

УДК 678.747:541.18

А. М. Куцай, канд. техн. наук

Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины,  
г. Киев, Украина

### СРАВНИТЕЛЬНОЕ ТЕСТИРОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК НАНОАЛМАЗНЫХ ПЛЕНОК

*The comparative testing of nanodiamond composite films produced by different synthesis techniques hot filament (HF) and microwave (MW) chemical vapour deposition (CVD) have been presented. The structural properties of nanodiamond film were analyzed with Renishaw Ramascope System 2000 operating at the 514.5 nm Ar laser excitation and at a resolution of 1 cm<sup>-1</sup>. The hardness of the films was measured by a Nano Indenter XP system.*

Наноалмазные пленки являются перспективными технологическими материалами широкого спектра применения ввиду комбинации исключительных свойств алмаза и наноразмерной кристаллической структуры. Прежде всего, интересной в практическом аспекте представляется возможность создания изотропных на макро- и микроуровне структур на основе анизотропных алмазных наноразмерных компонентов. Сегодня достаточно успешно развивается технология выращивания алмазных пленок с применением на этапе начального процесса кристаллообразования смещающих напряжений [1]. Применение данной технологии в методах химического осаждения из газовой фазы (CVD) позволяет реализовывать очень высокую плотность образующихся центров кристаллизации на подложке. При соответствующем подборе технологических режимов для выращивания наноалмазных пленок расстояние между центрами нуклеации составляет величины от 10 до 20 нм. Достоверно установлена и изучена очень важная роль инертных газов, которые добавляют в процессе синтеза к углеводородной рабочей газовой смеси [2]. Ионы инертных газов препятствуют увеличению размеров алмазных кристаллитов во время роста углеродного конденсата, таким образом позволяя получать нанокристаллические алмазные структуры. Особенно актуальным является выбор соответствующих технологических параметров, чтобы препятствовать образованию значительного количества тригональных углеродных связей в структуре пленки. Для глубокого изучения вопросов практического применения наноалмазных пленок необходимо всестороннее изучение особенностей процессов получения, структурных характеристик и физико-химических, а также технологических свойств углеродных нанокристаллических конденсатов.

Осаждение композитных наноалмазных пленок методом нагретой нити (HF CVD) производилось в водородноаргоновой атмосфере содержащей 7 об. % метана при давлении  $3 \times 10^3$  Па при температуре вольфрамового активатора газовой фазы 2300 К и температуре подложки 1050 К. Наноалмазные пленки методом микроволнового стимулированного осаждения из газовой фазы (MW CVD) получали в плазмохимическом реакторе ASTeX ECR мощностью 1,5 кВт и рабочей частотой 2,45 ГГц.

Синтез производился в рабочей газовой смеси, содержащей 80 % (по объему) аргона, 10 % (по объему) водорода и 10 % (по объему) метана. Температура подложки была 1100 K. Все пленки осаждались на подложки из полированного кремния. Природный окисел на поверхности подложек удалялся химическим травлением в плавиковой кислоте.

Структурная идентификация и характеристика пленок выполнялась по Рамановским спектрам, измеренным на спектрометре Renishaw Ramascope System 2000 при возбуждении на длине волны 514,5 нм аргоновым лазером и с разрешением  $1 \text{ см}^{-1}$ . Расчет твердости покрытий выполнялся по разгрузочно-нагрузочным кривым, полученным с применением индентора Берковича на измерительном комплексе Nano Indenter XP. Измерения проводимости пленочных покрытий выполнялись четырехзондовым методом.

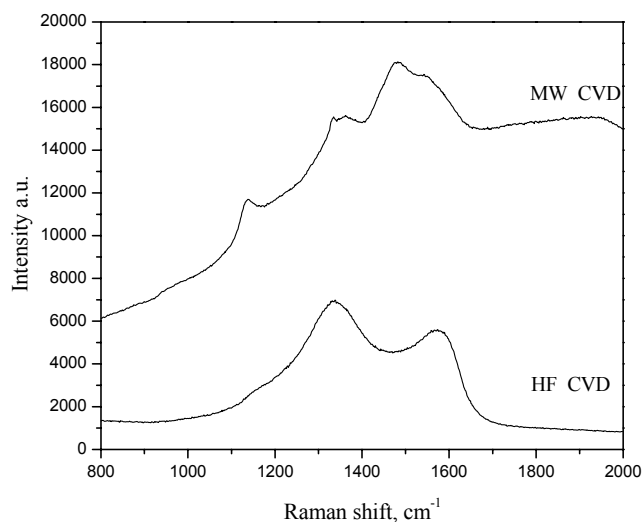


Рис. 1. Рамановские спектры наноалмазных пленок.

Анализ колебательных Рамановских спектров (рис. 1.) исследованных в данной работе пленок позволяет достаточно хорошо идентифицировать их как наноалмазные по наличию пика в области  $1150 \text{ см}^{-1}$ . Являясь характерным только для данного типа углеродных конденсатов, этот пик связан с трансполиацетиленовыми C–H связями. Установить данную зависимость удалось путем замены в рабочей газовой смеси водорода на его стабильный изотоп дейтерий [2]. Характерным положением спектральных особенностей на склоне интенсивного люминесцентного крыла Рамановского спектра MW CVD наноалмазной пленки подтверждается наличие в ее структуре аморфного гидрогенизированного углерода. Отсутствие люминесценции, значительная интенсивность характерной для многих углеродных конденсатов D полосы около  $1350 \text{ см}^{-1}$  по отношению к графитной G полосе в области  $1580 \text{ см}^{-1}$  указывают на наличие в составе HF CVD пленки значительного количества тригональных углеродных структурных элементов.

Сравнительный анализ зависимости твердости наноалмазных пленок от глубины проникновения индентора (рис. 2) показывает, что для них характерно одинаковое значение величины твердости около 30 ГПа. Для более тонкой пленки, полученной методом MW CVD, с увеличением глубины отпечатка больше 300 нм заметно влияние кремниевой подложки, обладающей меньшей твердостью по сравнению с наноалмазной пленкой.

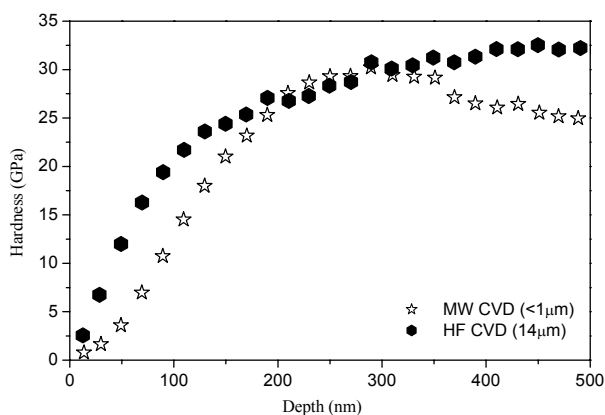


Рис. 2. Зависимость твердости наноалмазных пленок от глубины индентирования.

При этом величина измеренной твердости для наноалмазной MW CVD пленки начинает уменьшаться. Различный характер динамики увеличения твердости исследуемых пленок при малых глубинах проникновения индентора обусловлен различным структурным типом межзеренных границ. Для MW CVD границы алмазных зерен имеют структуру гидрогенизированных аморфных углеродных пленок. Одним из подтверждений этого факта является величина измеряемой проводимости для таких пленок, которая указывает на их диэлектрические свойства и составляла величины порядка  $10^8$  Ом×см. В случае HF CVD наноалмазных пленок измерения поверхностной проводимости демонстрировали величину 70 Ом, что с учетом толщины измеряемых покрытий давало величину удельной проводимости порядка 0,1 Ом×см.

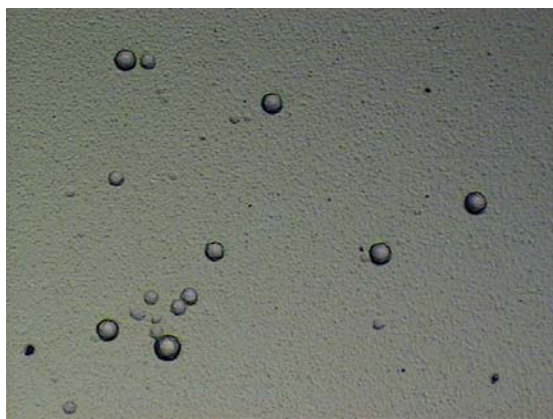


Рис. 3. Особенности морфологии поверхности HF CVD наноалмазных пленок.

Такая проводимость, близкая к проводимости металлов, обуславливалась наличием в межзеренных границах графитных аллотропных модификаций углерода. Для этих пленок характерно наличие сфероподобных образований на поверхности пленок, типичных для графитоподобных углеродных конденсатов (рис. 3).

Для исследуемых пленок выполнялось сравнительное тестирование на износостойкость при помощи скрайбирования стальной иглой. На поверхности наноалмазной пленки, полученной методом MW CVD, следов взаимодействия с иглой не наблюдалось. Проведенное в аналогичных условиях скрайбирование HF CVD наноалмазных пленок продемонстрировало следы значительных повреждений на поверхности.

Таким образом, разнотипные наноалмазные пленки, которые имеют различную структуру межзеренных границ, демонстрируют одинаковые значения твердости порядка 30 ГПа, кото-

рая обусловлена наличием в их структуре нанокристаллических алмазных зерен нанометровых размеров. Но, имея сравнимую твердость, наноалмазные пленки имеют значительное отличие в износостойкости. Многообразие возможных технологических запросов к свойствам конструкционных материалов позволяет предположить возможный интерес к различным типам наноалмазных пленок. Для износостойких диэлектрических покрытий с высокой твердостью применимы MW CVD наноалмазные пленки. В случае необходимости наличия у покрытия хорошей проводимости и высокой твердости возможно применение HF CVD наноалмазных пленок.

### Литература

1. Lifshitz Y., Lee C. H., Wu Y. et al. Role of nucleation in nanodiamond film growth // Appl. Phys. Lett. – 88. – 2006. – P. 243114 – 243116.
2. Michaelson Sh., Ternyak O., Hoffman A., Lifshitz Y. Hydrogen incorporation processes in nanodiamond films studied by isotopic induced modifications of Raman spectra // Appl. Phys. Lett. – 89. – 2006. – P. 131918 – 131920.

*Поступила 12.07.07.*