

УДК 535.36; 535.37; 549.211; 621.793.16

**ПРИМЕНЕНИЕ СПЕКТРОСКОПИИ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ ДЛЯ  
АНАЛИЗА СТРУКТУРЫ АЛМАЗНЫХ ПОКРЫТИЙ НА РЕЗЦАХ ИЗ ТВЕРДОГО  
СПЛАВА**

Хомич А.А.<sup>а,б\*</sup>, Ашкинази Е.Е.<sup>а,в</sup>, Ральченко В.Г.<sup>з,а,в</sup>, Седов В.С.<sup>а,в</sup>, Хмельницкий Р.А.<sup>д,б</sup>,  
Поклонская О.Н.<sup>е</sup>, Козлова М.В.<sup>ж</sup>, Хомич А.В.<sup>а,б,в</sup>

<sup>а</sup>Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, ул. Вавилова, 38, Москва, 119991 Россия

<sup>б</sup>Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН, пл. ак. Б.А. Введенского,  
1, Фрязино, Моск. обл., 141190 Россия

<sup>в</sup>Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», Каширское ш., 31, Москва,  
115409 Россия

<sup>з</sup>Harbin Institute of Technology, 92 Xidazhi Str., Harbin, 150001 P.R. China

<sup>д</sup>Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Ленинский проспект, 53, Москва, 119991  
Россия

<sup>е</sup>Белорусский государственный университет, проспект Независимости, 4, Минск, 220030  
Беларусь

<sup>ж</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, Москва,  
119991 Россия

\*e\_mail: [antares-610@yandex.ru](mailto:antares-610@yandex.ru)

**Аннотация.** 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 вес.% Co) с применением улучшающих адгезию барьерных слоев из вольфрама. Методом спектроскопии комбинационного рассеяния света исследованы изменения структуры алмазной пленки в зависимости от параметров осаждения, получены данные о степени структурной перестройки пленки 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.

## Введение

Алмазные покрытия (АП), химически осажденные из газовой фазы (ХОГФ) на резцы из карбида вольфрама WC + 6 мас.% Co (ВК6) в разы 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. Опубликовано несколько работ по осаждению и свойствам двухслойных микро/нанокристаллических композитных АП, например [1-4], в которых слой нанокристаллического алмаза осажден сверху. При такой конфигурации покрытий удается использовать высокую твердость и хорошую адгезию к подложке микрокристаллических слоев АП [5] совместно с низкой шероховатостью и высокой упругостью слоев из нанокристаллических АП [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 о структуре, составе, величинах локальных напряжений и основных примесях в ХОГФ АП [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 АП на разных гранях монокристалла алмаза, моделирующие рост нанокристаллических АП в многослойных структурах на резцах из твердого сплава.

## Эксперимент

Синтез АП на WC-Co и алмазных подложках проводились на плазмохимическом сверхвысокочастотном (СВЧ) реакторе ARDIS-100, ООО «Оптосистемы» (2,45 ГГц, 5 кВт). АП получали в результате ХОГФ-процесса в смесях «CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>» и «CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>» путем разложения в плазме СВЧ-реактора носителя углерода (метана) с образованием атомарного водорода H и активных радикалов CH<sub>x</sub>. СВЧ-плазма горит без электродов, что, в отличие от технологии осаждения АП методом «горячей нити», позволяет избежать загрязнения и деградации

реакторов и обеспечивает высокую надежность активации газа в течение длительных периодов осаждения. Изменяя СВЧ-мощность, соотношение газов-реагентов и давление в ростовой системе можно в широких пределах управлять температурой подложки, скоростью роста, размером зерна и структурой АП, задавая морфологию, твердость и фрикционные свойства АП. Однако в случае осаждения АП на подложках сложной формы или значительной высоты в результате краевого эффекта может происходить возмущение электрической компоненты СВЧ-поля и нарушение однородности плазмы на выступающих контурах подложки. Это, в свою очередь, приводит к неоднородности температуры вдоль поверхности подложки и к неравномерности толщины и структуры АП, а даже к отслаиванию пленки из-за снижения адгезии. В настоящей работе мы применили специальную оснастку подложкодержателя для минимизации эффектов возмущения плазмы, что позволило впервые реализовать в плазменном СВЧ-реакторе метод группового роста АП на низкоаспектных пластинах ВК6 произвольной формы [8, 9]. Температура подложек в оптимальной области процесса синтеза составляла 740-760 °С. Измерение температуры резцов в процессе осаждения проводилось двухлучевыми пирометрами Mikron M770 (через верхнее окно реактора сквозь СВЧ-плазму) и Williamson 81-35-C (через боковое сквозь щель в стенке подложкодержателя).

Одной из фундаментальных проблем при осаждении АП на подложки из твердого сплава ВК6 является 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 (10 г  $K_3[Fe(CN)_6]$  + 10 г КОН + 100 мл  $H_2O$ ) и кислотой Каро (3 мл 96 вес.%  $H_2SO_4$  + 88 мл. 30 вес.%  $H_2O_2$ ) [9, 10]. Для улучшения адгезии и блокировки кобальта магнетронным напылением формировали барьерные слои вольфрама по технологии, описанной в [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, соответственно), что обеспечивало плотность зародышей АП примерно  $10^9$  частиц на  $см^3$ .

Структуру, состав и локальные напряжения в осажденных АП изучали с помощью спектроскопии КР и фотолюминесценция (ФЛ) на спектрометре LabRAM HR 800 (Horiba) с длиной волны возбуждения 473 нм. Картирование спектров КР по поверхности АП проводилось при помощи моторизованного столика Märzhäuser Wetzlar. Для исследования адгезии АП покрытий использовали стандартный метод Роквелла (твердомер КВ 3000). Коэффициент трения определяли методом измерительного скольжения (трибометр "TRIBOMETER", CSM Instruments). Морфология поверхности АП исследовалась 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 ВК6 подложках диаметром 10 мм и высотой 4,5 мм были получены методом ХОГФ в плазмохимическом СВЧ-реакторе в смесях метан-водород. Синтез АП проводили 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 соответственно. По данным растровой электронной микроскопии (РЭМ) микрокристаллические АП состояли из зерен размером 1-2 мкм, преимущественная ориентация зерен – (111). Значительного двойникования кристаллитов, а также дефектов, связанных с неравномерностью засева на подложки, выявлено не было. Нанокристаллические АП преимущественно состояли из случайно ориентированных зерен размером не более 500 нм [9]. Твердость HRC измеренная методом Роквелла на различном удалении от кромки подложки для микро- и нанокристаллических АП составила  $80,1 \pm 0,5$  и  $80,4 \pm 0,3$  единиц HRC, соответственно. Коэффициенты трения в паре с контртелом из  $Si_3N_4$  (прикладываемая нагрузка - 2Н, диаметр шарика 3 мм, скорость вращения - 5 см/с) составили 0,065 и 0,08 для нано- и микрокристаллической АП, соответственно [9].

На рис. 1 представлена трансформация спектров КР нанокристаллической АП по мере повышения степени ее износа при испытаниях с  $Si_3N_4$  шариком. Перед проведением измерений АП промывалась в ацетоне в ультразвуковой ванне. По данным КР исходная АП достаточно однородна и находится в сжатом состоянии из-за различия в коэффициентах температурного расширения АП и подложки ВК6. Максимум алмазного пика КР (шириной на полувысоте  $\Gamma_{1/2} = 9 \text{ см}^{-1}$ ) смещен от нормальной величины  $1332,5 \text{ см}^{-1}$  к  $1335 \text{ см}^{-1}$ . что соответствует сжимающему напряжению  $\sigma \sim 1,4 \text{ ГПа}$ . Величина напряжения  $\sigma$  определялась по сдвигу линии алмаза  $\Delta\mu$  в спектре КР из соотношения  $\sigma [\text{ГПа}] = -0,57 \times \Delta\mu [\text{см}^{-1}]$  [11]. Помимо алмазного пика в спектрах КР регистрируются полосы D ( $1350 \text{ см}^{-1}$ ) и G ( $1605 \text{ см}^{-1}$ ), обусловленные разупорядоченным неалмазным  $sp^2$ -углеродом, и характерные для нанокристаллических АП полосы на  $1145$  и  $1475 \text{ см}^{-1}$ , обусловленные колебаниями углеводородных трансполиацитиленовых цепочек на межкристаллитных границах [12]. По мере повышения степени износа последовательно происходит уменьшение амплитуды и уширение алмазного пика и существенное уменьшение интенсивности полос  $1145$  и  $1475 \text{ см}^{-1}$  (рис. 1, спектр 2), а соотношение интенсивностей полос D и G изменялось незначительно. Одновременно изменяется и положение полос. Смещение полос трансполиацитиленовых (ТПА) цепочек и D-полосы к меньшим частотам может быть объяснено разупорядочиванием длины цепочек [12] и упорядочиванием  $sp^2$ -гибридизованных C=C-связей в ароматических кольцах, соответственно [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 нижерасположенного переходного слоя толщиной около 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 соответствующей 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 в ходе испытаний величины коэффициента трения той же АП [9].

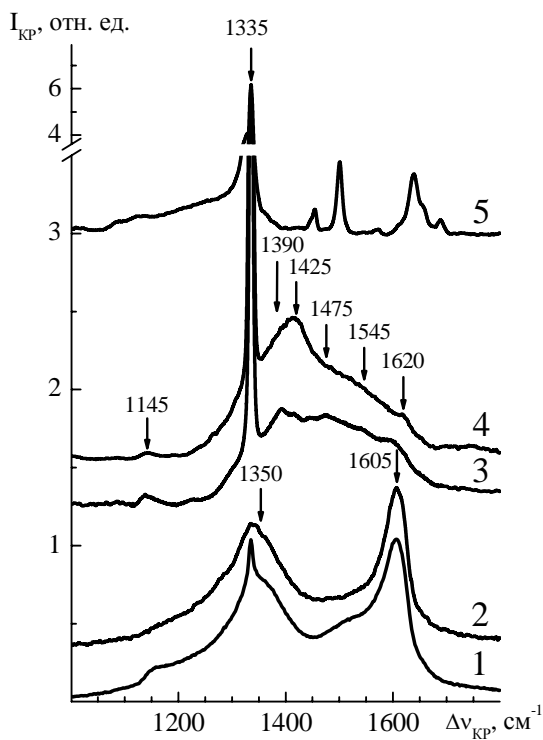


Рис. 1. Спектры КР однослойных нанокристаллической и микрокристаллической АП измеренные в неповрежденной области (1 и 3, соответственно) и в области максимального износа (спектры 2 и 4) после трибологических испытаний с контртелом – шариком из  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Спектр 5 измерен на кристалле природного алмаза, имплантированном ионами никеля [22]. Спектры смещены друг относительно друга по вертикали.

В спектрах КР микрокристаллической АП (рис. 1) доминирует алмазный пик (ширина на полувысоте  $\Gamma_{1/2} = 6 \text{ см}^{-1}$ ) с максимумом на  $\Delta\nu_{\text{КР}} = 1335 \text{ см}^{-1}$ . Помимо слабоинтенсивных полос КР с максимумами на 1155, 1350 и 1475  $\text{см}^{-1}$ , наблюдавшихся и в спектрах нанокристаллических АП, в спектрах КР микрокристаллической АП также проявляются относительно узкие ( $\Gamma_{1/2} \approx 20\text{-}30 \text{ см}^{-1}$ ) полосы КР с максимумами вблизи 1390, 1425 и 1620  $\text{см}^{-1}$ .

Относительная интенсивность этих полос варьируется вдоль поверхности АП, что, вероятно, обусловлено особенностями ее морфологии с размерами алмазных кристаллитов от 0,5 до  $\approx 5$  мкм, то есть сочетающей свойства нано- и микрокристаллических АП. Полоса вблизи  $1620 \text{ см}^{-1}$  в спектрах КР 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  $1145 \text{ см}^{-1}$  незначительно ослабла и сместилась к меньшим частотам, а полоса КР с максимумом вблизи  $1425 \text{ см}^{-1}$  (рис.1, спектр 4), которую в [13] считают обусловленной дефектами алмазной решетки в областях двойникования, существенно усилилась. Полосы КР, характерные для материала контртела  $\text{Si}_3\text{N}_4$  в спектрах (рис. 1) не наблюдались.

Природа дополнительных узких 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 составляет около  $1400 \text{ см}^{-1}$  [17]. Близкие по положению и полуширине полосы наблюдались, например, в спектрах КР микрокристаллических АП, осажденных из различных газовых смесей методом «горячей нити» на ВК6 подложки [18], а также в работе [19], однако их природа не обсуждалась. В спектрах КР 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  $1425 \text{ см}^{-1}$  в спектрах микрокристаллических АП на ВК6 (рис. 1) с наблюдающимися в спектрах КР радиационно-поврежденных алмазов свидетельствует в пользу предположения, что эти две полосы обусловлены дефектами не в объеме алмазных кристаллитов, а скорее на межкристаллитных границах и в областях двойникования в АП на ВК6.

*Исследование профиля двухслойных АП при помощи 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 [6,24], либо изменение концентрации метана и давления смеси [4].

В настоящей работе управление структурой слоев АП производилось добавлением в СВЧ-реактор азота, вызывающего вторичное зародышеобразование и уменьшение размера алмазных кристаллитов [25-26]. В качестве твердосплавных подложек использовали многогранные режущие пластины из ВК6 размером  $12,5 \times 12,5 \times 3,5$  мм с задним углом 11 градусов (ГОСТ 19064-80). АП осаждалось в течение 5 часов при  $750^\circ\text{C}$ : в течение первых 2,5 часов – в смеси  $\text{CH}_4/\text{H}_2$ , затем добавлялся  $\text{N}_2$ , концентрация которого к суммарному газовому потоку поддерживалась на уровне 4 %, поскольку повышение концентрации азота выше 10% заметно снижает твердость осаждаемых нанокристаллических АП [27]. Образцы для измерения спектров КР были отделены от ВК6 подложки в результате испытания адгезии АП методом Роквелла. Размер лазерного пятна при сканировании – 1 мкм, шаг сканирования – 0,5 мкм.

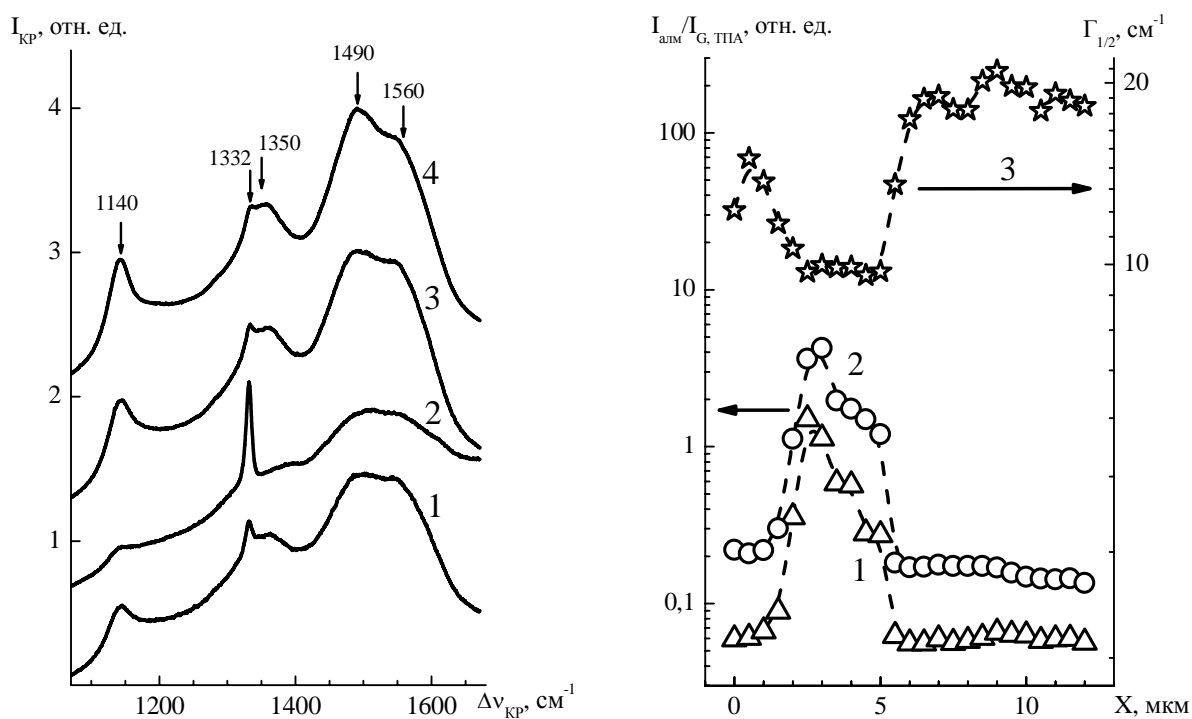


Рис. 2. Трансформации спектра КР, измеренного поперек скола двухслойной АП, осажденной ХОГФ в СВЧ-реакторе. Спектр 1 измерен в АП вблизи подложки ВК6, спектр 2 соответствует микрокристаллическому слою АП (4 мкм от нуклеативной стороны), 3 – нанокристаллическому слою АП (7 мкм от нуклеативной стороны), 4 – вблизи ростовой поверхности АП. Спектры смещены друг относительно друга по вертикали.

Рис. 3. Изменение соотношения интенсивностей полос алмаза и G- (1-треугольники), алмаза и ТПА - (2-круги), а также ширины на полувысоте ( $\Gamma_{1/2}$ ) алмазного пика (3 - звездочки) при измерениях спектров КР поперек скола двухслойной АП толщиной 12 мкм, ноль соответствует нуклеативной стороне АП.

На рис. 2 представлены спектры КР в четырех характерных областях по толщине АП. По данным спектроскопии КР микрокристаллическое АП начинает формироваться при толщине

пленки 1-1,5 мкм (рис. 3), что не сказывается отрицательно на хорошей адгезии, высокой твердости (85 единиц HRc) и износостойкости двухслойной АП. Область перехода от микро- к нанокристаллическому АП хорошо определяется по спектрам КР (рис. 2 и 3) по уширению и уменьшению относительной интенсивности алмазной полосы с максимумом вблизи  $1332\text{ см}^{-1}$ . При переходе от режима роста микрокристаллических к нанокристаллическим 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 переходной слой толщиной около 2 мкм (рис. 3), сочетающий свойства микро- и нанокристаллических АП, который по данным [1, 4, 6] повышает стойкость АП на ВКб к экстремальным механическим и термическим нагрузкам. Сформировать бороздку износа на поверхности АП в области воздействия контртела – шарика из  $\text{Si}_3\text{N}_4$  при нагрузке 1Н не удалось. Износ АП не превышал  $1,5 \times 10^{-4}$  мкм<sup>3</sup>/Н·м, что почти на четыре порядка ниже, чем приведенный износ шарика из  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Коэффициент трения между АП и  $\text{Si}_3\text{N}_4$  составлял менее 0,06. Спектры КР на поверхности нанокристаллической АП (спектр 4 на рис. 2) оказались нечувствительны к воздействию шарика из  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . 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 [28] при ХОГФ методом «горячей нити».

*Рост нанокристаллического алмаза на различных ростовых гранях монокристаллического алмаза.* При осаждения верхнего нанокристаллического слоя в двухслойном АП на ВКб важно добиться получения на ограненной микрокристаллической пленке сплошного гладкого покрытия, избежав при этом формирования  $sp^2$ -слоя в области интерфейса. Для моделирования процессов ПФХО нанокристаллического АП на разных кристаллографических гранях микрокристаллического АП в качестве подложки использовался ограненный монокристалл алмаза. Осаждение АП на алмазную подложку проходило в режимах близких к осаждению нанокристаллических АП на ВКб, а именно в газовой смеси « $\text{H}_2/\text{CH}_4/\text{N}_2$ » при общем расходе газа 500 станд. см<sup>3</sup>/мин ( $\text{H}_2$ :92% /  $\text{CH}_4$ :4% /  $\text{N}_2$ :4%), давлении в камере 130 торр и СВЧ-мощности 2,8 кВт. В качестве подложки использовался выращенный в условиях высокого давления и температурного градиента (НРНТ) кристалл алмаза, у которого по плоскости (001) была отрезана верхняя часть, содержащая ростовые грани типа {001}, {110}, {111}, {211} и {311}. Толщина алмазной НРНТ подложки составляла 0,9 мм, что обеспечивало 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 подложки  $\{311\}$  и  $\{211\}$  не содержали 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 минут были измерены спектры КР осажденных на всех гранях образца АП (рис. 4). Спектр КР на грани  $\{100\}$  содержит только основную алмазную линию ( $\Delta\nu_{\text{КР}} = 1332,4 \text{ см}^{-1}$ ,  $\Gamma_{1/2} = 2,7 \text{ см}^{-1}$ ). На остальных гранях спектр также содержит широкие полосы неупорядоченного углерода с максимумами на 1355 и 1560  $\text{см}^{-1}$  (D- и G- полосы), а также характерные для нанокристаллических АП полосы транс-полиацетилена (ТПА, максимумы на 1140 и 1490  $\text{см}^{-1}$ ) [11]. Полуширина алмазного пика КР увеличивалась в ряду  $\{100\} \rightarrow \{110\} \rightarrow \{111\} \rightarrow \{211\} \rightarrow \{311\}$  от 2,7 до 4,3  $\text{см}^{-1}$ . Его положение для граней  $\{100\}$  и  $\{211\}$  соответствовало ненапряженному алмазу, для граней  $\{111\}$  и  $\{110\}$  смещение алмазного пика соответствовало напряжению сжатия на уровне 0,15 ГПа, а для грани  $\{311\}$  – напряжению растяжения 0,3-0,6 ГПа [7]. Отношение интенсивностей полос транс-полиацетилена и G-полосы к площади алмазного пика возрастало в ряду  $\{100\} \rightarrow \{211\} \rightarrow \{111\} \approx \{110\} \rightarrow \{311\}$  и  $\{100\} \rightarrow \{211\} \rightarrow \{111\} \rightarrow \{311\} \approx \{110\}$ , соответственно.

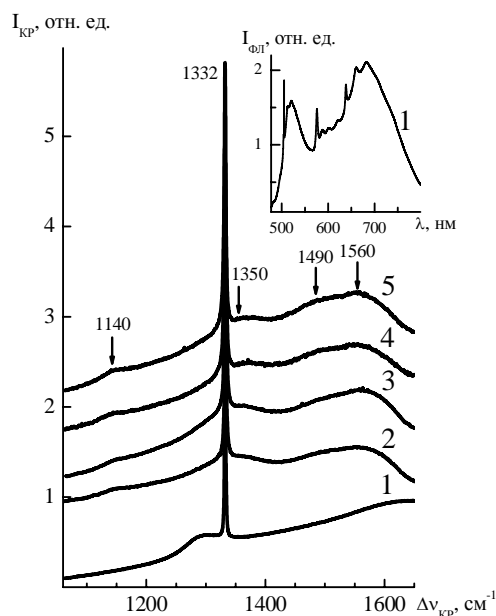


Рис. 4. Спектры КР АП, осажденной в течение 5 минут из смеси «водород/метан/азот» на разных гранях монокристалла алмаза, синтезированного методом НРНТ. Спектр 1 измерен с АП на грани  $\{100\}$ , спектр 2 на  $\{110\}$ , 3 –  $\{111\}$ , 4 –  $\{211\}$  и 5 –  $\{311\}$ . Спектры смещены друг относительно друга по вертикали. На вставке – спектр ФЛ, измеренный с АП на грани  $\{100\}$ .

В спектрах КР грани {100} АП при длине волны возбуждения 473 нм полосы G-, D- и ТПА отсутствуют, но наблюдается широкая полоса с максимумом вблизи  $1300\text{ см}^{-1}$ , обусловленная фотолюминесценцией (ФЛ); спектр ФЛ представлен на вставке к рис. 4. Помимо полос с бесфононными линиями на 575 и 638 нм (центры  $NV^0$  и  $NV^-$ ) в спектре ФЛ грани {100} присутствует полоса с бесфононной линией на 503 нм (центр  $2NV$ ), которая ранее наблюдалась в необлученных ХОГФ АП только лишь после высокотемпературных ( $1500\text{ °C}$  и выше) отжигов в вакууме [12, 29]. Ее появление в спектрах ФЛ исследуемых АП свидетельствует о высокой концентрации примесного азота в АП за счет высокой подвижности азот-содержащих радикалов на ростовой поверхности при ХОГФ [30].

### **Заключение**

Осаждением в микроволновой плазме из смесей метан-водород получены сверхтвердые микро- и нанокристаллические одно- и двухслойные АП на резцах из твердого сплава ВК6, реализован режим группового роста АП на низкоаспектных металлических подложках. Методом КР исследована связь кристаллической структуры и трибологических свойств тонких АП, осажденных из смесей  $CH_4/H_2$ , и показано, что износ нанокристаллических АП связан с процессами их аморфизации, а у более стойких микрокристаллических АП – с накоплением точечных дефектов в областях двойникования и вблизи межкристаллитных границ. Показано, что добавление азота в газовую фазу позволяет осаждать из СВЧ-плазмы твердые, гладкие и износостойкие двухслойные микро/нанокристаллические АП, изменение структуры которых можно проследить по спектрам КР. Методами КР и электронной микроскопии изучены процессы осаждения нанокристаллических АП на различных гранях монокристаллического алмаза. Установлено, что в режимах осаждения близких к используемым для осаждения АП на ВК6 подложки, на гранях {100} алмаза происходит гомоэпитаксиальное наращивание, на гранях {111} и {110} осаждается нанокристаллическое АП 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 к осаждению АП и М.И. Петржику за измерения динамического коэффициента трения.

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

## Литература

1. R. Dumpala, M. Chandran, M. S. R. Rao, *JOM*, **67**, No. 7, 1565—1577 (2015).
2. S. A. Catledge, P. Baker, J. T. Tarvin, Y. K. Vohra, *Diamond Relat. Mater.*, **9**, No. 7, 1512—1517 (2000).
3. F. Sun, Y. Ma, B. Shen, Z. Zhang, M. Chen, *Diamond Relat. Mater.*, **18**, No.2, 276—279 (2009).
4. R. Dumpala, B. Ramamoorthy, M. S. R. Rao, *Appl. Surf. Sci.*, **289**, 545—550 (2014).
5. F. A. Almeida, M. Amaral, F. J. Oliveira, A. J. S. Fernandes, R. F. Silva, *Vacuum*, **81**, No. 11, 1443—1447 (2007).
6. L. Shafer, M. Hofer, R. Kroger, *Thin Solid Films*, **515**, No. 3, 1017—1024 (2006).
7. J. W. Ager, M. D. Drory, *Phys. Rev. B*, **48**, No. 4, 2601—2607 (1993).
8. Е. Е. Ашкинази, В. С. Седов, Д. Н. Сovsky, А. В. Хомич, В. Г. Ральченко, П. А. Цыганков, Д. В. Виноградов, В. И. Конов, Материалы 10-й Международной конференции «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология», Троицк, 6-9 июня 2016 г., 26—28.
9. Е. Е. Ашкинази, В. С. Седов, М. И. Петржик, Д. Н. Сovsky, А. А. Хомич, В. Г. Ральченко, Д. В. Виноградов, П. А. Цыганков, И. Н. Ушакова, А. В. Хомич. *Трение и износ*, **38**, No.2 (2017).
10. R. Polini, *Thin Solid Films* **515**, No. 1, 4—13 (2006).
11. A. C. Ferrari, J. Robertson, *Phil. Trans. R. Soc. A*. 362, No.1824, 2477— 2512 (2004).
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**, No. 1, 34—38 (2011).
14. X. Zhang, R. Schneider, E.M. Müller, S. Meier, P. Gumbsch, D. Gerthsen, *J. Appl. Phys.*, **115**, No. 6, 063508 (2014).
15. X. Lei, B. Shen, S. Chen, L. Wang, F. Sun, *Trib. Intern.*, **69**, 118—127 (2014).
16. R. B. Jackman, J. Beckman, J. S. Foord, *Diamond Relat. Mater.*, **4**, No. 5-6, 735-739 (1995).
17. D. Hyde-Volpe, B. Slepetz, M. Kertesz, *J. Phys. Chem. C*, **114**, No. 21, 9563—9567 (2010).
18. X. Wang, X. Shen, F. Sun, B. Shen, *Tribol. Lett.*, **61**, No. 2, DOI 10.1007/s11249-015-0639-6 (2016).
19. R. Polini, M. Barletta, G. Cristofanilli, *Thin Solid Films*, **519**, No. 5, 1629—1635 (2010).
20. S. Praver, I. Rosenblum, J.O. Orwa, J. Adler, *Chem. Phys. Lett.*, **390**, No. 4-6, 458—461 (2004).
21. А. В. Хомич, Р. А. Хмельницкий, X. J. Hu, А. А. Хомич, А. Ф. Попович, И. И. Власов, В. А. Дравин, Y. G. Chen, А. Е. Карькин, В. Г. Ральченко, *Журн. прикл. спектр.*, **80**, No. 5, 719—726 (2013).

22. О. Н. Поклонская, А. А. Хомич, *Журн. прикл. спектр.*, **80**, No. 5, 727-732 (2013).
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**, No. 6, 879-887 (2014).
24. S. Takeuchi, M. Kojima, S. Takano, K. Kazutaka, M. Murakawa, *Thin Solid Films* **469–470**, 190-193 (2004).
25. K. Subramanian, W. P. Kang, J. L. Davidson, W. H. Hofmeister, *Diamond Relat. Mater.*, **14**, No. 1, 86—91 (2005).
26. V. Ralchenko, S. Pimenov, V. Konov, A. Khomich, A. Saveliev, A. Popovich, I. Vlasov, E. Zavedeev, A. Bozhko, E. Loubnin, and R. Khmel'nitskii. *Diamond Relat. Mater.*, **16**, No. 12, 2067—2073 (2007).
27. S. A. Catledge, J. Borham, Y. K. Vohra, W.R. Lacefield, J. E. Lemons, *J. Appl. Phys.*, **91**, No. 8, 5347—5352 (2002).
28. J. G. Zhang, X. C. Wang, B. Shen, F. H. Sun, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, **41**, 285–292 (2013).
29. 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. Stat. Sol. (a)* **205**, No.9, 2226—2232 (2008).
30. H. Yamada, A. Chayahara, Y. Mokuno, *Jap. J. Appl. Phys.*, **55**, No. 1S, 01AC07 (2016).