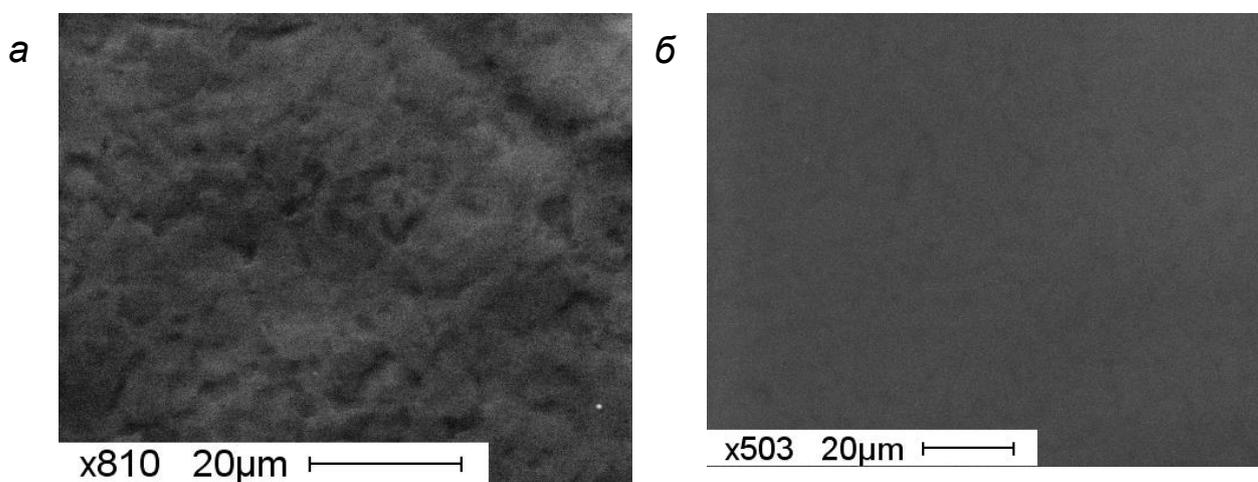


Рисунок 12. СЭМ изображения поверхности титановых электродов:
поверхность Ti электрода, обработанного электронным пучком (а);
поверхность Ti электрода с а-С:Н:SiO_x пленкой (б)

При толщине а-С:Н:SiO_x пленки ~ 3 мкм было достигнуто повышение электрической прочности миллиметровых вакуумных промежутков с $1,5 \pm 0,2$ МВ/см до $1,9 \pm 0,2$ МВ/см. На рисунке 13 представлена зависимость электрической прочности вакуумного промежутка от толщины а-С:Н:SiO_x пленки, которая имеет выраженный максимум. Это может быть объяснено тем, что при толщине пленки менее 3 мкм не достигается достаточного сглаживания рельефа поверхности и закрытия микровыступов, например, микрократеров, образующихся на поверхности электродов после электронно-пучковой обработки. При толщине пленки более 3 мкм за счёт накопления внутренних остаточных напряжений в пленке, по-видимому, происходит ее

локальное разрушение с образованием тройных точек металл–диэлектрик–вакуум, в которых имеет место резкое увеличение напряженности электрического поля.

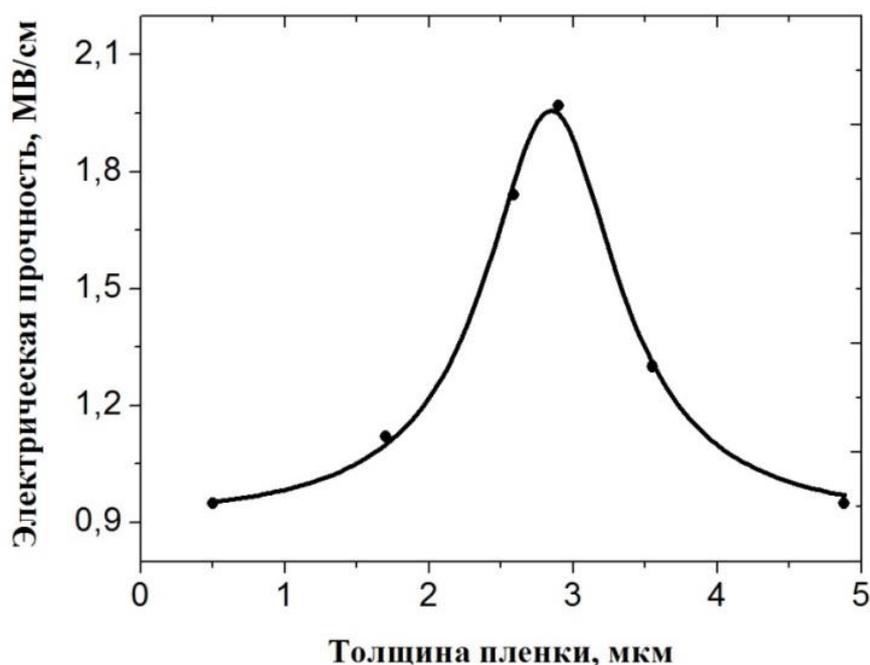


Рис. 13. Зависимость электрической прочности вакуумного промежутка от толщины $a\text{-C:H:SiO}_x$ пленки

3. Результаты экспериментов по повышению износостойкости титанового сплава ВТ1-0 и стали марки 12Х18Н10Т

Формируемые $a\text{-C:H:SiO}_x$ пленки были использованы для улучшения механических и трибологических свойств ряда материалов. Осаждение пленок осуществлялось на подложки из стали марки 12Х18Н10Т диаметром 20 мм и титанового сплава ВТ1-0 размером $2 \times 2 \text{ см}^2$. Расстояние между плазмодгенератором и подложками составляло 100 мм. Условия, при которых осуществлялись предварительная ионная очистка и осаждение $a\text{-C:H:SiO}_x$ пленок представлены в таблице 7.

Осаждение $a\text{-C:H:SiO}_x$ пленок толщиной $2 \pm 0,2 \text{ мкм}$ на поверхность стали и титанового сплава позволило существенно повысить механические и трибологические свойства данных материалов. В таблице 8 представлены основные характеристики $a\text{-C:H:SiO}_x$ пленок. На образцах стали марки 12Х18Н10Т твердость увеличилась с 8,1 до 15,4 ГПа, коэффициент трения

снизился с 0,55 до 0,095, а скорость износа с $6 \cdot 10^{-4}$ до $4,9 \cdot 10^{-6}$ мм³/Н·м. На образцах из титанового сплава ВТ1-0 твердость увеличилась с 3,3 до 12,4 ГПа, коэффициент трения снизился с 0,37 до 0,097, а скорость износа с $1,3 \cdot 10^{-3}$ до $6,6 \cdot 10^{-6}$ мм³/Н·м.

Таблица 7. Параметры предварительной ионной очистки и осаждения пленок

| Процесс | p_{Ar} (Па) | U_{bias} (В) | $U_{разр}$ (В) | $I_{разр}$ (А) | B (Гс) |
|-------------------------|------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------|
| Предварительная очистка | 0,3 | -1000 | 100 | 11 | 3 |
| Осаждение пленки | 0,1 | -500 | 140 | 6 | 3 |

где p_{Ar} – давление аргона, U_{bias} – амплитуда отрицательного импульса биполярного напряжения смещения, $U_{разр}$ – напряжение горения разряда, $I_{разр}$ – ток разряда, B – величина магнитного поля на оси системы.

Таблица 8. Основные характеристики а-С:Н:SiO_x пленок на различных подложках

| Подложка | H (ГПа) | E (ГПа) | μ | k (мм ³ /Н·м) | W_e (%) |
|-----------|--------------|--------------|-------|-------------------------------|--------------|
| 12X18H10T | 15,4 | 130,5 | 0,095 | $4,9 \cdot 10^{-6}$ | 86,4 |
| ВТ1-0 | 12,4 | 110,5 | 0,097 | $6,6 \cdot 10^{-6}$ | 86,2 |

где H – твердость, E – модуль упругости, μ – коэффициент трения, k – скорость износа, W_e – упругое восстановление.

На рисунке 14 представлена нагрузочная/разгрузочная кривая для подложки из титанового сплава ВТ1-0 и а-С:Н:SiO_x пленки на ее поверхности. Можно заметить, что образец из титанового сплава ВТ1-0 с нанесенной на его поверхность а-С:Н:SiO_x пленкой под нагрузкой деформируется значительно меньше (рис. 14-а), чем исходная подложка ВТ1-0 (рис. 14-б). Упругое восстановление W_e а-С:Н:SiO_x пленки на поверхности ВТ1-0 при нагрузке 5 мН составляет 86%, в то время как исходной подложки – 19%.

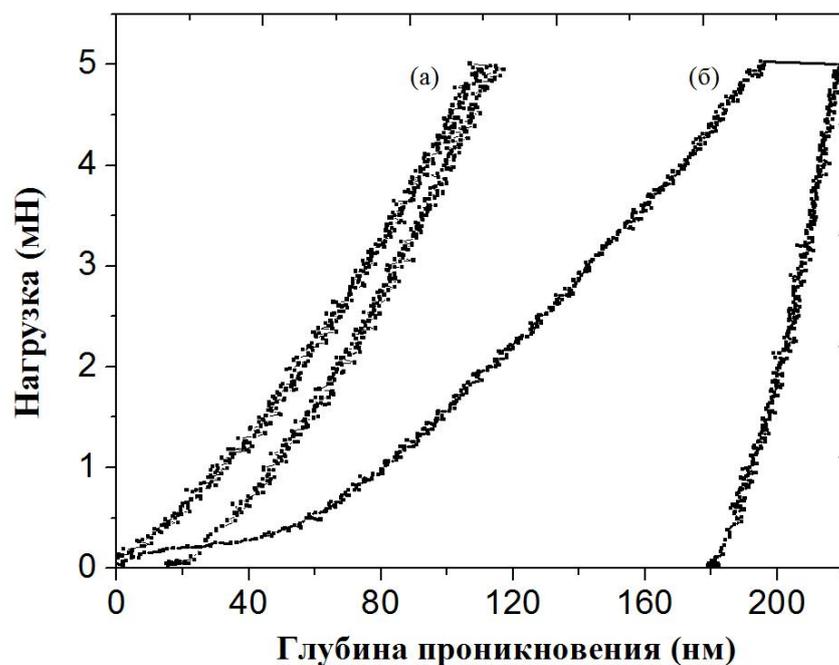


Рис. 14. Нагрузочные/разгрузочные кривые а-C:H:SiO_x пленки на поверхности ВТ1-0 (а) и титанового сплава ВТ1-0 (б)

На рисунке 15 представлены АСМ изображения поверхности а-C:H:SiO_x пленки на подложках 12Х18Н10Т и ВТ1-0. Среднеквадратичная шероховатость поверхности а-C:H:SiO_x пленки на подложке из стали 12Х18Н10Т на участке размером 5×5 мкм составляет 11 нм, а на подложке из титанового сплава ВТ1-0 – 42 нм.

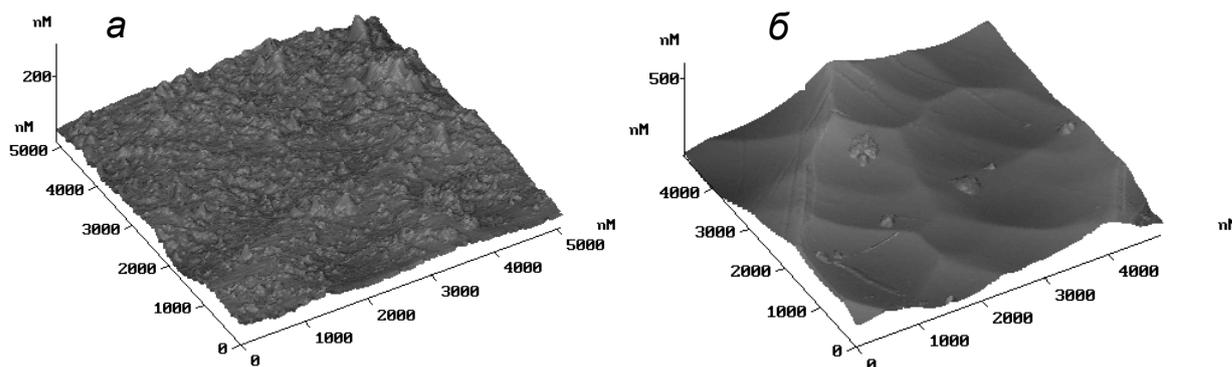


Рис. 15 АСМ изображения поверхности а-C:H:SiO_x пленки на подложке стали марки 12Х18Н10Т (а) и на подложке титанового сплава ВТ1-0 (б)

4. Результаты экспериментов по просветлению кремниевых пластин в ИК-области длин волн

При создании окон прозрачности для приборов, работающих в ИК-области длин волн, требуется обеспечить одновременно и защиту и просветление кремния/германия в требуемом диапазоне длин волн. Использование а-С:H:SiO_x пленок обеспечило повышение прозрачности кремния в ИК-области длин волн 3-8 мкм. Параметры осаждения а-С:H:SiO_x пленок представлены в таблице 7. На рисунке 16 представлены спектры пропускания а-С:H:SiO_x пленок в диапазоне длин волн 1-10 мкм. Полученные пленки позволили увеличить интегральную прозрачность кремния в диапазоне 3-7 мкм с 50 до 80% с максимумом прозрачности 90% на длине волны 3,7 мкм и в диапазоне 4-8 мкм до 82% с максимумом прозрачности 93% на длине волны 5,9 мкм.

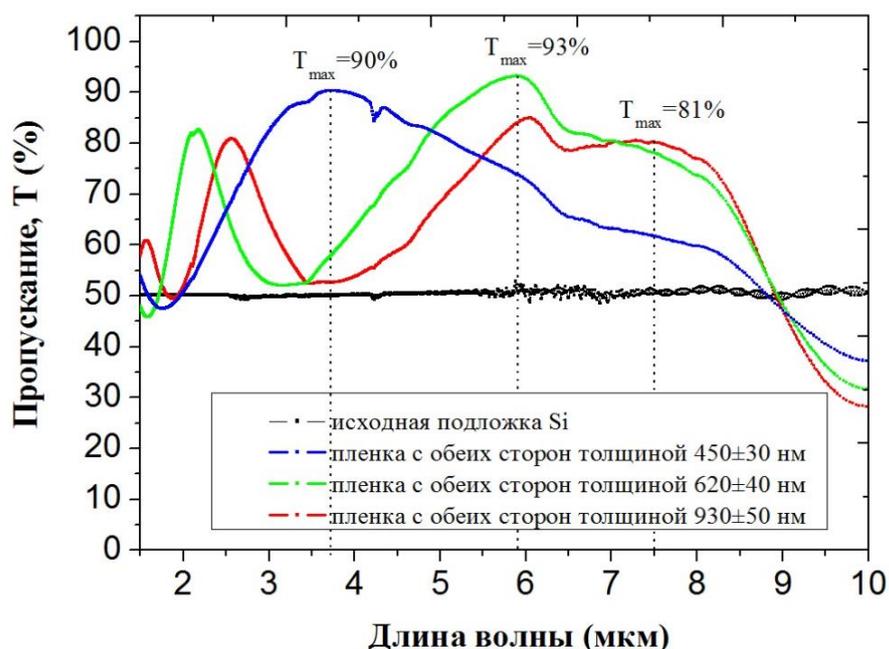


Рис. 16. Спектры пропускания а-С:H:SiO_x пленок на подложках кремния

Твердость формируемых пленок составляет 15 ± 2 ГПа, упругое восстановление W_e при нагрузке 2 мН составляет 93%, а при нагрузке 20 мН — 74%.

Основные выводы по научной работе

1. Изменение рабочего давления аргона в вакуумной камере в процессе плазмохимического осаждения $a\text{-C:H:SiO}_x$ пленок позволяет повысить их твердость, модуль упругости, сопротивление пластической деформации при практически неизменной интегральной пропускной способности $\sim 85\text{-}88\%$ в видимом диапазоне длин волн 380-780 нм.

2. Повышение амплитуды отрицательного импульса биполярного напряжения смещения в процессе плазмохимического осаждения $a\text{-C:H:SiO}_x$ пленок также приводит к улучшению механических характеристик пленок и снижению интегральной пропускной способности в видимом диапазоне длин волн до 70%.

3. Уменьшение расстояния между плазмодгенератором и подложкой обеспечивает улучшение физико-механических характеристик (твердость, модуль упругости, индекс пластичности, сопротивление пластической деформации) и снижение поверхностной энергии $a\text{-C:H:SiO}_x$ пленок.

4. Существует оптимальная величина магнитного поля на оси системы (3 Гс), при которой происходит улучшение механических характеристик формируемых пленок: твердости, индекса упругости и сопротивления пластической деформации. В данной работе оптимум величины магнитного поля.

5. Повышение расхода полифенилметилсилоксана (ПФМС) позволяет увеличить скорость осаждения $a\text{-C:H:SiO}_x$ пленок на порядок величины без существенных изменений их механических характеристик. Тем не менее, максимальные механические характеристики наблюдаются при расходе ПФМС 95 и 175 мкл/мин, что соответствует скорости осаждения 59 и 72 нм/мин, соответственно.

6. Использование $a\text{-C:H:SiO}_x$ пленки обеспечивает повышение электрической прочности вакуумных промежутков с титановыми электродами с $1,5\pm 0,2$ МВ/см до $1,9\pm 0,2$ МВ/см.

7. Оптимизация параметров осаждения позволила получить a-C:H:SiO_x пленки, обеспечивающие повышение механических и износостойких свойств на подложках из стали 12X18H10T и титанового сплава BT1-0, а также позволяющие повысить прозрачность кремния в ИК-области длин волн в диапазоне 3-8 мкм.

Публикации автора по теме работы:

1. A.S. Grenadyorov, K.V. Oskomov, A.A. Solovyev, S.V. Rabotkin, N.F. Kovsharov / The Deposition of Silicon-carbon Coatings in Plasma Based Nonself-sustained Arc Discharge with Heated Cathode / Key Engineering Materials. – 2016. – V. 685. – P. 643-647.

2. A.S. Grenadyorov, K.V. Oskomov, A.A. Solov'ev, S.V. Rabotkin / Deposition of Silicon-carbon Coatings from the Plasma of a Non-self-sustained Arc Discharge with a Heated Cathode // Technical Physics. – 2016. – V. 61. – №5. – P. 690-695.

3. S. Onischenko, A. Grenadyorov, K. Oskomov, E. V. Nefedtsev, A. V. Batrakov, "Short Pulse Dielectric Strength of Vacuum Gaps with Different Electrode Materials" Proc. 27th Intern. Symp. on Discharges and Electrical Insulation in Vacuum, Suzhou, China, Sep. 18–23. – 2016. – P. 64–67.

4. А.С. Гренадёр, С.А. Онищенко, К.В. Оскомов, С.В. Работкин, А.А. Соловьёв / Повышение прочности вакуумной изоляции с использованием диэлектрических кремний-углеродных пленок / Изв. Вузов. Физика. – 2017. – Т. 60. - №10/2. – С. 25-32.

Список цитируемой литературы

1. Zavaleyev V., Walkowicz J., Kuznetsova T., Zubar T. / The dependence of the structure and mechanical properties of thin ta-C coatings using electromagnetic venetian blind plasma filter on their thickness // Thin Solid Films. – 2017. – V. 638. – P. 153-158.

2. Ankit K., Ashish Varade, Niranjana Reddy et al / Synthesis of high hardness, low COF diamond-like carbon using RF-PECVD at room temperature

and evaluating its structure using electron microscopy // *Diamond and Related Materials*. – 2017. – V. 80. – P. 108-112.

3. Fabio Ferreira, Asim Aijaz, Tomas Kubart et al / Hard and dense diamond like carbon coatings deposited by deep oscillations magnetron sputtering // *Surface and Coatings Technology*. – 2018. – V. 336. – P. 92-98.

4. Ankit K., Ashish Varade, Niranjana Reddy K. et al / Synthesis of high hardness IR optical coating using diamond-like carbon by PECVD at room temperature // *Diamond and Related Materials*. – 2017. – V. 78. – P. 39-43.

5. Sutton D.C., Limbert G., Stewart D., Wood R.J.K / The friction of diamond-like carbon coatings in a water environment // *Friction*. – 2013. – V. 1. – №3. – P. 210-221.

6. Jianliang Lin, William D. Sprou, Ronghua Wei, Roman Chistyakov / Diamond Like Carbon Films Deposited by HiPIMS Using Oscillatory Voltage Pulses // *Surface and Coatings Technology*. – 2014. – V. 258. – P. 1212-1222.

7. Niranjana Reddy K., Varade A., Krishna A. et al / Double Side Coating of DLC on Silicon by RF-PECVD for AR Application // *Procedia Engineering*. – 2014. – V. 97. – P. 1416-1421.

8. Feng Wen, Jiaqi Liu, Jianlu Xue / The Studies of Diamond-Like Carbon Films as Biomaterials: Review // *Colloid and Surface Science*. – 2017. – V. 2. – P. 81-95.

9. Lopes F.S., Oliveira J.R., Milani J. / Biomineralized diamond-like carbon films incorporating titanium dioxide nanoparticles improved bioactivity properties and reduced biofilm formation // *Materials Science and Engineering C*. – 2017. – V. 81. – P. 373-379.

10. Czyz K., Marczak J., Major R. / Selected laser methods for surface structuring of biocompatible diamond-like carbon layers // *Diamond and Related Materials*. – 2016. – V. 67. – P. 26-40.

11. Paul R. / Uniformly dispersed nanocrystalline silver reduces the residual stress within diamond-like carbon hard coatings // *Nano-Structures and Nano-Objects*. – 2017. – V. 10. – P. 69-79.

12. Constantinou M., Pervolaraki M., Koutsokeras L. et al / Enhancing the nanoscratch resistance of pulsed laser deposited DLC films through molybdenum-doping // *Surface and Coatings Technology*. – 2017. – V. 330. – P. 185-195.
13. Yangyi Xiao, Wankai Shi et al / Residual stress and its effect on failure in a DLC coating on a steel substrate with rough surfaces // *Diamond and Related Materials*. – 2016. – V. 66. – P. 23-35.
14. Barve S.A., Chopade S.S., Kar R., Chand N.a et al / SiO_x containing diamond like carbon coatings: Effect of substrate bias during deposition // *Diamond and Related Materials*. – 2017. – V. 71. – P. 63-72.
15. Nakazawa H., Kamata R., Miura S., Okuno S. / Effects of frequency of pulsed substrate bias on structure and properties of silicon-doped diamond-like carbon films by plasma deposition // *Thin Solid Films*. – 2015. – V. 574. – P. 93-98.
16. Kumar N., Barve S.A., Chopade S.S., Rajib K. et al / Scratch resistance and tribological properties of SiO_x incorporated diamond-like carbon films deposited by r.f. plasma assisted chemical vapor deposition // *Tribology International*. – 2015. – V. 84. – P. 124-131.
17. Koshigan K., Mangolini F., McClimon J.B. et al / Understanding the Hydrogen and Oxygen Gas Pressure Dependence of the Tribological Properties of Silicon Oxide-Doped Hydrogenated Amorphous Carbon Coatings // *Carbon*. – 2015. – V. 93. – P. 851-860.
18. Batory D., Jedrzejczak A., Szymanski W. et al / Mechanical characterization of a-C:H:SiO_x coatings synthesized using radio-frequency plasma-assisted chemical vapor deposition method // *Thin Solid Films*. – 2015. – V. 590. – P. 299-305.
19. Randeniya L.K., Bendavis A., Martin P.J. et al / Molecular structure of SiO_x-incorporated diamond-like carbon films; evidence for phase segregation // *Diamond & Related Materials*. – 2009. – V. 18. – P. 1167-1173.
20. Mallik A., Dandapat N., Ghosh P. et al / Deposition and characterization of diamond-like nanocomposite coatings grown by plasma enhanced chemical

vapour deposition over different substrate materials // Bull. Mater. Sci. – 2013. – V. 36. – №2. – P. 193-202.

21. Jedrzejczak A., Kolodziejczyk L., Szymanski W. et al / Friction and wear of a-C:H:SiO_x coatings in combination with AISI 316L and ZrO₂ counterbodies // Tribology International. – 2017. – V. 112. – P. 156-162.

22. Bhowmick S., Banerji A., Lukitsch M.J., Alpas A.T./ The high temperature tribological behavior of Si, O containing hydrogenated diamond-like carbon (a-C:H/a-Si:O) coating against an aluminum alloy // Wear. – 2015. – V. 330-331. – P. 261-271.

23. Santra T.S., Bhattacharyya T.K., Tseng F.G. and Barik T.K. / Influence of flow rate on different properties of diamond-like nanocomposite thin films grown by PECVD // AIP Advances. – 2012. – V. 2. – P. 022132.

24. Jana S., Das S., Gandopadhyay U. / Effect of annealing on structural and optical properties of diamond-like nanocomposite thin films // Applied Physic A. – 2014. – V. 114. – P. 965-972.

25. Meskinis S. and Tamuleviciene A. / Structure, Properties and Applications of Diamond Like Nanocomposite (SiO_x Containing DLC) Films: A Review // Materials science. – 2011. – V. 17. – №4. – P. 358-370.

26. V.O. Oskirko, N.S. Sochugov, A.P. Pavlov / A modular bipolar power supply for high-power ion-plasma installations // Instrum. Exp. Tech. – 2014. – V. 7(5). – P. 594–600.

27. A.A. Solovyev, A. V. Shipilova, I. V. Ionov, A.N. Kovalchuk, S. V. Rabotkin, V.O. Oskirko / Magnetron-Sputtered YSZ and CGO Electrolytes for SOFC // J. Electron. Mater. – 2016. – V. 45. – P. 3921–3928.

28. X.L. Peng, Z.H. Barber, T.W. Clyne / Surface roughness of diamond-like carbon films prepared using various techniques // Surf. Coat. Technol. – 2001. – V. 138. – P. 23–32.