

ISSN 1561-8358 (Print)

ISSN 2524-244X (Online)

<https://doi.org/10.29235/1561-8358-2026-71-1-18-30>

УДК 621.793.1:620.197:546.26



Оригинальная статья

А. С. Руденков*, А. В. Рогачев, Д. Г. Пилипцов

*Гомельский государственный университет имени Франциска Скорины,
ул. Советская, 104, 246028, Гомель, Республика Беларусь*

**ВЛИЯНИЕ АЗОТИРОВАНИЯ НА СТРУКТУРУ
И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УГЛЕРОДНЫХ ПОКРЫТИЙ,
ЛЕГИРОВАННЫХ ЦИРКОНИЕМ И КРЕМНИЕМ**

Аннотация. Исследованы структурные особенности и определены механические свойства композиционных углеродных покрытий, сформированных из плазменных потоков сложного состава, которые генерируются импульсным электродуговым и электронно-лучевым испарением в присутствии молекулярного азота. Концентрация азота в покрытии варьировалась путем изменения значения его парциального давления в остаточной атмосфере вакуумной камеры. Установлено, что азотирование при парциальном давлении азота 0,08 Па углеродных покрытий, легированных цирконием и кремнием, приводит к увеличению дисперсности, уменьшению их шероховатости и размеров отдельных структурных образований. Средствами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии определены особенности процессов химического взаимодействия. Азотирование способствует увеличению степени структурной упорядоченности sp^2 -кластеров, образованию соединений на основе CN_x , нитридов легирующих элементов и росту соотношения sp^3/sp^2 -гибридизированных атомов углерода, что приводит к увеличению нанотвердости композиционных углеродных покрытий до 15,3 ГПа. Показано, что образование твердых фаз на основе карбидов и нитридов легирующих элементов обуславливает увеличение значений коэффициентов трения и объемного изнашивания контртела при азотировании композиционных углеродных покрытий. Установлен химический состав композиционных углеродных покрытий, обеспечивающий оптимальное сочетание их нанотвердости и триботехнических свойств за счет наиболее высокой доли кластеров на основе Csp^2 -N-связей, трансформирующихся при трении в графит, который выполняет роль твердой смазки. Полученные результаты могут быть использованы при модифицировании поверхности металлообрабатывающего инструмента и деталей специализированной оснастки с целью улучшения их механических характеристик и увеличения срока эксплуатации.

Ключевые слова: углеродные покрытия, азот, кремний, цирконий, карбид, нитрид, нанотвердость, модуль упругости, коэффициент трения

Благодарности: работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования Республики Беларусь в рамках Государственной программы научных исследований «Современное материаловедение, перспективные материалы и новые технологии» на 2026–2030 годы, научно-исследовательская работа «Формирование и физико-химические свойства наноконпозиционных углеродных покрытий, содержащих кластеры тугоплавких металлов и их соединений».

Конфликт интересов: авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Информация об авторах: *Руденков Александр Сергеевич* – кандидат технических наук, доцент, заведующий кафедрой радиофизики и электроники Гомельского государственного университета имени Франциска Скорины, <https://orcid.org/0000-0001-5171-188X>, e-mail: rudenkov@gsu.by; *Рогачев Александр Владимирович* – член-корреспондент Национальной академии наук Беларуси, доктор химических наук, профессор, директор Научно-исследовательского физико-химического института Гомельского государственного университета имени Франциска Скорины, <https://orcid.org/0000-0001-7206-3092>, e-mail: rogachevav@mail.ru; *Пилипцов Дмитрий Геннадьевич* – доктор технических наук, доцент, заместитель декана факультета физики и информационных технологий Гомельского государственного университета имени Франциска Скорины, <https://orcid.org/0000-0001-5930-4066>, e-mail: pdg_@mail.ru

Вклад авторов: *Руденков Александр Сергеевич* – разработка методологии исследования, изучение фазового состава покрытий, определение морфологических особенностей покрытий, интерпретация результатов, написание и оформление текста рукописи; *Рогачев Александр Владимирович* – обоснование концепции исследования, интерпретация результатов, редактирование текста рукописи, формулировка выводов; *Пилипцов Дмитрий Геннадьевич* – подготовка образцов композиционных покрытий, определение нанотвердости и модуля Юнга, проведение триботехнических испытаний, интерпретация результатов.

Для цитирования: Руденков, А. С. Влияние азотирования на структуру и механические свойства углеродных покрытий, легированных цирконием и кремнием / А. С. Руденков, А. В. Рогачев, Д. Г. Пилипцов // Весті Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Серыя фізіка-тэхнічных навук. – 2026. – Т. 71, № 1. – С. 18–30. <https://doi.org/10.29235/1561-8358-2026-71-1-18-30>

Поступила в редакцию: 16.09.2025

Доработанный вариант: 04.12.2025

Утверждена к публикации: 05.03.2026

Подписана в печать: 12.03.2026

Original article

Alexander S. Rudenkov*, Alexander V. Rogachev, Dzmitry G. Piliptsov

Francisk Scorina Gomel State University,
104, Sovetskaya St., 246028, Gomel, Republic of Belarus

INFLUENCE OF HEAT TREATMENT ON THE STRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF CARBON COATINGS DOPED WITH ZIRCONIUM AND SILICON

Abstract. The structural features and mechanical properties of composite carbon coatings formed from plasma flows of complex composition generated by pulsed electric arc and spark evaporation in the presence of molecular nitrogen were investigated. The nitrogen concentration in the coating was varied by changing its partial pressure in the residual atmosphere of the vacuum chamber. It was found that nitriding of carbon coatings doped with zirconium and silicon at a nitrogen partial pressure of 0.08 Pa leads to an increase in dispersion, a decrease in their roughness and the size of individual structural formations. The features of chemical interaction processes were determined using X-ray photoelectron spectroscopy. Nitriding promotes an increase in the degree of structural ordering of sp^2 -clusters, the formation of compounds based on CN_x , nitrides of alloying elements and an increase in the ratio of sp^3/sp^2 -hybridized carbon atoms, which leads to an increase in the nanohardness of composite carbon coatings to 15.3 GPa. It has been shown that the formation of hard phases based on alloying element carbides and nitrides leads to increased friction coefficients and volumetric wear of the counterface during nitriding of composite carbon coatings. The chemical composition of the composite carbon coatings has been determined, providing an optimal combination of nanohardness and tribological properties due to the highest proportion of clusters based on Csp^2 -N-bonds, which are transformed during friction into graphite, which acts as a solid lubricant. The obtained results can be used to modify the surface of metalworking tools and specialized equipment parts in order to improve their mechanical characteristics and increase their service life.

Keywords: carbon coatings, nitrogen, silicon, zirconium, carbide, nitride, nanohardness, elastic modulus, friction coefficient

Acknowledgments: the work was supported by the Ministry of Education of the Republic of Belarus within the framework of the State Scientific Research Program “Modern Materials Science, Advanced Materials and New Technologies” for 2026–2030, research work “Formation and physicochemical properties of nanocomposite carbon coatings containing clusters of refractory metals and their compounds”.

Conflict of interest: the authors declare that there is no conflict of interest.

Information about the authors: Alexander S. Rudenkov – Cand. Sci. (Engineering), Associate Professor, Head of the Department of Radiophysics and Electronics at Francisk Skorina Gomel State University, <https://orcid.org/0000-0001-5171-188X>, e-mail: rudenkov@gsu.by; Alexander V. Rogachev – Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Belarus, Dr. Sci. (Chemistry), Professor, Director of the Research Institute of Physics and Chemistry at Francisk Skorina Gomel State University, <https://orcid.org/0000-0001-7206-3092>, e-mail: rogachevav@mail.ru; Dzmitry G. Piliptsov – Dr. Sci. (Engineering), Deputy Dean of Faculty of Physics and Information Technology at Francisk Skorina Gomel State University, <https://orcid.org/0000-0001-5930-4066>, e-mail: pdg_@mail.ru

Contribution of the authors: Aleksander S. Rudenkov – development of research methodology, study of the phase composition of coatings, determining morphological features of coatings, interpreting results, writing and formatting the manuscript; Aleksander V. Rogachev – substantiation of the research concept, interpretation of results, editing the manuscript, formulating conclusions; Dzmitry G. Piliptsov – preparation of composite coating samples, determination of nanohardness and Young’s modulus, conducting tribotechnical tests, interpreting results.

For citation: Rudenkov A. S., Rogachev A. V., Piliptsov D. G. Influence of heat treatment on the structure and mechanical properties of carbon coatings doped with zirconium and silicon. *Vestsi Natsyonal’nai akademii navuk Belarusi. Seryya fizika-tekhnichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Physical-technical series*, 2026, vol. 71, no. 1, pp. 18–30 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8358-2026-71-1-18-30>

Received: 16.09.2025

Modified: 04.12.2025

Approved for publication: 05.03.2026

Signed to the press: 12.03.2026

Введение. В настоящее время углеродные покрытия находят широкое применение в различных отраслях промышленности (машиностроение и металлообработка, аэрокосмическая отрасль, приборостроение, производство изделий медицинского назначения, энергетика и др.) благодаря уникальному комплексу физико-механических свойств: низкий коэффициент трения, высокая износостойкость, высокая микротвердость, прозрачность в инфракрасном диапазоне, химическая инертность, хорошая биосовместимость [1–3]. Свойства углеродных слоев обусловлены соотношением sp^2 - и sp^3 -гибридизированных атомов углерода, которое в значительной степени определяется химическим составом, условиями и режимами формирования покрытий [1; 4]. Основными недостатками углеродных покрытий являются высокий уровень внутренних напряжений и графитизация при температурных значениях выше 350–400 °С, приводящая к существенному ухудшению их механических свойств [1; 3; 5].

Легирование углеродных покрытий металлами (Ti, Cu, Al, Zr, W) и неметаллами (N, Si) позволяет управлять их механическими свойствами и термостойкостью за счет изменения соотношения sp^2 - и sp^3 -гибридизированных атомов углерода и образования химических соединений на основе углерода [6–11]. Легирование углеродных покрытий металлами в большинстве случаев приводит к увеличению содержания sp^2 -гибридизированных атомов углерода и способствует снижению уровня внутренних напряжений, улучшению адгезионных свойств и снижению коэффициента трения при низких значениях концентрации легирующего элемента [1; 9; 10]. Легирование углеродных покрытий азотом также способствует увеличению содержания sp^2 -гибридизированных атомов углерода и образованию соединений типа CN_x , а в случае использования в качестве прекурсоров углеводородных газов приводит к образованию азотсодержащих гетероциклических соединений (пиридин, нитрил и др.), что позволяет повысить микротвердость покрытий, но вызывает увеличение коэффициента трения на воздухе [11; 12]. Введение в состав углеродных покрытий кремния, наоборот, позволяет увеличить долю sp^3 -гибридизированных атомов углерода, снизить коэффициент трения во влажной среде и повысить термостойкость углеродных покрытий до 500 °С [8; 13]. Кроме этого, по мнению авторов [11], в случае легирования углеродных покрытий азотом присутствие атомов кремния блокирует образование Csp^1-N -связей. Необходимо отметить, что согласно данным [11] легирование азотом кремний-углеродных покрытий приводит к стабилизации $Si-C$ -связей, снижает интенсивность процессов графитизации во время отжига и позволяет увеличить термостойкость данных покрытий до 650 °С. При этом в качестве прекурсора для формирования азотированных кремний-углеродных покрытий используются диметилсилан и гексаметилдисилазан [11]. Следует отметить, что данные о структуре и свойствах покрытий, сформированных из твердых прекурсоров, практически отсутствуют.

Таким образом, определение фазового состава и механических свойств композиционных углеродных покрытий, легированных элементами, оказывающими противоположное влияние на содержание sp^2 - и sp^3 -гибридизированных атомов углерода, является актуальной задачей, решение которой позволит расширить представление о структурообразовании полифазных систем на основе углерода.

Цель работы – определение влияния азотирования углеродных покрытий, легированных цирконием и кремнием, на их морфологию, химический и фазовый состав, механические свойства, установление режимов формирования, обеспечивающих наиболее высокие физико-химические свойства.

Материалы и методы исследования. Азотированные углеродные покрытия, легированные цирконием и кремнием, были сформированы с использованием вакуумной установки PVM-D (ООО «Вактайм», Республика Беларусь) на кремниевых подложках путем одновременного распыления составного графитового катода с кремниевыми вставками с помощью импульсного катодно-дугового источника (3500 импульсов, напряжение разряда 350 В) и электродугового испарения циркония (ток дуги 90 А). Толщина покрытий составила 200–230 нм. Частота следования импульсов источника углеродной плазмы равнялась 10 Гц. Откачка в вакуумной камере осуществлялась до 10^{-3} Па, затем для получения азотированных композиционных покрытий в камере подавался молекулярный азот. С целью варьирования концентрации азота покрытия были осаждены при различном парциальном давлении азота (P_N): 0,01 Па, 0,04 и 0,08 Па.

Анализ морфологических особенностей азотированных углеродных покрытий, легированных цирконием и кремнием, осуществлялся при помощи программного комплекса Gwyddion на основе изображений (площадь сканирования 4×4 мкм), полученных средствами атомно-силовой микроскопии (АСМ) в полуконтактном режиме с использованием микроскопа Solver Pro (NT-MDT, Россия).

Химический состав и структура химических связей азотированных композиционных покрытий были определены методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) при помощи рентгено-электронного спектрометра PHI Quantera (Япония) при возбуждении вещества K_{α} -излучением алюминия с энергией кванта 1486,6 эВ и мощностью 250 Вт. Калибровка осуществлялась по углеродному пику C1s (284,8 эВ).

Фазовый состав покрытий был изучен средствами спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) при помощи спектрометра Senterra (Bruker, Германия): длина волны возбуждающего излучения – 532 нм, мощность – 5 мВт.

Нанотвердость (H) и модуль упругости (E) азотированных композиционных покрытий были определены при помощи нанотвердомера «НаноСкан-4D» (ТИСНУМ, Россия), оснащенного индентором Берковича.

Триботехнические испытания проведены по схеме «сфера – плоскость» (индентор – шарик радиусом 5 мм из закаленной стали ШХ15). Нагрузка составила 0,392 Н, средняя скорость перемещения – 0,0135 м/с.

Результаты исследования и их обсуждение. Установлено, что с ростом парциального давления азота в атмосфере вакуумной камеры концентрация азота в покрытии увеличивается (табл. 1), что согласуется с результатами, представленными в [15]. В общем случае концентрация циркония с возрастанием парциального давления азота в атмосфере вакуумной камеры изменяется нелинейно. При этом концентрация циркония в азотсодержащих композиционных покрытиях ниже, а углерода выше, чем в случае покрытий без азота. Данный факт, вероятно, обусловлен более высоким давлением в вакуумной камере при осаждении азотированных покрытий, а значит, изменением режима работы системы электромагнитной сепарации потока металлической плазмы, генерируемой стационарным электродуговым источником, и, как следствие, уменьшением длины свободного пробега и энергии осаждаемых частиц циркония. Нелинейное изменение концентрации кремния обусловлено вероятностным характером попадания дугового разряда в кремниевые вставки графитового катода импульсного катодно-дугового источника углеродной плазмы. С увеличением P_N концентрация кислорода в покрытиях снижается, что, согласно [6], может быть обусловлено снижением пористости и увеличением их плотности при легировании азотом в малой концентрации.

Т а б л и ц а 1. Химический состав композиционных углеродных покрытий C + Zr + Si, сформированных при различном парциальном давлении азота

Table 1. Chemical composition of composite carbon coatings C + Zr + Si formed at different partial pressures of nitrogen

Парциальное давление азота, P_N , Па Partial pressures of nitrogen, P_N , Pa	Концентрация элементов в покрытии, ат. % Concentration of elements in the coating, at. %				
	C	N	Zr	Si	O
–	78,9	–	5,0	1,8	14,3
0,01	79,1	2,5	3,1	1,7	13,6
0,04	81,4	7,6	0,8	2,8	7,4
0,08	81,9	8,0	1,2	1,7	7,2

С помощью АСМ установлено (табл. 2), что размеры отдельных структурных образований и субшероховатость (R_{ms}) при введении азота в состав углеродных покрытий, легированных цирконием и кремнием, снижаются.

Такое изменение морфологии вызвано уменьшением концентрации металла (а следовательно, и снижением капельной фазы в покрытии) и частичным травлением осаждаемых углеродных

слоев ионами азота, появляющимися вследствие диссоциации молекул азота в дуговом разряде, что подтверждается увеличением степени дисперсности покрытий, сформированных при давлении в вакуумной камере 0,08 Па, и согласуется с выводами, представленными в [16].

Rms образцов покрытий $C_{81,4\%} + Zr_{0,8\%} + Si_{2,8\%} + N_{7,6\%}$ сравнима с покрытиями без азота, что обусловлено более высокими значениями концентрации кремния в указанных образцах и меньшей скоростью травления кластеров кремния ионами азота.

Таблица 2. Влияние химического состава на морфологические особенности углеродных покрытий, легированных цирконием и кремнием

Table 2. The influence of chemical composition on the morphological features of carbon coatings doped with zirconium and silicon

Покрытие Coating	Средняя высота, нм Average height, nm	Субшероховатость, Rms, нм Subroughness, Rms, nm	Плотность зерен на площади сканирования, шт. Density of grains in the scanning area, pcs.	Средний диаметр зерен, нм Average grain diameter, nm
$C_{78,9\%} + Zr_{5,0\%} + Si_{1,8\%}$	5,2	0,8	35	60
$C_{79,1\%} + Zr_{3,1\%} + Si_{1,7\%} + N_{2,5\%}$	2,3	0,3	16	36
$C_{81,4\%} + Zr_{0,8\%} + Si_{2,8\%} + N_{7,6\%}$	3,8	0,7	22	52
$C_{81,9\%} + Zr_{1,2\%} + Si_{1,7\%} + N_{8,0\%}$	3,7	0,4	53	41

Таким образом, азотирование углеродных покрытий, легированных цирконием и кремнием, приводит к увеличению дисперсности (при парциальном давлении азота, равном 0,08 Па), уменьшению их шероховатости и размеров отдельных структурных образований вследствие снижения содержания капельной фазы легирующих элементов и травления ионами азота, возникающими при диссоциации молекул в плазме дугового разряда.

Методами РФЭС определены особенности процессов химического взаимодействия, протекающих при формировании композиционных углеродных покрытий в атмосфере молекулярного азота.

C1s-спектр РФЭС азотированных композиционных углеродных покрытий, находящийся в диапазоне 280÷290 эВ, в настоящей работе был разложен на следующие составляющие (пики): с энергией связи около 283,3 эВ, соотносящийся с карбидом циркония и карбидом кремния одновременно ввиду их близкого взаимного расположения (соответственно 283,3 эВ и 283,2 эВ) [17; 18]; Csp^2 с энергией связи 284,4 эВ; Csp^3 – около 285,2 эВ; Csp^2-N с энергией связи 285,9÷286,1эВ; C–O с энергией связи около 286,5 эВ [14; 18; 19] (рис. 1).

Пик, соответствующий Csp^3-N , с энергией связи 287÷287,3 эВ [14; 20] не был определен. Параметры спектров C1s, N1s, Zr3d приведены в табл. 3.

Спектр N1s (395÷403 эВ) РФЭС азотированных углеродных покрытий, легированных цирконием и кремнием, в настоящей работе был разложен на следующие компоненты (пики): N–Zr, расположенный около 397,2 эВ; N– Csp^3 вблизи 398,2 эВ; N– Csp^2 с энергией связи 399,8 эВ; N–O с энергией связи около 402 эВ [14; 21; 22]. Пик, соответствующий N–Si, с энергией связи 397,7 эВ [11] не был определен.

Спектр Zr3d РФЭС углеродных покрытий, легированных цирконием и кремнием, расположен в диапазоне 180÷188 эВ и имеет два максимума, которые соотносятся со спин-орбитальными компонентами 3d-уровней – $3d_{5/2}$ и $3d_{3/2}$ [17; 23]. Данный спектр был разложен на следующие компоненты (пики): два пика с энергией связи около 180,6÷181 эВ и 181,6÷182,1 эВ соотносятся с Zr–C [17]; две компоненты с энергией связи вблизи 182,6÷182,8 эВ и 184,4÷184,8 эВ соответствуют Zr–O [17; 24]; два пика с энергией связи около 180 эВ и 182,3 эВ обусловлены Zr–N-связями [25]; два пика с энергией связи около 181,5 эВ и 183,5 эВ соотносятся с O–Zr– $N_{5/2}$ и O–Zr– $N_{3/2}$ [26; 27]; две составляющие с энергией связи вблизи 184,9 эВ и 186,5 эВ соответствуют O–Zr– $C_{5/2}$ и O–Zr– $C_{3/2}$ [28]. По причине близкого взаимного расположения и низкого содержания циркония, а следовательно, и низкой интенсивности спектра Zr3d отдельные компоненты были объединены.

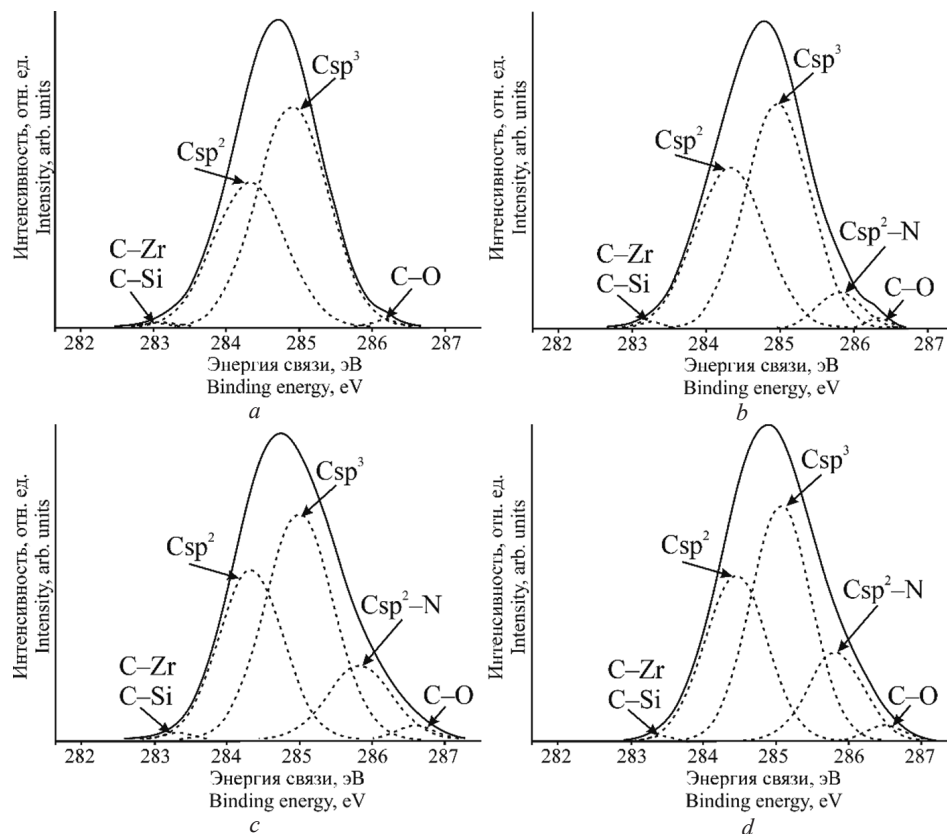


Рис. 1. C1s спектр рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии композиционных углеродных покрытий:
 a – C_{78,9%} + Zr_{5,0%} + Si_{1,8%}; b – C_{79,1%} + Zr_{3,1%} + Si_{1,7%} + N_{2,5%}; c – C_{81,4%} + Zr_{0,8%} + Si_{2,8%} + N_{7,6%};
 d – C_{81,9%} + Zr_{1,2%} + Si_{1,7%} + N_{8,0%}

Fig. 1. C1s spectra of X-ray Photoelectron Spectroscopy of composite carbon coatings: a – C_{78,9%} + Zr_{5,0%} + Si_{1,8%};
 b – C_{79,1%} + Zr_{3,1%} + Si_{1,7%} + N_{2,5%}; c – C_{81,4%} + Zr_{0,8%} + Si_{2,8%} + N_{7,6%}; d – C_{81,9%} + Zr_{1,2%} + Si_{1,7%} + N_{8,0%}

Таблица 3. Фазовый состав композиционных углеродных покрытий

Table 3. Phase composition of composite carbon coatings

Покрытие Coating	Спектры рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии Spectra of X-ray Photoelectron Spectroscopy	Тип связи Type of bond	Пик, эВ ± 0,3 эВ Peak, eV ± 0.3 eV	Ширина, эВ Width, eV	Доля площади, % Area share, %
C _{78,9%} + Zr _{5,0%} + Si _{1,8%}	C1s	C-Zr	283,4	0,5	1,2
		Csp ²	284,3	1,1	42,8
		Csp ³	284,9	1,1	55,1
		C-O	286,2	0,6	0,9
	Zr3d	*Zr-C ^{5/2}	180,8	0,5	0,5
		*Zr-C ^{3/2}	182,2	1,3	61,7
		*Zr-O ^{5/2}	183,5	0,8	1,7
C _{79,1%} + Zr _{3,1%} + Si _{1,7%} + N _{2,5%}	C1s	C-Zr	283,2	0,3	0,5
		Csp ²	284,3	1,1	40,3
		Csp ³	285,0	1,0	52,6
		Csp ² -N	285,8	0,7	5,8
	Zr3d	C-O	286,3	0,3	0,8
		*Zr-N ^{5/2}	180,0	1,0	9,4
		*Zr-C ^{5/2}	180,9	0,9	4,5
Zr3d	*Zr-C ^{3/2}	181,9	0,9	13,7	

Окончание табл. 3

Покрыццё Coating	Спектры рентгенаўскай фотэлектроннай спектроскопіі Spectra of X-ray Photoelectron Spectroscopy	Тып сувязі Type of bond	Пік, эВ ± 0,3 эВ Peak, eV ± 0.3 eV	Шырыня, эВ Width, eV	Доля плошчды, % Area share, %
		*Zr–O ^{5/2}	182,6	1,1	39,3
		*Zr–O ^{3/2}	184,9	1,3	25,8
		*O–Zr–N ^{3/2}	183,7	1,1	6,7
		*O–Zr–C ^{3/2}	186,5	0,5	0,6
	N1s	N–Zr	396,8	1,5	19,8
		N–Csp ³	398,1	1,3	19,0
		N–Csp ²	399,5	1,9	50,1
		N–O	401,5	1,0	11,1
C _{81,4%} + Zr _{0,8%} + Si _{2,8%} + N _{7,6%}	C1s	C–Zr	283,3	0,4	0,5
		Csp ²	284,3	1,0	34,3
		Csp ³	285,0	1,1	48,7
		Csp ² –N	285,8	1,0	14,8
		C–O	286,6	0,6	1,6
	Zr3d	*Zr–N ^{5/2}	180,1	0,7	6,9
		*Zr–C ^{5/2}	180,8	0,7	5,9
		*Zr–C ^{3/2}	181,6	0,7	7,0
		*Zr–O ^{5/2}	182,6	1,2	36,6
		*Zr–O ^{3/2}	184,9	1,8	34,2
		*O–Zr–N ^{3/2}	183,7	0,8	4,5
		*O–Zr–C ^{3/2}	186,6	1,1	4,9
	N1s	N–Zr	396,8	1,0	3,5
		N–Csp ³	398,4	1,5	26,1
		N–Csp ²	399,7	2,1	65,8
		N–O	401,8	1,2	4,6
	Si2p	Si–C	100,6	0,9	14,7
		Si–O–C	101,9	1,1	37,3
		Si–O	102,6	0,8	16,6
		SiO ₂	103,7	1,1	31,4
C _{81,9%} + Zr _{1,2%} + Si _{1,7%} + N _{8,0%}	C1s	C–Zr	283,4	0,4	0,3
		Csp ²	284,5	1,0	34,0
		Csp ³	285,1	1,0	47,3
		Csp ² –N	285,8	0,9	16,4
		C–O	286,5	0,6	1,9
	Zr3d	*Zr–N ^{5/2}	180,0	0,7	1,3
		*Zr–C ^{5/2}	180,8	1,1	6,3
		*Zr–C ^{3/2}	181,7	1,2	10,3
		*Zr–O ^{5/2}	182,9	1,0	35,9
		*Zr–O ^{3/2}	185,2	1,4	29,9
		*O–Zr–N ^{3/2}	183,7	1,3	13,5
		*O–Zr–C ^{3/2}	186,5	1,0	2,8
	N1s	N–Zr	396,9	0,8	1,9
		N–Csp ³	398,4	1,5	28,5
		N–Csp ²	399,7	2,2	67,8
		N–O	401,7	0,6	1,7
	Si2p	Si–C	100,9	0,6	12,2
		Si–O–C	101,7	1,1	24,0
		Si–O	102,7	1,0	46,7
		SiO ₂	103,5	0,6	17,2

Спектр Si2p РФЭС композиционных углеродных покрытий находится в диапазоне 99,0÷105,0 эВ и был разложен на следующие составляющие (пики): Si–C с энергией связи 100,7 эВ [12; 14]; C–Si–O с энергией связи 101,7 эВ [14]; компонента с энергией связи около 120,4÷102,7 эВ, ввиду близкого взаимного расположения одновременно соответствует связям Si–O, обусловленным наличием соединений типа Si_xO_y (y < 2) с энергией связи 102,4 эВ [29] и Si–N с энергией связи 102,5 эВ [11; 14]; Si–O с энергией связи 103,0÷104,0 эВ [14], соотносящийся с SiO₂. При этом необходимо отметить, что наличие связи Si–N в спектре N1s подтвердить не удалось. Спектр Si2p для образцов C_{81,4%} + Zr_{0,8%} + Si_{2,8%} + N_{7,6%} и C_{81,9%} + Zr_{1,2%} + Si_{1,7%} + N_{8,0%} из-за высокого уровня шумов достоверно определить не представилось возможным.

В результате анализа спектров РФЭС композиционных углеродных покрытий выявлено, что наличие молекулярного азота в остаточной атмосфере вакуумной камеры приводит к образованию соединений типа CN_x, карбидов и нитридов циркония, карбидов и, возможно, нитридов кремния, а также сложных соединений следующих типов: Si_xO_yC_z, Zr_xO_yC_z и Zr_xO_yN_z.

Определено, что значение соотношения Csp³/Csp² для азотированных углеродных покрытий выше, чем у неазотированных (табл. 4). С увеличением концентрации азота в покрытии до 7,6 ат.% значение соотношения Csp³/Csp² возрастает до 1,42.

Т а б л и ц а 4. Влияние азотирования на фазовый состав углеродных покрытий, легированных цирконием и кремнием

Table 4. The influence of nitriding on the phase composition of carbon coatings alloyed with zirconium and silicon

Покрытие Coating	Csp ³ / Csp ²	Csp ³ / (Csp ² + Csp ² -N)	N-Csp ³ / N-Csp ²	Si-C/ Si _x O _y	Zr-C/ Zr-O
C _{78,9%} + Zr _{5,0%} + Si _{1,8%}	1,29	–	–	–	1,65
C _{79,1%} + Zr _{3,1%} + Si _{1,7%} + N _{2,5%}	1,31	1,14	0,38	–	0,28
C _{81,4%} + Zr _{0,8%} + Si _{2,8%} + N _{7,6%}	1,42	0,99	0,40	0,31	0,16
C _{81,9%} + Zr _{1,2%} + Si _{1,7%} + N _{8,0%}	1,39	0,96	0,42	0,19	0,21

Некоторое снижение значения Csp³/Csp² при дальнейшем увеличении концентрации азота в случае покрытия C_{81,9%} + Zr_{1,2%} + Si_{1,7%} + N_{8,0%} вызвано, по всей видимости, более низким, по сравнению с C_{81,4%} + Zr_{0,8%} + Si_{2,8%} + N_{7,6%}, содержанием кремния, способствующего увеличению доли sp³-гибридизированных атомов углерода [8].

Помимо этого, увеличение доли sp³-гибридизированных атомов углерода в случае азотированных покрытий может быть следствием более низкого содержания циркония, который способствует образованию sp²-связей [10], что подтверждается снижением относительной доли интегральной площади компоненты Csp² (от 42,8 до 34 %) с увеличением концентрации азота (см. табл. 3).

Однако если учитывать sp²-гибридизированные атомы углерода, связанные с атомами азота, то соотношение Csp³/(Csp²+Csp²-N) с увеличением концентрации азота с 2,5 по 8,0 ат.% в покрытии уменьшается от 1,14 до 0,96. Поскольку значения соотношения N-Csp³/N-Csp² < 1, можно сделать вывод о том, что атомы азота преимущественно образуют связи с sp²-гибридизированными атомами углерода. При этом с увеличением концентрации азота соотношение N-Csp³/N-Csp² возрастает с 0,38 по 0,42, что свидетельствует о монотонном увеличении содержания атомов азота, связанных с sp³-гибридизированными атомами углерода, при увеличении концентрации азота. Данный факт, возможно, обусловлен увеличением доли sp³-фазы вследствие уменьшения концентрации металла, способствующего графитизации покрытия [9], а значит, и более высокой вероятностью химического взаимодействия азота с атомами углерода с указанной гибридизацией.

Относительное содержание карбида циркония в азотированных углеродных покрытиях, легированных цирконием и кремнием, ниже (Zr-C/Zr-O < 0,3) по сравнению с неазотированными покрытиями (Zr-C/Zr-O = 1,65). Установлено, что при азотировании цирконий вступает во взаимодействие преимущественно с кислородом. Данный факт подтверждается снижением

доли компоненты Zr–N пика Zr3d от 9,4 до 1,3 % при увеличении концентрации азота в покрытии. Таким образом, ионы азота в плазменном потоке в основном вступают во взаимодействие с sp^2 -гибридизированными атомами углерода, а не с металлом, что согласуется с данными анализа пика N1s.

Поскольку соотношение $Si-C/Si_xO_y < 1$, а связь N–Si в пике N1s не была идентифицирована, можно предположить, что кремний преимущественно присутствует в покрытии в виде соединений типов Si_xO_y и $Si_xO_yC_z$. Таким образом, азотирование углеродных покрытий, легированных цирконием и кремнием, приводит к снижению содержания карбида кремния, что согласуется с результатами работы [11].

Спектры комбинационного рассеяния композиционных углеродных покрытий имеют пик в интервале от 1000 до 1800 cm^{-1} . Указанный пик был разложен на две составляющие: D-пик ($\sim 1350\div 1450\ cm^{-1}$), который обусловлен явлением двойного резонанса радиальных колебаний A_{1g} гексагональных углеродных колец и чаще всего проявляется вблизи границ зерен (в том числе на основе sp^3 -кластеров) или дефектов в аморфной углеродной матрице на основе sp^2 -гибридизированных атомов углерода; G-пик (1550 cm^{-1}), возникающий вследствие продольных колебаний E_{2g} и соответствующий матрице на основе sp^2 -фазы [30].

С увеличением содержания азота соотношение интенсивностей D- и G-пигов (I_D/I_G) уменьшается, а положение G-пика смещается (см. табл. 4), что может быть обусловлено увеличением относительной доли sp^3 -гибридизированных атомов углерода и согласуется с результатами РФЭС. Соотношение I_D/I_G обратно пропорционально размерам sp^2 -кластеров при условии, что размер кластеров не превышает 2 нм [19]. Однако в настоящей работе средний размер отдельных структурных образований (см. табл. 2), как и соотношение I_D/I_G , уменьшается с возрастанием концентрации азота, что может объясняться увеличением числа кластеров размером менее 2 нм.

При концентрации азота выше 7,6 ат.% ширина G-пика уменьшается (табл. 5), что может свидетельствовать о росте степени упорядоченности sp^2 -кластеров [30]. Смещение G-пика в область более высоких волновых чисел в случае $C_{81,4\%} + Zr_{0,8\%} + Si_{2,8\%} + N_{7,6\%}$, а также $C_{81,9\%} + Zr_{1,2\%} + Si_{1,7\%} + N_{8,0\%}$ может быть связано с увеличением уровня внутренних напряжений [31], что обусловлено снижением концентрации металла и возрастанием содержания доли sp^3 -гибридизированных атомов углерода и соединений типа CN_x .

Таблица 5. Статистическая обработка спектров комбинационного рассеяния композиционных углеродных покрытий

Table 5. Statistical processing of Raman spectra of composite carbon coatings

Покрытие Coating	D-пик D-peak		G-пик G-peak		Соотношение интенсивностей D- и G-пигов, I_D/I_G Ratio of intensities of D- and G-peaks, I_D/I_G
	Положение, cm^{-1} Peak, cm^{-1}	Ширина, cm^{-1} Width, cm^{-1}	Положение, cm^{-1} Peak, cm^{-1}	Ширина, cm^{-1} Width, cm^{-1}	
$C_{78,9\%} + Zr_{5,0\%} + Si_{1,8\%}$	1404	245	1549	171	0,72
$C_{79,1\%} + Zr_{3,1\%} + Si_{1,7\%} + N_{2,5\%}$	1378	262	1541	187	0,66
$C_{81,4\%} + Zr_{0,8\%} + Si_{2,8\%} + N_{7,6\%}$	1458	123	1557	142	0,32
$C_{81,9\%} + Zr_{1,2\%} + Si_{1,7\%} + N_{8,0\%}$	1457	130	1554	131	0,33

Смещение D-пика в область более высоких волновых чисел обусловлено образованием карбидов [30].

Установлено, что представленные изменения химического и фазового состава, происходящие вследствие азотирования, влияют на механические свойства углеродных покрытий (табл. 6).

Показано, что покрытия с содержанием азота до 7,6 ат.% и 8,0 ат.% обладают наибольшей твердостью (H) (см. табл. 6). Данный факт обусловлен наибольшим содержанием соединений типа CN_x , что коррелирует с данными РФЭС, согласно которым доля интегральной площади компоненты Csp^2-N в пике C1s составляет 14,8 % и 16,4 % соответственно (см. табл. 3). Кроме того, более высокие значения твердости исследуемых покрытий могут быть обусловлены образованием нитридов кремния и циркония.

Т а б л и ц а 6. Механические характеристики композиционных углеродных покрытий

Table 6. Mechanical characteristics of composite carbon coatings

Покрытие Coating	Твердость, <i>H</i> , ГПа Hardness, <i>H</i> , GPa	Модуль Юнга, <i>E</i> , ГПа Young's modulus, <i>E</i> , GPa	Сопротивление упругой деформации, <i>H/E</i> Resistance to elastic deformation, <i>H/E</i>	Сопротивление пластической деформации, <i>H³/E²</i> Resistance to plastic deformation, <i>H³/E²</i>	Коэффициент трения Coefficient of friction	Коэффициент объемного изнашивания контртела, <i>j</i> · 10 ⁻¹⁷ , м ³ /(Н · м) Coefficient of volumetric wear of the counterbody, <i>j</i> · 10 ⁻¹⁷ , m ³ /(N · m)
C _{78,9%} + Zr _{5,0%} + Si _{1,8%}	14,9	173,2	0,086	0,110	0,20	60,1
C _{79,1%} + Zr _{3,1%} + Si _{1,7%} + N _{2,5%}	14,7	173,3	0,084	0,105	0,24	80,7
C _{81,4%} + Zr _{0,8%} + Si _{2,8%} + N _{7,6%}	15,3	174,4	0,088	0,119	0,25	189,7
C _{81,9%} + Zr _{1,2%} + Si _{1,7%} + N _{8,0%}	15,3	170,2	0,090	0,123	0,19	40,3

Покрытие C_{81,4%} + Zr_{0,8%} + Si_{2,8%} + N_{7,6%} характеризуются наибольшим значением модуля Юнга (*E*), а значит, и наибольшей жесткостью. При этом покрытия C_{81,9%} + Zr_{1,2%} + Si_{1,7%} + N_{8,0%} при равных значениях твердости с покрытиями C_{81,4%} + Zr_{0,8%} + Si_{2,8%} + N_{7,6%} обладают более низкими значениями *E*, а следовательно, являются более пластичными, что объясняется меньшими значениями концентрации кремния и его соединений, а также более низким значением соотношения Csp³/Csp². В частности, из анализа спектров Si2p и C1s, полученных методом РФЭС (см. табл. 4), следует, что соотношения Si–C/Si_xO_y и Csp³/Csp² для этих покрытий ниже (0,19 и 1,39), чем у покрытий C_{81,4%} + Zr_{0,8%} + Si_{2,8%} + N_{7,6%} (0,31 и 1,42 соответственно). Необходимо отметить, что более высокое содержание карбида и нитрида кремния (покрытия C_{81,4%} + Zr_{0,8%} + Si_{2,8%} + N_{7,6%}), а также карбида и нитрида циркония (покрытия C_{79,1%} + Zr_{3,1%} + Si_{1,7%} + N_{2,5%}), по всей видимости, является причиной более высоких значений коэффициента трения (0,25 и 0,24 соответственно) (см. табл. 6, рис. 2).

Более длительная стадия приработки при трении неазотированных покрытий (рис. 2), вероятно, обусловлена более высокой шероховатостью данного типа покрытий, что согласуется с ранее представленными данными АСМ (см. табл. 2).

Благодаря низкой шероховатости и оптимальному соотношению фаз на основе карбидов и нитридов циркония, кремния и графита наиболее высокими значениями сопротивления упругой деформации (*H/E* = 0,090), сопротивления пластической деформации (*H³/E²* = 0,123), наименьшим коэффициентом трения, равным 0,19, из рассматриваемых в настоящей работе образцов, обладают покрытия C_{81,9%} + Zr_{1,2%} + Si_{1,7%} + N_{8,0%}. По этим же причинам данные покрытия обладают наименьшим значением коэффициента объемного изнашивания контртела (*j*). По всей видимости, твердые фазы на основе карбидов и нитридов кремния и циркония в случае покрытий C_{79,1%} + Zr_{3,1%} + Si_{1,7%} + N_{2,5%} и C_{81,4%} + Zr_{0,8%} + Si_{2,8%} + N_{7,6%} абразивно воздействуют на контртело. Кроме того, низкое значение *j* в случае покрытий C_{81,9%} + Zr_{1,2%} + Si_{1,7%} + N_{8,0%} может быть обусловлено наиболее высокой долей кластеров на основе Csp²-N (см. табл. 4), трансформирующихся при трении в графит, который выполняет роль твердой смазки.

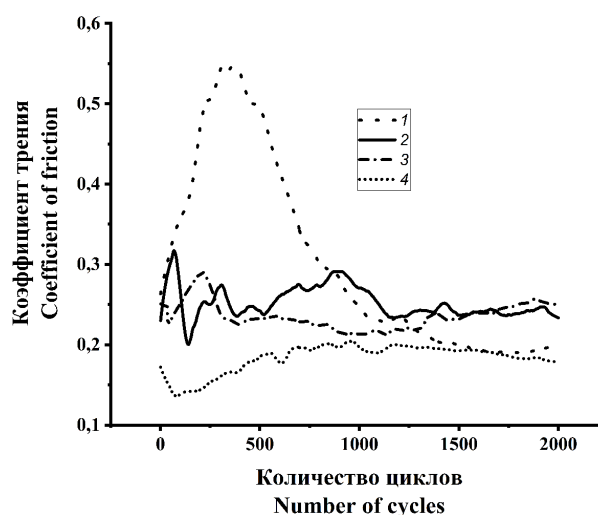


Рис. 2. Кинетические зависимости коэффициента трения композиционных углеродных покрытий: 1 – C_{78,9%} + Zr_{5,0%} + Si_{1,8%}; 2 – C_{79,1%} + Zr_{3,1%} + Si_{1,7%} + N_{2,5%}; 3 – C_{81,4%} + Zr_{0,8%} + Si_{2,8%} + N_{7,6%}; 4 – C_{81,9%} + Zr_{1,2%} + Si_{1,7%} + N_{8,0%}

Fig. 2. Kinetic dependences of the friction coefficient of composite carbon coatings: 1 – C_{78,9%} + Zr_{5,0%} + Si_{1,8%}; 2 – C_{79,1%} + Zr_{3,1%} + Si_{1,7%} + N_{2,5%}; 3 – C_{81,4%} + Zr_{0,8%} + Si_{2,8%} + N_{7,6%}; 4 – C_{81,9%} + Zr_{1,2%} + Si_{1,7%} + N_{8,0%}

Заклучение. Установлено, что азотирование углеродных покрытий, легированных цирконием и кремнием, способствует снижению шероховатости и размера отдельных структурных образований вследствие травления их границ ионами азота, возникающими в плазме разряда, генерируемого электродуговым источником. Согласно данным спектроскопии комбинационного рассеяния (уменьшение ширины G-пика), воздействие ионов азота на растущие слои приводит к увеличению степени структурной упорядоченности sp^2 -кластеров.

Средствами РФЭС установлено, что при азотировании композиционных углеродных покрытий образуются соединения типа CN_x с преобладающим содержанием Csp^2 -N-связей, карбиды и нитриды кремния и циркония, а также сложные соединения типа $Si_xO_yC_z$, $Zr_xO_yC_z$ и $Zr_xO_yN_z$. При этом соотношение Csp^3/Csp^2 увеличивается за счет снижения доли sp^2 -гибридизированных атомов углерода, не вступивших во взаимодействие с азотом.

Образованием кластеров на основе CN_x и увеличением степени структурной упорядоченности sp^2 -кластеров объясняются более высокие значения твердости, сопротивления упругой и пластической деформации азотированных покрытий по сравнению с неазотированными. Увеличение коэффициентов трения и объемного изнашивания контртела в случаях $C_{79,1\%} + Zr_{3,1\%} + Si_{1,7\%} + N_{2,5\%}$ и $C_{81,4\%} + Zr_{0,8\%} + Si_{2,8\%} + N_{7,6\%}$ обусловлено присутствием твердых фаз на основе карбида и нитрида циркония, а также карбида и оксида кремния. Благодаря оптимальному содержанию легирующих элементов и наибольшему содержанию кластеров на основе Csp^2 -N наилучшими триботехническими характеристиками обладают покрытия $C_{81,9\%} + Zr_{1,2\%} + Si_{1,7\%} + N_{8,0\%}$.

Полученные результаты могут быть использованы при разработке технологических приемов модифицирования поверхности металлообрабатывающего инструмента и деталей специализированной оснастки с целью повышения их механических характеристик и увеличения срока эксплуатации.

Список использованных источников

1. Donnet, C. Tribology of Diamond-like Carbon Films: Fundamentals and Applications / C. Donnet, A. Erdemir. – Springer Science & Business Media, 2007. – 680 p. <https://doi.org/10.1007/978-0-387-49891-1>
2. Рогачев, А. В. Триботехнические свойства композиционных покрытий, осаждаемых вакуумно-плазменными методами / А. В. Рогачев // Трение и износ. – 2008. – Т. 29, № 3. – С. 285–292.
3. Robertson, J. Diamond-like amorphous carbon / J. Robertson // Materials Science and Engineering: R: Reports. – 2002. – Vol. 37, iss. 4–6. – P. 129–281. [https://doi.org/10.1016/S0927-796X\(02\)00005-0](https://doi.org/10.1016/S0927-796X(02)00005-0)
4. Композиционные углеродные покрытия, осажженные из импульсной катодной плазмы / Д. Г. Пилипцов, А. С. Руденков, П. А. Лучников [и др.]. – М.: Радиотехника, 2020. – 283 с.
5. Пилипцов, Д. Г. Влияние термообработки на механические свойства слоистых углеродных покрытий / Д. Г. Пилипцов // Проблемы физики, математики и техники. – 2021. – № 3 (48). – С. 29–37. https://doi.org/10.54341/20778708_2021_4_49_29
6. Mabuchi, Y. Effects of sp^2/sp^3 bonding ratio and nitrogen content on friction properties of hydrogen-free DLC coatings / Y. Mabuchi, T. Higuchi, V. Wehnacht // Tribology International. – 2013. – Vol. 62. – P. 130–140. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2013.02.007>
7. Wongpanya, P. Nanomechanical properties and thermal stability of Al–N-co-doped DLC films prepared by filtered cathodic vacuum arc deposition / P. Wongpanya, P. Silawong, P. Photongkam // Surface and Coatings Technology. – 2021. – Vol. 424. – Art. ID 127655. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.127655>
8. Effects of source gases on the properties of silicon/nitrogen-incorporated diamond-like carbon films prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition / H. Nakazawa, K. Magara, T. Takami [et al.] // Thin Solid Films. – 2017. – Vol. 636. – P. 177–182. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2017.05.046>
9. Synergistic effect of Cu/Cr co-doping on the wettability and mechanical properties of diamond-like carbon films / L. Sun, P. Guo, P. Ke [et al.] // Diamond and Related Materials. – 2016. – Vol. 68. – P. 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2016.05.006>
10. Руденков, А. С. Влияние концентрации металла на фазовый состав, структуру и свойства углерод-металлических покрытий / А. С. Руденков // Проблемы физики, математики и техники. – 2015. – № 3 (24). – С. 26–32.
11. Effects of silicon doping on the chemical bonding states and properties of nitrogen-doped diamond-like carbon films by plasma-enhanced chemical vapor deposition / K. Nakamura, H. Ohashi, Y. Enta [et al.] // Thin Solid Films. – 2021. – Vol. 736. – Art. ID 138923. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2021.138923>
12. Tribological characterization of carbon-nitrogen coatings deposited by using vacuum arc discharge / J. Koskinen, J.-P. Hirvonen, J. Levoska, P. Torri // Diamond and Related Materials. – 1996. – Vol. 5. – P. 669–673. [https://doi.org/10.1016/0925-9635\(95\)00382-7](https://doi.org/10.1016/0925-9635(95)00382-7)

13. Long-term thermal stability of Si-containing diamond prepared by plasma source ion implantation / R. Hatada, K. Baba, S. Flege [et al.] // *Surface and Coatings Technology*. – 2016. – Vol. 305. – P. 93–98. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.08.011>
14. Effect of nitrogen doping on the microstructure and thermal stability of diamond-like carbon coatings containing silicon and oxygen / J. Peng, Y. Xiao, M. Yang, J. Liao // *Surface and Coatings Technology*. – 2021. – Vol. 421. – Art. ID 127479. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.127479>
15. Mechanical properties of d.c. magnetron-sputtered and pulsed vacuum arc deposited ultra-thin nitrogenated carbon coatings / A. Wienss, M. Neuhäuser, H.-H. Schneider [et al.] // *Diamond and Related Materials*. – 2001. – Vol. 10, iss. 3–7. – P. 1024–1029. [https://doi.org/10.1016/S0925-9635\(00\)00512-4](https://doi.org/10.1016/S0925-9635(00)00512-4)
16. Влияние ионного азотирования на фазовый состав, структуру и свойства углеродных покрытий / А. С. Руденков, А. В. Рогачев, Д. Г. Филипов [и др.] // *Проблемы физики, математики и техники*. – 2016. – № 1 (26). – С. 37–42.
17. Evolution of Phase Composition and Antibacterial Activity of Zr–C Thin Films / K. Mydlowska, E. Czerwińska, A. Gilewicz [et al.] // *Processes*. – 2020. – Vol. 8. – Art. ID 260. <https://doi.org/10.3390/pr8030260>
18. Ray, S. C. Iron, nitrogen and silicon doped diamond like carbon (DLC) thin films: A comparative study / S. C. Ray, W. F. Pong, P. Papakostantinou // *Thin Solid Films*. – 2016. – Vol. 610. – P. 42–47. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2016.04.048>
19. Paik, N. Raman and XPS studies of DLC films prepared by a magnetron sputter-type negative ion source / N. Paik // *Surface and Coatings Technology*. – 2005. – Vol. 200, iss. 7. – P. 2170–2174. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.08.073>
20. Trusso, S. CN_x thin films grown by pulsed laser deposition: Raman, infrared and X-ray photoelectron spectroscopy study / S. Trusso, C. Vasi, F. Neri // *Thin Solid Films*. – 1999. – Vol. 355–356. – P. 219–222. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(99\)00503-9](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(99)00503-9)
21. Mirengi, L. An Accurate Quantitative X-ray Photoelectron Spectroscopy Study of Pure and Homogeneous ZrN Thin Films Deposited Using BPDMS / L. Mirengi, A. Rizzo // *Applied Sciences*. – 2023. – Vol. 13. – Art. ID 1271. <https://doi.org/10.3390/app13031271>
22. Biomineralization of osteoblasts on DLC coated surfaces for bone implants / B. Subramanian, S. Thanka Rajan, P. J. Martin [et al.] // *Biointerphases*. – 2018. – Vol. 13, iss. 4. – Art. ID 041002. <https://doi.org/10.1116/1.5007805>
23. Using photoelectron spectroscopy to observe oxygen spillover to zirconia / P. Lackner, Z. Zou, S. Mayr [et al.] // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2019. – Vol. 32. – P. 17613–17620. <https://doi.org/10.1039/C9CP03322J>
24. Wong, P. C. XPS studies of the stability of a zirconium carbide film in the presence of zirconium oxide and hydrogen / P. C. Wong, Y. S. Li, K. A. R. Mitchell // *Surface Review and Letters*. – 1995. – Vol. 2, № 3. – P. 297–303. <https://doi.org/10.1142/S0218625X95000315>
25. Prieto, P. Interaction of Oxygen with ZrN at Room Temperature: an XPS Study / P. Prieto, L. Galan, J. M. Sanz // *Surface and Interface Analysis*. – 1994. – Vol. 21. – P. 395–399. <https://doi.org/10.1002/sia.740210612>
26. Muneshwar, T. Comparing XPS on bare and capped ZrN films grown by plasma enhanced ALD: Effect of ambient oxidation / T. Muneshwar, K. Cadien // *Applied Surface Science*. – 2018. – Vol. 435. – P. 367–376. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.11.104>
27. Cubillos, G. ZrN–ZrO_xN_y vs ZrO₂–ZrO_xN_y coatings deposited via unbalanced DC magnetron sputtering / G. Cubillos, E. Romero, A. Umaña-Perez // *Scientific Reports*. – 2021. – Vol. 11. – Art. ID 18926. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-98052-2>
28. X ray photoelectron spectroscopy (XPS) analysis of Photosensitive ZrO₂ array / Y. Li, G. Zhao, R. Zhu [et al.] // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. – 2018. – Vol. 322. – Art. ID 022043. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/322/2/022043>
29. Modulation of Si on microstructure and tribo-mechanical properties of hydrogen-free DLC films prepared by magnetron sputtering / C.-Q. Guo, S. Sh. Lin, D. Gao [et al.] // *Applied Surface Science*. – 2020. – Vol. 509. – Art. ID 145381. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.145381>
30. A concise review of the Raman spectra of carbon allotropes / V. Thapliyal, M. E. Alabdulkarim, D. R. Whelan [et al.] // *Diamond and Related Materials*. – 2022. – Vol. 127. – Art. ID 109180. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2022.109180>
31. Structure and properties of Si incorporated tetrahedral amorphous carbon films prepared by hybrid filtered vacuum arc process / C. S. Lee, K.-R. Lee, K. E. Eun [et al.] // *Diamond and Related Materials*. – 2002. – Vol. 11, iss. 2. – P. 198–203. [https://doi.org/10.1016/S0925-9635\(01\)00666-5](https://doi.org/10.1016/S0925-9635(01)00666-5)

References

1. Donnet C., Erdemir A. *Tribology of Diamond-like Carbon Films: Fundamentals and Applications*. New York, Springer New York, 2007. 680 p. <https://doi.org/10.1007/978-0-387-49891-1>
2. Rogachev A. V. Tribotechnology properties of composite coating sputtered with vacuum plasma techniques. *Journal of Friction and Wear*, 2008, vol. 29, iss. 3, pp. 218–223. <https://doi.org/10.3103/S1068366608030112>
3. Robertson J. Diamond-like amorphous carbon. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 2002, vol. 37, iss. 4–6, pp. 129–281. [https://doi.org/10.1016/S0927-796X\(02\)00005-0](https://doi.org/10.1016/S0927-796X(02)00005-0)
4. Pilipcov D. G., Rudenkov A. S., Luchnikov P. A., Rogachev A. V., Syao Hun Czyan, Bin Chzhou. *Composite Carbon Coatings Deposited from Pulsed Cathodic Plasma*. Moscow, Radiotekhnika Publ., 2020. 283 p. (in Russian).
5. Piliptsov D. G. Influence of heat treatment on the mechanical properties of layered carbon coatings. *Problemy fiziki, matematiki i tekhniki = Problems of Physics, Mathematics and Technics*, 2021, no. 4 (49), pp. 29–37 (in Russian). https://doi.org/10.54341/20778708_2021_4_49_29
6. Mabuchi Y., Higuchi T., Weihnacht V. Effects of sp²/sp³ bonding ratio and nitrogen content on friction properties of hydrogen-free DLC coatings. *Tribology International*, 2013, vol. 62, pp. 130–140. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2013.02.007>

7. Wongpanya P., Silawong P., Photongkam P. Nanomechanical properties and thermal stability of Al–N-co-doped DLC films prepared by filtered cathodic vacuum arc deposition. *Surface and Coatings Technology*, 2021, vol. 424, art. ID 127655. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.127655>
8. Nakazawa H., Magara K., Takami T., Ogasawara H., Enta Y., Suzuki Y. Effects of source gases on the properties of silicon/nitrogen-incorporated diamond-like carbon films prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition. *Thin Solid Films*, 2017, vol. 636, pp. 177–182. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2017.05.046>
9. Sun L., Guo P., Ke P., Li X., Wang A. Synergistic effect of Cu/Cr co-doping on the wettability and mechanical properties of diamond-like carbon films. *Diamond and Related Materials*, 2016, vol. 68, pp. 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2016.05.006>
10. Rudenkov A. S. Influence of metal concentration on the phase composition, structure and properties of carbon-metal coating. *Problemy fiziki, matematiki i tekhniki = Problems of Physics, Mathematics and Technics*, 2015, no. 3 (24), pp. 26–32 (in Russian).
11. Nakamura K., Ohashi H., Enta Y., Kobayashi Y., Suzuki Y., Suemitsu M., Nakazawa H. Effects of silicon doping on the chemical bonding states and properties of nitrogen-doped diamond-like carbon films by plasma-enhanced chemical vapor deposition. *Thin Solid Films*, 2021, vol. 736, art. ID 138923. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2021.138923>
12. Koskinen J., Hirvonen J.-P., Levoska J., Torri P. Tribological characterization of carbon-nitrogen coatings deposited by using vacuum arc discharge. *Diamond and Related Materials*, 1996, vol. 5, iss. 6–8, pp. 669–673. [https://doi.org/10.1016/0925-9635\(95\)00382-7](https://doi.org/10.1016/0925-9635(95)00382-7)
13. Hatada R., Baba K., Flege S., Ensinger W. Long-term thermal stability of Si-containing diamond prepared by plasma source ion implantation. *Surface and Coatings Technology*, 2016, vol. 305, pp. 93–98. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.08.011>
14. Peng J., Xiao Y., Yang M., Liao J. Effect of nitrogen doping on the microstructure and thermal stability of diamond-like carbon coatings containing silicon and oxygen. *Surface and Coatings Technology*, 2021, vol. 421, art. ID 127479. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.127479>
15. Wiens A., Neuhäuser M., Schneider H.-H., Persch-Schuy G., Windeln J., Witke T., Hartman U. Mechanical properties of d.c. magnetron-sputtered and pulsed vacuum arc deposited ultra-thin nitrogenated carbon coatings. *Diamond and Related Materials*, 2001, vol. 10, iss. 3–7, pp. 1024–1029. [https://doi.org/10.1016/S0925-9635\(00\)00512-4](https://doi.org/10.1016/S0925-9635(00)00512-4)
16. Rudenkov A. S., Rogachev A. V., Piliptsov D. G., Fedosenko N. N., Xiaohong Jiang. Influence of ion nitriding on the phase composition, structure and properties of carbon coatings. *Problemy fiziki, matematiki i tekhniki = Problems of Physics, Mathematics and Technics*, 2016, no. 1 (26), pp. 37–42 (in Russian).
17. Mydlowska K., Czerwińska E., Gilewicz A., Dobruchowska E., Jakubczyk E., Szparaga L., Ceynowa P., Ratajski J. Evolution of Phase Composition and Antibacterial Activity of Zr–C Thin Films. *Processes*, 2020, vol. 8, art. ID 260. <https://doi.org/10.3390/pr8030260>
18. Ray S. C., Pong W. F., Papakonstantinou P. Iron, nitrogen and silicon doped diamond like carbon (DLC) thin films: A comparative study. *Thin Solid Films*, 2016, vol. 610, pp. 42–47. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2016.04.048>
19. Paik N. Raman and XPS studies of DLC films prepared by a magnetron sputter-type negative ion source. *Surface and Coatings Technology*, 2005, vol. 200, iss. 7, pp. 2170–2174. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.08.073>
20. Trusso S., Vasi C., Neri F. CN_x thin films grown by pulsed laser deposition: Raman, infrared and X-ray photoelectron spectroscopy study. *Thin Solid Films*, 1999, vol. 355–356, pp. 219–222. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(99\)00503-9](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(99)00503-9)
21. Mirengi L., Rizzo A. An Accurate Quantitative X-ray Photoelectron Spectroscopy Study of Pure and Homogeneous ZrN Thin Films Deposited Using BPDMS. *Applied Sciences*, 2023, vol. 13, art. ID 1271. <https://doi.org/10.3390/app13031271>
22. Subramanian B., Thanka Rajan S., Martin P. J., Vaithilingam V., Bean P. A., Evans M. D. M., Bendavid A. Biomimetic mineralization of osteoblasts on DLC coated surfaces for bone implants. *Biointerphases*, 2018, vol. 13, iss. 4, art. ID 041002. <https://doi.org/10.1116/1.5007805>
23. Lackner P., Zou Z., Mayr S., Diebold U., Schmid M. Using photoelectron spectroscopy to observe oxygen spillover to zirconia. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2019, vol. 32, pp. 17613–17620. <https://doi.org/10.1039/C9CP03322J>
24. Wong P. C., Li Y. S., Mitchell K. A. R. XPS studies of the stability of a zirconium carbide film in the presence of zirconium oxide and hydrogen. *Surface Review and Letters*, 1995, vol. 2, no. 3, pp. 297–303. <https://doi.org/10.1142/S0218625X95000315>
25. Prieto P., Galan L., Sanz J.M. Interaction of Oxygen with ZrN at Room Temperature: an XPS Study. *Surface and Interface Analysis*, 1994, vol. 21, pp. 395–399. <https://doi.org/10.1002/sia.740210612>
26. Muneshwar T., Cadien K. Comparing XPS on bare and capped ZrN films grown by plasma enhanced ALD: Effect of ambient oxidation. *Applied Surface Science*, 2018, vol. 435, pp. 367–376. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.11.104>
27. Cubillos G., Romero E., Umaña-Perez A. ZrN–ZrO_xN_y vs ZrO₂–ZrO_xN_y coatings deposited via unbalanced DC magnetron sputtering. *Scientific Reports*, 2021, vol. 11, art. ID 18926. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-98052-2>
28. Li Y., Zhao G., Zhu R., Kou Z. X ray photoelectron spectroscopy (XPS) analysis of Photosensitive ZrO₂ array. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2018, vol. 322, art. ID 022043. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/322/2/022043>
29. Guo C.-Q., Lin S. Sh., Gao D., Shi Q., Wei Ch.-B., Dai M.-J., Su Y. F. [et al.]. Modulation of Si on microstructure and tribo-mechanical properties of hydrogen-free DLC films prepared by magnetron sputtering. *Applied Surface Science*, 2020, vol. 509, art. ID 145381. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.145381>
30. Thapliyal V., Alabdulkarim M. E., Whelan D. R. A concise review of the Raman spectra of carbon allotropes. *Diamond and Related Materials*, 2022, vol. 127, art. ID 109180. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2022.109180>
31. Lee C. S., Lee K.-R., Eun K. E., Yoon K. H., Han J. H. Structure and properties of Si incorporated tetrahedral amorphous carbon films prepared by hybrid filtered vacuum arc process. *Diamond and Related Materials*, 2002, vol. 11, iss. 2, pp. 198–203. [https://doi.org/10.1016/S0925-9635\(01\)00666-5](https://doi.org/10.1016/S0925-9635(01)00666-5)