

**Бяо Дэнг, Цюпин Вэй\*, Мингкун Йи, Ицзе Луо, Лян Ли, Кечао Чжоу, Ли Ма**

State Key Laboratory of Powder Metallurgy,  
School of Powder Metallurgy, Central South University,  
г. Чанша, КНР

\*qiupwei@csu.edu.cn

## **Влияние взаимодействия соотношений газов $\text{CH}_4/\text{H}_2/\text{Ar}$ и расстояния горячая нить накала–подложка на рост нанокристаллического алмаза**

*Из-за специальной формы режущих или шлифовальных инструментов, используемых в настоящее время, наличие расстояния между горячей нитью накала (ГНН) и подложкой, как правило, неизбежно в процессе химического осаждения алмаза из паровой фазы (HFCVD), что приводит к сложному процессу осаждения нанокристаллического алмаза (НКА). Для решения этой проблемы систематически изучено влияние взаимодействия газов  $\text{CH}_4/\text{H}_2/\text{Ar}$  в различных соотношениях и расстояния от ГНН до подложки на рост пленок НКА. Сканирующая электронная и рамановская спектроскопия использованы для анализа морфологии поверхности и содержания фазы  $\text{sp}^3/\text{sp}^2$ -алмазных пленок, нанесенных на разные участки каждого образца. Результаты показали, что оптимальное увеличение расстояния между ГНН и подложкой и концентрации  $\text{CH}_4$  или  $\text{Ar}$  стимулирует рост НКА. При более низкой концентрации  $\text{CH}_4$  или  $\text{Ar}$  осаждение НКА с однородными по размерам зёрнами также может быть реализовано в определенном диапазоне расстояний от ГНН до подложки. График, демонстрирующий условия роста МКА, МКА/НКА и НКА, получен путем творческого обобщения параметров осаждения и экспериментальных результатов. Представлен способ нанесения НКА с помощью HFCVD-метода на режущие или шлифовальные инструменты специальной формы.*

**Ключевые слова:** химическое осаждение из паровой фазы, нанокристаллический алмаз, расстояние от горячей нити накала до подложки, размер зерна.

### **ВВЕДЕНИЕ**

Алмазные пленки, полученные химическим осаждением из паровой фазы (CVD), стали предпочтительным материалом покрытия при механическом применении благодаря его превосходным свойствам, таким как твердость, теплопроводность, износостойкость и химическая инерция [1–3]. Многочисленные эксперименты и теоретические исследования механических свойств алмазного покрытия CVD показали, что шероховатость поверхности алмазного покрытия оказывает большое влияние на точность и срок службы режущих инструментов [4–7]. При использовании для высокоточной обработки обычное покрытие микрокристаллического алмаза (МКА) обязательно необходимо полировать, потому что высокая шероховатость поверхности, создаваемая его крупными зёрнами, приводит не только к сложному

процессу, но и к высокой стоимости [8]. Что еще хуже, сообщается, что трещины легко распространяются в столбчатой структуре МКА, серьезно ухудшая свойства алмазного покрытия [9]. Поэтому некоторые исследователи обратились к разработке пленки с меньшим размером зерна алмаза (нанокристаллического алмаза (НКА)), чтобы сгладить поверхность алмаза [10]. Многие литературные источники сообщают, что пленка НКА, обладающая низкой шероховатостью поверхности и хорошей ударной вязкостью, в дополнение к почти всем преимуществам МКА, как ожидается, будет лучшим материалом для покрытия [11–12]. Кроме того, пленка НКА показала хорошую перспективу применения в полевой электронной эмиссии, электрохимии, микро- или наноэлектромеханических системах (МЭМС или НЭМС) и в других областях как оптическая защитная пленка благодаря большой удельной поверхности и отличному светопропусканию [9, 13–16].

Когда дело доходит до изготовления НКА, в настоящее время широко применяется микроволновое плазменное химическое осаждение из газовой фазы (MPCVD) для осаждения пленки НКА, хотя имеется мало сообщений о методах HFCVD [17]. Тем не менее, HFCVD, обладающие, как известно, преимуществами простого оборудования и низкой стоимостью, пригодны для осаждения алмазов на больших площадях и крупномасштабного промышленного производства инструментальных покрытий [18]. В более ранних исследованиях некоторые авторы готовили пленки НКА с помощью HFCVD с высокой концентрацией  $\text{CH}_4$  или при низкой температуре, но было доказано, что в пленке существовало слишком много графита [19–21]. Поэтому добавление третьего газа, такого как  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$  или  $\text{Ag}$ , в смесь  $\text{CH}_4/\text{H}_2$  является эффективным способом синтеза высококачественных пленок НКА, и  $\text{Ag}$ , а также наиболее популярным [22–26]. Но все еще неясно рекомендуемое количество  $\text{Ag}$  (кроме чрезвычайно высокой концентрации) для осаждения НКА: М. Mohr и др. [27] получили мелкозернистый НКА, добавив около 20 %  $\text{Ag}$  в смесь  $\text{CH}_4/\text{H}_2$ , в то время как Y. F. Zhang и др. [28] и E. M. A. Fuentes-Fernandez и др. [29] получили НКА с десятками нанометров, добавив 49 и 70 %  $\text{Ag}$  соответственно. Однако при одинаковых параметрах газа МКА была изготовлена в исследовании D. C. Barbosa и др. [30]. Предполагается, что разница в их результатах вызвана температурой подложки, концентрацией  $\text{CH}_4$  или другими факторами в соответствии с работой Q. Wei и др. [31], который показал влияние расстояния от горячей нити накала (ГНН) до подложки и концентрации  $\text{CH}_4$  на морфологию поверхности и структуру пленки МКА в смеси  $\text{CH}_4/\text{H}_2$ . До сих пор не было сообщений о том, как эти факторы влияют на рост НКА, и неизбежное изменение расстояния ГНН–подложка, вызванное применением инструментов специальной формы, часто приводит к сложному процессу во время осаждения алмаза. Таким образом, очень важно исследовать влияния взаимодействия газов  $\text{CH}_4/\text{H}_2/\text{Ag}$  с различными соотношениями и расстояния от ГНН до подложки на рост НКА. В этой работе алмазные пленки наносили на каждый образец на некотором расстоянии от ГНН при различном соотношении  $\text{CH}_4/\text{H}_2/\text{Ag}$  при их смешивании, чтобы выяснить, как эти факторы влияют на морфологию поверхности, содержание фазы  $sp^3/sp^2$  и размер зерна алмазных пленок.

## ЭКСПЕРИМЕНТЫ

### Предварительная обработка подложки

Образцы из WC–6 % Co размером 13×9×2 мм были использованы в качестве подложек, и каждый из них был отполирован и затем предварительно

обработан следующим двухстадийным методом коррозии для ускорения роста алмаза и улучшения адгезии пленки: (1) травление WC реагентом Мураками (10 г  $K_3[Fe(CN)_6]$  + 10 г KOH + 100 мл  $H_2O$ ) в течение 10 мин в ультразвуковом сосуде; (2) удаление элемента Co на поверхности подложки с помощью кислого раствора (2 мл 96 % (по массе)  $H_2SO_4$  + 2 мл 68 % (по массе)  $HNO_3$  + 2 мл 45 % (по массе) HCl + 10 мл 40 % (по массе)  $H_2O_2$  + 20 мл  $H_2O$ ) в течение 30 с в ультразвуковом сосуде.

Перед осаждением алмаза все предварительно обработанные образцы перемешивали ультразвуком в суспензии наноалмазного порошка в ацетоне в течение 30 мин для усиления зарождения алмаза. Затем эти образцы очищали ультразвуком этанолом в течение 1 мин.

### Осаждение алмазных пленок

Алмазные пленки были синтезированы обычным реактором HFCVD. В качестве горячей нити накала использовали спиральную нить (вольфрамовая проволока, диаметр – 0,5 мм, внутренний диаметр винта – 1 мм, 10 витков, длина катушки – 20 мм). Каждая подложка была наклонена под углом  $\sim 15^\circ$  к вертикали и находилась полностью в пределах диапазона длины горячей нити накала (рис. 1).

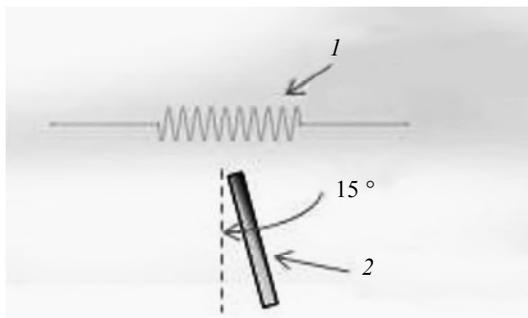


Рис. 1. Схема расположения горячей нити накала (1) и подложки (2).

Расстояние ( $d_1$ ) от горячей нити накала до верха каждого образца составляет  $\sim 4$  мм, расстояние ( $d_2$ ) между различными местами и вером каждого образца может быть измерено непосредственно, таким образом, расстояние между горячей нитью и подложкой ( $d_f$ ) может быть рассчитано по следующей формуле:  $d_f = d_1 + d_2 \cos 15^\circ$ . Температура на разных участках подложки контролируется температурой  $T_f$  горячей нити накала и расстоянием  $d_f$ . Температуру верхней и нижней части подложки измеряли термопарами, а температуру горячей нити накала можно регулировать током и напряжением на обоих концах горячей нити накала. Параметры осаждения HFCVD-алмазов приведены в табл. 1.

Чтобы исследовать влияние концентрации  $CH_4$  и Ag на рост НКА, было проведено девять групп экспериментов при различном соотношении газов  $CH_4/H_2/Ag$ , параметры газа осаждения алмазов для каждого образца приведены в табл. 2.

Морфология поверхности выращенных алмазных пленок была охарактеризована на многих различных участках с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), а содержание фазы  $sp^3/sp^2$  оценивали с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния при длине волны возбуждения 532 нм.

**Таблица 1. Экспериментальные параметры, используемые для нанесения алмаза на подложки из WC–Co**

Расстояние от нити накала до верхней части подложки, мм	~ 4
Ток накала, А	24,0±0,5
Напряжение накала, В	11±0,5
Температура подложки, ближайшей к ГНН, °С	830–880
Температура подложки, наиболее удаленной от ГНН, °С	580–630
Время осаждения, ч	4
Давление осаждения, кПа	2
Давление осаждения, сссм	50

**Таблица 2. Параметры газа осаждения алмазов для каждого образца**

Образец	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#	8#	9#
Расход CH <sub>4</sub> , сссм	1	1	1	1,5	1,5	1,5	2	2	2
Расход H <sub>2</sub> , сссм	39	29	19	38,5	28,5	18,5	38	28	18
Расход Ar, сссм	10	20	30	10	20	30	10	20	30

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### Морфология и размер зерна алмазной пленки

СЭМ-изображения алмазных пленок, нанесенных на разные участки выбранных образцов 2#, 3#, 6#, 7# и 9# показаны на рис. 2. Очевидно, что морфология поверхности алмазных пленок с различными параметрами осаждения отличается. При увеличении  $d_f$  с 4,5 до 15,1 мм размер зерна алмаза постепенно уменьшался от МКА до МКА/НКА или НКА. При 13,2 мм алмазные зерна на каждом образце начали агломерироваться вместе, и их средний размер составляет меньше 500 нм, что ранее относили к НКА [32]. Однако большинство исследователей полагают, что стандартными НКА следует называть алмаз с размером зерна меньше 100 нм [17]. Алмазные пленки с размером зерна меньше 100 нм, нанесенные на образцы 6# и 9#, агломерированные в форму, подобную цветной капусте (или шару), обычно рассматриваются как НКА [26, 33]. Когда  $d_f$  увеличилось до 15,1 мм, морфология НКА начала появляться на поверхности образцов 3# и 7#. Также можно видеть, что увеличение концентрации CH<sub>4</sub> может усовершенствовать алмазное зерно, помогая НКА расти с более низкой концентрацией Ar (как показано на примере 7#) и осаждаться в более широком диапазоне  $d_f$  (путем сравнения морфологии поверхности 3#, 6# и 9#). Во многих литературных источниках [17, 34] сообщалось, что увеличение концентрации Ar приводит к уменьшению размера алмазного зерна, что также согласуется с результатами этого исследования (путем сравнения морфологии поверхности 2# и 3#, 7# и 9# соответственно). При 15,1 мм пленка НКА может быть получена с более низкой концентрацией CH<sub>4</sub> путем добавления Ar до 60 % (как показано на примере 3#). Подобным образом более высокая концентрация Ar может стимулировать рост НКА при большем диапазоне  $d_f$  (сравнивая морфологию поверхности 7# и 9#). Согласно результатам СЭМ и параметрам осаждения образцов 2# и 7#, можно сделать убедительный вывод, что увеличение концентрации метана более благоприятно для роста НКА, чем увеличение концентрации аргона.

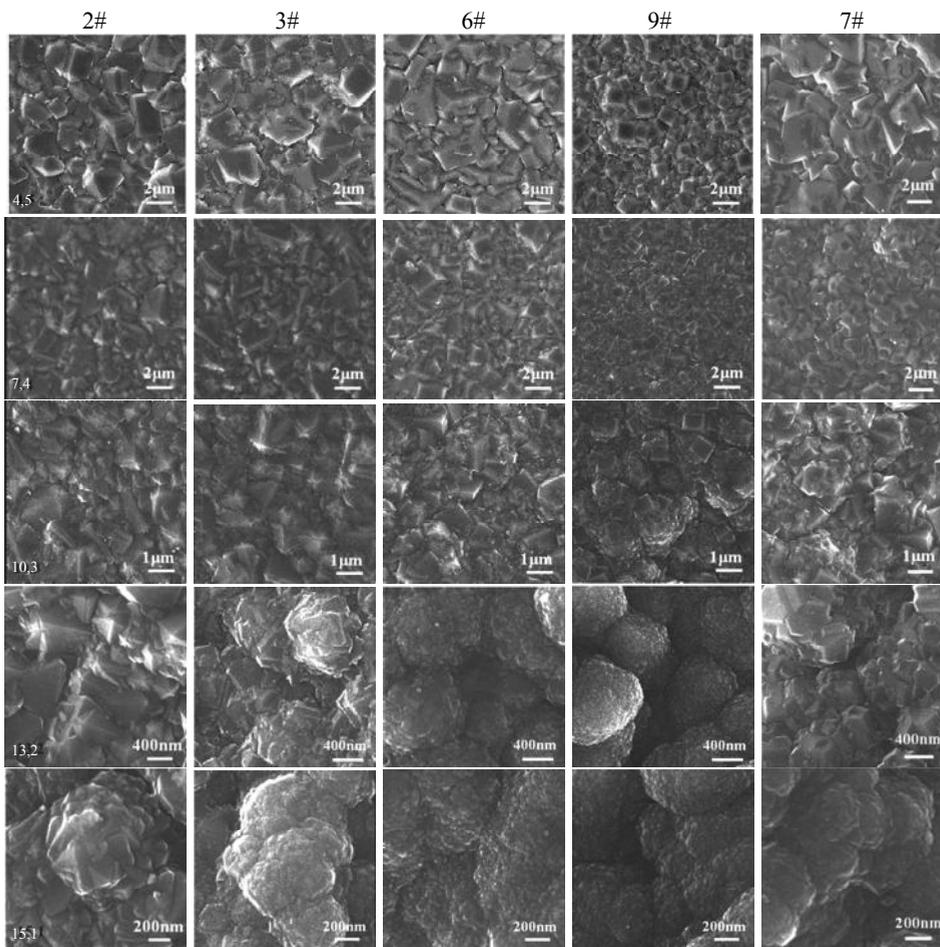


Рис. 2. Морфология алмазных пленок, нанесенных на образцы 2#, 3#, 6#, 7# и 9# при различном (4,5–15,1 мм) расстоянии от ГНН до подложки.

### Рамановский спектроскопический анализ

Рамановская спектроскопия является эффективным методом анализа химического состава и среднего размера зерен алмазных пленок на предмет их принадлежности к углеродным материалам. Пленки в разных местах каждого образца были охарактеризованы с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния, вычтенных базовых линий, а затем описаны гауссовой функцией, как показано на рис. 3 (образцы 2#, 3#, 6#, 7# и 9#). Соответственно СЭМ-изображениям на рис. 2, спектры комбинационного рассеяния алмазных пленок, нанесенных при разных значениях  $d_f$ , показывают, что интенсивность всех основных характеристических пиков (с центрами при  $\sim 1140$ ,  $\sim 1332$ ,  $\sim 1480$ ,  $\sim 1550 \text{ см}^{-1}$ ) изменяется с изменением  $d_f$ , а также различных параметров газа (концентрация  $\text{CH}_4$  и  $\text{Ar}$ ).

Характерный пик с центром при  $\sim 1332 \text{ см}^{-1}$  всегда считался индикатором фазы  $sp^3$  в пленках МКА или НКА. Однако это можно наблюдать, когда увеличение  $d_f$ , концентрации  $\text{CH}_4$  или  $\text{Ar}$  будет расширять этот пик, что говорит о том, что размер зерна алмаза уменьшается.

Пик рассеяния при  $\sim 1550 \text{ см}^{-1}$  от  $sp^2$ -связи атомов С слабее при меньшем  $d_f$  и постепенно увеличивается с увеличением  $d_f$  и концентрации  $\text{CH}_4$  или  $\text{Ar}$ , что

указывает на увеличение состава  $sp^2$ -фазы в алмазных пленках. Также Е. М. А. Fuentes-Fernandez и др. [29] считают, что увеличение интенсивности на  $1550\text{ см}^{-1}$  вызвано увеличением границы зерна, что связано с уменьшением размера зерна.

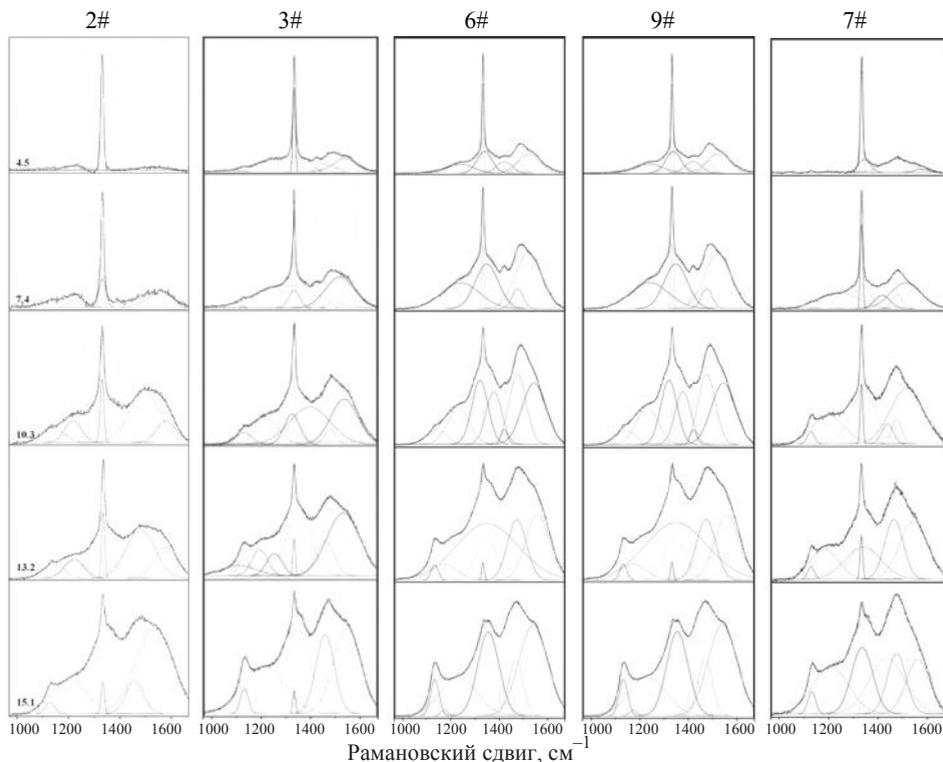


Рис. 3. Рамановские спектры алмазных пленок, нанесенных при различном (4,5–15,1 мм) значении расстояния от ГНН до подложки для образцов 2#, 3#, 6#, 7# и 9#.

В дополнение к характерным пикам, рассмотренным выше, также отчетливо наблюдается изменение пиков с центрами  $\sim 1140$  и  $\sim 1480\text{ см}^{-1}$ . Значения  $I_{1140}/I_{1332}$  и  $I_{1480}/I_{1332}$  алмазных пленок, нанесенных при различных значениях  $d_f$  каждого образца, были рассчитаны так, как показано на рис. 4, который демонстрирует зависимость между интенсивностью двух пиков и концентрацией  $d_f$ ,  $\text{CH}_4$  или  $\text{Ag}$ . Анализируя эти данные, можно обнаружить, что интенсивность двух пиков возрастает с увеличением  $d_f$ , а также концентрации  $\text{CH}_4$  и  $\text{Ag}$ . Как сообщалось во многих литературных источниках, два пика –  $\sim 1140$  и  $\sim 1480\text{ см}^{-1}$ , не только появлялись вместе, но также выражали довольно сильную и сходную дисперсию. Происхождение этих двух пиков обсуждали во многих работах. Их традиционно использовали в качестве простого критерия для фазы НКА [35–37]. Однако эти моды никогда не были обнаружены в спектрах порошка НКА [38], а Н. Kuzmanu и др. [39] также обнаружили, что два характерных пика постепенно исчезали при отжиге пленки НКА, и это доказало, что они не являются характерными пиками НКА. Напротив, все больше и больше исследователей полагают, что эти два пика возникают при появлении транс-полиацетилена (моды  $\nu_1$  и  $\nu_3$ ) на границах зерен и поверхностях алмазных пленок [31], что также вызвало некоторые противоречия из-за высокой нестабильности полиацетилена в условиях окружающей среды. К. Uppireddi и др. [40] пришли к выводу, что два пика при

$\sim 1140$  и  $\sim 1480 \text{ см}^{-1}$  появляются, когда размер алмазного зерна уменьшается до нанометрового размера. Что касается СЭМ-морфологии, было обнаружено, что два характерных пика (особенно  $1140 \text{ см}^{-1}$ ) в основном появляются в областях МКА/НКА и НКА, а их интенсивность связана с размером зерен алмазной пленки. Чем больше значение, тем меньше зерно. Таким образом, авторы полагают, что два характерных пика могут возникать из-за появления транс-полиацетилена в пленке НКА и могут все еще использоваться в качестве доказательства фазы НКА.

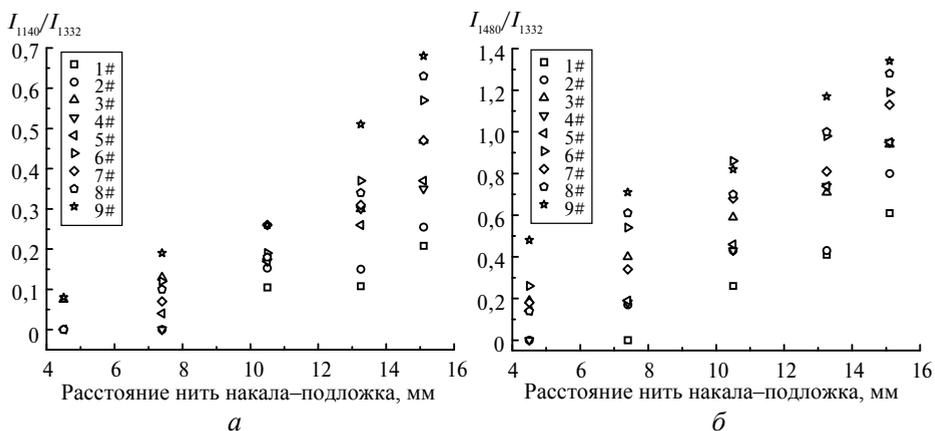


Рис. 4. Соотношение между значениями  $I_{1140}/I_{1332}$  (а) или  $I_{1480}/I_{1332}$  (б) и параметрами осаждения.

Весь приведенный выше анализ этих основных характерных пиков (с центрами при  $\sim 1140$ ,  $\sim 1332$ ,  $\sim 1480$ ,  $\sim 1550 \text{ см}^{-1}$ ) позволяет сделать вывод, что размер зерна алмазной пленки уменьшается до нанометрового размера, поскольку  $d_f$ , концентрация  $\text{CH}_4$  или  $\text{Ar}$  увеличиваются, что совпадает с результатами СЭМ-исследования. Это явление также доказывает, что размер зерна алмаза в основном определяется плотностью зародышеобразования и скоростью роста зерна. Увеличение плотности зародышеобразования либо уменьшение скорости роста зерен выгодно для образования НКА:  $\text{CH}_4$  может обеспечить необходимый источник углерода для зародышеобразования алмаза, а увеличение концентрации  $\text{CH}_4$  может значительно ускорить скорость вторичного зародышеобразования [21].  $\text{Ar}$  увеличивает энергию активации  $\text{C}_2$ ,  $\text{CH}_3$  и  $\text{CH}$ , увеличивая свободный путь частиц в реакционной полости, что может значительно увеличить скорость нуклеации. По мере увеличения концентрации  $\text{Ar}$  длина свободного пробега этих частиц будет увеличиваться, в результате чего эти частицы будут эффективно бомбардировать алмазные зерна, а затем уменьшать скорость роста зерен [28, 33]. Расстояние  $d_f$  влияет на скорость роста алмазного зерна в основном за счет изменения температуры, химического состава газовой фазы на поверхности алмаза. Скорость роста алмаза резко уменьшается с увеличением  $d_f$ , но большая часть графитовой фазы будет образовываться, если  $d_f$  станет слишком большим, что ухудшит качество алмазных пленок [19, 31, 41].

### Анализ процесса осаждения НКА

Из результатов СЭМ и рамановской спектроскопии следует, что влияние концентрации  $\text{CH}_4$  [ $\text{CH}_4/(\text{CH}_4+\text{H}_2)$ ], концентрации  $\text{Ar}$  [ $\text{Ar}/(\text{Ar} + \text{H}_2)$ ] и  $d_f$  на средний размер зерна алмазных пленок суммируется (рис. 5).

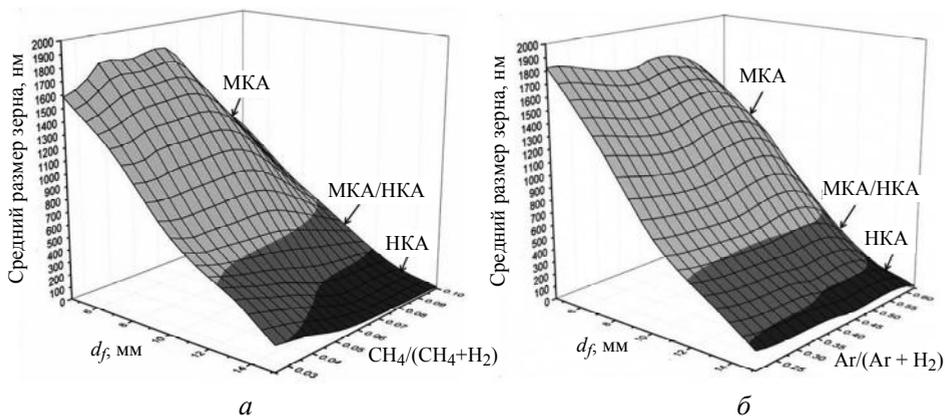


Рис. 5. Диаграмма взаимосвязи размера зерен алмаза с различной концентрацией метана  $\text{CH}_4/(\text{CH}_4 + \text{H}_2)$ ) (а) и различной концентрацией аргона  $[\text{Ar}/(\text{Ar} + \text{H}_2)]$  (б) при диапазоне  $d_f$ .

В данном исследовании график распределения алмазного зерна по размерам (МКА > 500 нм, 500 нм > МКА/НКА > 100 нм, НКА < 100 нм) можно разделить на три области, которые могут четко представлять окно параметров осаждения НКА. Из приведенного выше графика можно получить следующие выводы:

1. Увеличение  $d_f$  приводит к резкому уменьшению размера зерна, что является основной причиной измельчения зерна алмаза.

2. Легче получить НКА при условии более высокой концентрации  $\text{CH}_4$  или  $\text{Ar}$ .

3. Сравнивая область параметров НКА с различной концентрацией метана ( $A_{\text{CH}_4}$ ) и концентрацией аргона ( $A_{\text{Ar}}$ ), можно легко получить в результате  $A_{\text{CH}_4} > A_{\text{Ar}}$ , это означает, что легче получить НКА путем увеличения концентрации  $\text{CH}_4$ , чем концентрации  $\text{Ar}$ .

Основываясь на предыдущих исследованиях [33, 40, 42], эта работа еще больше расширяет диапазон параметров изготовления НКА путем корректировки  $d_f$  и предполагает, что чрезвычайно высокая концентрация  $\text{Ar}$  не требуется для осаждения НКА с помощью HFCVD. Но следует принять во внимание проблему: содержание  $sp^2$ -фазы в пленке увеличивается по мере уменьшения размера зерна в соответствии с результатами рамановской спектроскопии, которое будет приводить к снижению производительности нанесения алмазного покрытия. Из информации, приведенной на рис. 5, следует, что способность влияния каждого параметра на алмазное зерно может заключаться в следующем:  $d_f \rightarrow \text{CH}_4 \rightarrow \text{Ar}$ , что указывает на то, что большее  $d_f$  может более легко привести к увеличению  $sp^2$ -фазы. Таким образом, технологический параметр концентрации  $\text{CH}_4$  (3–4 % (по массе)) и более высокой концентрации  $\text{Ar}$  (> 40 % (по массе)) позволяет изготавливать пленки НКА и может не только обеспечить скорость роста пленок НКА, но и избежать появления слишком большого количества  $sp^2$ -фазы, вызванного большой  $d_f$ .

## ВЫВОДЫ

В этой статье систематически исследованы алмазные пленки с градиентной структурой с различным соотношением  $\text{CH}_4/\text{H}_2/\text{Ar}$  при смешивании, нанесенные на подложки WC-Co с помощью реактора HFCVD. Морфология поверхности и содержание  $sp^3/sp^2$ -фазы алмазных пленок, нанесенных с различным  $d_f$  на каждый образец, исследованы соответственно с помощью ска-

нирующей электронной и рамановской спектроскопией. Результаты показали, что размер алмазного зерна можно оптимизировать путем надлежащего увеличения  $d_f$ , концентрации Ag или концентрации  $\text{CH}_4$ , что благоприятно для производства НКА. МКА с низкой концентрацией Ag и низкой концентрацией  $\text{CH}_4$  может быть получен при большем диапазоне  $d_f$ , тогда как НКА с более высокой концентрацией Ag и более высокой концентрацией  $\text{CH}_4$  может расти в более широком диапазоне  $d_f$  (13,2–15,1 мм). Этот вывод очень важен для получения алмазного покрытия на специальных режущих или шлифовальных инструментах (выбора покрытий МКА или НКА на поверхности). Условия роста МКА, МКА/НКА и НКА были получены путем суммирования параметров осаждения и экспериментальных результатов, иллюстрирующих способность влияния каждого параметра процесса на зерно алмаза следующим образом:  $d_f \rightarrow \text{CH}_4 \rightarrow \text{Ag}$ . Эта работа также указывает на наиболее оптимальный технологический параметр для изготовления пленки НКА с хорошими характеристиками, которая может служить определенным эталоном для осаждения пленок НКА с помощью HFCVD.

### БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы поблагодарят Национальный фонд естественных наук Китая (№ 51601226), Национальную ключевую программу исследований и разработок Китая (№ 2016YEB0301402), Государственную ключевую лабораторию порошковой металлургии за финансовую поддержку и Шэньчжэньский 863 испытательный центр за поддержку в снятии параметров.

Бяо Денг, Цюпин Вэй, Мингун Йи, Цзе Луо, Лян Ли,  
Кечао Чжоу, Ли Ма  
State Key Laboratory of Powder Metallurgy,  
School of Powder Metallurgy, Central South University,  
м. Чанша, КНР

#### **Вплив взаємодії співвідношення газів $\text{CH}_4/\text{H}_2/\text{Ar}$ і відстані горяча нитка розжарення–підкладка на ріст нанокристалічного алмазу**

*Через спеціальну форму ріжучих або шлифувальних інструментів, що використовують дотепер, наявність відстані між горячою ниткою розжарення (ГНР) і підкладкою, як правило, немінуча в процесі хімічного осадження алмазу з парової фази (HFCVD), що призводить до складного процесу осадження нанокристалічного алмазу (НКА). Для вирішення цієї проблеми систематично вивчено вплив взаємодії газів  $\text{CH}_4/\text{H}_2/\text{Ar}$  в різних співвідношеннях і відстані від ГНР до підкладки на ріст плівок НКА. Скануючу електронну і раманівську спектроскопію використано для аналізу морфології поверхні і вмісту фази  $sp^3/sp^2$ -алмазних плівок, нанесених на різні ділянки кожного зразка. Результати показали, що оптимальне збільшення відстані між ГНР і підкладкою і концентрації  $\text{CH}_4$  або Ag стимулює ріст НКА. При більш низькій концентрації  $\text{CH}_4$  або Ag осадження НКА з однорідними за розмірами зернами також може бути реалізовано в певному діапазоні відстаней від ГНР до підкладки. Графік, що демонструє умови росту МКА, МКА/НКА і НКА, було отримано шляхом творчого узагальнення параметрів осадження і експериментальних результатів. Представлено спосіб нанесення НКА за допомогою HFCVD-методу на ріжучі або шлифувальні інструменти спеціальної форми.*

**Ключові слова:** хімічне осадження з парової фази, нанокристалічний алмаз, відстань від горячої нитки розжарення до підкладки, розмір зерна.

Biao Deng, Qiuping Wei, Mingkun Yi, Yijie Luo, Liang Li,  
Kechao Zhou, Li Ma

State Key Laboratory of Powder Metallurgy,  
School of Powder Metallurgy, Central South University,  
Changsha, PR China

Coupling effects of CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>/Ar gas ratios and hot  
filament–substrate distance on the growth of nanocrystalline  
diamond

*Due to the special shape of cutting or grinding tools used nowadays, hot filament (HF)-substrate distance is usually unavoidable during the process of diamond deposition by hot filament chemical vapor deposition (HFCVD), which will lead to difficult deposition process for nanocrystalline diamond (NCD). Based on this problem, the coupling effects of different CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>/Ar gas ratios and HF-substrate distances on the growth of NCD films are systematically studied. SEM and Raman are used to analyze the surface morphology and sp<sup>3</sup>/sp<sup>2</sup> contents of the diamond films deposited on different areas of each specimen. The results indicate that the proper increase of HF-substrate distance and concentration of CH<sub>4</sub> or Ar encourage the growth of NCD. Under the condition of lower concentration of CH<sub>4</sub> or Ar, NCD with uniform grain size can also be realized at a certain range of HF-substrate distance. A graph that shows the growth conditions of MCD, MCD/NCD and NCD is creatively presented by summarizing the deposition parameters and experimental results. This work provides a path to coat NCD onto the special-shaped cutting or grinding tools by HFCVD.*

**Keywords:** hot filament chemical vapor deposition, nanocrystalline diamond, hot filament-substrate distance, grain size.

1. Inspektor A., Oles E.J., Bauer C.E. Theory and practice in diamond coated metal-cutting tools. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 1997. Vol. 15, no. 1. P. 49–56.
2. Amirhaghi S., Reehal H.S., Wood R.J.K., Wheeler D.W. Diamond coatings on tungsten carbide and their erosive wear properties. *Surf. Coat. Tech.* 2001. Vol. 135, no. 2. P. 126–138.
3. Ye W., Wei Q., Long Z., Li H., Luo J., Li M., Deng Z., Lin C.T., Zhou K. Macroporous diamond foam: A novel design of 3D interconnected heat conduction network for thermal management. *Mater. Design.* 2018. Vol. 156. P. 32–41.
4. Chen N., Sun F. Experimental and First-principles studies of beta-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/diamond interface. *J. Comput. Theor. Nanos.* 2012. Vol. 9, no. 4. P. 583–591.
5. Almeida F.A., Amaral M., Oliveira F. J., Silva R.F. Machining behaviour of silicon nitride tools coated with micro-, submicro- and nanometric HFCVD diamond crystallite sizes. *Diam. Relat. Mater.* 2006. Vol. 15, no. 11. P. 2029–2034.
6. Xie Y., Zhou J., Wei Q., Yu Z.M., Luo H., Zhou B., Tang Z.G. Improving the long-term stability of Ti6Al4V abutment screw by coating micro/nano-crystalline diamond films. *J. Mech. Behav. Biomed.* 2016. Vol. 63. P. 174–182.
7. Shen B., Bo S., Lei C., Lei X., Sun F. Optimization on the HFCVD setup for the mass-production of diamond-coated micro-tools based on the FVM temperature simulation. *Surf. Coat. Tech.* 2014. Vol. 253, no. 9. P. 123–131.
8. Sun F., Ma Y., Shen B., Zhang Z., Ming C. Fabrication and application of nano-microcrystalline composite diamond films on the interior hole surfaces of Co cemented tungsten carbide substrates. *Diam. Relat. Mater.* 2009. Vol. 18, no. 2. P. 276–282.
9. Williams, O. A., Nesladek, M., Daenen, M., Michaelson, S., Hoffman, A., Osawa, E., Haenen, K., and Jackman, R. B., Growth, electronic properties and applications of nanodiamond. *Diam. Relat. Mater.* 2008. Vol. 17, no. 7. P. 1080–1088.
10. Mccauley, T. G., Gruen, D. M., and Krauss, A. R., Temperature dependence of the growth rate for nanocrystalline diamond films deposited from an Ar/CH<sub>4</sub> microwave plasma. *Appl. Phys. Lett.* 1998. Vol. 73, no. 12. P. 1646.
11. Fang Z.Z., Xu W., Ryu T., Hwang, K. S., Sohn H.Y. Synthesis, sintering, and mechanical properties of nanocrystalline cemented tungsten carbide – A review. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2009. Vol. 27, no. 2. P. 288–299.
12. Wei Q., Yang T., Zhou K.C., Li M., Zheng P., Jie L., Zhang D., Zhou L., Yu Z.M. Effect of sputtered Mo interlayers on Si (100) substrates for the deposition of diamond film by hot filament chemical vapor deposition. *Surf. Coat. Tech.* 2013. Vol. 232, no. 10. P. 456–463.

13. Davidson J.L., Kang W.P., Wisitsora-At A. Diamond field emission devices. *Diam. Relat. Mater.* 2003. Vol. 12, no. 3. P. 429–433.
14. Specht C.G., Williams O.A., Jackman R.B., Schoepfer R. Ordered growth of neurons on diamond. *Biomaterials*. 2004. Vol. 25, no. 18. P. 4073–4078.
15. Sekaric L., Parpia, J.M., Craighead H.G., Houston B.H., Butler J.E. Nanomechanical resonant structures in nanocrystalline diamond. *Appl. Phys. Lett.* 2002. Vol. 81, no. 23. 4455–4457.
16. Baldwin J.W., Zalalutdinov M.K., Feygelson T., Pate B.B., Butler J.E., Houston B.H. Nanocrystalline diamond resonator array for RF signal processing, *Diam. Relat. Mater.* 2006. Vol. 15, no. 11. P. 2061–2067.
17. Williams O. A. Nanocrystalline diamond. *Diam. Relat. Mater.* 2011. Vol. 20, no. 5. P. 621–640.
18. Sun F.H., Zhang Z.M., Chen M., Shen H.S. Fabrication and application of high quality diamond-coated tools. *J. Mater. Process. Tech.* 2002. Vol. 129, no. 1. P. 435–440.
19. Petherbridge J.R., May P.W., Pearce S.R.J., Rosser K.N., Ashfold M.N.R. Low temperature diamond growth using CO/CH plasmas: Molecular beam mass spectrometry and computer simulation investigations. *J. Appl. Phys.* 2001. Vol. 89, no. 2. P. 1484–1492.
20. Hao, T., Zhang, H., Shi, C., and Han, G., Nano-crystalline diamond films synthesized at low temperature and low pressure by hot filament chemical vapor deposition. *Surf. Coat. Tech.* 2006. Vol. 201, no. 3. P. 801–806.
21. Fraga M.A., Contin A., Rodriguez L.A.A., Vieira J., Campos R.A., Corat E.J., Trava Airoldi V.J. Nano- and microcrystalline diamond deposition on pretreated WC–Co substrates: structural properties and adhesion. *Mate. Res. Express*. 2016. Vol. 3, no. 2, 025601.
22. Li H., Lee H.J., Park J. K., Baik Y.J., Hwang G.W., Jeong, J.H., Lee W.S. Control of abnormal grain inclusions in the nanocrystalline diamond film deposited by hot filament CVD. *Diam. Relat. Mater.* 2009. Vol. 18, no. 11. P. 1369–1374.
23. Wei Q.P., Yu Z.M., Ma L., Yin D.F., Ye J. The effects of temperature on nanocrystalline diamond films deposited on WC–13 wt.% Co substrate with W–C gradient layer, *Appl. Surf. Sci.*, 2009. Vol. 256, no. 5. P. 1322–1328.
24. Passeri D., Rinaldi F., Ingallina C., Carafa M., Rossi M., Terranova M.L., Marianecchi C. Biomedical applications of nanodiamonds: an overview. *J. Nanosci. Nanotech.* 2015. Vol. 15, no. 2. P. 972–988.
25. Barbosa D.C., Hammer P., Trava-Airoldi V.J., Corat E.J. The valuable role of renucleation rate in ultrananocrystalline diamond growth, *Diam. Relat. Mater.*, 2012. Vol. 23. P. 112–119.
26. Wang J., Zhou J., Long H.Y., Xie Y.N., Zhang X.W., Luo H., Deng Z.J., Wei Q., Yu Z.M., Zhang J. Tribological, anti-corrosive properties and biocompatibility of the micro- and nanocrystalline diamond coated Ti6Al4V. *Surf. Coat. Tech.* 2014. Vol. 258. P. 1032–1038.
27. Mohr M., Daccache L., Horvat S., Kai B., Jacob T., Fecht H.J. Influence of grain boundaries on elasticity and thermal conductivity of nanocrystalline diamond films. *Acta Mater.* 2017. Vol. 122. P. 92–98.
28. Zhang Y.F., Zhang F., Gao Q.J., Peng, X.F., Lin Z.D. The roles of argon addition in the hot filament chemical vapor deposition system. *Diam. Relat. Mater.* 2001. Vol. 10, no. 8. P. 1523–1527.
29. Fuentes-Fernandez E.M.A., Alcantar-Peña J.J., Lee G., Boulom A., Phan H., Smith B., Nguyen T., Sahoo S., Ruiz-Zepeda F., Arellano-Jimenez M.J. Synthesis and characterization of microcrystalline diamond to ultrananocrystalline diamond films via hot filament chemical vapor deposition for scaling to large area applications. *Thin Solid Films*. 2016. Vol. 603. P. 62–68.
30. Barbosa D.C., Mengui U.A., Baldan M.R., TravaAiroldi V.J., Corat E.J. Effect of argon during diamond deposition by hot filament chemical vapor deposition, *Mater. Sci. Forum*, 2016. Vol. 869. P. 721–726.
31. Wei Q., Ashfold M.N.R., Mankelevich Yu.A., Yu Z.M., Liu. P.Z., Ma L. Diamond growth on WC–Co substrates by hot filament chemical vapor deposition: Effect of filament–substrate separation. *Diam. Relat. Mater.* 2011. Vol. 20, no. 5. P. 641–650.
32. Barbosa D.C., Almeida F.A., Silva R.F., Ferreira N.G., Trava-Airoldi V.J., Corat E.J. Influence of substrate temperature on formation of ultrananocrystalline diamond films deposited by HFCVD argon-rich gas mixture. *Diam. Relat. Mater.* 2009. Vol. 18, no. 10. P. 1283–1288.
33. May P.W., Smith J.A., Mankelevich Yu.A. Deposition of NCD films using hot filament CVD and Ar/CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> gas mixtures. *Diam. Relat. Mater.* 2006. Vol. 15, no. 2. P. 345–352.

34. Sun F.H., Zhang Z.M., Shen H.S., Chen M. Growth of nanocrystalline diamond films on Cemented tungsten carbide substrates by hot filament CVD. *Mater. Sci. Forum.* 2004. Vol. 471–472. P. 52–58.
35. Yarbrough W.A., Messier R. Current issues and problems in the chemical vapor deposition of diamond. *Science.* 1990. Vol. 247, no. 4943. P. 688–696.
36. Kumaran C.R., Chandran M., Surendra M.K., Bhattacharya S.S., Rao M.S.R., Growth and characterization of diamond particles, diamond films, and CNT-diamond composite films deposited simultaneously by hot filament CVD, *J. Mater. Sci.*, 2015. Vol. 50, no. 1. P. 144–156.
37. Pfeiffer R., Kuzmany H., Knoll P., Bokova S., Salk N., Günther B. Evidence for trans-polyacetylene in nano-crystalline diamond films. *Diam. Relat. Mater.* 2003. Vol.12, no. 3–7. P. 268–271.
38. Obratsova E.D., Korotushenko K.G., Pimenov S.M., Ralchenko V.G., Smolin A.A., Konov V.I., Loubnin E.N. Raman and photoluminescence investigations of nanograined diamond films. *Nanostruct. Mater.* 1995. Vol. 6, no. 5–8. P. 827–830.
39. Kuzmany H., Pfeiffer R., Salk N., Günther B. The mystery of the 1140  $\text{cm}^{-1}$  Raman line in nanocrystalline diamond films. *Carbon.* 2004. Vol. 42, no. 5. P. 911–917.
40. Uppireddi K., Weiner B.R., Morell G. Synthesis of nanocrystalline diamond films by DC plasma-assisted argon-rich hot filament chemical vapor deposition. *Diam. Relat. Mater.* 2008. Vol. 17, no. 1. P. 55–59.
41. Wei Q.P., Yu Z.M., Ashfold M.N.R., Ye J., Ma L. Synthesis of micro- or nano-crystalline diamond films on WC–Co substrates with various pretreatments by hot filament chemical vapor deposition. *Appl. Surf. Sci.* 2010. Vol. 256, no. 13. P. 4357–4364.
42. Lin T., Yu G.Y., Wee A.T.S., Shen Z.X. Compositional mapping of the argon-methane-hydrogen system for polycrystalline to nanocrystalline diamond film growth in a hot-filament chemical vapor deposition system. *Appl. Phys. Lett.* 2000. Vol. 77, no. 17. P. 2692–2694.

Поступила в редакцию 08.01.19

После доработки 27.02.19

Принята к публикации 01.03.19