

06

Исследование микроструктуры и свойств поликристаллических алмазных покрытий, синтезированных методом HFCVD при высоких концентрациях метана

© А.С. Митулинский, А.В. Гайдайчук, С.П. Зенкин, В.А. Булах, С.А. Линник

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
634050, Томск, Россия
e-mail: mitulinsky@tpu.ru

Поступило в Редакцию 11 января 2023 г.

В окончательной редакции 10 апреля 2023 г.

Принято к публикации 12 апреля 2023 г.

Представлены результаты экспериментальных исследований зависимости структуры и механических свойств алмазных пленок, выращенных методом HFCVD в атмосфере H_2/CH_4 , от варьирования концентрации метана (в пределах от 5.6 до 19.3 vol.%). Для пленок, синтезированных при 5.6 vol.% CH_4 в газовой фазе, характерна столбчатая микрокристаллическая структура. В микроструктуре пленок, выращенных при высоких содержаниях метана (12.2–19.3 vol.%), наблюдаются как отдельные алмазные кристаллы, так и дендритные кластеры, при этом рассчитанные значения размеров кристаллов таких пленок составляют ~5 nm. В зависимости от параметров осаждения твердость и модуль упругости изменялись в пределах от 50.4 и 520 GPa до 95.15 и 974.5 GPa соответственно. При увеличении концентрации CH_4 происходит увеличение растягивающих остаточных напряжений. Показана зависимость напряжений от изменения толщины пленки. Морфология поверхности микрокристаллических покрытий значительно отличается от ультрананокристаллических и имеет в среднем на порядок более высокие значения шероховатости поверхности, во всех пленках наблюдается рост шероховатости при увеличении их толщины.

Ключевые слова: тонкие пленки, химическое осаждение из газовой фазы, ультрананокристаллический алмаз.

DOI: 10.21883/JTF.2023.06.55604.2-23

Введение

Алмаз — материал с впечатляющими физическими и механическим свойствам [1–6]. Благодаря сочетанию высокой твердости и износостойкости, высокой теплопроводности и низкого коэффициента трения алмазные покрытия применяются для защиты поверхностей различных изделий, подверженных интенсивному абразивному износу, таких как, например, режущий инструмент [7–9] и торцевые уплотнения [10,11]. Также такие покрытия применяются в микроэлектромеханических системах, биомедицине и др. [12].

Алмазные пленки синтезируются методом CVD. Существуют различные вариации этого метода, наиболее распространенными из которых являются CVD с горячей нитью (HFCVD) и CVD, активированный СВЧ плазмой (MPCVD). Для модификации структуры алмазных CVD-пленок применяются разные подходы, среди которых изменение концентрации углеродосодержащего газа в составе рабочей смеси, изменение состава рабочего газа, например, добавка аргона, азота и др., изменение давления в реакторе и температуры подложки [13–17]. По структуре алмазные пленки разделяют на микрокристаллический алмаз (МКА) (размер зерен больше 1 μm), субмикрокристаллический (СМКА) (от 100 nm до 1 μm), нанокристаллический (НКА) (от 10 до 100 nm) и ультрананокристаллический (УНКА) (меньше 10 nm). На

данный момент наибольший интерес для исследований представляют ультрананокристаллические структуры за счет крайне низкого размера зерен, приводящему к значительному изменению морфологии поверхности, перераспределению внутренних напряжений и изменению физико-механических и электрических свойств [17–20]. Многочисленные исследования указывают на снижение твердости и модуля упругости пленок при уменьшении размера зерна [19,21], однако также имеются и противоположные данные, например, в работе [22] сообщается о твердости и модуле упругости УНКА, равных 98 и 980 GPa соответственно. В ряде работ указывается, что шероховатость поверхности и коэффициент трения алмазных пленок снижаются при снижении размера алмазных зерен. Также заявляется о независимости шероховатости поверхности УНКА пленок от их толщины, что отличает их от других структур поликристаллического алмаза, в которых шероховатость увеличивается с увеличением толщины пленки. Наблюдается противоречивость в данных по уровню остаточных напряжений в пленках различных типов. В работе [26] сообщается о более высоких остаточных напряжениях сжатия в УНКА пленках, чем в пленках МКА и НКА, а в работах [20,27], напротив, представлены данные о снижении сжимающих остаточных напряжений в УНКА пленках. Число работ, в которых возможно проследить динамику зависимости свойств именно УНКА пленок

от параметров осаждения крайне ограничено. В работе [26] представлена динамика свойств УНКА пленок при вариации рабочего давления при осаждении (от 6 до 24 Торр) для содержаний метана 10 и 14% в атмосфере $H_2/CH_4/Ar$. В большинстве работ УНКА пленки осаждались при достаточно низких концентрациях CH_4 (1–10%) [19,23,28,29]. В работе [30] изучалась динамика изменения структуры синтезируемых покрытий при высоких концентрациях метана (0.5–40% CH_4), однако изменение свойств пленок не было рассмотрено. Влияние высоких концентраций метана при осаждении в атмосфере метан-водород на свойства алмазных УНКА пленок требует дальнейшего изучения.

Также существует неоднозначность в структурной характеристике УНКА покрытий. Во многих работах [31,32] их типичная структура представляется как система случайно ориентированных наноразмерных кристаллитов алмаза, плотно и однородно распределенных во всем объеме пленки, при этом подразумевается, что в процессе роста пленки происходит постоянная ренуклеация, приводящая к однородности размеров зерна. В то же время в других работах указывается, что в атмосфере с добавкой азота образуется структура, состоящая из наноразмерных кристаллических кластеров алмаза, называемая „игольчатой“ (needle-like) [33–35]. Стоит заметить, что „игольчатая“ структура также наблюдается и в алмазных пленках, выращенных в атмосфере H_2/CH_4 без азота [29]. Еще одной особенностью роста УНКА пленок является тенденция к образованию шаровидных кристаллических агломераций, которые наблюдаются как на начальных этапах роста пленки, так и на поверхности пленок с толщиной более $5\ \mu m$ [26,36,37]. Образование таких агломераций свидетельствует о некоего рода вертикальных связях в объеме УНКА пленок. В работах [38,39] авторы посредством термического окисления алмазной пленки показали, что в УНКА пленках помимо плотной структуры малых алмазных зерен наблюдается рост микроразмерных кристаллов, а также образование дендритных кластеров. Кроме того, в работе [40] в результате электрохимического травления УНКА была обнаружена дендритная структура алмазных кластеров, которую авторы назвали „алмазными наноперьями“ (diamond nanofeathers). Эти данные также свидетельствуют о вертикальных взаимосвязях в УНКА пленках. Таким образом, эволюция роста УНКА и НКА алмазных пленок, равно как и различия в их микроструктуре до сих пор (несмотря на многолетние исследования) однозначно не определены, что делает актуальными дальнейшие исследования в данном направлении.

Целью настоящей работы являлось систематическое изучение зависимости микроструктуры и ряда свойств алмазных пленок, синтезированных классическим методом HFCVD, от концентрации углеродосодержащего газа в рабочей смеси H_2/CH_4 . Для этого были синтезированы серии образцов с МКА и УНКА структурой, проведены исследования методами рамановской

спектроскопии, рентгеноструктурного анализа, проведена характеристика структуры методами СЭМ и ПЭМ, измерены твердость, модуль упругости и шероховатость поверхности образцов, рассчитаны остаточные напряжения.

1. Экспериментальные методы и обработка результатов

Алмазные покрытия синтезировались на кремниевых (100) подложках с размерами $5 \times 30 \times 0.38\ mm$. Подготовка подложек к процессу осаждения осуществлялась следующим образом: первичная очистка ацетоном в ультразвуковой ванне, длительностью 10 min, „засев“ центров роста алмаза водным раствором наноалмазных частиц в ультразвуковой ванне, длительностью 5 min, повторная очистка ацетоном в ультразвуковой ванне, длительностью 5 min. „Засев“ осуществляется с целью повышения плотности центров роста для достижения равномерности синтезируемых пленок.

Синтез алмазных пленок осуществлялся методом химического осаждения из газовой фазы с горячей нитью (HFCVD). В качестве рабочего газа применялась смесь метан-водород в различных концентрациях, при этом проток водорода оставался постоянным 100 ml/min. Для синтеза микрокристаллических пленок концентрация метана составляла 5.6 vol.%, а для пленок с ультрананокристаллической структурой концентрация метана составляла 12.2, 15.9 и 19.3 vol.%. Давление в камере поддерживалось на уровне $20 \pm 1\ Torr$. Контроль протока газов осуществлялся при помощи массовых расходомеров газа El-Flow (Bronkhorst). Температура подложек во время экспериментов поддерживалась на уровне $850 \pm 20\ ^\circ C$.

Микроструктура и поверхность покрытий были проанализированы следующими методами: сканирующей электронной микроскопией (JSM-7500F, JEOL), атомно-силовой микроскопией (NTGRA, NT-MDT), просвечивающей электронной микроскопией (JEM-2100F, JEOL), а также спектроскопией комбинационного рассеяния (NanoScan Technology Centaur IHR с 514.5 nm аргон ионным лазером). Электронная микроскопия проводилась с применением оборудования ЦКП НМНТ ТПУ (поддержанное проектом Минобрнауки России № 075–15–2021–710).

Фазовая чистота синтезированных пленок исследовалась с помощью рентгеноструктурного анализа (РСА) в режиме скользящего пучка (5°) с использованием CuK_α –излучения ($\lambda = 0.154\ nm$) на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD 6000.

Для оценки остаточных напряжений в синтезированных покрытиях применялось уравнение Стони (Stoney equation), включающее в себя параметры покрытия и подложки, а также радиус кривизны поверхности образца до и после осаждения. Радиусы кривизны были из-

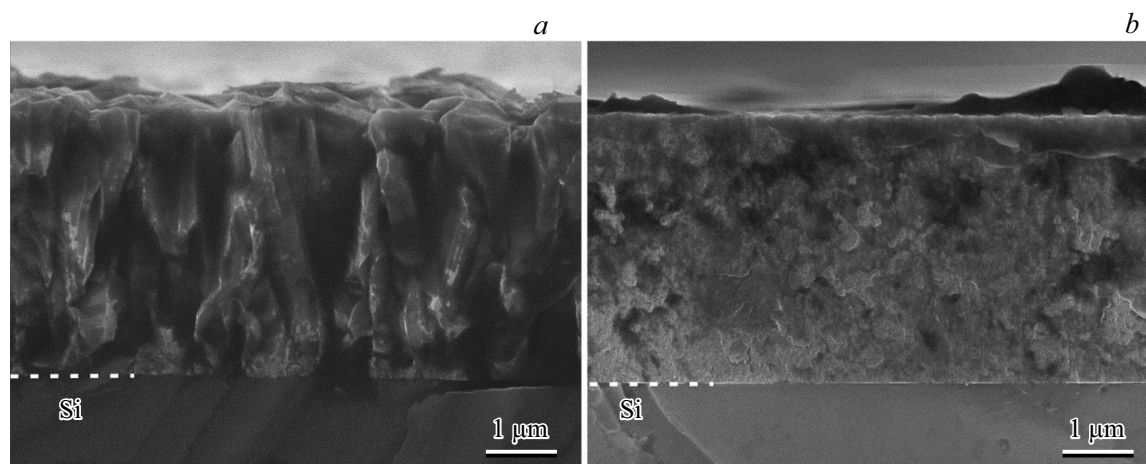


Рис. 1. СЭМ снимки поперечного сечения пленок, синтезированных при 5.6 vol.% CH₄ (MCD) (a) и при 12.2 vol.% CH₄ (D1) (b).

Синтезированные покрытия и их обозначения

Название	Концентрация метана, vol.%	Толщина, μm
MCD	5.6	5–11
D1	12.2	
D2	15.9	
D3	19.3	

мерены оптическим профилометром MICRO MEASURE 3D station (STILL).

Твердость и модуль упругости измерялись наноиндентером G200 (MTS-Agilent). Все измерения проводились под нагрузкой 30 mN, для каждого образца было произведено 10 измерений.

2. Результаты и обсуждение

В таблице представлены полученные покрытия и их обозначения. Для синтезированных алмазных пленок характерны два структурных состояния: микрокристаллическое для пленок MCD, и нанокристаллическое (без выраженной кристалличности, наблюдаемой на СЭМ изображениях) для пленок D1–D3 (рис. 1). Структурный переход обуславливается следующим. Атомарный водород в составе газовой смеси, осуществляющий травление преимущественно неалмазных фаз, при высоких концентрациях также осуществляет травление и алмазной sp^3 -фазы углерода, хоть и со значительно меньшей скоростью, что приводит к снижению плотности зародышеобразования алмазных кристаллов и способствует росту крупных зерен со столбчатой морфологией. При увеличении концентрации метана в смеси CH₄/H₂ снижается скорость травления водородом, что приводит к повышению скорости образования и роста неалмазных фаз на границах зерен, повышению плотности зароды-

шеобразования алмаза, и следовательно, к снижению размеров кристаллов.

Пленки с микрокристаллической структурой имеют характерный столбчатый механизм роста алмазных зерен. Такая модель роста наблюдается во многих поликристаллических материалах, она была описана в работе [41] и названа „эволюционным отбором“. Суть этого явления заключается в том, что зерна с более высокой скоростью вертикального роста (с предпочтительной ориентацией) прерывают возможность роста менее быстро растущих зерен. Чем выше скорость вертикального роста, тем выше вероятность „выживания“ такого зерна.

Покровытия D1–D3 отличаются высокой однородностью, и съемка сканирующим электронным микроскопом не позволяет однозначно определить их кристаллическую структуру. Поэтому для более детального анализа структуры таких покрытий была произведена съемка просвечивающим электронным микроскопом (рис. 2).

Как видно из ПЭМ изображений, в структуре пленок D1–D3 (рис. 2, f–h) присутствуют как отдельные ультрананоразмерные алмазные кристаллы (размер ~5 nm), так и алмазные кластеры дендритной формы. Длина дендритов составляет от десятков до нескольких сотен нанометров. Такая картина роста говорит о том, что в пленках во время синтеза происходит постоянная активная ренуклеация, которая одновременно обеспечивает формирование сверхмалых кристаллов алмаза, и провоцирует образование кристаллических кластеров со сложной формой, нехарактерной для МКА и НКА структур. В работах [38,39] был описан механизм роста дендритных кластеров в УНКА пленках. Наиболее быстрый рост зародышей происходит в кристаллографическом направлении (100), чем обеспечивается вертикальный рост кластеров, при этом грани (111) из-за структурных дефектов становятся местами для образования вторичных зародышей алмаза. Процесс их роста протекает таким же образом. В итоге процесс образования денд-

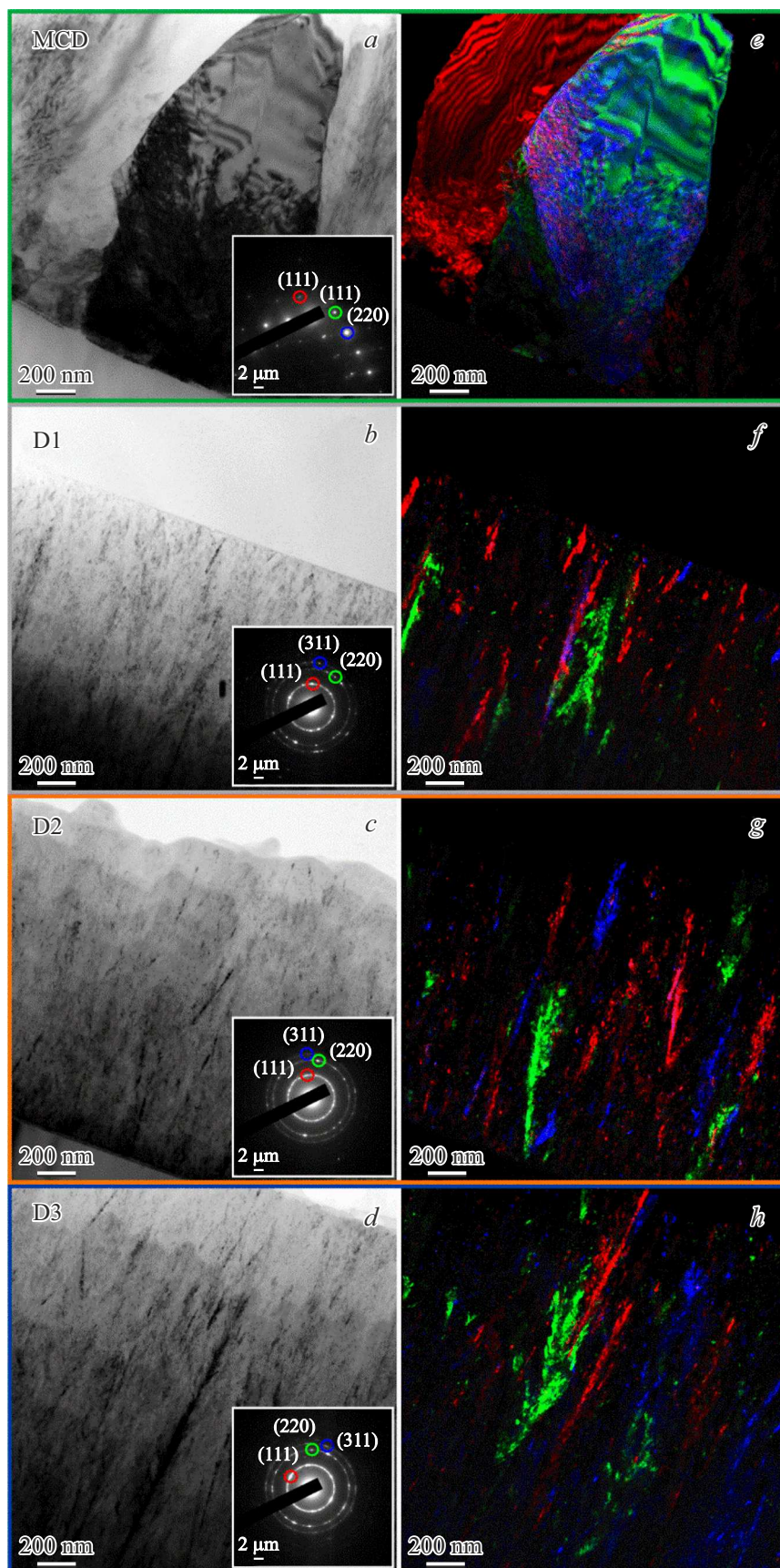


Рис. 2. Светлопольные ПЭМ изображения пленок (*a–d*), соответствующие им микроэлектроннограммы (во вставках), темнопольные ПЭМ изображения по выбранным рефлексам (*e–h*).

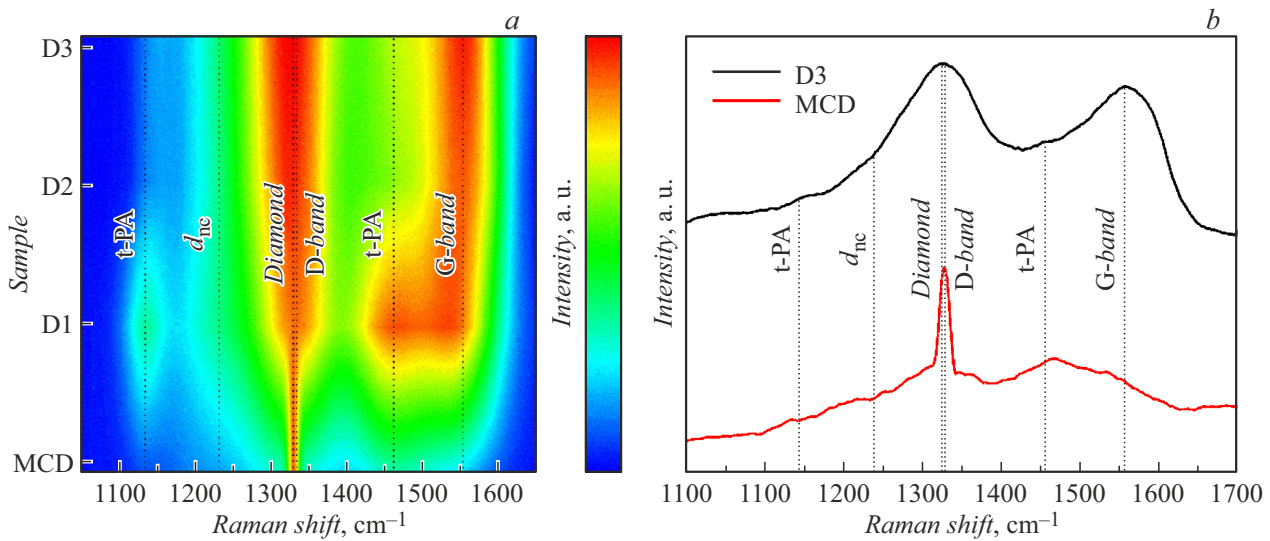


Рис. 3. Карта рамановских спектров синтезированных пленок (а), рамановские спектры пленок, осажденных при наибольшей и наименьшей концентрациях CH_4 (b).

ритных кластеров приводит к формированию шаровидной структуры, наблюдаемой на поверхности пленки. Существенных отличий в структуре пленок D1–D3 не выявлено.

Данные электронограмм (рис. 2, вставки) подтверждают поликристалличность всех синтезированных алмазных пленок с плоскостями решетки алмаза, идентифицированными как (111), (220), (311). Для пленки MCD дифракционная картина представляет сочетание типичной моно- и поликристаллических картин, т.е. наблюдается как решетка в виде отдельных точек, так и диффузионные кольца. Дифракционные картины для пленок D1–D3 являются типичными для поликристаллических материалов с малым размером кристаллов. При этом по мере увеличения концентрации метана в газовой фазе происходит повышение однородности дифракционных колец, что свидетельствует о снижении размеров кристаллов алмаза.

Рамановские спектры всех образцов (рис. 3) имеют пять общих пиков, среди которых два пика рамановских мод транс-полиацетилена (t-PA), соответствующих волновым числам ~ 1146 и $\sim 1460 \text{ cm}^{-1}$ [42], пик, связанный с плотностью колебательных состояний (VDOS) малых кристаллов алмаза или алмазоподобным углеродом (d_{nc}) $\sim 1235 \text{ cm}^{-1}$ [43,44], пики неупорядоченного углерода (D-band) $\sim 1340 \text{ cm}^{-1}$ и графитных структур (G-band) $\sim 1563 \text{ cm}^{-1}$ [45]. Спектр образца MCD также имеет интенсивный пик алмаза (diamond) или sp^3 -углерода, соответствующий волновому числу $\sim 1332 \text{ cm}^{-1}$ [46], что свидетельствует о микрокристаллической природе алмазной пленки. В спектрах образцов D1–D3 явно прослеживаются два пика транс-полиацетилена, наличие которых считается характеристическим для нанокристаллических структур алмаза [42]. При анализе спектров образцов D1–D3 не обнаруживается пик при $\sim 1332 \text{ cm}^{-1}$,

что связано с высоким значением ширины на полувысоте (FWHM) для кристаллов с малыми размерами. Помимо этого, относительная интенсивность пика sp^2 -углерода (D-band) в составе пленок значительно выше, чем у sp^3 -углерода [47]. Картины спектров образцов D1–D3 являются типичными для УНКА пленок [48,49]. Для всех образцов при повышении концентрации метана в рабочем газе при осаждении прослеживается тренд на рост интенсивности пиков аморфного углерода (D-band) и графитных доменов (G-band).

Спектры рентгеноструктурного анализа (рис. 4) содержат пики при значениях $2\Theta \sim 43.8^\circ$, 75.6° и 91.6° , что соответствует плоскостям решетки алмаза (111), (220) и (311). Эти данные коррелируют с данными ПЭМ электронограмм. При увеличении концентрации метана в газовой фазе происходит увеличение значения ширины на полувысоте (FWHM), что свидетельствует о снижении кристалличности пленок. Расчет по формуле Шеррера был произведен с целью оценки размера кристаллов (1) [50].

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \Theta}, \quad (1)$$

где D — средний размер кристаллов, K — постоянная Шеррера, λ — длина волны рентгеновского излучения, β — ширина пика на половине высоты и Θ — угол дифракции.

Средний рассчитанный размер кристаллов пленок D1–D3 для всех ориентаций роста составил 6.5, 5.5 и 4.5 nm соответственно.

Было проведено измерение значений твердости и модуля упругости синтезированных образцов (рис. 5). Из графика следует, что механические свойства алмазных пленок имеют обратную зависимость от концентрации CH_4 в газовой фазе при осаждении. Так, пленка MCD

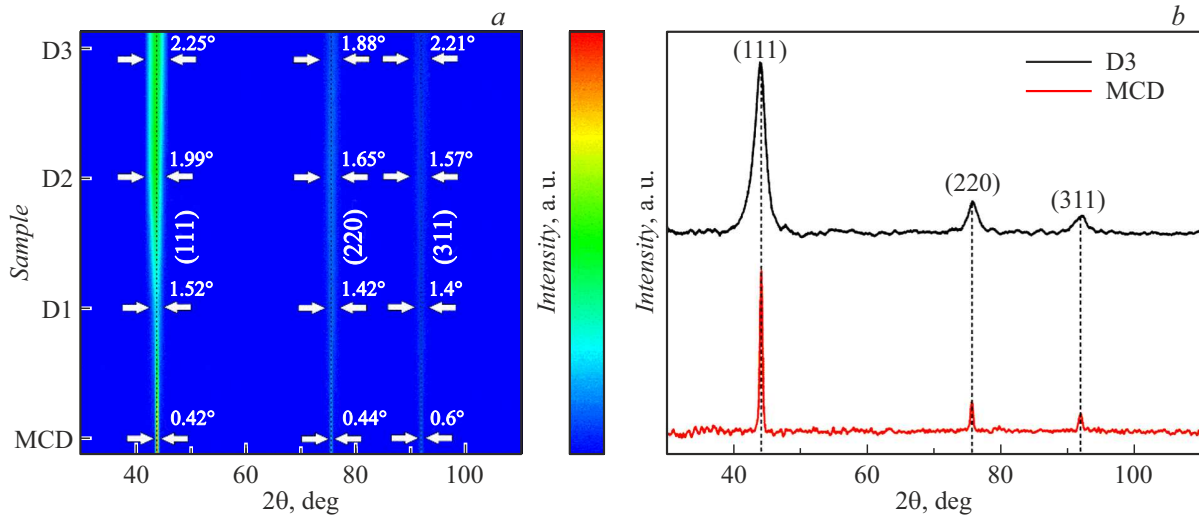


Рис. 4. Карта измерений рентгеновского дифракционного анализа синтезированных пленок (а), рентгеновские спектры пленок, выращенных при наибольшей и наименьшей концентрациях CH_4 (b).

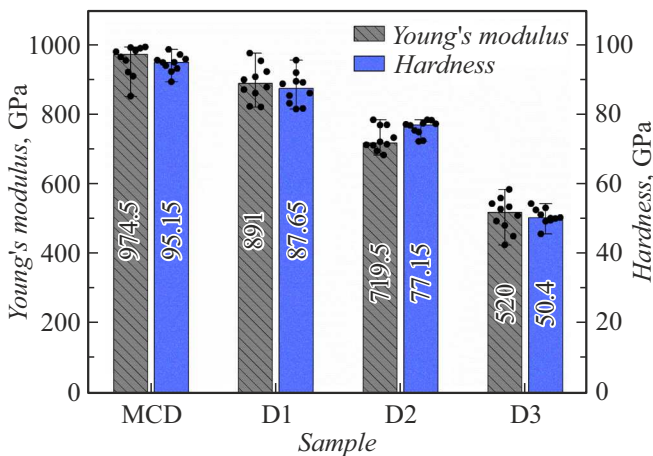


Рис. 5. Твердость и модуль упругости синтезированных алмазных пленок; точками на графике отмечены измеренные значения, столбцы — рассчитанные медианные значения.

имеет наибольшие значения твердости и модуля упругости, равные 95.15 и 974.5 GPa соответственно. Эти значения наиболее приближены к монокристаллическому алмазу [51,52]. При увеличении концентрации метана механические свойства пленок снижаются, так как в составе пленок увеличивается объем неалмазных фаз, имеющих значительно более низкие физико-механические параметры. Пленка D1 имеет наибольшие значения твердости и модуля упругости среди образцов с дендритной структурой, равные 87 и 891 GPa соответственно. Наименьшие значения были получены для образца D3, равные 50.4 и 520 GPa, для твердости и модуля упругости соответственно. Для образца D2 наблюдается отношение твердости к модулю упругости (H/E) > 0.1, что теоретически свидетельствует о лучшем распределении нагрузки по площади и высокой трещиностойкости [53,54].

Тренд на уменьшение твердости и модуля упругости при уменьшении размера зерна прослеживается и в других работах [19,21,23,26]. Значения твердости и модуля упругости в работе [21] находятся в пределах от 68 до 86 GPa и от 597 до 857 GPa соответственно для НКА пленок (размер кристаллов от 9 до 60 nm). В работе [23] представлены значения для УНКА (размер кристаллов ~2.7 nm), равные 29 и 225 GPa, для твердости и модуля упругости соответственно. Значения механических свойств нанокристаллических пленок (размер кристаллов 15.2–19 nm) в работе [19] имеют сопоставимые значения с измеренными в настоящей работе. Твердость и модуль упругости пленок, измеренные в работе [26], имеют сопоставимые значения с образцами D1 и D2. Сравнение результатов показывает, что механические свойства синтезированных алмазных пленок с дендритной структурой коррелируют с данными других работ.

Остаточные напряжения в пленках после осаждения были рассчитаны по формуле Стони (Stoney equation) (3), с целью оценки адгезии покрытий к подложке. При расчете учитывалось влияние на уровень остаточных напряжений толщины покрытия и состава газовой фазы при осаждении. Для расчета по формуле Стони были предварительно рассчитаны биаксиальные модули упругости подложки и покрытия по (2):

$$M = \frac{E}{(1 - \nu)}, \quad (2)$$

где M — биаксиальный модуль упругости, E — модуль упругости, ν — коэффициент Пуассона.

Модуль упругости и коэффициент Пуассона подложки составляют 179 GPa [55] и 0.28 [56] соответственно. В расчетах биаксиального модуля упругости покрытия учитывались измеренные значения модуля упругости (приведены на рис. 5). Коэффициент Пуассона микро-

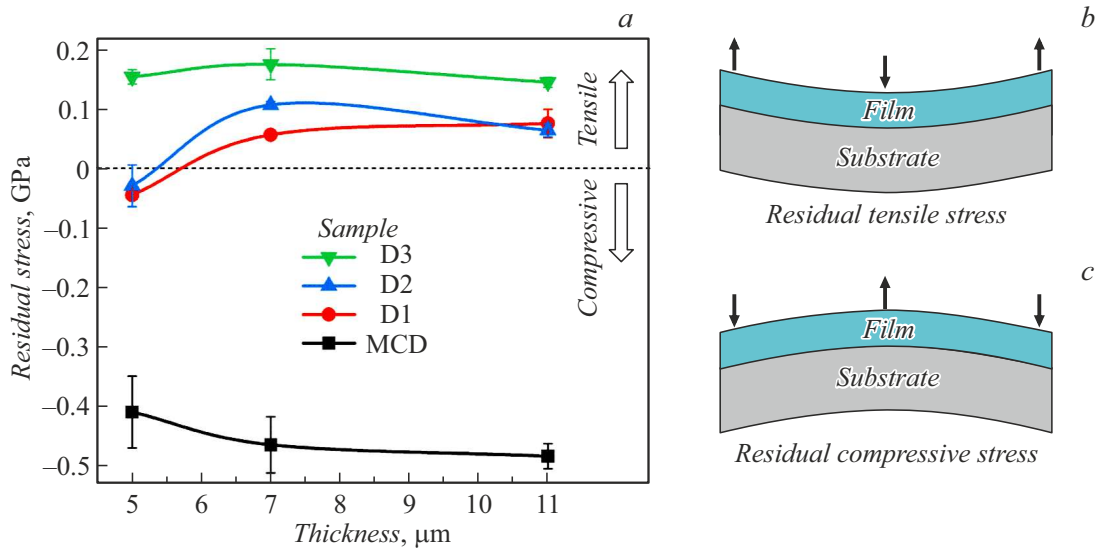


Рис. 6. График остаточных напряжений алмазных пленок в зависимости от толщины (а), схематичные примеры образцов с растягивающими (b) и сжимающими (c) напряжениями.

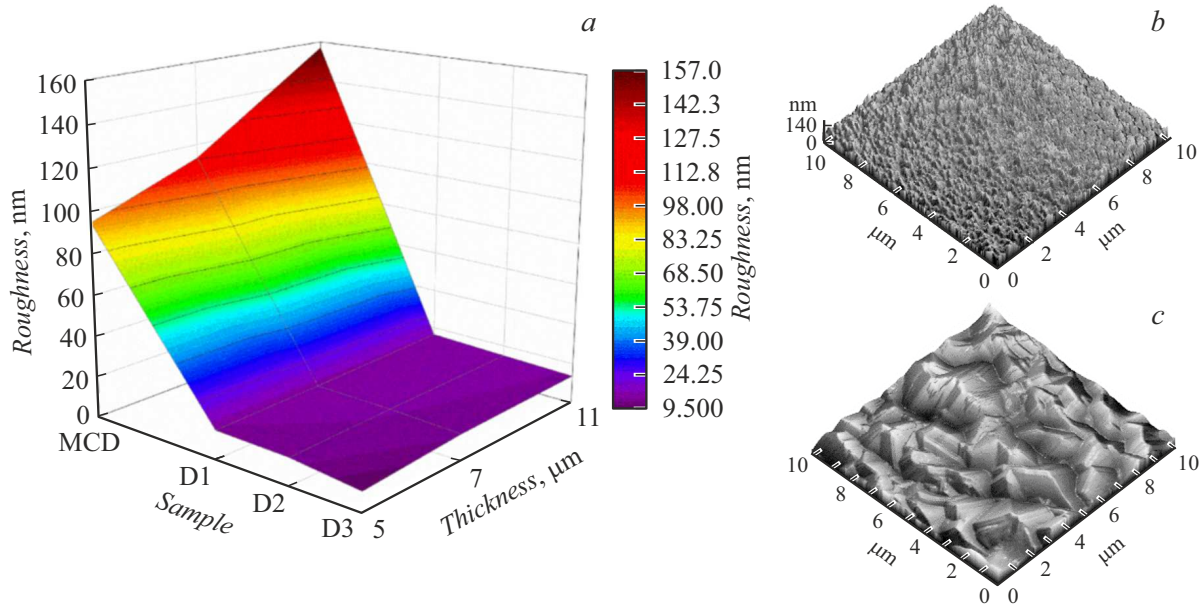


Рис. 7. Карта шероховатости поверхности синтезированных образцов в зависимости от толщины пленки (а); AFM-профили поверхности образца с наименьшей (b) и наибольшей (c) шероховатостью.

кристаллической пленки составляет 0.0791 [57], а ультрананокристаллических 0.201 [20]:

$$\sigma_f = M_s \frac{t_s^2}{6t_f} \left(\frac{1}{R} - \frac{1}{R_0} \right) \left[1 + \frac{t_f}{t_s} \left(\frac{4M_f}{M_s} - 1 \right) \right], \quad (3)$$

где σ_f — остаточные напряжения, M_s и M_f — биаксиальные модули упругости подложки и покрытия соответственно, t_s и t_f — толщина подложки и покрытия соответственно, R_0 — радиус кривизны подложки до осаждения, R — радиус кривизны подложки с покрытием.

Так как процесс осаждения в методе CVD осуществляется при достаточно высоких температурах, при охлаждении подложка и покрытие деформируются по-разному из-за разницы коэффициентов теплового расширения. Напряжения, образующиеся при этом, влияют на адгезию покрытия к подложке, т.е. чем выше уровень напряжений, тем ниже адгезия. На рис. 6 представлен график рассчитанных остаточных напряжений в синтезированных пленках (рис. 6,а) и схематичные примеры образцов с растягивающими и сжимающими остаточными напряжениями (рис. 6,б,с).

Из графика (рис. 6,а) видно, что МСД-пленки испытывают наибольшие по модулю сжимающие напряжения, которые увеличиваются с ростом толщины покрытия от -0.408 до -0.482 ГПа. Пленки D1 и D2 изменяют характер остаточных напряжений со сжимающих на растягивающие при увеличении толщины покрытия. Общие значения напряжений этих пленок являются наименьшими из всех образцов. Пленка D3 имеет растягивающий характер напряжений со значениями в области $0.144-0.174$ ГПа.

Были получены профили поверхности образцов и измерены значения шероховатости поверхности (рис. 7) в зависимости от состава рабочего газа и толщины пленки. Из графика (рис. 7,а) очевидна разница в уровне шероховатости МКА и УНКА пленок. Измеренная шероховатость образцов серии МСД в зависимости от толщины пленки составляет от 94.7 до 157.1 nm. Наименьшая шероховатость для УНКА образцов была измерена у образца D3, имеющего толщину ~ 5 μm , и равняется 9.6 nm, а наибольшая у образца D1 с толщиной ~ 11 μm , и равняется 16.4 nm. Микроструктурные образцы показывают на порядок более высокие значения шероховатости, чем ультрананокристаллические. Для всех образцов сохраняются следующие зависимости: шероховатость увеличивается с ростом толщины пленки; и уменьшается при повышении концентрации метана в газовой фазе при осаждении. Сопоставление данных по морфологии поверхности с другими работами показывает, что шероховатость поверхности МСД-пленок совпадают с результатами, полученными другими авторами [26,30], а шероховатость пленок D1–D3 ниже, чем у НКА пленок [19,21] даже при большей толщине, и находится на одном уровне со значениями УНКА пленок [23,30,58], при этом в настоящей работе прослеживается зависимость шероховатости от толщины УНКА пленок, о чем не сообщалось в других работах.

Заключение

В работе представлены результаты исследования структурных преобразований и изменения механических свойств алмазных пленок, синтезированных методом HFCVD при изменении концентрации метана в атмосфере H_2/CH_4 . Результаты анализа микроструктуры образцов, выращенных при высоких концентрациях метана ($12.2-19.3$ vol.%) методом ПЭМ показали, что пленки, синтезированные при таких условиях осаждения, имеют дендритную структуру, при этом их спектры комбинационного рассеяния, рентгеновские спектры, а также электронограммы являются типичными для ультрананокристаллических алмазных пленок. Показана динамика изменения твердости и модуля упругости в пленках при изменении концентрации метана в рабочем газе. Наибольшие измеренные значения были получены для микроструктурной пленки и равнялись 95.15 и 974.5 ГПа для твердости и модуля упругости соответ-

ственно. Значения твердости и модуля упругости ультрананокристаллических пленок находятся в пределах от 50.4 и 520 ГПа до 87 и 891 ГПа соответственно, т.е. разница между микро- и ультрананокристаллическими пленками составляет от 10 до 47% . Остаточные напряжения в микроструктурных пленках имеют сжимающий характер и в зависимости от толщины пленки имеют значения от 0.408 до 0.482 ГПа. При увеличении концентрации метана прослеживается рост растягивающих напряжений. Наибольшие по модулю напряжения в ультрананокристаллических пленках имеют растягивающий характер и значения от 0.144 до 0.174 ГПа в зависимости от толщины. Морфология поверхности значительно изменяется при переходе от микро- к ультрананокристаллической структуре. Значения шероховатости увеличиваются при увеличении толщины пленок и при уменьшении концентрации CH_4 в рабочем газе. В зависимости от толщины шероховатость поверхности микроструктурных пленок лежит в промежутке от 94 до 157 nm. Значения шероховатости в ультрананокристаллических пленках варьируются от 9 до 16 nm в зависимости от толщины и концентрации метана. При этом изменение шероховатости поверхности ультрананокристаллических пленок находится в пределах 30% при повышении концентрации метана от 12.2 до 19.3 vol.%.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 21–79–10004).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] E. Wilks, J. Wilks, *Properties and Applications of Diamond* (Butterworth-Heinemann, Oxford, 1994)
- [2] R.S. Balmer, J.R. Brandon, S.L. Clewes, H.K. Dhillon, J.M. Dodson, I. Friel, P.N. Inglis, T.D. Madgwick, M.L. Markham, T.P. Mollart, N. Perkins, G.A. Scarsbrook, D.J. Twitchen, A.J. Whitehead, J.J. Wilman, S.M. Woollard. *J. Phys.: Condensed Matter.*, **21** (36), 364221 (2009). DOI: 10.1088/0953-8984/21/36/364221
- [3] S.E. Coe, R.S. Sussmann. *Diamond and Related Mater.*, **9**, 1726 (2000). DOI: 10.1016/S0925-9635(00)00298-3
- [4] T.A. Scott. *Adv. Appl. Ceramics*, **117** (3), 161 (2017). DOI: 10.1080/17436753.2017.1389462
- [5] S.E. Grillo, J.E. Field. *Wear*, **254** (10), 945 (2003). DOI: 10.1016/S0043-1648(03)00297-7
- [6] I.P. Hayward, I.L. Singer, L.E. Seitzman. *Wear*, **157** (2), 215 (1992). DOI: 10.1016/0043-1648(92)90063-E
- [7] H. Sein, W. Ahmed, M. Jackson, R. Woodward, R. Polini. *Thin Solid Films*, **447**, 455 (2003). DOI: 10.1016/j.tsf.2003.08.044

- [8] G. Zhao, Z. Li, M. Hu, L. Li, N. He, M. Jamil. *Diamond and Related Mater.*, **100**, 107589 (2019). DOI: 10.1016/j.diamond.2019.107589
- [9] F.A. Almeida, J. Sacramento, F.J. Oliveria, R.F. Silva. *Surf. Coatings Technol.*, **203**, 271 (2008). DOI: 10.1016/j.surfcoat.2008.08.075
- [10] O. Auciello, A.V. Sumant. *Diamond and Related Mater.*, **19**, 699 (2010). DOI: 10.1016/j.diamond.2010.03.015
- [11] D. Guo, N. Cai, G. Wu, F. Xie, S. Tan, N. Jiang, H. Li. *Appl. Sci.*, **10** (17), 6090 (2020). DOI: 10.3390/app10176090
- [12] R.J. Nemanich, J.A. Carlisle, A. Hirata, K. Haenen. *MRS Bulletin*, **39** (6), 490 (2014). DOI: 10.1557/mrs.2014.97
- [13] A. Gicquel, K. Hassouni, F. Silva, J. Achard. *Current Appl. Phys.*, **1** (6), 479 (2001). DOI: 10.1016/S1567-1739(01)00061-X
- [14] C.J. Widmann, W. Müller-Sebert, N. Lang, C.E. Nebel. *Diamond and Related Mater.*, **64**, 1 (2016). DOI: 10.1016/j.diamond.2015.12.016
- [15] X. Jia, N. Huang, Y. Guo, L. Liu, P. Li, Z. Zhai, B. Yang, Z. Yuan, D. Shi, X. Jiang. *J. Mater. Sci. Technol.*, **34** (12), 2398 (2018). DOI: 10.1016/j.jmst.2018.04.021
- [16] O. Auciello. *Functional Diamond*, **2** (1), 1 (2022). DOI: 10.1080/26941112.2022.2033606
- [17] M. Salgado-Meza, G. Martínez-Rodríguez, P. Tirado-Cantú, E.E. Montijo-Valenzuela, R. Garcia-Gutierrez. *Appl. Sci.*, **11** (18), 8443 (2021). DOI: 10.3390/app11188443
- [18] R. Rani, K. Panda, N. Kumar, A.T. Kozakov, V.I. Kolesnikov, A.V. Sidashov, I-N. Lin. *Scientific Reports*, **8** (1), 283 (2018). DOI: 10.1038/s41598-017-18425-4
- [19] G. Yan, Y. Wu, D. Cristea, L. Liu, M. Terean, Y. Wang, F. Lu, H. Wang, Z. Yuan, D. Munteanu, D. Zhao. *Appl. Surf. Sci.*, **494**, 401 (2019). DOI: 10.1016/j.apsusc.2019.07.110
- [20] M. Mohr, A. Caron, P. Herbeck-Engel, R. Bennewitz, P. Gluche, K. Brühne, H.-J. Fecht. *J. Appl. Phys.*, **116**, 124308, (2014). DOI: 10.1063/1.4896729
- [21] M. Wiora, K. Brühne, A. Flöter, P. Gluche, T.M. Willey, S.O. Kucheyev, A.W. Van Buuren, A.V. Hamza, J. Biener, H.-J. Fecht. *Diamond and Related Mater.*, **18** (5–8), 927 (2009). DOI: 10.1016/j.diamond.2008.11.026
- [22] A.V. Sumant, O. Auciello, A. Krauss, D.M. Gruen, D. Ersoy, J. Tucek, A. Jayatissa, E.A. Stach, N. Moldovan, D.C. Mancini, H.-G. Busmann, E.M. Meyer. *Mater. Res. Society Sympos. Proceed. Materi. Res. Society*, **657** (2000). DOI: 10.1557/PROC-657-EE5.33
- [23] B. Shen, Q. Lin, S. Chen, Z. Ji, Z. Huang, Z. Zhang. *Surf. Coatings Technol.*, **378**, 124999 (2019). DOI: 10.1016/j.surfcoat.2019.124999
- [24] E. Salgueiredo, M. Amaral, F.A. Almeida, A.J.S. Fernandes, F.J. Oliveira, R.F. Silva. *Surf. Coatings Technol.*, **236**, 380 (2013). DOI: 10.1016/j.surfcoat.2013.10.017
- [25] E.L.H. Thomas, G.W. Nelson, S. Mandal, J.S. Foord, O.A. Williams. *Carbon*, **68**, 473 (2014). DOI: 10.1016/j.carbon.2013.11.023
- [26] H. Wang, C. Wang, X. Wang, F. Sun. *Surf. Coatings Technol.*, **409**, 126839 (2021). DOI: 10.1016/j.surfcoat.2021.126839
- [27] R. Zhang, Y. Zheng, J. Liu, C. Li, C. Chen, X. Hu, J. Li, R. Liu, H. Ye. *Functional Diamond*, **2** (1), 204 (2022). DOI: 10.1080/26941112.2022.2157225
- [28] S. Tipawan Khlayboonme, Warawoot Thowladda. *Key Engineer. Mater.*, **831**, 127 (2020). DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.831.127
- [29] M. Mertens, I-N. Lin, D. Manoharan, A. Moeinian, K. Brühne, H.J. Fecht. *AIP Adv.*, **7**, 015312 (2017). DOI: 10.1063/1.4975226
- [30] V.S. Sedov, A.K. Martyanov, A.A. Khomich, S.S. Savin, E.V. Zavedeev, V.G. Ralchenko. *Diamond and Related Mater.*, **109**, 108072 (2020). DOI: 10.1016/j.diamond.2020.108072
- [31] Q. Lin, S. Chen, Z. Ji, Z. Huang, Z. Zhang, B. Shen. *Surf. Coatings Technol.*, **419**, 127280 (2021). DOI: 10.1016/j.surfcoat.2021.127280
- [32] O.A. Williams, M. Nesladek, M. Daenen, S. Michaelson, A. Hoffman, E. Osawa, K. Haenen, R.B. Jackman. *Diamond and Related Mater.*, **17** (7-10), 1080 (2008). DOI: 10.1016/j.diamond.2008.01.103
- [33] K.J. Sankaran, J. Kurian, H.C. Chen, C.L. Dong, C.Y. Lee, N.H. Tai1, I.N. Lin. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **45** (36), 365303 (2012). DOI: 10.1088/0022-3727/45/36/365303
- [34] E. Amonoo, V. Jha, T. Thornton, F.A. Koeck, R.J. Nemanich, T.L. Alford. *Diamond and Related Mater.*, **135**, 109832 (2023). DOI: 10.1016/j.diamond.2023.109832
- [35] R.W. Thoka, S.J. Moloi, S.C. Ray, W.F. Pong, I-N. Lin. *J. Electron Spectr. Related Phenomena*, **242**, 146968 (2020). DOI: 10.1016/j.elspec.2020.146968
- [36] B.-K. Song, H.-Y. Kim, K.-S. Kim, J.-W. Yang, N.-M. Hwang. *Materials*, **14** (2), 426 (2021). DOI: 10.3390/ma14020426
- [37] J.-W. Park, K.-S. Kim, N.-M. Hwang. *Carbon*, **106**, 289 (2016). DOI: 10.1016/j.carbon.2016.05.035
- [38] A. Zolotukhin, P.G. Kopylov, R.R. Ismagilov, A.N. Obraztsov. *Diamond and Related Mater.*, **19** (7–9), 1007 (2010). DOI: 10.1016/j.diamond.2010.03.005
- [39] A.A. Zolotukhin, M.A. Dolganov, A.N. Obraztsov. *Diamond and Related Mater.*, **37**, 64 (2013). DOI: 10.1016/j.diamond.2013.04.003
- [40] H. Zeng, N. Moldovan, G. Catausan. *Diamond and Related Mater.*, **91**, 165 (2019). DOI: 10.1016/j.diamond.2018.11.016
- [41] A. van der Drift. *Phillips Research Reports*, **21**, 267 (1967).
- [42] H. Kuzmany, R. Pfeiffer, N. Salk, B. Günther. *Carbon*, **42** (5–6), 911 (2004). DOI: 10.1016/j.carbon.2003.12.045
- [43] S. Praver, K.W. Nugent, D.N. Jamieson, J.O. Orwa, L.A. Bursill, J.L. Peng. *Chem. Phys. Lett.*, **332** (1–2), 93 (2000). DOI: 10.1016/S0009-2614(00)01236-7
- [44] S. Praver, R.J. Nemanich. *Raman Spectroscopy of Diamond and Doped Diamond*, *Philosophical Transactions of The Royal Society A Mathematical Physical and Engineering Sciences*, **362** (1824), 2537 (2004). DOI: 10.1098/rsta.2004.1451
- [45] A.C. Ferrari, J. Robertson. *Phys. Rev. B*, **61** (20), 14095 (2000). DOI: 10.1103/PhysRevB.61.14095
- [46] D.S. Knight, W.B. White. *J. Mater. Res.*, **4**, 385 (1989). DOI: 10.1557/JMR.1989.0385
- [47] P.C. Redfern, D.A. Horner, L.A. Curtiss, D.M. Gruen. *J. Phys. Chem.*, **100**, 11654 (1996). DOI: 10.1021/jp953165g
- [48] J. Birrell, J.E. Gerbi, O. Auciello, J.M. Gibson, J. Johnson, J.A. Carlisle. *Diamond and Related Mater.*, **14** (1), 86 (2005). DOI: 10.1016/j.diamond.2004.07.012
- [49] F. Klauser, D. Steinmüller-Nethl, R. Kaindl, E. Bertel, N. Memmel. *Chem. Vapor Deposition*, **16** (4–6), 127 (2010). DOI: 10.1002/cvde.200906827
- [50] A. Heiman, E. Lakin, E. Zolotoyabko, A. Hoffman. *Diamond and Related Mater.*, **11** (3), 601 (2002). DOI: 10.1016/S0925-9635(01)00631-8

- [51] J.L. Lyu, S.-L. Wang, W. Bo, K. Nishimura, N. Jiang. *Surf. Engineer.*, **35** (1), 1 (2018).
DOI: 10.1080/02670844.2018.1447270
- [52] Q.L. Wei, X.B. Yue, X.Y. Li, B. Liu, X.F. Zhang, D.J. Lei, *Adv. Mater. Res.*, **1120–1121**, 378 (2015).
DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.1120-1121.378
- [53] J. Blažek, J. Musil, P. Stupka, R. Čerstvý, J. Houška. *Appl. Surf. Sci.*, **258** (5), 1762 (2011).
DOI: 10.1016/j.apsusc.2011.10.039
- [54] J. Musil. *Surf. Coat. Technol.*, **207**, 50 (2012).
DOI: 10.1016/j.surfcoat.2012.05.073
- [55] B. Bhushan, X. Li. *J. Mater. Res.*, **12** (1), 54 (1997).
DOI: 10.1557/JMR.1997.0010
- [56] M.A. Hopcroft, W.D. Nix, T.W. Kenny. *J. Microelectromechan. Systems*, **19** (2), 229 (2010).
DOI: 10.1109/JMEMS.2009.2039697
- [57] C.A. Klein, G.F. Cardinale. *Diamond and Related Mater.*, **2** (5–7), 918 (1993). DOI: 10.1016/0925-9635(93)90250-6
- [58] W. Kulisch, C. Popov, T. Sasaki, L. Sirghi, H. Rauscher, F. Rossi, J.P. Reithmaier. *Phys. Status Solidi (A) Applications and Mater.*, **208** (1), 70 (2011). DOI: 10.1002/pssa.201026066