

ПРИМЕНЕНИЕ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА ДЛЯ АНАЛИЗА СТРУКТУРЫ АЛМАЗНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ТВЕРДОМ СПЛАВЕ

А. А. Хомич^{1,2*}, Е. Е. Ашкинази^{1,3}, В. Г. Ральченко^{1,3,4}, В. С. Седов^{1,3},
Р. А. Хмельницкий^{2,5}, О. Н. Поклонская⁶, М. В. Козлова⁷, А. В. Хомич^{1,2,3}

УДК 535.375.5; 549.211; 621.793.16

¹ Институт общей физики им. А. М. Прохорова Российской АН,
119991, Москва, ул. Вавилова, 38, Россия; e-mail: antares-610@yandex.ru

² Институт радиотехники и электроники им. В. А. Котельникова Российской АН,
Фрязино Московской обл., Россия

³ Национальный исследовательский ядерный университет МИФИ, Москва, Россия

⁴ Харбинский технологический институт, Харбин, Китай

⁵ Физический институт им. П. Н. Лебедева Российской АН, Москва, Россия

⁶ Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь

⁷ Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Москва, Россия

(Поступила 16 ноября 2016)

Осаждением в сверхвысокочастотной плазме из смесей метан—водород и метан—водород—азот получены одно- и многослойные микро- и нанокристаллические алмазные покрытия на резцах из твердого сплава ВК6 (карбид вольфрама с присадкой кобальта; WC + 6 мас.% Co) с применением улучшающих адгезию барьерных слоев из вольфрама. Методом спектроскопии комбинационного рассеяния света исследованы изменения структуры алмазных покрытий в зависимости от параметров осаждения. Получены данные о степени их структурной перестройки при различных условиях трибологического контакта и изучены процессы вторичного зародышеобразования на разных гранях алмаза в процессе осаждения из газовой фазы.

Ключевые слова: алмаз, осаждение из газовой фазы, плазмохимический сверхвысокочастотный реактор, микро- и нанокристаллические пленки, комбинационное рассеяние, фотолюминесценция, трение, поверхностное разрушение.

The single- and multilayer coatings of micro- and nanocrystalline diamond were deposited on cemented carbide substrates (WC + 6 wt.% Co alloy) in a microwave plasma of methane-hydrogen and methane-hydrogen-nitrogen mixtures. The barrier tungsten layers were used to improve adhesion of the diamond coatings on the substrates. Raman spectroscopy was used to study properties of the nano- and microcrystalline diamond coatings depending on the deposition parameters. Data on structural transformations of the coatings under different tribological contact conditions were obtained, and the secondary nucleation processes on different diamond faces during the deposition from the gas phase were investigated.

Keywords: diamond, vapor deposition, microwave plasma-chemical reactor, micro- and nanocrystalline films, Raman scattering, photoluminescence, friction, surface destruction.

RAMAN SPECTROSCOPY APPLICATION FOR ANALYZING DIAMOND COATINGS ON HARD ALLOY

А. А. Khomich^{1,2*}, Е. Е. Ashkinazi^{1,3}, V. G. Ralchenko^{1,3,4}, V. S. Sedov^{1,3}, R. A. Khmel'nitskii^{2,5},
O. N. Poklonskaya⁶, M. V. Kozlova⁷, A. V. Khomich^{1,2,3} (¹ A. M. Prokhorov General Physics Institute,
Russian Academy of Sciences, 38 Vavilov Str., Moscow, 119991, Russia; e-mail: antares-610@yandex.ru;
² V. A. Kotelnikov Institute of Radio Engineering and Electronics, Russian Academy of Sciences, Fryazino
Moscow region, Russia; ³ National Research Nuclear University MEPhI, Moscow, Russia; ⁴ Harbin Institute
of Technology, Harbin, China; ⁵ P. N. Lebedev Physical Institute, Russian Academy of Sciences, Moscow,
Russia; ⁶ Belarussian State University, Minsk, Belarus; ⁷ M. V. Lomonosov Moscow State University, Mos-
cow, Russia)

Введение. Алмазные покрытия (АП), химически осажденные из газовой фазы (ХОГФ) на резцы из карбида вольфрама WC + 6 мас.% Co (BK6), во много раз увеличивают износостойкость и долговечность твердосплавного инструмента, существенно снижают коэффициент трения между стружкой и покрытием, предотвращают эрозию и коррозию инструмента, уменьшают нагрев и наростообразование, а также повышают качество обрабатываемой поверхности [1]. Это особенно актуально при высокоточной обработке металломатричных и углепластиковых композиционных материалов для нужд аэрокосмической, оборонной и атомной промышленности. Повышение сцепления с подложкой и улучшение режущих свойств инструмента может быть достигнуто при формировании двух- и многослойных АП. Известны работы по осаждению и свойствам двухслойных микро/нанокристаллических композитных АП (см., например, [1—4]), в которых слой нанокристаллического алмаза осажден сверху. При такой конфигурации покрытий удастся использовать высокую твердость и хорошую адгезию к подложке микрокристаллических алмазных слоев [5] совместно с низкой шероховатостью и высокой упругостью нанокристаллических алмазных слоев [3]. Применение многослойных АП дополнительно позволяет предотвратить процессы растрескивания и повысить их теплопроводность [6].

Для широкого класса углеродных соединений метод комбинационного рассеяния света (КР) отличается высокой чувствительностью и пространственной локальностью и позволяет получать данные об их структуре, составе, локальных напряжениях и основных примесях [7]. В настоящей работе представлены результаты исследований взаимосвязи структуры АП на микро- и на макроуровне, механизмов изнашивания и поверхностного разрушения с данными измерений спектров КР на различных этапах осаждения и испытания одно- и многослойных АП. Методами электронной микроскопии и КР изучены процессы осаждения алмазных слоев на разных гранях монокристалла алмаза, моделирующие рост нанокристаллических АП в многослойных структурах на резцах из твердого сплава BK6.

Эксперимент. Синтез АП на BK6 и алмазных подложках проводился на плазмохимическом сверхвысокочастотном (СВЧ) реакторе ARDIS-100, ООО “Оптосистемы” (2.45 ГГц, 5 кВт). АП получены в результате ХОГФ в смесях CH_4/H_2 и $\text{CH}_4/\text{H}_2/\text{N}_2$ путем разложения в плазме СВЧ реактора носителя углерода (метана) с образованием атомарного водорода H и активных радикалов CH_x . Использование контура плазмы как основного источника теплопередачи излучением позволило впервые реализовать в плазменном СВЧ реакторе метод группового роста АП на высокоаспектных пластинах BK6 произвольной формы [8, 9]. Температура подложек в оптимальной области процесса синтеза 740—760 °С.

Одна из фундаментальных проблем при осаждении АП на подложки из твердого сплава BK6 — каталитическое действие кобальта в сплаве, приводящее к образованию sp^2 -углерода вместо алмаза при ХОГФ. Для удаления кобальта с поверхности пластин твердого сплава применяли метод поэтапной химической обработки подложки реагентом Мураками и кислотой Каро [9, 10]. Для улучшения адгезии и блокировки кобальта магнетронным напылением формировали барьерные слои вольфрама по технологии [9]. Перед осаждением АП на промежуточный слой вольфрама для стимуляции зарождения алмаза наносились порошки детонационного алмаза и дробленного синтетического алмаза (размеры частиц 5 и 50 нм), что обеспечивало плотность алмазных зародышей $\sim 10^9$ частиц/см³.

Структура, состав и локальные напряжения изучены с помощью спектроскопии КР и фотолюминесценции (ФЛ) с использованием спектрометра LabRam HR800 (Horiba Jobin-Yvon) в конфокальной конфигурации и решеток 1800 и 600 штр/мм. Спектральное разрешение для решетки 1800 штр/мм составляло 2.0 см^{-1} , дисперсия — 0.59 см^{-1} при ширине щели 100 мкм. Излучение возбуждающего лазера ($\lambda = 473 \text{ нм}$) было собрано в геометрии обратного рассеяния с помощью объектива микроскопа Olympus (100×, числовая апертура NA = 0.90) с пространственным разрешением $\sim 1 \text{ мкм}$. Картирование спектров КР проведено с помощью моторизованного столика Märzhäuser Wetzlar с точностью позиционирования $\sim 0.5 \text{ мкм}$. Для исследования адгезии покрытий использован стандартный метод Роквелла (твердомер КВ 3000). Коэффициент трения определен методом измерительного скольжения (Tribometer, CSM Instruments). Морфология поверхности АП исследована на сканирующем электронном микроскопе JSM-7001F.

Результаты и их обсуждение. *Исследование процессов деградации однослойных АП при трибологических испытаниях.* Образцы однослойных микро- и нанокристаллических АП на BK6-подложках диаметром 10 мм и высотой 4.5 мм получены методом ХОГФ в плазмохимическом СВЧ реакторе в смесях метан—водород. Синтез АП проведен при условиях: СВЧ мощность 2.5—2.9 кВт, давление в камере реактора 10 кПа, газовая смесь H_2/CH_4 , концентрация метана 4 и 15 % при росте микро- и нанокристаллических АП. По данным растровой электронной микроскопии (РЭМ) микрокристалли-

ческие АП состоят из зерен размером 500—1000 нм с преимущественной ориентацией (111) (рис. 1, *a*). Значительного двойникового кристаллитов, а также дефектов, связанных с неравномерностью засева на подложки, не выявлено. Нанокристаллические АП состоят преимущественно из случайно ориентированных зерен размером <100 нм (рис. 1, *б*). Твердость *HRC*, измеренная методом Роквелла на различном удалении от кромки подложки, для микро- и нанокристаллических АП составляет 80.1 ± 0.5 и 80.4 ± 0.3 единиц *HRC*. Коэффициенты трения в паре с контртелом из Si_3N_4 (прикладываемая нагрузка 2 Н, диаметр шарика 3 мм, скорость вращения 5 см/с) 0.065 и 0.080 для нано- и микрокристаллического АП [9].

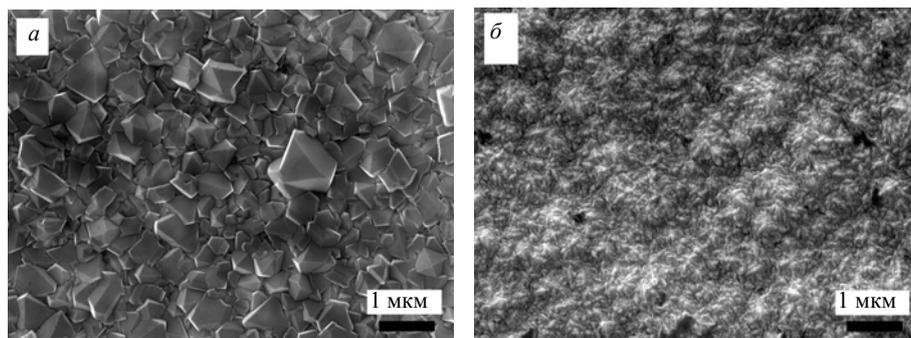


Рис. 1. РЭМ-изображения ($\times 15000$) алмазных покрытий, осажденных при концентрации метана в газовой смеси 4 % (микрокристаллические АП) (*a*) и 15 % (нанокристаллические АП) (*б*)

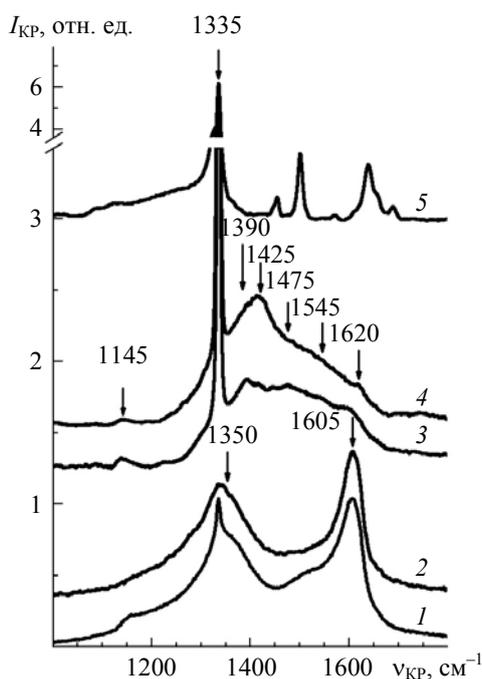


Рис. 2. КР-спектры однослойных нано- и микрокристаллического АП, измеренные в неповрежденной области (1 и 3) и в области максимального износа (2 и 4) после трибологических испытаний с контртелом — шариком из Si_3N_4 ; 5 — спектр кристалла природного алмаза, имплантированного ионами никеля [22]; спектры смещены друг относительно друга по вертикали

На рис. 2 представлена трансформация КР-спектров нанокристаллического АП по мере повышения степени его износа при испытаниях с Si_3N_4 -шариком. По данным КР, исходное АП достаточно однородно и находится в сжатом состоянии из-за различия в коэффициентах температурного расширения АП и подложки ВК6. Максимум алмазного пика КР полушириной $\Gamma_{1/2} = 9 \text{ см}^{-1}$ смещен от нормального положения $1332.5 \text{ к } 1335 \text{ см}^{-1}$, что соответствует сжимающему напряжению $\sigma \sim 1.4 \text{ ГПа}$.

Напряжение σ рассчитано по сдвигу линии алмаза $\Delta\mu$ в спектре КР из соотношения $\sigma = -0.57\Delta\mu$ [11]. Помимо алмазного пика в спектрах КР регистрируются полосы D (1350 см^{-1} , $\Gamma_{1/2} \approx 40\text{ см}^{-1}$) и G (1605 см^{-1} , $\Gamma_{1/2} \approx 80\text{ см}^{-1}$), обусловленные разупорядоченным неалмазным sp^2 -углеродом, и характерные для нанокристаллических АП полосы 1145 и 1475 см^{-1} , обусловленные колебаниями углеводородных трансполиацитиленовых (ТПА) цепочек на межкристаллитных границах [12]. Из-за упругих напряжений, наличия межкристаллитных границ и локальных неоднородностей структуры полуширины и положения максимумов полос в спектрах КР изменяются вдоль поверхности АП в пределах 5 см^{-1} . По мере повышения степени износа последовательно происходят уменьшение амплитуды и уширение алмазного пика и существенное снижение интенсивности полос 1145 и 1475 см^{-1} (спектр 2), а соотношение интенсивностей полос D и G изменяется незначительно. Одновременно меняется и положение полос. Смещение полос ТПА цепочек и D -полосы к меньшим частотам может быть объяснено разупорядочением длины цепочек [12] и упорядочением sp^2 -гибридизованных $C=C$ -связей в ароматических кольцах [12]. Такие изменения спектров КР не противоречат теоретическим представлениям [13] и микроскопическим данным [14] о структурной перестройке нанокристаллических АП при трибологических испытаниях. Согласно [13, 14], пластическая деформация приповерхностного слоя на участках контакта с шариком приводит к аморфизации не только приповерхностного слоя АП, но и ниже расположенного переходного слоя толщиной ~ 100 нм. Дополнительно продукты износа обеспечивают образование слоя твердой смазки на поверхности АП. Кроме того, поверхностная энергия в области трека износа выше по сравнению с поверхностью пленки. Рост концентрации дефектов в приповерхностном слое АП, в том числе оборванных углеродных связей, приводит к увеличению химической активности [15], что в свою очередь снижает коэффициент трения [16]. Ступенчатый характер трансформации спектров КР хорошо согласуется с немонотонностью изменения коэффициента трения того же образца в ходе испытаний [9].

В спектрах КР микрокристаллического АП (рис. 2) доминирует алмазный пик ($\Gamma_{1/2} = 6\text{ см}^{-1}$) с максимумом на $\Delta\nu_{\text{КР}} = 1335\text{ см}^{-1}$. Помимо слабоинтенсивных КР-полос с максимумами при 1155 , 1350 и 1475 см^{-1} , наблюдавшихся и в спектрах нанокристаллических АП, в КР-спектрах микрокристаллического АП проявляются относительно узкие ($\Gamma_{1/2} \approx 20\text{—}30\text{ см}^{-1}$) полосы с максимумами вблизи 1390 , 1425 и 1620 см^{-1} (спектры 3 и 4). Относительная интенсивность этих полос варьируется вдоль поверхности АП, что, вероятно, обусловлено особенностями его морфологии с размерами алмазных кристаллитов $\sim 0.5\text{—}5$ мкм, т. е. сочетающей свойства нано- и микрокристаллических АП. Полоса вблизи 1620 см^{-1} в КР-спектрах АП может свидетельствовать о наличии включений микрокристаллического графита [12, 16]. После трибологических испытаний алмазный пик уширился до $\Gamma_{1/2} = 9\text{ см}^{-1}$, полоса на 1145 см^{-1} незначительно ослабла и сместилась к меньшим частотам, а полоса с максимумом вблизи 1425 см^{-1} (спектр 4), которую в [13] считают обусловленной дефектами алмазной решетки в областях двойникования, существенно усилилась. Полосы КР, характерные для материала контртела Si_3N_4 , не наблюдались.

Природа дополнительных относительно узких (полушириной $20\text{—}30\text{ см}^{-1}$) полос в спектрах микрокристаллических АП в диапазоне $1350\text{—}1550\text{ см}^{-1}$ остается дискуссионной. Такая высокая частота не характерна ни для одной формы sp^3 -углерода, для которого максимальная возможная частота колебаний $\sim 1400\text{ см}^{-1}$ [17]. Близкие по положению и полуширине полосы наблюдались, например, в КР-спектрах микрокристаллических АП, осажденных из различных газовых смесей методом “горячей нити” на ВК6 подложки [18], а также в [19], однако их природа не обсуждалась. В КР-спектрах ионно-имплантированных или облученных быстрыми нейтронами алмазов [20—23] в диапазоне $1400\text{—}1800\text{ см}^{-1}$ регистрируется несколько относительно узких полос, обусловленных колебаниями комплексов собственных дефектов в алмазной решетке. Несовпадение частот КР на 1390 и 1425 см^{-1} в спектрах микрокристаллических АП на ВК6 (рис. 2) с частотами в КР-спектрах радиационно поврежденных алмазов свидетельствует в пользу предположения, что эти две полосы обусловлены дефектами не в объеме алмазных кристаллитов, а на межкристаллитных границах и в областях двойникования в АП на ВК6, в частности, сопряженных sp^2 -углеродных цепочек [24].

Исследование профиля двухслойных АП с помощью спектроскопии КР. Конфокальная спектроскопия КР эффективна для исследования профиля АП [4], у которых нижний микрокристаллический слой обладает высокой твердостью, упругостью и хорошей адгезией к ВК6-подложке, а верхний нанокристаллический слой — высокой прочностью на изгиб, низкой шероховатостью и коэффициентом трения. В настоящее время двухслойные АП на ВК6-подложках осаждаются методом “горячей

нити», а для управления размером зерна используется либо напряжение смещения [6, 25], либо изменение концентрации метана и давления смеси [4].

В настоящей работе управление структурой слоев АП проводилось добавлением в СВЧ реактор азота, вызывающего вторичное зародышеобразование и уменьшение размера алмазных кристаллитов [26, 27]. В качестве твердосплавных подложек использованы многогранные режущие пластины из ВК6 размером $12.5 \times 12.5 \times 3.5$ мм с задним углом 11° (ГОСТ 19064-80). АП осаждалось в течение 5 ч при 750°C : в течение первых 2.5 ч в смеси CH_4/H_2 , затем добавлялся N_2 , концентрация которого к суммарному газовому потоку поддерживалась на уровне 4 %, поскольку повышение концентрации азота $<10\%$ заметно снижает твердость осаждаемых нанокристаллических АП [28]. Образцы для измерения спектров КР отделены от ВК6-подложки в результате испытания адгезии АП методом Роквелла. Размер лазерного пятна при сканировании 1 мкм, шаг сканирования 0.5 мкм.

На рис. 3 представлены спектры КР в четырех характерных областях по толщине АП. Видны пять полос переменной интенсивности. Максимум алмазного пика КР ($\Gamma_{1/2}$ изменяется от 10 до 20 см^{-1}) находится при $1332\text{--}1333\text{ см}^{-1}$. Помимо алмазного пика регистрируются полосы D (1350 см^{-1}) и G (1560 см^{-1}), обусловленные разупорядоченным неалмазным sp^2 -углеродом, и характерные для нанокристаллических АП полосы 1140 и 1490 см^{-1} , обусловленные колебаниями ТПА цепочек на межкристаллитных границах. Соотношение между интенсивностями полос изменяется по толщине АП, отражая изменения его структуры. В начале процесса осаждения формируются алмазные слои со спектром КР, характерным для нанокристаллического алмаза (спектр 1). При дальнейшем осаждении АП при толщине АП $\sim 1\text{--}1.5$ мкм $\Gamma_{1/2}$ алмазного пика и интенсивность полос ТПА цепочек, расположенных на межкристаллитных границах, уменьшаются как по отношению к алмазному пику (спектр 2), так и по отношению к G -полосе. Добавление азота в СВЧ реактор вызывает процессы вторичной нуклеации с уменьшением размеров кристаллитов. Область перехода от микро- к нанокристаллическому АП хорошо определяется по спектрам КР (рис. 3) по уширению и уменьшению относительной интенсивности алмазной полосы с максимумом вблизи 1332 см^{-1} , а также по усилению полос ТПА цепочек. Область перехода от микро- к нанокристаллическому росту находится в 5 мкм от подложки ВК6, что позволяет оценить средние скорости осаждения нано- и микрокристаллического алмаза 50 и 30 нм/мин.

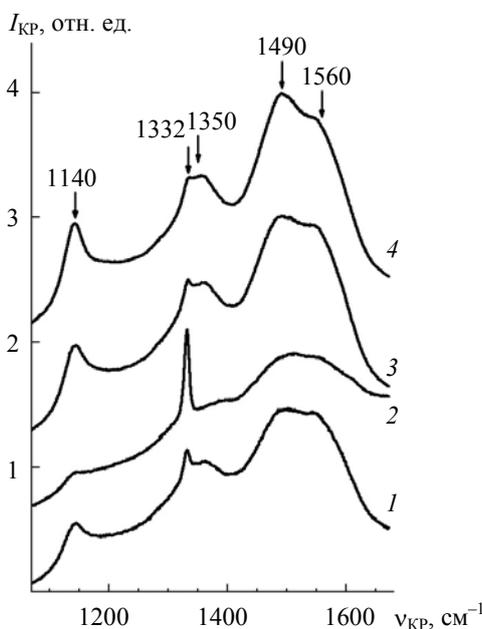


Рис. 3. Трансформации КР-спектра, измеренного поперек скола двухслойного АП, осажденного ХОГФ в СВЧ реакторе: 1 — вблизи подложки ВК6, 2 — микрокристаллический слой АП (4 мкм от нуклеативной стороны), 3 — нанокристаллический слой АП (7 мкм от нуклеативной стороны), 4 — вблизи ростовой поверхности АП; спектры смещены друг относительно друга по вертикали

При изменении режима осаждения АП важно предотвратить образование слоя с высокой концентрацией sp^2 -углерода на границе их раздела [4, 6] и одновременно обеспечить формирование гладкого и прочного АП. Судя по данным КР, после добавления азота при ХОГФ в СВЧ реакторе формируется переходный слой толщиной ~ 2 мкм, сочетающий свойства микро- и нанокристаллических АП, который по данным [1, 4, 6] повышает стойкость АП на ВК6 к экстремальным механическим и термическим нагрузкам. Формирование слоя нанокристаллического алмаза толщиной 1—1.5 мкм вблизи нуклеационной стороны не повлияло отрицательно на хорошую адгезию, высокие твердость (85 единиц HRC) и износостойкость двухслойного АП.

Сформировать бороздку износа на поверхности АП в области воздействия контртела шарика из Si_3N_4 при нагрузке 1 Н не удалось. Износ АП не превышал $1.5 \cdot 10^{-4}$ мкм³/Н·м, что почти на четыре порядка ниже, чем приведенный износ шарика из Si_3N_4 . Коэффициент трения между АП и Si_3N_4 < 0.06 . Спектры КР на поверхности нанокристаллической АП (рис. 2, спектр 4) не чувствительны к воздействию шарика из Si_3N_4 . Судя по этим данным, добавление 4 % азота при ХОГФ в СВЧ реакторе улучшает механические свойства нанокристаллических АП, как это происходит и при легировании АП кремнием или бором [29] при ХОГФ методом “горячей нити”.

Рост нанокристаллического алмаза на различных ростовых гранях монокристаллического алмаза. При осаждении верхнего нанокристаллического слоя в двухслойном АП на ВК6 важно добиться получения на ограненной микрокристаллической пленке сплошного гладкого покрытия, избежав при этом формирования sp^2 -слоя в области интерфейса. Для моделирования процессов ХОГФ нанокристаллического АП на разных кристаллографических гранях микрокристаллического АП в качестве подложки использован ограненный монокристалл алмаза. Осаждение АП на алмазную подложку проходило в режимах, близких к осаждению нанокристаллических АП на ВК6, а именно в газовой смеси $H_2/CH_4/N_2$ при общем расходе газа 500 станд. см³/мин (92% H_2 /4% CH_4 /4% N_2), давлении в камере 130 торр и СВЧ мощности 2.8 кВт. В качестве подложки использован выращенный в условиях высокого давления и температурного градиента (НРНТ) кристалл алмаза, у которого по плоскости (001) отрезана верхняя часть, содержащая ростовые грани типа {001}, {110}, {111}, {211} и {311}. Толщина алмазной НРНТ-подложки 0.9 мм, что обеспечивает на ее гранях максимально близкие условия роста в СВЧ реакторе.

По данным электронной микроскопии морфология АП на гранях {100} и {111} подложки принципиально различается: плоскости {100} гладкие и на них происходит гомоэпитаксиальное наращивание, а на гранях {111} и {110} осаждается нанокристаллическое АП с размерами кристаллитов от нескольких десятков до сотен нанометров. Исходные грани {311} и {211} подложки не содержат участков с выходами кристаллических плоскостей {100}, но уже на начальной стадии роста на них образуются четко сформированные ровные участки плоскостей {100} на вершинах слоев типа {111}. По мере дальнейшего роста этих граней площадь плоскостей {100} уменьшается, на них образуются поликристаллические участки.

По окончании сеанса роста длительностью 5 мин измерены КР-спектры осажденных на всех гранях образца АП (рис. 4). Спектр КР на грани {100} НРНТ-алмазной подложки содержит только основную алмазную линию ($\Delta\nu_{КР} = 1332.5$ см⁻¹, $\Gamma_{1/2} = 2.7$ см⁻¹). На остальных гранях в спектрах также присутствуют широкие полосы неупорядоченного углерода с максимумами при 1355 и 1560 см⁻¹ (D - и G -полосы) и характерные для нанокристаллических АП полосы ТПА цепочек (максимумы 1140 и 1490 см⁻¹) [11]. $\Gamma_{1/2}$ алмазного пика КР увеличивается в ряду {100} → {110} → {111} → {211} → {311} от 2.7 до 4.3 см⁻¹. Его положение для граней {100} и {211} соответствует ненапряженному алмазу, для граней {111} и {110} смещение алмазного пика соответствует напряжению сжатия на уровне 0.15 ГПа, а для грани {311} — напряжению растяжения 0.3—0.6 ГПа [7]. Отношение интенсивностей полос ТПА цепочек и G -полосы к площади алмазного пика возрастает в рядах {100} → {211} → {111} ≈ {110} → {311} и {100} → {211} → {111} → {311} ≈ {110}.

В КР-спектре грани {100} АП при длине волны возбуждения 473 нм полосы G , D и ТПА отсутствуют, но наблюдается широкая полоса с максимумом вблизи 1300 см⁻¹, обусловленная ФЛ (рис. 4, вставка). Помимо полос с бесфоновными линиями на 575 и 638 нм (центры NV^0 и NV^-) в спектре ФЛ грани {100} присутствует полоса с бесфоновной линией на 503 нм (центр $2NV$), которая ранее наблюдалась в необлученных ХОГФ АП только лишь после высокотемпературных (1500 °С и выше) отжигов в вакууме [12, 30]. Ее появление в спектрах ФЛ исследуемых АП свидетельствует о высокой концентрации примесного азота в АП за счет высокой подвижности азотсодержащих радикалов на ростовой поверхности при ХОГФ [31].

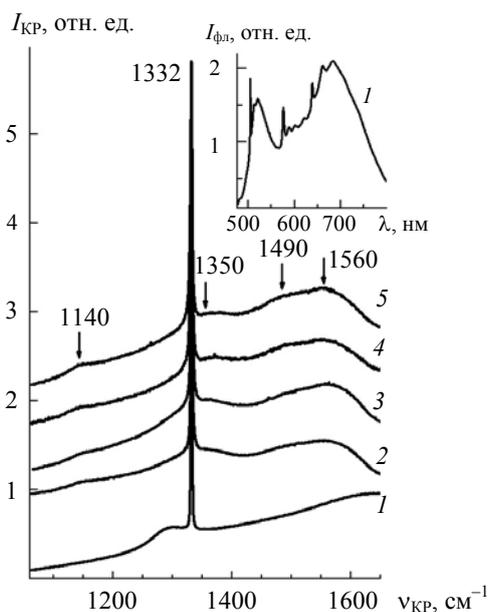


Рис. 4. КР-спектры АП, осажденного в течение 5 мин из смеси водород/метан/азот, на гранях $\{100\}$ (1), $\{110\}$ (2), $\{111\}$ (3), $\{211\}$ (4) и $\{311\}$ (5) монокристалла алмаза, синтезированного методом НРНТ; спектры смещены относительно друг друга по вертикали; на вставке — спектр ФЛ, измеренный с АП на грани $\{100\}$

Заключение. Осаждением в СВЧ плазме из смесей метан—водород получены сверхтвердые микро- и нанокристаллические одно- и двухслойные алмазные покрытия на резцах из твердого сплава ВК6, реализован режим группового роста на высокоаспектных металлических подложках. Методом КР исследована связь кристаллической структуры и трибологических свойств тонких алмазных покрытий, осажденных из смесей CH_4/H_2 , и показано, что износ нанокристаллических алмазных покрытий связан с процессами их аморфизации, а у более стойких микрокристаллических алмазных покрытий — с накоплением точечных и протяженных дефектов в областях двойникования и вблизи межкристаллитных границ. Добавление азота в газовую фазу позволяет осаждать из СВЧ плазмы твердые, гладкие и износостойкие двухслойные микро/нанокристаллические алмазные покрытия, изменение структуры которых можно проследивать по спектрам КР. Методами КР и электронной микроскопии изучены процессы осаждения нанокристаллических алмазных покрытий на различных гранях монокристаллического алмаза. Установлено, что в режимах осаждения, близких к используемым для осаждения алмазных покрытий на ВК6-подложки, на гранях $\{100\}$ алмаза происходит гомоэпитаксиальное наращивание, на гранях $\{111\}$ и $\{110\}$ осаждается нанокристаллическое алмазное покрытие с размерами кристаллитов от нескольких десятков до сотен нанометров, а на гранях $\{311\}$ и $\{211\}$ реализуется смешанный режим роста.

Авторы выражают признательность П. А. Цыганкову и Д. Н. Сovyку за подготовку подложек ВК6 и М. И. Петржику за измерения динамического коэффициента трения.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 15-19-00279).

- [1] R. Dumpala, M. Chandran, M. S. R. Rao. JOM, **67**, N 7 (2015) 1565—1577
- [2] S. A. Catledge, P. Baker, J. T. Tarvin, Y. K. Vohra. Diamond Relat. Mater., **9**, N 7 (2000) 1512—1517
- [3] F. Sun, Y. Ma, B. Shen, Z. Zhang, M. Chen. Diamond Relat. Mater., **18**, N 2 (2009) 276—279
- [4] R. Dumpala, B. Ramamoorthy, M. S. R. Rao. Appl. Surf. Sci., **289** (2014) 545—550
- [5] F. A. Almeida, M. Amaral, F. J. Oliveira, A. J. S. Fernandes, R. F. Silva. Vacuum, **81**, N 11 (2007) 1443—1447
- [6] L. Shafer, M. Hofer, R. Kroger. Thin Solid Films, **515**, N 3 (2006) 1017—1024
- [7] J. W. Ager, M. D. Drory. Phys. Rev. B, **48**, N 4 (1993) 2601—2607

- [8] Е. Е. Ашкинази, В. С. Седов, Д. Н. Собык, А. В. Хомич, В. Г. Ральченко, П. А. Цыганков, Д. В. Виноградов, В. И. Конов. Сб. тез. докл. 10-й междунар. конф. “Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология”, Троицк, 6—9 июня 2016 г. (2016) 43—45
- [9] Е. Е. Ашкинази, В. С. Седов, М. И. Петржик, Д. Н. Собык, А. А. Хомич, В. Г. Ральченко, Д. В. Виноградов, П. А. Цыганков, И. Н. Ушакова, А. В. Хомич. Трение и износ, **38**, N 3 (2017) 280—288
- [10] R. Polini. *Thin Solid Films*, **515**, N 1 (2006) 4—13
- [11] A. C. Ferrari, J. Robertson. *Phil. Trans. R. Soc. A*, **362**, N 1824 (2004) 2477—2512
- [12] A. M. Zaitsev. *Optical Properties of Diamond. A Data Handbook*, Springer, Berlin (2001)
- [13] L. Pastewka, S. Moser, P. Gumbsch, M. Moseler. *Nature Mater.*, **10**, N 1 (2011) 34—38
- [14] X. Zhang, R. Schneider, E. M. Müller, S. Meier, P. Gumbsch, D. Gerthsen. *J. Appl. Phys.*, **115**, N 6 (2014) 063508
- [15] X. Lei, B. Shen, S. Chen, L. Wang, F. Sun. *Trib. Intern.*, **69** (2014) 118—127
- [16] R. B. Jackman, J. Beckman, J. S. Foord. *Diamond Relat. Mater.*, **4**, N 5-6 (1995) 735—739
- [17] D. Hyde-Volpe, B. Slepetz, M. Kertesz. *J. Phys. Chem. C*, **114**, N 21 (2010). 9563—9567
- [18] X. Wang, X. Shen, F. Sun, B. Shen. *Tribol. Lett.*, **61**, N 2 (2016); doi: 10.1007/s11249-015-0639-6
- [19] R. Polini, M. Barletta, G. Cristofanilli. *Thin Solid Films*, **519**, N 5 (2010) 1629—1635
- [20] S. Praver, I. Rosenblum, J. O. Orwa, J. Adler. *Chem. Phys. Lett.*, **390**, N 4-6 (2004) 458—461
- [21] А. В. Хомич, Р. А. Хмельницкий, Х. Ж. Ну, А. А. Хомич, А. Ф. Попович, И. И. Власов, В. А. Дравин, У. Г. Чен, А. Е. Карькин, В. Г. Ральченко. *Журн. прикл. спектр.*, **80**, № 5 (2013) 719—726 [A. V. Khomich, R. A. Khmel'nitskii, X. J. Hu, A. A. Khomich, A. F. Popovich, I. I. Vlasov, V. A. Dravin, Y. G. Chen, A. E. Karkin, V. G. Ralchenko. *J. Appl. Spectr.*, **80** (2013) 707—714]
- [22] О. Н. Поклонская, А. А. Хомич. *Журн. прикл. спектр.*, **80**, № 5 (2013) 727—732 [O. N. Poklonskaya, A. A. Khomich. *J. Appl. Spectr.*, **80** (2013) 715—720]
- [23] О. Н. Поклонская, С. А. Вырко, А. А. Хомич, А. А. Аверин, А. В. Хомич, Р. А. Хмельницкий, Н. А. Поклонский. *Журн. прикл. спектр.*, **81**, № 6 (2014) 879—887 [O. N. Poklonskaya, S. A. Vyrko, A. A. Khomich, A. A. Averin, A. V. Khomich, R. A. Khmel'nitsky, N. A. Poklonski. *J. Appl. Spectr.*, **81** (2014) 969—977]
- [24] M. Veres, M. Koós, S. Tóth, L. Himics. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, **15** (2010) 012023
- [25] S. Takeuchi, M. Kojima, S. Takano, K. Kazutaka, M. Murakawa. *Thin Solid Films*, **469-470** (2004) 190—193
- [26] K. Subramanian, W. P. Kang, J. L. Davidson, W. H. Hofmeister. *Diamond Relat. Mater.*, **14**, N 1 (2005) 86—91
- [27] V. Ralchenko, S. Pimenov, V. Konov, A. Khomich, A. Saveliev, A. Popovich, I. Vlasov, E. Zavedev, A. Bozhko, E. Loubnin, R. Khmel'nitskii. *Diamond Relat. Mater.*, **16**, N 12 (2007) 2067—2073
- [28] S. A. Catledge, J. Borham, Y. K. Vohra, W. R. Laceyfield, J. E. Lemons. *J. Appl. Phys.*, **91**, N 8 (2002) 5347—5352
- [29] J. G. Zhang, X. C. Wang, B. Shen, F. H. Sun. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, **41** (2013) 285—292
- [30] A. V. Inyushkin, A. N. Taldenkov, V. G. Ralchenko, I. I. Vlasov, V. I. Konov, A. V. Khomich, R. A. Khmel'nitskii, A. S. Trushin. *Phys. Status Solidi (a)*, **205**, N 9 (2008) 2226—2232
- [31] H. Yamada, A. Chayahara, Y. Mokuno. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **55**, N 1S (2016) 01AC07