

## ОСОБЕННОСТИ МОРФОЛОГИИ АЛМАЗНЫХ ПОКРЫТИЙ С НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРОЙ

*В.И. Грицына, С.Ф. Дудник, О.А. Опалев, Е.Н. Решетняк, В.Е. Стрельницкий*  
*Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»,  
Харьков, Украина*

*E-mail: strelnitskij@kipt.kharkov.ua*

Приведены результаты исследований морфологии наноструктурных алмазных покрытий, полученных в широком диапазоне условий их синтеза из газовой фазы. В зависимости от условий их получения возможна реализация нескольких морфологических типов структуры поверхности – глобулярной и пластинчатой. Исследования шероховатости поверхности покрытий со структурой разного типа показали, что структура пластинчатого типа более предпочтительна для получения наноструктурных алмазных покрытий с минимальной шероховатостью.

### ВВЕДЕНИЕ

Известно, что алмаз имеет экстремально высокую твердость, износостойкость, теплопроводность, химическую стойкость и ряд других свойств, что и определяет уникальность этого материала. Возможность получения методом плазмохимического синтеза из метан-водородной смеси сплошных алмазных пленок на инородных подложках резко расширяет сферу его возможного применения в качестве многофункциональных покрытий. Особый интерес при использовании покрытий для разных пар трения и условий скольжения представляют наноструктурные алмазные покрытия, методы получения которых разработаны сравнительно недавно [1]. У наноструктурных покрытий в отличие от крупно- и микрокристаллических – низкая шероховатость, которая может иметь значения от нескольких единиц до нескольких десятков нанометров, и, следовательно, такие покрытия могут не требовать трудоемкой механической обработки или предварительной притирки при использовании их в парах трения [2]. Оказалось, что способы, применяемые для синтеза крупнокристаллических алмазных покрытий, могут быть пригодны для получения нанокристаллических покрытий алмаза при условии частичной или полной замены водорода в составе газовой смеси  $\text{CH}_4/\text{H}_2$  на инертный газ или азот. Введение аргона или азота в газовую фазу при синтезе алмазных покрытий изменяет соотношение между скоростью роста ранее сформировавшихся зерен и скоростью образования новых зерен на ростовой поверхности покрытия и, тем самым, позволяет ограничить конечные размеры зерен в покрытии вплоть до значений на уровне нескольких единиц нанометров. Целью данной работы являлось изучение влияния условий получения нанокристаллических алмазных покрытий на их структуру и морфологию поверхности.

Формирование как крупнокристаллических, так и наноструктурных алмазных покрытий на инородных подложках часто осложнено начальной стадией их формирования, связанной с образованием зародышей алмазной фазы. Это находит свое выражение как в длительности этой стадии, которая в зависимости от материала подложки может измеряться

часами, так и низкой удельной плотностью зародышей алмазной фазы на поверхности подложки. Низкая удельная плотность начальных зародышей алмазной фазы после перехода из стадии роста островковой пленки в стадию роста сплошного покрытия является причиной формирования локально неоднородного по толщине покрытия и вследствие этого – высокой шероховатости покрытия. Это совершенно неприемлемо для получения наноструктурных алмазных покрытий с низкой шероховатостью. Чтобы избежать этого, прибегают к нанесению на поверхность подложки механическим или иным способом затравочных кристаллов алмаза микрометровых или наноразмеров, которые служат уже готовыми зародышами для роста алмазной пленки [1].

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Наноструктурные покрытия наносились на ободуровании, основные характеристики которого приведены в работе [3]. В качестве подложек были использованы пластины из молибдена и кремния в виде прямоугольников со стороной 7...10 мм и толщиной 0,3 мм. Шероховатость поверхности подложек  $R_a$  была не более 0,05...0,063 мкм. Предварительное нанесение алмазных зародышей на поверхность подложек (так называемую операцию «засева») проводили путем механической обработки поверхности подложки порошком УДА с зернистостью 3...5 нм или алмазной пастой с зернистостью  $\leq 1$  мкм. Структура и морфология алмазных покрытий толщиной от ~2 до 10 мкм, полученных в разных условиях, исследовались с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-3 и атомно-силового микроскопа NT-206.

Как показали ранее проведенные нами исследования [3], для получения алмазных покрытий с размерами зерен менее 100 нм при синтезе их из плазмы тлеющего разряда концентрация аргона в газовой фазе должна составлять не менее 20 %. В данной работе кроме аргона в газовую фазу при получении покрытий вводился дополнительно азот.

Эксперименты по получению наноструктурных алмазных покрытий проводились в широком диапазоне параметров:

- температура синтеза покрытий 1120...1350 К;
- общее давление газов..... $8 \cdot 10^3 \dots 12 \cdot 10^3$  Па;
- состав газовой смеси..... $\text{H}_2 - 20 \dots 60\%$ ;  
 $\text{Ar} - 40 \dots 60\%$ ;  
 $\text{N}_2 - 1 \dots 20\%$  ;  
 $\text{CH}_4 - 0,5 \dots 2\%$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исследования морфологии покрытий показали, что она имеет вид округлых в сечении образований (кластеров), которые сформировались в процессе роста островковой пленки с последующим образованием сплошного покрытия в результате разрастания отдельных островков до соприкосновения их друг с другом (рис. 1). Их размер напрямую зависит от плотности начальных зародышей на поверхности подложки. При «засеве» подложки с помощью алмазной пасты размер этих образований может достигать 4...6 мкм, что позволяет исходя из их размера оценить начальную плотность зародышей на уровне  $\sim (2 \dots 4) \cdot 10^7 \text{ см}^{-2}$ . При обработке подложек с помощью алмазной пасты и после этого дополнительно порошком ультрадисперсного алмаза плотность зародышеобразования увеличивалась примерно в полтора раза. Наивысшая плотность зародышеобразования  $\sim (0,7 \dots 1) \cdot 10^8 \text{ см}^{-2}$  была достигнута на подложках при обработке их поверхности только порошком ультрадисперсного алмаза, при этом характерные размеры наблюдаемых образований были на уровне микрометра и меньше.

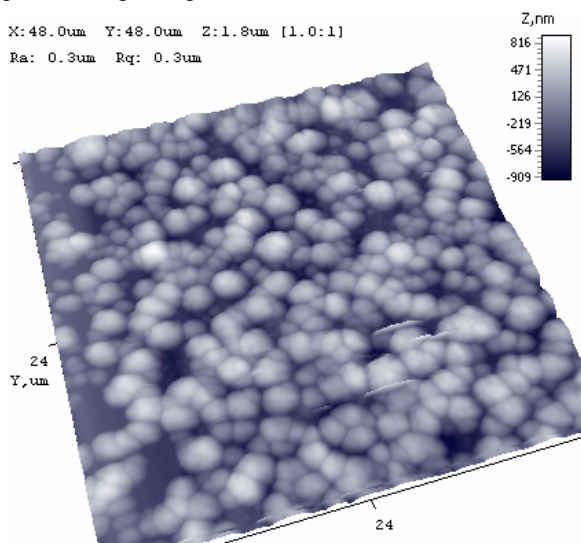


Рис. 1. Морфология алмазного покрытия на стадии перехода от роста островковой пленки к росту сплошного покрытия

Как показали проведенные исследования, величина шероховатости алмазных наноструктурных покрытий зависела как от предварительной подготовки поверхности подложек перед их нанесением, так и условий синтеза. Предварительная подготовка поверхности и связанная с ней начальная плотность зародышеобразования как, собственно, и исходная шероховатость самой подложки, задавали первичную макроструктуру поверхности алмазного покрытия и связанную с этим шероховатость ее поверхности. В процессе роста покрытия реализуется микро-

структура поверхности, которая определяется уже условиями синтеза алмазного покрытия, и она определяет нижний возможный предел шероховатости растущей поверхности.

Исследования микроструктуры алмазных покрытий, полученных при разных температурах подложки и составах газовой фазы, показали, что возможна реализация нескольких морфологических типов структуры. Условно их можно охарактеризовать как структуры глобулярного и пластинчатого типов (рис. 2).

Шероховатость поверхности покрытий со структурой пластинчатого типа была существенно меньше по сравнению с шероховатостью поверхности покрытий с глобулярной структурой. Это в равной степени остается справедливым и при сравнении шероховатости отдельного образования в виде пластины или глобулы (рис. 3). Их поверхность имеет свою субструктуру с размерами в диапазоне 20...60 нм. Среднее значения этих величин близко к значениям размеров ОКР, которые определялись методом рентгеноструктурного анализа, что дает основание считать величину ОКР средним размером нанозерен алмаза в пленках. Что же касается микрошероховатости, связанной с наличием наноразмерных образований на поверхности отдельных кластеров, то для всех исследованных пленок  $R_a \leq 20 \text{ нм}$ .

В большинстве случаев покрытия имели структуру глобулярного типа. Покрытия пластинчатого типа наблюдались лишь в отдельных случаях. Так, такие покрытия были получены только в нескольких режимах синтеза:

1) при температуре  $(1170 \pm 30) \text{ К}$ , давлении  $(10,7 \pm 0,7) \cdot 10^3 \text{ Па}$  и составе газовой фазы, %:  $\text{Ar} - 40$ ;  $\text{N}_2 - 2$ ;  $\text{H}_2 - 57$ ;  $\text{CH}_4 - 1$ ;

2) при температуре  $(1155 \pm 25) \text{ К}$ , давлении  $8 \cdot 10^3 \text{ Па}$  и составе газовой фазы, %:  $\text{Ar} - 40$ ;  $\text{N}_2 - 20$ ;  $\text{H}_2 - 38$ ;  $\text{CH}_4 - 2$ .

С точки зрения получения алмазных покрытий с минимальной шероховатостью структура пластинчатого типа представляет особый интерес. Однако точно очертить условия получения покрытий именно с такой структурой в рамках данной работы не представилось возможным. Тот факт, что эти структуры были получены при достаточно близких температурах подложки, но при значительном отличии как по давлению, так и по составу газовой фазы, мог свидетельствовать о первостепенном влиянии температуры на процесс формирования того или иного типа морфологии поверхности алмазного покрытия. В этой связи был проведен эксперимент по нанесению наноструктурного алмазного покрытия на подложку с градиентом температуры из газовой смеси  $\text{Ar}/\text{H}_2 = 50/50$ ,  $\text{CH}_4 - 0,5 \%$  при давлении  $10,7 \cdot 10^3 \text{ Па}$ . Для этой цели использовали подложку из молибдена с размерами  $30 \times 10 \times 0,3 \text{ мм}$ . Подложка была установлена на охлаждаемый подложкодержатель с изменяемым по длине подложки зазором, что обеспечивало создание градиента температуры вдоль подложки за счет различного теплообмена с подложкодержателем. Температуру подложки определяли с помощью пирометра «Промінь». Температура при

проведении эксперимента составляла: на концах подложки соответственно  $(1130 \pm 10)$  и  $(1290 \pm 10)$  К, а по центру –  $(1200 \pm 10)$  К. На рис. 4 представлена серия микрофотографий структуры поверхности

алмазного покрытия, которая получена с участков подложки, находящихся на разном расстоянии от конца подложки, имевшего самую низкую температура.

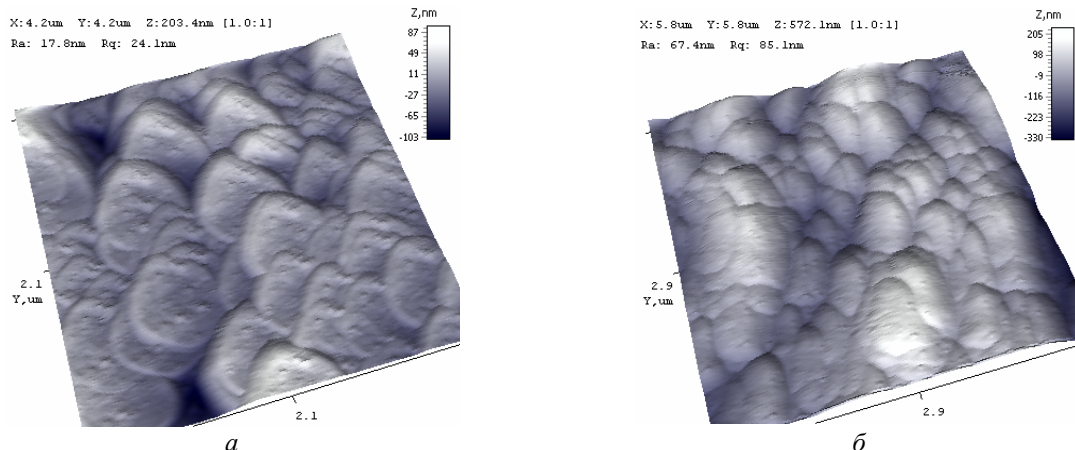


Рис. 2. Микроструктура поверхности покрытий: а – пластинчатого типа, Ra - 17,8 нм; б – глобулярного типа, Ra - 67,4 нм

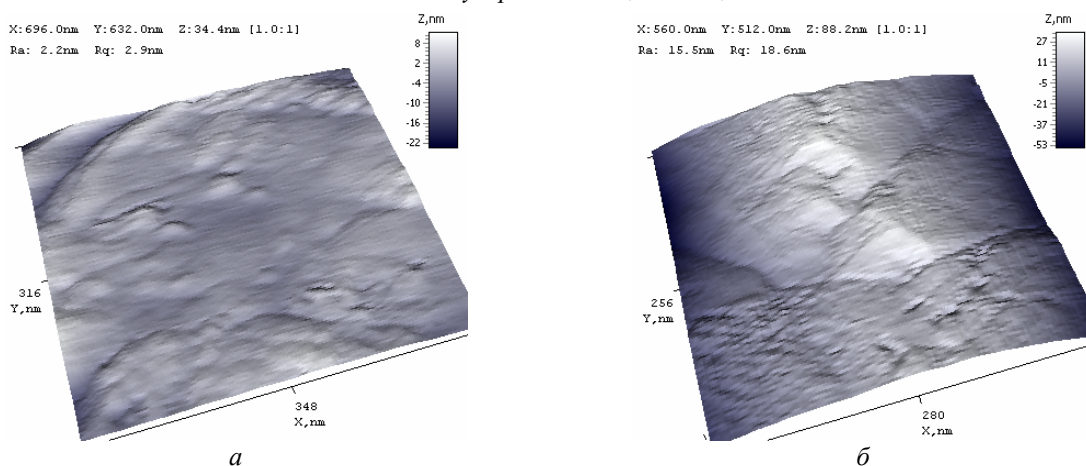


Рис. 3. Микроструктура фрагментов поверхности покрытий, приведенных на рис. 2: а – пластинчатого типа, Ra - 2,2 нм; б – глобулярного типа, Ra - 15,5 нм

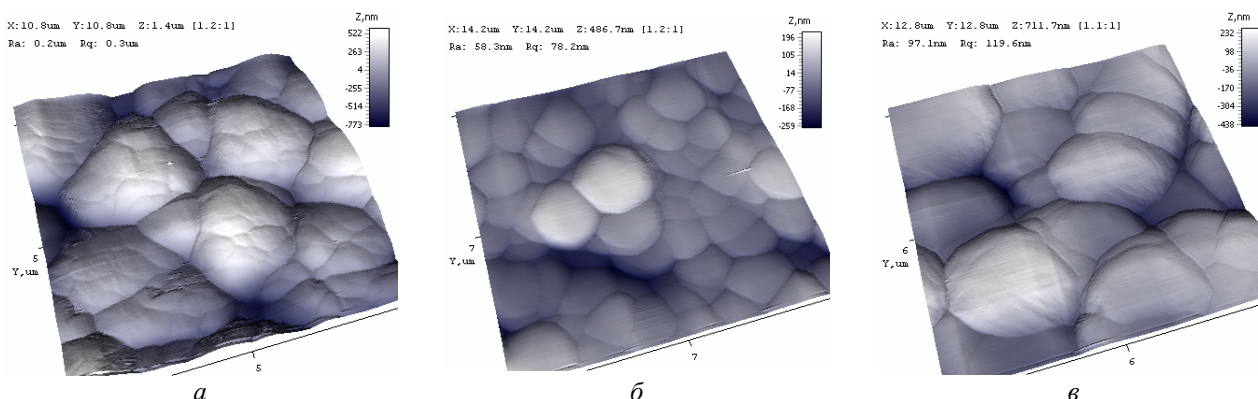


Рис. 4. Микроструктура участков поверхности покрытий, находящихся на разном расстоянии от конца подложки с градиентом температуры: а – 3 мм; б – 15 мм; в – 25 мм

Как видно из рисунка, с ростом температуры подложки структура покрытия изменяется от глобулярного типа к пластинчатому и далее при возрастании температуры становится снова ближе к глобулярной. Результаты этого эксперимента свидетельствуют, что структура алмазного покрытия пластинчатого типа реализуется в достаточно небольшом интервале температур (вблизи 1200 К), что близко к

температуре ее формирования на не градиентных подложках, приведенных выше. По-видимому, формирование структуры пластинчатого типа при росте наноструктурного алмазного покрытия происходит только в определенном температурном интервале, что связано с влиянием температуры на процессы конкурентного нормального и тангенциального роста кристаллитов алмаза.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования морфологии наноструктурных алмазных покрытий в широком диапазоне условий их синтеза показали, что поверхность покрытий состояла из округлых образований (кластеров) и в большинстве случаев имела глобулярный характер. Размер таких кластеров напрямую зависит от начальной плотности зародышеобразования, задавая первичную макроструктуру поверхности алмазного покрытия и связанную с этим шероховатость ее поверхности. Помимо морфологии поверхности глобулярного типа при определенных условиях возможно формирование структуры пластинчатого типа. Шероховатость поверхности покрытий со структурой такого типа значительно ниже шероховатости покрытий со структурой глобулярного типа. Такая структура представляет особый интерес с позиции получения наноструктурных алмазных покрытий с минимальной шероховатостью. Как показали проведенные эксперименты, ее формирование, по-видимому, возможно только в достаточно узком температурном интервале.

Авторы выражают благодарность сотрудникам Лаборатории аналитической оптоэлектроники под руководством профессора Н.Н. Рожицкого Харьков-

ского национального университета радиозлектроники за съемки на атомно-силовом микроскопе.

## ЛИТЕРАТУРА

1. И.И. Выровец, В.И. Грицына, С.Ф. Дудник, О.А. Опалев, О.М. Решетняк, В.Е. Стрельницкий. Газофазное химическое осаждение нанокристаллических алмазных пленок // *Сборник докладов Харьковской нанотехнологической ассамблеи, май 2008, Харьков, Украина. Т.1: Нанотехнологии*. Харьков, 2008, с. 248-255.
2. И.И. Выровец, В.И. Грицына, С.Ф. Дудник, О.А. Опалев, О.М. Решетняк, В.Е. Стрельницкий. Нанокристаллические алмазные CVD-пленки: структура, свойства и перспективы применения // *Физическая инженерия поверхности*. 2010, т. 8, № 1, с. 4-19.
3. И.И. Выровец, В.И. Грицына, С.Ф. Дудник, О.А. Опалев, О.М. Решетняк, В.Е. Стрельницкий. Влияние состава газовой фазы на морфологию алмазных пленок, получаемых при возбуждении плазмы в скрещенных Е/Н-полях // *Материалы 21 Международного симпозиума «Тонкие пленки в электронике»*. М.: ОАО ЦНИТИ ТЕХНОМАШ, 2008, с. 377-382.

*Статья поступила в редакцию 18.05.2011 г.*

## ОСОБЛИВОСТІ МОРФОЛОГІЇ АЛМАЗНИХ ПОКРИТТІВ З НАНОКРИСТАЛІЧНОЮ СТРУКТУРОЮ

*В.І. Грицина, С.Ф. Дуднік, О.А. Опалєв, О.М. Решетняк, В.Є. Стрельницький*

Наведено результати досліджень морфології наноструктурних алмазних покриттів, отриманих у широкому діапазоні умов їхнього синтезу з газової фази. Залежно від умов їхнього отримання можлива реалізація декількох морфологічних типів структури поверхні – глобулярної й пластинчастої. Дослідження шорсткості поверхні покриттів зі структурою різного типу показали, що структура пластинчастого типу вважається за кращу для отримання наноструктурних алмазних покриттів з мінімальною шорсткістю.

## FEATURES OF MORPHOLOGY OF DIAMOND COATINGS WITH NANOCRYSTALLINE STRUCTURE

*V.I. Gritsyna, S.F. Dudnik, O.A. Opalev, E.N. Reshetnyak, V.E. Strel'nitskij*

Results of researches of morphology of nanocrystalline diamond coatings deposited from gas phase in a wide range of conditions of their synthesis are given. Depending on conditions of their deposition several morphological types of a surface structure – globular and lamellar is possible. Studies of the coatings roughness with different morphological structure have shown that the lamellar type structure is more preferable to get nanocrystalline diamond coatings with the minimal roughness.