

*На правах рукописи*

**КУМАР Ниранджан**

**МИКРОСТРУКТУРА, КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ,  
ХИМИЧЕСКИЕ СВЯЗИ НА ПОВЕРХНОСТИ И ИХ КОРРЕЛЯЦИЯ  
С ТРИБОЛОГИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ  
УЛЬТРАНАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ АЛМАЗНЫХ ПЛЕНОК**

01.04.07 - Физика конденсированного состояния

Автореферат

*на соискание ученой степени*

**кандидата физико-математических наук**

Ростов–на–Дону

2019

Работа выполнена в отделе рентгеновской и электронной спектроскопии Научно-исследовательского института физики Южного федерального университета, Ростов-на-Дону

**Научный руководитель:** доктор физико-математических наук, профессор **Козаков Алексей Гитович** (Южный федеральный университет, НИИ физики ЮФУ, главный научный сотрудник)

**Официальные оппоненты:** доктор физико-математических наук, профессор **Лагутин Борис Михайлович** (Ростовский государственный университет путей сообщения, кафедра «Физика», профессор)  
кандидат физико-математических наук **Анохин Андрей Сергеевич** (Южный научный центр РАН, отдел физики, химии, информатики, научный сотрудник)

**Ведущая организация:** **Воронежский государственный университет**

Защита диссертации состоится **24 апреля 2019** года в **14.30** часов на заседании диссертационного совета Д **212.208.05** по физико-математическим наукам, спец. **01.04.07** – Физика конденсированного состояния, при ЮФУ, в здании НИИ физики ЮФУ по адресу: 344090, Ростов-на-Дону, пр. Стачки, 194, ауд. 411

С диссертацией можно ознакомиться в Зональной научной библиотеке имени Ю.А. Жданова ЮФУ по адресу: Ростов-на-Дону, ул. Зорге, 21Ж, и на сайте ЮФУ: <http://hub.sfedu.ru/diss/announcement/faadeacd-ce26-418b-b2da-5b5eb3d32875/>

Автореферат разослан

«\_\_\_» марта 2019 года

Отзыв на автореферат (укажите дату отзыва, **полностью** свои ФИО, степень со специальностью, звание, организацию, подразделение, должность, адрес, телефон, e-mail) с заверенной подписью рецензента и печатью учреждения просим направлять в 2 экз. ученому секретарю диссертационного совета Д 212.208.05 при ЮФУ по адресу: 344090, г. Ростов-на-Дону, пр. Стачки, 194, НИИ физики ЮФУ, а также в формате. pdf – на email [geguzina@sfedu.ru](mailto:geguzina@sfedu.ru).

Ученый секретарь диссертационного совета  
Д 212.208.05 при ЮФУ

Гегузина Галина Александровна

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Углеродные системы представляют собой впечатляюще широкий и постоянно расширяющийся класс материалов [1] от структурных блоков в биологии углерода до аллотропных модификаций углерода с экстремальными и экзотическими свойствами, таких как нанотрубки, фуллерены, графен, алмазные пленки и алмазоподобные углеродные (АПУ) материалы. Алмаз, который является самым прочным и твёрдым материалом, может быть выращен в форме нанокристаллической алмазной (НКА) и ультрананокристаллической алмазной (УНКА) тонкой пленки [2 - 4] с почти эквивалентными механическими характеристиками. Алмазные [3, 4] и АПУ [5] пленки обладают коэффициентом трения  $\mu < 0,05$ , а скорость их износа составляет всего лишь долю атомного слоя за один проход по поверхности скольжения. Широкое использование углеродных пленок на всех уровнях ограничивается такими факторами, как наличие напряжений в пленках, недостаточными темпами роста пленок и их адгезией к подложке, а также их неоднородностью. Более существенным является то, что углеродные пленки могут быть очень чувствительны к окружающей среде.

Таким образом, тема диссертации, посвященной исследованию кристаллического строения, химических связей на поверхности, межзеренных границ, состава окружающей среды и элементного состава контртел и выявлению их влияния на трение и износ, а также получению новых НКА и УНКА плёнок с низким коэффициентом трения и высокой износостойкостью, является **актуальной и важной** для физики конденсированного состояния.

### **Объекты и методы исследования:**

- нанокристаллические алмазные (НКА) пленки с размером зерен  $d = 20 \dots 100$  нм, осаждённые методом химического осаждения из газовой фазы при активировании микроволновой плазмы (ХОГФМП) и горячей нитью;

2. ультрананокристаллические алмазные (УНКА) пленки с размером зерен  $d < 20$  нм, осаждённые методом ХОГФМП;

3. НКА и УНКА пленки, модифицированные ионами азота.

**Цель работы:** установить влияние термодинамической предыстории, химического состояния, микроструктуры и морфологии поверхности, внешних воздействий, условий трибологических экспериментов и элементного состава контртел на трибологические свойства НКА и УНКА пленок, на основе чего получить новые НКА и УНКА плёнки с низкими коэффициентами трения и высокой износостойкостью.

Для достижения цели необходимо решить следующие **задачи:**

1. Отработать режимы осаждения НКА и УНКА пленок на кремниевую подложку ХОГФМП в различных газовых средах состава ( $\text{Ar}/\text{CH}_4$ ) при добавлении атомов водорода ( $\text{Ar}/\text{H}_2/\text{CH}_4$ ), в том числе имплантированных ионами азота ( $\text{N}^+$ ) и установить влияние термодинамической предыстории (состава, температуры и давления газовой среды, частоты и мощности СВЧ активации плазмы в реакционной камере, температуры подложки) на трибологические свойства полученных плёнок.

2. Зарегистрировать  $\text{C1s}$ ,  $\text{O1s}$  - рентгеновские фотоэлектронные спектры (РФЭС) и SKLL оже-спектры, спектры рамановского рассеяния, изображения микро- и наночастков поверхности, методами растровой электронной микроскопии (РЭМ) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) и атомной силовой микроскопии (АСМ), измерить контактные углы смачивания на поверхностях НКА и УНКА пленок и установить влияние химического состояния и морфологии поверхности, оптимальных для зародышеобразования размеров алмазных зерен на трибологические свойства алмазных пленок.

3. Измерить характеристики трения и износа в зависимости от размеров зерна НКА и УНКА пленок и степени трансформации  $sp^3$ - в  $sp^2$ -фаз в месте трибологического контакта и установить влияние микроструктуры, и морфологии поверхности на трибологические свойства НКА и УНКА пленок.

4. Зарегистрировать  $\text{C1s}$ ,  $\text{O1s}$ , РФЭС и SKLL оже-спектры, спектры рамановского рассеяния, изображения микро- и наночастков поверхности методами РЭМ, и АСМ и измерить контактные углы смачивания внутри следов

трения на поверхностях НКА и УНКА пленок и таким образом установить влияние поверхностной энергии на трение и износ НКА и УНКА пленок.

5. Имплантировать  $N^+$  в НКА и УНКА пленки и определить их коэффициенты трения и износа, морфологию, химические связи, поверхностную энергию и трибологические свойства спектроскопическими, структурными и методами РЭМ, СТМ и АСМ, а также измерением контактных углов, и в результате установить влияние имплантации  $N^+$  в НКА и УНКА пленок на их трение и износ.

6. Разработать методы создания и контроля влажности испытательной газовой среды и проведения трибологических исследований в газовых средах (воздух, кислород, азот и аргон) с контролируемой влажностью, чтобы установить влияние влажности среды на трибологические свойства НКА и УНКА пленок.

**Научная новизна.** В ходе исследований *впервые*

- созданы НКА и УНКА пленки с различными химическими и электронными свойствами, комбинируя которые можно управлять физическими, химическими и трибологическими свойствами поверхности;

- УНКА пленки с сферическими зёрнами осаждались с размером зёрен  $d = 3 \dots 5$  нм, размещёнными в аморфной углеродной (*a-C*) матрице;

- для управления физическими, химическими и трибологическими свойствами НКА и УНКА пленок использовалась имплантация  $N^+$ ;

- обнаружена зависимость трибологических свойств алмазных пленок от размеров микрокристаллитов при их изменении от субмикронного до нанометрового диапазонов. Трение и износ были лучше для пленок с меньшими размерами зёрен, которые содержали большие доли  $sp^2$  фазы;

- установлено уменьшение коэффициента трения УНКА пленок при увеличении размеров скользящего тестового шара. Этот эффект объяснен особенностями механизма контактного напряжения и модификацией  $sp^3/sp^2$  - фаз вместе с функциональными кислородными группами в скользящем

контакте. Установлены особенности контактного напряжения, влияющие на трение и износ;

- установлены характеристики коэффициента трения и износа УНКА пленок в атмосфере окружающей среды, состоящей из влажного и сухого  $N_2$ , сухого  $O_2$  и сухого  $Ar$ . Высокие коэффициенты трения и износа наблюдались в сухих аргоновых и азотных атмосферах, низкие и ультранизкие коэффициенты трения, а также низкий износ были получены в атмосфере сухого кислорода и окружающей среды, соответственно;

- установлены характеристики трения и износа УНКА пленок в зависимости от относительной влажности окружающей среды. Для понимания механизма трения и износа в этих условиях были исследованы химические связи и электронное строение поверхности пленок внутри дорожек износа;

- показано, что ультранизкое значение коэффициента трения УНКА пленок во влажной среде обусловлено пассивацией поверхности скольжения в месте контакта кислородными функциональными группами и молекулами паров воды;

- исследованы и сопоставлены характеристики трения и износа УНКА пленок при скольжении по ним металлических и керамических контртел разного химического состава. В случае контртела в форме шара из карбида кремния  $SiC$  наблюдался большой коэффициент трения. В случае стальных тестовых шаров состава  $Si_3N_4$  наблюдалось низкое трение. Сверхмалые значения коэффициентов трения были зарегистрированы в случае использования тестовых шаров из рубина, корунда ( $Al_2O_3$ ) и стали марки 440С благодаря их слабой адгезии с поверхностью скольжения;

- показано, что коэффициент трения НКА и УНКА пленок и их износ зависит от химического состава пленки переноса; НКА и УНКА пленки с имплантированными  $N^+$  обладают гидрофобными свойствами и ультранизким значением коэффициента трения;

- установлена корреляция между величиной коэффициента трения, отношением долей  $sp^2/sp^3$  - фаз и углом смачивания на поверхности НКА пленок;

- показано, что имплантация  $N^+$  в НКА и УНКА пленки изменяет химические связи на поверхности пленок и их электронную структуру, что влияет на поведение фононного спектра пленок. Имплантация  $N^+$  приводит к уменьшению на поверхности пленок транс-форма полиацетиленовых (ТПА) фаз, и к увеличению  $sp^2$ - и  $a-C$  фаз.

**Практическая значимость.** Алмазные покрытия относятся к материалам, имеющим высокие твердость, модуль упругости и теплопроводность, обладают химической инертностью, низким коэффициентом трения и высокой износостойкостью. Такие полученные в диссертации НКА и УНКА пленки могут быть использованы как энергосберегающие покрытия, как основы для новых поколений плоских дисплеев высокой четкости, медицинских имплантатов и биосенсоров. Полученных результаты их исследования открывают возможности управления их адгезионными свойствами на наноуровне и характеристиками трения и износа алмазных поверхностей перестройкой химических связей на них.

### **Основные научные положения, выносимые на защиту**

1. С уменьшением размера зерна алмазной пленки, создаваемой методом химического осаждения из газовой фазы, её коэффициент трения уменьшается, а сопротивление износу – увеличивается, что обусловлено как отдельным, так и совместным действием двух различных механизмов: химической пассивацией поверхности молекулами окружающей среды и её графитизацией при больших давлениях в контакте.

2. Величина коэффициента трения  $\mu$  ультрананокристаллической алмазной пленки последовательно уменьшается при увеличении уровня влажности в условиях трибологического эксперимента с контролируемой влажностью от  $\mu = 0,13$  при относительной влажности 10% до  $\mu = 0,004$  при относительной влажности 80%, что обусловлено пассивацией оборванных ковалентных связей атомов углерода на поверхности скольжения парами воды, а также гидроксильными и карбоксильными группами.

3. Высокий коэффициент трения  $\mu \approx 0,4$  в трибопаре ультрананокристаллическая алмазная пленка – тестовый шар из SiC, в составе которого имеется C, в противоположность низкому коэффициенту трения  $\mu = 0,025 \dots 0,05$  в трибосопряжении ультрананокристаллическая алмазная пленка – керамический шар из Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, рубина, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> или металлический шар из стали марки 100Cr6 или 440C обусловлен образованием ковалентных связей между атомами углерода на поверхности тестового шара и ультрананокристаллической алмазной пленки, которые препятствуют сдвигу при скольжении шара и пленки относительно друг друга, тогда как такие связи отсутствуют между тестовым шаром и поверхностью пленки с низким коэффициентом трения.

4. Имплантация ионов N<sup>+</sup> в нанокристаллическую алмазную пленку позволяет управлять морфологией её поверхности, долями  $sp^2/sp^3$  фаз и поверхностной энергией, причем обусловленное имплантацией увеличение соотношения  $sp^2/sp^3$  фаз, сопровождается гидрофобным поведением поверхности пленок, приводящим к уменьшению коэффициента трения до  $\mu \approx 0,01$ .

**Достоверность и надежность полученных результатов** обусловлены использованием современных методов и установок для осаждения НКА и УНКА плёнок и способов обработки поверхностей подложек, обеспечивающих образование зародышей роста плёнок. Современные приборы такие как растровые электронные микроскопы с полевыми катодами и просвечивающие электронные микроскопы применяли для исследования морфологии и микроструктуры плёнок, атомно-силовые микроскопы – для исследования их топографии, сканирующие туннельные микроскопы – для определения их химических свойств, а для определения электронного строения применяли методы рентгеновской фотоэлектронной микронзондовой спектроскопии и спектроскопии микроамановского рассеяния, для определения трибологических характеристик были использованы микро и нанотрибометры, работающие на микро- и нанометровом уровне с помощью линейно изменяемого дифференциального датчика.

**Личный вклад автора.** Выбор темы, анализ и обсуждение полученных результатов по химическому состоянию поверхности НКА и УНКА пленок, формулировка основных выводов и научных положений и подготовка совместных публикаций осуществлялась с научным руководителем. Автор лично получил НКА и УНКА пленки, определил их твердость, модули упругости и коэффициенты трения. Методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭРС) он определил их элементный состав. Методами РЭМ и ПЭМ определил морфологию и микроструктуру поверхности пленок, а также методом АСМ определил их топографию; получил и интерпретировал спектры рамановского рассеяния; измерил электропроводность поверхности НКА и УНКА пленок с использованием СТМ; получил краевые углы смачивания; интерпретировал РФЭС и построил модели трения, связанные с физико-химическим состоянием поверхности трения, а РФЭС спектры поверхностей трения НКА и УНКА пленок получены Козаковым А.Т.

**Апробация** основных результатов проходила на Intern. Conf. Nanosci. Eng. Technol. (India: Chennai, 2011, Chennai, 2018); Solid State Phys. Symp. (Patiala, India, 2011); Intern. Nanotribology Forum (Kochi, India, 2014); Nat. Conf. Challenges Biomater. Res. (Vellore, India, 2013); Adv. Characterization Tech. Nanoengineered Mater. (Chennai, India, 2014); Intern. Conf. Friction Energy Dissipation in Man-made and Biological Systems (Trieste, Italy, 2013); 29<sup>th</sup> Annual General Meet. of Mater. Res. Soc. India on Adv. Functional and Exotic Mater. (Tiruchirappalli, India, 2018); 9<sup>th</sup> Intern. Conf. on Industrial Tribology (Kolkata, India, 2017).

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 37 работ, из которых 28 статей в ведущих и рецензируемых зарубежных и российских журналах, из них 24 статьи – в журналах, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus и 4 статьи – в российских журналах из Перечня ВАК Минобрнауки РФ, а также 9 статей и тезисов докладов – в трудах международных конференций.

**Объем и структура работы.** Диссертация состоит из введения, 5 разделов, заключения, списка цитируемой литературы из 169 наименований и списка 37 публикаций автора, изложенных на 260 страницах, включая 15 таблиц и 101 рисунок.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы, сформулированы цели и задачи, определены объекты исследования, научная новизна, сформулированы основные научные положения, выносимые на защиту, научная и практическая значимость результатов, показаны апробация и публикации.

В **первом** разделе представлен литературный обзор электронного строения и химических свойств различных углеродных материалов таких, как графит, графен и алмаз. Обсуждены трибологические характеристики этих углеродсодержащих материалов, в зависимости от различных условий трения, а также основные характеристики и принципы действия таких методов их исследования, как РЭМ, ЭРС, рентгеновская дифракция, спектроскопия комбинационного рассеяния, наноиндентирование и методы определения трибологических характеристик пленок. Далее обсуждаются возможности НКА и УНКА пленок, с точки зрения их практического использования, особенно в микро-, или наноэлектромеханических системах (М-НЭМС). Обсуждены измеренные автором трибологические свойства оксидированного графена [A1-A7, A11, A12], а также фрикционные свойства и износостойкость графитов [A8 - A10, A15, A17] для различных параметров трибологического контакта.

Во **втором** разделе изучены [A18] осажденные методом ХОГФМП различные НКА пленки, в зависимости от химического состава плазменной среды, обозначенные FA пленки, выращенные в плазмохимической среде Ar/CH<sub>4</sub>, а в среде Ar/H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> – обозначенные FB. По данным РЭМ с полевой эмиссией (рис. 1, а) установлено, что у пленки FA размер зерна  $d = 7...12$  нм, а у пленки FB зерна имеют (см. рис. 1, б) размеры в диапазоне  $d = 10...15$  нм. Размеры зерен (см. рис. 1, в и г) определены с помощью дифракции скользящего падения рентгеновских лучей, и они хорошо согласуются с данными РЭМ.

Контактный угол пленки FA является низким,  $\theta = 127^\circ$ , по сравнению с  $\theta = 152^\circ$  пленки FB (см. рис. 1, д и е). Смачивающие свойства пленки обусловлены тонким слоем карбоксильных и гидроксильных функциональных

групп на её поверхности, пассивирующих оборванные связи на поверхности и обеспечивающих механизм граничной смазки. Угол смачивания углеродных материалов чувствителен к отношению долей связей  $sp^2/sp^3$ -фаз [6, 7] и дипольному моменту молекул на поверхности алмазной пленки и наличию на ней оборванных связей.

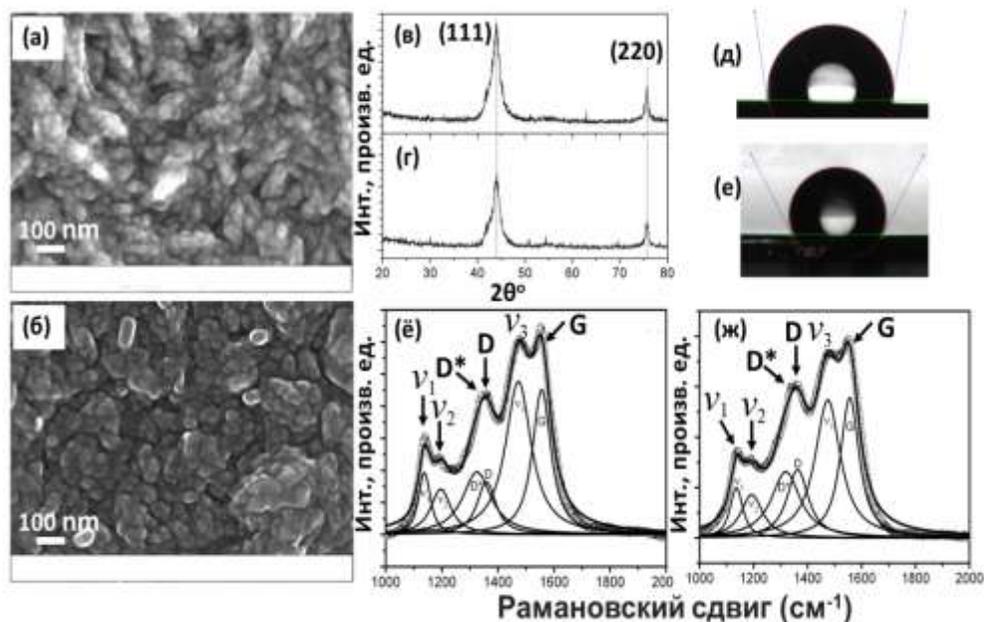


Рисунок 1 - Морфология (а) и (б), дифрактограммы (в) и (г), углы смачивания (д) и (е), спектры рамановского рассеяния пленок (ё) и (ж), FA и FB пленок, соответственно

В исследованных пленках FA и FB значительная доля площади границ зерен занята  $a$ -C и  $sp^2$ -углеродными фазами, которые видны в спектрах комбинационного рассеяния. Профили спектров подгоняли с помощью лоренцевых линий для полос  $\nu_1$ ,  $\nu_3$ , и  $D^*$  и гауссовых линий для  $\nu_2$ ,  $D$  и  $G$  полос. Полосы  $\nu_1$ ,  $\nu_2$  и  $\nu_3$  с волновыми числами 1133, 1191 и 1463  $\text{cm}^{-1}$ , соответственно [8 - 10], относятся к ТПА фазе. Полоса  $D^*$  с волновым числом 1332  $\text{cm}^{-1}$  относится к алмазной фазе [11], наличие которой в пленке подтверждается данными рентгеновской дифракции. Особенности тонкой структуры рамановских линии  $D$  и  $G$  имеют волновые числа, равные 1363  $\text{cm}^{-1}$  и 1557  $\text{cm}^{-1}$ , и относятся к разупорядоченной  $a$ -C и  $sp^2$ - связям углерода [8, 9], соответственно.

Эти фазы присутствуют на границе зерен НКА и УНКА пленок. Полосы  $\nu_1$  и  $\nu_2$  относятся [10, 11] к неалмазной фазе и сопровождаются другим пиком, обозначенным  $\nu_3$ , и появляются в спектрах из-за наличия на границах зерен состояний ТПА. Отношение интенсивностей  $I(D)/I(G) = 0,36$  в пленках FA, и оно увеличивается до  $I(D)/I(G) = 0,48$  для пленки FB. Меньшее значение этого отношения означает наличие на границе зерен в алмазной пленке FA большей доли  $sp^2$ -связей углерода, по сравнению с пленкой FB.

Таким образом, меньшие размеры зерен и более высокая  $sp^2/a-C$  доля наблюдается, когда пленка выращивается в плазменной среде Ar/CH<sub>4</sub>, что одновременно приводит к повышению твердости и модуля упругости пленок. Низкий коэффициент трения такой пленки обуславливается меньшим размером зерна и высокой долей граничной фазы  $sp^2/a-C$  [A21], улучшающей скольжение.

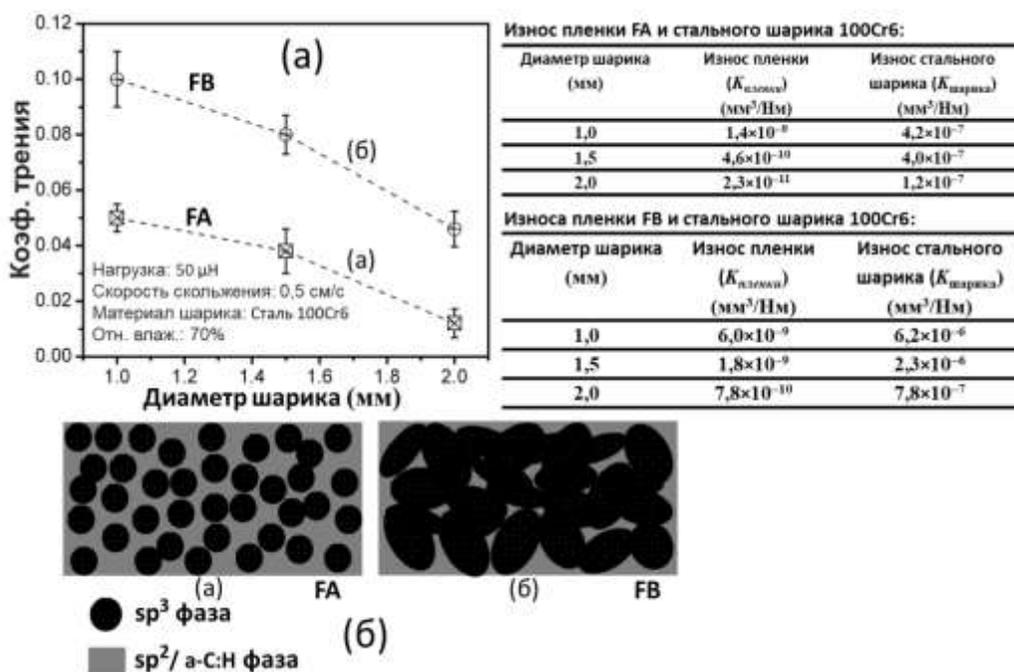


Рисунок 2 - Зависимости коэффициентов трения от размеров тестового шара (а); в таблице – скорости износа пленок FA и FB, а также шаров разных размеров; схема двух типов FA и FB исследованных пленок (б); трибологические параметры: нагрузка 50 мкН, скорость скольжения 0,5 см/с, материал тестового шара – сталь 100Cr6, диаметры шаров 1,0, 1,5 и 2,0 мм, влажность окружающей среды 70 %

Коэффициент трения пленок FA и FB прямо пропорционален контактным напряжениям, которые зависят от размеров шара, используемого в качестве

контртела. На его зависимости от диаметра тестового шара (рис. 2, а) в пленках с малым размером зерен FA коэффициент трения меньше, потому что на их границах содержится высокая доля  $sp^2$ -фазы. Скорость износа мы рассчитали по методу Liang Q. *et al* [12], и она коррелирует с коэффициентом трения пленки, то есть уменьшается при уменьшении размеров её зерен.

Нами показано (см. рис. 1), что в пленке FA размер зерна меньше, чем в пленке FB. Увеличение концентрации  $H_2$  в составе плазмы Ar/ $CH_4$  приводит к увеличению размеров зерен, при этом объемная доля межзеренных границ уменьшается. Тогда количество  $sp^2$ -связей, оставшихся на границах зерен, становится недостаточным для обеспечения необходимого скольжения, что создает условия для больших величин адгезии и деформаций на поверхности трения. Количество оборванных  $\sigma$ -связей на поверхности при трении увеличивается [13, A24], если происходит деформация приповерхностных слоев, что приводит к увеличению трения и износа. Однако в случае пленки FA объемная доля границ зерен вместе с находящимся на них слоем  $sp^2$ -связей углерода достаточно велика, что приводит к снижению коэффициента трения.

Затем мы более детально исследовали химические связи на поверхностях НКА / УНКА пленок и в следах износа на них методом РФЭС. Получены C1s РФЭС (рис. 3) с четырех участков поверхностей пленок FA и FB, на которых шаровыми инденторами измеряли коэффициент трения. Эти спектры раскладывали на компоненты, обозначенные буквами А, В, С, D и Е, соответствующие определенным химическим связям в алмазных пленках, как и в работах [14 - 16]. В отношении площадей компонент А/В, соответствующих отношению долей фракций  $sp^2/sp^3$ , и С/В, соответствующих отношению доли карбоксильных и гидроксильных групп к доле алмазных  $sp^3$ -связей (табл. 1), компонента А с энергией связи ~284,5 эВ относится к связи С-С ( $sp^2$ ), типичной для графита, а компонента В с энергией связи ~285 эВ относится к связи С-С ( $sp^3$ ), типичной для алмазных фаз.

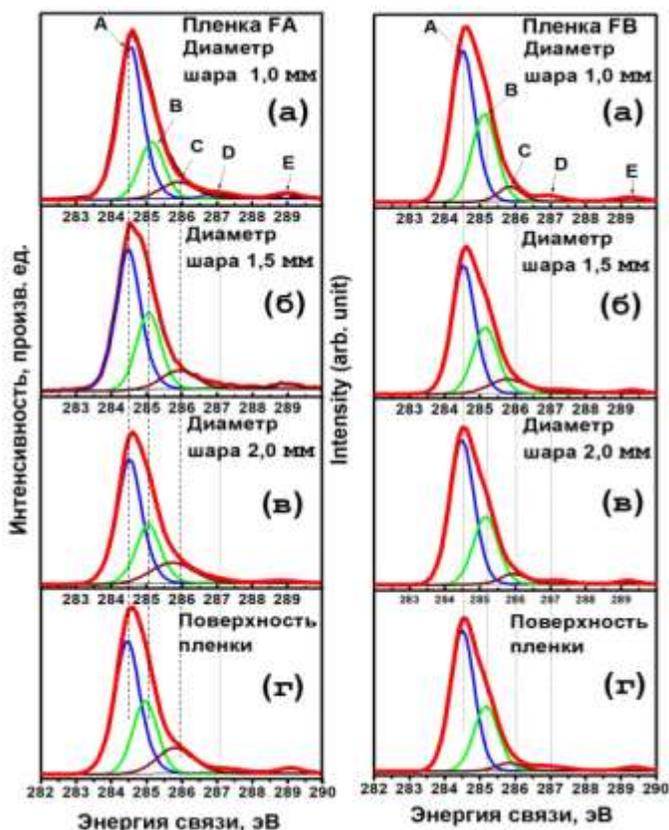


Рисунок 3 - C1s рентгеновские фотоэлектронные спектры пленок FA (левая панель) и FB (правая панель) при диаметре пятна 1,0 мм (а); диаметре пятна 1,5 мм (б); диаметре пятна 2,0 мм (в); и для участка пленки без взаимодействия с контртелом (г)

Таблица 1 - Отношение долей  $sp^2/sp^3$  - и C-COO/ $sp^3$ -фаз (карбоксильных групп к доле алмазных связей) в следе износа от шаров различных размеров пятна и на поверхности пленок FA и FB

Исследованные поверхности		Химические компоненты	FA	FB
Поверхность внутри следа износа				
Размер шара (мм)	1,0	A/B $sp^2/sp^3$	2,8	1,7
		C/B C-COO/ $sp^3$	0,4	0,2
	1,5	A/B $sp^2/sp^3$	1,9	1,8
		C/B C-COO/ $sp^3$	0,4	0,3
	2,0	A/B $sp^2/sp^3$	2,1	2,1
		C/B C-COO/ $sp^3$	0,6	0,2
Поверхность пленки		A/B $sp^2/sp^3$	2,2	2,1
		C/B C-COO/ $sp^3$	0,5	0,1

Для пленки FA отношение  $sp^2/sp^3$ - и карбоксильных групп к  $sp^3$ -связям практически во всех случаях больше, чем в пленке FB, что согласуется с данными по рамановскому рассеянию. Эти результаты позволяют сформулировать *первое* научное положение, выносимое на защиту.

В **третьем** разделе нами установлен в работе [A19] переход от высокого к ультранизким коэффициентам трения в УНКА пленках при изменении условий окружающей среды: относительной влажности в диапазоне от 10% до 80%, а также в различных газовых средах [A22, A25].

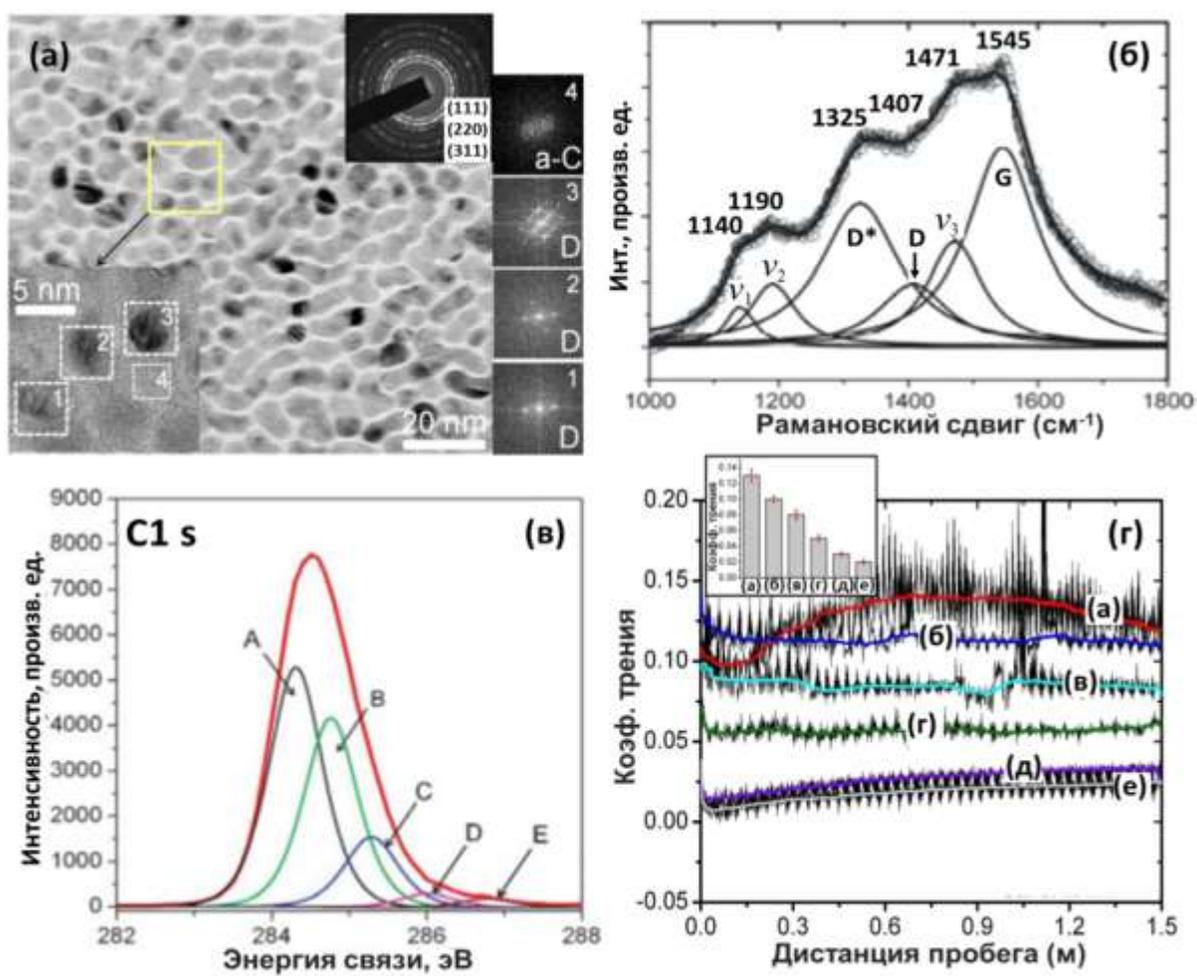


Рисунок 4 - Изображения поверхности пленки в ПЭМ с дифракционными картинками отдельных участков (а); рамановские спектры (б); РФЭС (в): приведены компоненты А ( $sp^2$ ), В ( $sp^3$ ), С (C-COO и  $CH_3COH$ ), D ( $CH_2-O$ ) и E ( $CH_2-O$ ); коэффициент трения для различных значений влажности окружающей среды (г): 10 % (а); 20% (б); 30% (в); 40% (г); 60% (д) и 80% (е). Трибологические параметры: нагрузка 5 мкН, скорость скольжения 0,5 см/с, материал шарика  $Al_2O_3$ , диаметр шарика 0,5 мм

Пленки осаждали [A19] на кремниевые подложки при температуре  $T = 375$  °C. Состав плазмы в процессе осаждения представлял собой смесь  $\text{CH}_4/\text{Ar}$  с отношением компонентов, равным 1 к 99 %. На изображении микроструктуры пленок, полученном с высоким разрешением методом ПЭМ (рис. 4, а) можно видеть ультрамалые алмазные зерна с расположенным на их границах слоем  $a$ -C фазы. Спектр рамановского рассеяния (см. рис. 4, б) показывает наличие колебательных мод  $\nu_1$  ( $1140 \text{ см}^{-1}$ ),  $\nu_2$  ( $1190 \text{ см}^{-1}$ ) и  $\nu_3$  ( $1471 \text{ см}^{-1}$ ), происходящих [10, 17] от изгибов С-Н связей и растяжения С-С связей, которые относятся к цепям ТПА. Наличие этих полос свидетельствует о том, что пленка состоит из наноразмерных алмазных зерен, то есть является нанокристаллической. Кроме того, полосы  $D$  ( $1407 \text{ см}^{-1}$ ) и  $G$  ( $1545 \text{ см}^{-1}$ ) соответствуют  $a$ -C и  $sp^2$ -связям, соответственно. Спектры РФЭС (см. рис. 4, в) показывают высокую долю фракции  $sp^2$ - и  $a$ -C связи на поверхности пленки. Коэффициент трения  $\mu = 0,13$  при относительной влажности среды 10 % (см. рис. 4, г) уменьшался до  $\mu = 0,004$  при её увеличении до 80 %. Такое поведение коэффициента трения объясняется увеличением доли пассивированных оборванных ковалентных связей на поверхности пленки.

РФЭС  $\text{C}1s$  спектры (рис. 5) в разных местах внутри двух дорожек трения, сформированных на УНКА пленке при различных значениях относительной влажности окружающей среды, показывают изменение химических связей на поверхности следов трения. В  $\text{C}1s$  спектре (см. рис. 5, а - в) видна компонента  $A_1$ , происходящая от связи  $\text{Al-C}$  при относительной влажности окружающей среды 10 %, что приводит к большому трению из-за деформации тестового шара  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и переноса материала шара на поверхность внутри следа трения. Этот пик отсутствует в  $\text{C}1s$  спектре (см. рис. 5, г - е), полученном от следа трения в среде с влажностью 80%, что приводит к низкому коэффициенту трения.

Эти результаты позволяют сформулировать *второе* научное положение, выносимое на защиту.

В **четвертом** разделе выявлена роль элементного состава различных металлических (сталь 100Cr6 и сталь 440C) и керамических ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , рубин, SiC и

Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) контртел [A23], в формировании характеристик трения и износа УНКА пленок.

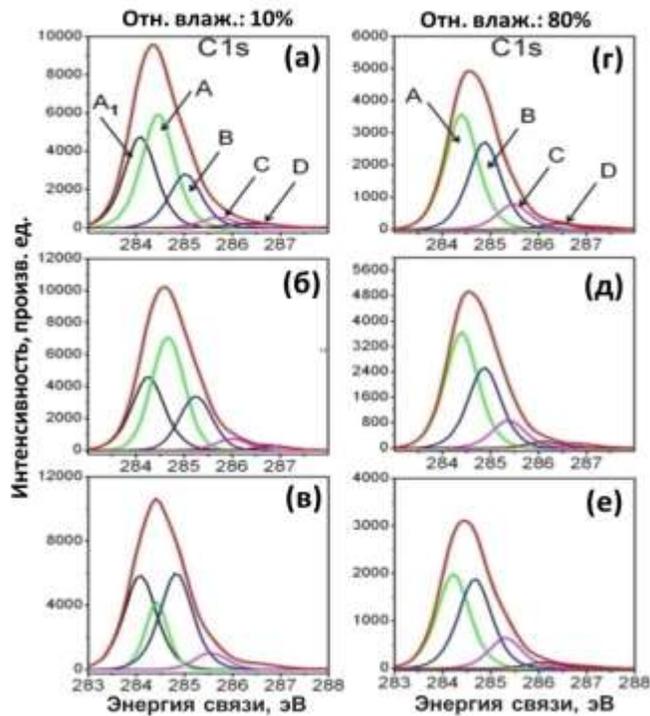


Рисунок 5 - РФЭС C1s спектры, полученные в трех разных местах в двух дорожках трения, сформированных на УНКА пленках при: 10% (а - в) и 80% (г - е) относительной влажности

Показано (рис. 6, а) влияние материала контртела на коэффициент трения УНКА пленок. Коэффициент трения вырастает до  $\mu = 0,1$  и  $\mu = 0,12$  при использовании тестовых шаров из Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> и стали 100Cr6, соответственно. Контртело из SiC показывает высокое значение коэффициента трения  $\mu \approx 0,4$ , и низкие и сверхнизкие его значения получены в случае контртел из керамики Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, рубин, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> и сталей 100Cr6, 440С. Его изменения при смене контртела мы связываем [A16] с изменением контактной адгезии на границе раздела двух скользящих поверхностей трения. Считается, что происхождение высокого коэффициента трения УНКА пленок при скольжении шаровых контртел из SiC обусловлено наличием в плоскости скольжения оборванных ковалентных  $\sigma$ -связей атомов С, которые, возможно, увеличивают силу сцепления поверхностей трения. При использовании тестового шара SiC на поверхности алмазной пленки образуется (рис. 6, б) сильно связанный с ней деформированный трибослой (или пленка переноса).

Если используется тестовый шар из  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , поверхность внутри следа износа получается гладкой, но его края деформированы, а скорость износа небольшая. На следе износа, оставленном тестовым шаром из стали 100Cr6 видны микроскопические поры и ямки. Деформации и ширина следа износа меньше, по сравнению с рубиновым шаром. Следует отметить, однако, большую глубину проникновения [A23], по сравнению с шаром из  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . При шаре из стали 440С пленка выглядит не очень деформированной, но частично отслаивается от подложки. Когда используем контртело из рубина или  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ширина следа износа небольшая при небольшой его деформации, но пленка переноса хорошо видна по всему следу износа.

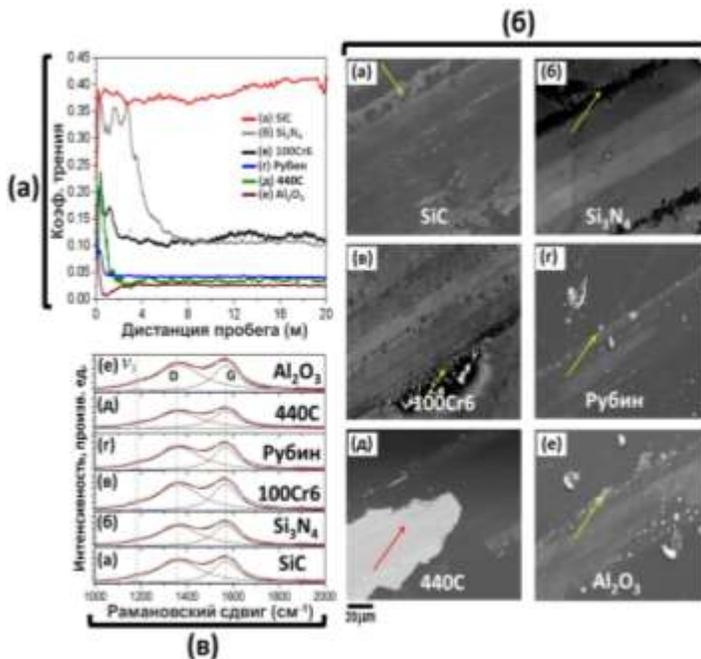


Рисунок 6 - Зависимость коэффициента трения от длины пробега (а); морфология поверхности (б); рамановские спектры внутри следа износа для различных материалов тестовых шаров (в):  $\text{SiC}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , сталь 100Cr6, рубин, сталь 440С и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (а - е). Трибологические параметры: нагрузка 1 Н, скорость скольжения 2 см/с, диаметр шарика 6 мм, относительная влажность 54%

Получены (рис. 6, в) спектры комбинационного рассеяния следов износа, сформированных с использованием различных металлических и керамических поверхностей для определения их локальной химической структуры. Полосы *D* и *G* обусловлены [8, 9] наличием на межзеренных границах *a-C* и *sp*<sup>2</sup>-связей. Пики с волновыми числами в диапазоне 1180...1191  $\text{cm}^{-1}$  относятся [10] к моде  $\nu_1$  (ТПА). Видна небольшая разница в спектрах комбинационного рассеяния, записанных внутри следов износа, образованными контртелами из различных материалов, вероятно, потому что рамановская спектроскопия

является объёмно чувствительным методом исследования. Изменение фрикционных свойств пленок, которое определено нами в [A14] методом РФЭС с использованием рентгеновского микронзонда внутри следа износа, обусловлено очень тонкими адсорбционными слоями на поверхности следа износа. Эти результаты позволяют сформулировать *третье* научное положение, выносимое на защиту.

В **пятом** разделе нами определены микроструктура, соотношение между  $sp^2$ - и  $sp^3$ -долями гибридизации на поверхности, морфология и поверхностная энергия УНКА пленок, сформированные при их имплантации ионами  $N^+$ . Эти плёнки были нами осаждены [A20] при различном содержании водорода в газовой смеси: 10, 20 и 30%  $Ar/CH_4$ . Ионы  $N^+$  имплантировали в УНКА пленку с энергией 100 кэВ и с плотностью ионного потока  $10^{16}$  ионов/см<sup>2</sup>. Имплантация проводилась при комнатной температуре и давлении  $\sim 2 \times 10^{-7}$  мбар. Установлено, что угол смачивания и отношение  $sp^2/sp^3$ -фаз уменьшается в УНКА пленках (рис. 7) при увеличении концентрации  $H_2$  в газовой среде плазмы. Интересно, что для тех же самых пленок после имплантации  $N^+$  наблюдается увеличение  $sp^2/sp^3$ -фаз и их сверхгидрофобных характеристик. Предложенная для объяснения поведения коэффициента трения при низкой нагрузке в 10 мкН модель учитывает микроструктуру, долю  $sp^2/sp^3$  связей и поверхностную энергию пленок. Низкий коэффициент трения имплантированных НКА пленок обусловлен образованием большой объемной доли на межзеренных границах таких фаз, как гибридных  $sp^2$ -орбиталей и  $a-C$ .

Уменьшение коэффициента трения (см. рис. 7) мы также объясняем низкой поверхностной энергией пленок, имплантированных ионами  $N^+$ , низкая поверхностная энергия которых, в свою очередь, обуславливает их сверхгидрофобные свойства, что коррелирует с увеличением отношения долей  $sp^2/sp^3$ -фаз на их поверхности. Коэффициент трения этих пленок зависит от отношения долей этих фаз на поверхности пленок до и после имплантации и их поверхностной энергии. Его значение существенно уменьшается до  $\mu = 0,01$  для пленки с более высокой долей  $sp^2$ -фазы.

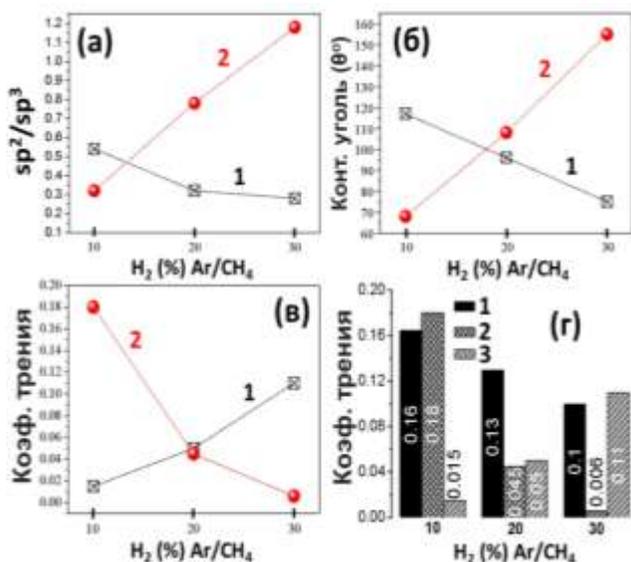


Рисунок 7 - Зависимости отношения долей  $sp^2/sp^3$  фаз (а); контактного угла смачивания (б); коэффициента трения от содержания водорода в газовой среде (в); сравнение коэффициентов трения пленок, осажденных при различных содержаниях водорода в среде, нагрузке и плотности имплантации  $N^+$  (г). На (а) – (в): кривые 1 - исходная пленка и кривые 2 – пленка, имплантированная  $N^+$ ; на (г): столбик 1 - коэффициент трения исходной пленки при нагрузке 10 мкН; 2 - коэффициент трения пленки, имплантированной  $N^+$  при нагрузке 10 мкН и 3 - коэффициент трения исходной пленки при нагрузке 1 Н

Слоистая структура  $sp^2$ -фазы обеспечивает легкое скольжение плоскостей при нагрузке, а химическая инертность поверхности, проявляющаяся в сверхгидрофобном поведении, уменьшает [A20] адгезию пленки к подложке. Образование химически инертных фаз C-N и a-CN<sub>x</sub> в пленке, имплантированной  $N^+$ , уменьшает [A13, 18] трение поверхностей скольжения. Нами показано, что при высокой нагрузке в 1 Н ультранизкий коэффициент трения такой пленки, полученной в газовой среде с содержанием H<sub>2</sub> до 30 %, обусловлен графитизацией её поверхности. Описанные здесь результаты позволяют сформулировать *четвертое* научное положение, выносимое на защиту.

**В заключении** приведены следующие **основные результаты и выводы:**

1. Определены режимы осаждения НКА и УНКА пленок на кремниевую подложку ХОГФМП в различных газовых средах состава (Ar/CH<sub>4</sub>) при добавлении атомов водорода (Ar/H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>), в том числе имплантированных  $N^+$  и получены новые плёнки.

2. Зарегистрированы C1s, O1s - рентгеновские фотоэлектронные и СКЛЛ оже-спектры, спектры рамановского рассеяния, изображения микро- и наночастиц поверхности методами растровой электронной микроскопии (РЭМ), сканирующий туннельной микроскопии (СТМ) и атомной силовой микроскопии (АСМ), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), а также измерены контактные углы смачивания на поверхностях НКА и УНКА пленок.

3. Установлено влияние состава газовой среды в реакторе на свойства НКА и УНКА пленок: при составе газовой смеси в плазме  $\text{Ar}/\text{CH}_4$  размер их зёрен находится в интервале  $d = 7 \dots 12$  нм, а в плазме  $\text{Ar}/2\%\text{H}_2/\text{CH}_4$  – в интервале  $d = 13 \dots 16$  нм, в то время как твёрдость  $H = 38.2$  ГПа и модуль упругости  $E = 472$  ГПа плёнок, выращенных в среде  $\text{Ar}/\text{CH}_4$ , уменьшаются в среде  $\text{Ar}/2\%\text{H}_2/\text{CH}_4$  до  $H = 21.8$  и  $E = 388$  ГПа, соответственно.

4. Определены трибологические свойства НКА и УНКА плёнок в различных газовых средах – воздух, кислород, аргон, азот – при различных величинах механических нагрузок на плёнку, значениях относительной влажности среды, для различных материалов контртел, а также до и после имплантации  $\text{N}^+$ .

5. Показано, что коэффициент трения НКА и УНКА плёнок уменьшается с увеличением диаметра тестового шара, что обусловлено уменьшением напряжений в контакте с увеличением его диаметра.

6. Установлено, что уменьшение температуры подложки до определённого предела приводит к увеличению на границах зёрен УНКА плёнки доли  $sp^2$ -фазы, понижающей коэффициент трения вплоть до  $\mu = 0,012$ .

7. Показано, что коэффициент трения УНКА плёнки уменьшается в ряду  $\mu_{\text{Ar}} > \mu_{\text{N}_2} > \mu_{\text{O}_2} > \mu_{\text{вл.возд}}$ , причём деформация поверхности плёнки внутри следа износа является пренебрежимо малой для случаев влажного воздуха и сухой кислородной среды, в то время как она велика для сухих  $\text{N}_2$  и  $\text{Ar}$ .

8. Экспериментально обнаружена зависимость величин коэффициентов трения и износа от относительной влажности атмосферы, в которой измеряются трибологические свойства: коэффициент трения  $\mu$  последовательно уменьшается с ростом влажности среды, причём при относительной влажности среды 80% был достигнут наименьший коэффициент трения  $\mu = 0,004$  и показано, что глубина следа износа и деформация поверхности УНКА плёнки увеличивается с уменьшением относительной влажности окружающей среды.

9. Коэффициент трения УНКА плёнок с контртелами из  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , рубина,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , сталей 100Cr6 и 440С был достаточно низким в диапазоне  $\mu = 0,05 \dots 0,15$ , а коэффициент трения плёнки с контртелом из  $\text{SiC}$  – значительно больше:  $\mu = 0,4$ .

10. После имплантации  $\text{N}^+$  контактный угол смачивания и отношение долей  $sp^2/sp^3$  фаз на поверхности НКА плёнки увеличивались, по сравнению с исходной плёнкой без

имплантации, причём коэффициент трения уменьшался вплоть до сверхнизких значений  $\mu = 0,01$ .

11. На основе выявленного влияния различных изученных факторов на трибологические свойства НКА и УНКА пленки, получены ряд новых НКА и УНКА пленок с сверхнизкими коэффициентами трения и высокой износостойкостью для различных применений в микро- и наноприборостроении.

### Список цитированной литературы

1. Dahl, J.E. Isolation and structure of higher diamondoids, nanometer-sized diamond molecules / J.E. Dahl, S.G. Liu, R.M.K. Carlson // *Science*. – 2003. – Vol. 299. – P. 96-99.
2. Philip, J. Elastic, mechanical, and thermal properties of nanocrystalline diamond films / J. Philip, P. Hess, T. Feygelson, J. E. Butler, S. Chattopadhyay, K.H. Chen, L.C. Chen // *J. Appl. Phys.* – 2003. – Vol. 93. – P. 2164-2171.
3. Erdemir, A. Tribological properties of nanocrystalline diamond films / A. Erdemir, G.R. Fenske, A.R. Krauss, D.M. Gruen, T. McCauley, R.T. Csencsits // *Surf. Coat. Technol.* – 1999. – Vol. 120–121 – P. 565-572.
4. Auciello, O. Materials science and fabrication processes for a new MEMS technology based on ultrananocrystalline diamond thin films / O. Auciello, J. Birrell, J.A Carlisle, J.E. Gerbi, X. Xiao, B. Peng, H.D. Espinosa // *J. Phys. Condens. Matter*. – 2004 - Vol. 16. – P. 539-552.
5. Heimberg, J.A. Superlow friction behavior of diamond-like carbon coatings: time and speed effects / J.A. Heimberg, K.J. Wahl, I.L. Singer // *J. Appl. Phys.* – 2001. – Vol. 78 – P. 2449-2451.
6. Ostrovskaya, L.Y. Chemical state and wettability of ion-irradiated diamond surfaces / L.Y. Ostrovskaya, A.P. Dementiev, I.I. Kulakova, V.G. Ralchenko // *Diamond Relat. Mater.* – 2005. – Vol. 14. – P. 486-490.
7. Azevedo, A.F. Surface characterization of NCD films as a function of  $sp^2/sp^3$  carbon and oxygen content / A.F. Azevedo, J.T. Matsushima, F.C. Vicentin, M.R. Baldan, N.G. Ferreira // *Appl. Surf. Sci.* – 2009. – Vol. 255. – P. 6565-6570.
8. Ferrari, A.C. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon / A.C. Ferrari, J. Robertson // *Phys. Rev. B*. – 2000. – Vol. 61. – P. 14095-14107.
9. Ferrari, A.C. Resonant Raman spectroscopy of disordered, amorphous, and diamond-like carbon / A.C. Ferrari, J. Robertson // *Phys. Rev. B*. – 2001. – Vol. 64. – P. 75414-75427.
10. Kuzmany, H. The mystery of the  $1140\text{ cm}^{-1}$  Raman line in nanocrystalline diamond films / H. Kuzmany, R. Pfeiffer, N. Salk, B. Gunther // *Carbon* – 2004. – Vol. 42. – P. 911-917.
11. Birrell, J. Interpretation of the Raman spectra of ultrananocrystalline diamond / J. Birrell, J.E. Gerbi, O. Auciello, J.M. Gibson, J. Johnson, J.A. Carlisle // *Diamond Relat. Mater.* – 2005. – Vol. 14. – P. 86-92.
12. Qi, L. Tribological properties of undoped and boron-doped nanocrystalline diamond films / L. Qi, A. Stanishevsky, Y.K. Vohra // *Thin Solid Films*. – 2008. – Vol. 517. – P. 800-804.
13. Zilibotti, G. Ab initio study on the surface chemistry and nanotribological properties of passivated diamond surfaces. / G. Zilibotti, M.C. Righi, M. Ferrario // *Phys. Rev. B*. – 2009. – Vol. 79. – P. 75420-75430.
14. Watts, J.F. An introduction to surface analysis by XPS and AES. / J.F. Watts, J. Wolstenholme // John Wiley & Sons Ltd, Chichester, West Sussecs, England. – 2003. – P. 212.

15. Castle, J.E. Practical surface analysis by Auger and X-Ray photoelectron spectroscopy / J.E. Castle // Ed. D. Briggs, M.P. Seach. John Wiley & Sons Ltd, Chichester. – 1983. – P. 533.
16. Нефедов, В.И. Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений / В.И. Нефедов // Справочник. Химия, М. – 1984. – P. 256.
17. Pfeiffer, R. Evidence for trans- polyacetylene in nano-crystalline diamond films / R. Pfeiffer, H. Kuzmany, P. Knoll, S. Bokova, N. Salk, B. Günther //Diamond Relat. Mater. – 2003. – Vol. 12. – P. 268-271.
18. Wang, D.F. Mechanical characterization and tribological evaluation of ion-beam assisted sputter coatings of carbon with nitrogen incorporation / D.F. Wang, K. Kato, N. Umehara // Surf. Coat. Technol. – 2000. – Vol. 123. – P. 177-184.

#### **ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ:**

- A1. **Kumar, N.** Improvement of lubricant properties of 10W40 oil using graphene oxide additives / **N. Kumar**, A.T. Kozakov, V.I. Kolesnikov, A.V. Sidashov // Friction and Wear. – 2017. – Vol. 38. – P. 411-417.
- A2. Gupta, B. N. Role of oxygen functional groups in reduced graphene oxide for lubrication / B. Gupta, **N. Kumar**, K. Panda, V. Kanan, S. Joshi, I.V. Fisher // Nature-Scientific Reports. – 2017. – Vol. 7. – P. 45030-45043.
- A3. Gupta, B. Lubrication properties of chemically aged reduced graphene-oxide additives / B. Gupta, **N. Kumar**, A.T. Kozakov, V.I. Kolesnikov, A.V. Sidashov, S. Dash // Surf. Interf. – 2017. – Vol. 7. – P. 6-13.
- A4. Gupta, B. Molecular-pillar-supported functionalized reduced graphene-oxide for energy efficient lubrication / B. Gupta, **N. Kumar**, K. Panda, A.A. Melvin, S. Joshi, S. Dash // Advanced Materials Interfaces. – 2016. – Vol. 3. – P. 1600161-1600169.
- A5. Gupta, B. Effective noncovalent functionalization of poly(ethylene glycol) to reduced graphene oxide nanosheets through  $\gamma$ -radiolysis for enhanced lubrication / B. Gupta, **N. Kumar**, K. Panda, A.A. Melvin, S. Joshi, S. Dash, A.K. Tyagi // J. Phys. Chem. C.– 2016. – Vol. 120. – P. 2139-2148.
- A6. Gupta, B. Energy efficient reduced graphene oxide additives: mechanism of effective lubrication and antiwear properties / B. Gupta, **N. Kumar**, K. Panda, S. Dash, A.K. Tyagi // Nature-Scientific Reports. – 2016. – Vol. 6. – P. 18372-18381.
- A7. Gusain, R. Covalently attached graphene-ionic liquids hybrid nanomaterials: synthesis, characterization and tribological application / R. Gusain, H.P. Mungse, **N. Kumar**, T.R. Ravindran, H. Sugimura, R. Pandian, O.P Khatri // J. Mater. Chem. A. – 2016. – Vol. 4. – P. 926-937.

A8. **Kumar, N.** Friction anisotropy in boronated graphite / **N. Kumar**, R. Radhika, A.T. Kozakov, R. Pandian, S. Chakravarty, T.R. Ravindran, S. Dash, A.K. Tyagi // *Appl. Surf. Sci.* – 2015. – Vol. 324. – P. 443-454.

A9. **Kumar, N.** Load dependent friction coefficient of crystalline graphite and anomalous behavior of wear dimension / **N. Kumar**, A.T. Kozakov, T.R. Ravindran, S. Dash, A.K. Tyagi // *Tribol. Int.* – 2015. – Vol. 88. – P. 280-289.

A10. **Kumar, N.** Anisotropic friction behaviour of charcoal and the influence of humidity / **N. Kumar**, R. Radhika, S. Chakravarty, R. Pandian, T.R. Ravindran, S. Dash, A.K. Tyagi // *Tribol. Int.* – 2015. – Vol. 84. – P. 110-117.

A11. Gupta, B. Chemically grafted graphite nanosheets dispersed in poly(ethylene-glycol) by  $\gamma$ -radiolysis for enhanced lubrication / B. Gupta, K. Panda, **N. Kumar**, A.A. Melvin, S. Dash, A.K. Tyagi // *RSC Advances.* – 2015. – Vol. 5. – P. 53766-53775.

A12. Mungse, H.P. Synthesis, dispersion and lubrication potential of basal plane functionalized alkylated graphene nanosheets / H.P. Mungse, **N. Kumar**, O.P. Khatri // *RSC Advances.* – 2015. – Vol. 5. – P. 25565-25571.

A13. Panda, K. Microstructure and friction behaviour in nanocrystalline diamond films/ K. Panda, **N. Kumar**, S.R. Polaki, B.K. Panigrahi, S. Dash, A.K. Tyagi, I.N. Lin // *Phil. Mag.* – 2015. – Vol. 95. – P. 886-905.

A14. Rani, R. Superlubrication properties of ultrananocrystalline diamond film sliding against the zirconia ball / R. Rani, **N. Kumar**, A.T. Kozakov, A.K. Googlev, K.J. Sankaran, P.K. Das, S. Dash, A.K. Tyagi, I.N. Lin // *RSC Advances.* – 2015. – Vol. 5. – P. 100663-100673.

A15. Radhika, R. Structural transformation and friction behavior in turbostratic graphite sliding against  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{SiC}$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  balls / R. Radhika, **N. Kumar**, R. Pandian, T.R. Ravindran, S. Dash, A.K. Tyagi // *Surf. Coat. Technol.* – 2014. – Vol. 253. – P. 300-306.

A16. Radhika, R. Role of transferlayer on tribological properties of nanocrystalline diamond nanowire film sliding against alumina allotropes / R. Radhika, **N. Kumar**, A.T. Kozakov, K.J. Sankaran, S. Dash, A.K. Tyagi, N.H. Tai, I.N. Lin // *Diamond Relat. Mater.* – 2014. – Vol. 48. – P. 6-18.

A17. **Kumar, N.** High temperature phase transformation and low friction behavior in highly disordered turbostratic graphite / **N. Kumar**, T.R. Ravindran, S. Dash, A.K. Tyagi // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2013. – Vol. 46. – P. 395305-395314.

A18. **Kumar, N.** Microstructure, chemical bonds, and friction properties of nanocrystalline diamond films deposited in two different plasma mediums / **N. Kumar**, A.T. Kozakov, S. Dash, A.K. Tyagi, I.N. Lin // *Phys. Solid State.* – 2013. – Vol. 55. – P.2076-2087.

A19. **Kumar, N.** Humidity-dependent friction mechanism in an ultrananocrystalline diamond film / **N. Kumar**, R. Radhika, A T Kozakov, K.J. Sankaran, S. Dash, A.K. Tyagi, N.H. Tai, I-Nan Lin // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2013. – Vol. 46 – P. 275501-275509.

A20. Panda, K. Effect of N<sup>+</sup> ion implantation on micro/nanotribological properties of nanocrystalline diamond films / K. Panda, **N. Kumar**, B.K. Panigrahi, S.R. Polaki, S. Dash, A.K. Tyagi, I.N. Lin // *Tribol. Int.* – 2013. – Vol. 57. P. 184-194.

A21. Sankaran, K.J. Improvement in tribological properties by modification of grain boundary and microstructure of ultrananocrystalline diamond films / K.J. Sankaran, **N. Kumar**, J. Kurian, R. Ramadoss, H.C. Chen, S. Dash, A.K. Tyagi, C.Y. Lee, N.H. Tai, I.N. Lin // *ACS Appl. Mater. Interf.* – 2013. – Vol. 5. – P. 3614-3624.

A22. Panda, K. Tribological properties of ultrananocrystalline diamond and diamond nanorod films / K. Panda, **N. Kumar**, K.J. Sankaran, B.K. Panigrahi, S. Dash, H.C. Chen, I.N. Lin, N.H. Tai, A.K. Tyagi // *Surf. Coat. Technol.* – 2012. – Vol. 207. – P. 535-545.

A23. Sharma, N. Tribological properties of ultrananocrystalline diamond film-effect of sliding counterbodies / N. Sharma, **N. Kumar**, S. Dhara, S. Dash, Ashok Bahugun, M. Kamruddin, A.K. Tyagi, Baldev Raj // *Tribol. Int.* – 2012. – Vol. 53. – P. 167-178.

A24. Sharma, N. Effect of CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> plasma ratio on ultra-low friction of nanocrystalline diamond coating deposited by MPECVD technique / N. Sharma, **N. Kumar**, B. Sundaravel, K. Panda, W. David, M. Kamarrudin, S. Dash, B.K. Panigrahi, A.K. Tyagi, I.N. Lin, Baldev Raj // *Tribol. Int.* – 2011. – Vol. 44. – P. 980-986.

A25. **Kumar, N.** Tribological properties of ultrananocrystalline diamond films in various test atmosphere / **N. Kumar**, N. Sharma, S. Dash, C. Popov, W. Kulisch, J.P. Reithmaier, G. Favaro, A.K. Tyagi, Baldev Raj // *Tribol. Int.* – 2011. – Vol. 44. –P. 2040-12049.