3. *Ziman J. M*. Principles of the Theory of Solids. M.: Mir, 1974. 472 p.
4. *Kristofel' N. N., Konsin P. I.* Teorija vibronnyh fazovyh perehodov shirokoshchel'nyh segnetojelektrikov // FTT. 1971. T. 13. № 9. S. 2513–2520.
5. *Lajns M., Glass A.* Segnetojelektriki i rodstvennye im materialy / Per. s angl. / Pod red. V. V. Lemanova, G. A. Smolenskogo. M.: Mir, 1981. 736 s.
6. *Skipetrov E. P., Zvereva E. A., Belousov V. V., Skipetrova L. A., Slyn'ko E. I.* Glubokij uroven' gallija v splavah Pb1-xGexTe // FTP. 2000. T. 34. Vyp. 8. S. 932–934.
7. *Friedkin V. M.* Ferroelectrics-semiconductors. M.: Nauka, 1976. 408 p.
8. *Fridkin V. M*. Photoferroelectrics. M.: Nauka, 1979. 464 p.
9. *Hallers J. J., Caspers W. T.* On the influence of conduction electrons on the ferroelectric Curie temperature / /Phys. St. Sol. 1969. Vol. 36. No. 2. P. 587–592.
10. *Maslov S. V., Baryshnikov Ya.V., Copelevich Ya*. Photostimulated phase transition shift in a narrow gap ferroelectric-semiconductor // Ferroelectrics. 1982. V. 45. P. 51–54.
11. *Natterman Th.* On the influence of screening on the ferroelectric Curie Point // Phys. Stas. Sol. (b). 1972. V. 51. Iss. 1. P. 395–405.
12. *Takaokaa S., Itogaa T., Murasea K.* Quantum ostsillation of carrier contsentration due to fermi level pinning by doped indium impurities in $Pb_{1-X}Sn_XTe$ // Solid State Comm. 1983. Vol. 46. Iss. 4. P. 287–290.
13. *Trunov N. N., Bursian E. V.* The influence of charge carriers on the transversal mode in ferroelectrics // Phys. Stas. Sol. (b). 1974. Vol. 65. P. K129–K130.

А. Н. Броздниченко, Д. М. Долгинцев, В. М. Стожаров

АЛМАЗОПОДОБНЫЕ ПЛЕНКИ, ВЫРАЩЕННЫЕ ИОННО-ПЛАЗМЕННЫМ МЕТОДОМ: СТРУКТУРА, СВОЙСТВА

Показано, что нанокристаллическая структура и свойства алмазных пленок зависят от подложки, на которую они наносятся, и толщины слоя.

Ключевые слова: нанокристаллические алмазоподобные пленки, ионно-плазменный метод осаждения, морфология поверхности.

A. Brozdnichenko, D. Dolgintsev, V. Stozharov

Diamond-like Films Grown by Ion-Plasma Method: Structure and Properties

It is shown the nanocrystalline structure and properties of diamond films depend on the thickness of the layer and the substrate on which they are deposited.

Keywords: nanocrystalline diamond-like films, ion-plasma deposition method, surface morphology.

Алмаз обладает целым набором уникальных физических свойств: высокие теплопроводность и твердость, радиационная и термическая стойкость, низкая электропроводность, химическая инертность, оптическая прозрачность, что обеспечивает возможность технического использования монокристаллов и пленок в различных областях техники от машиностроения до твердотельной электроники. Методы эпитаксиального выращивания алмазных пленок и их свойства описаны в работе [9] и в обзорах [5; 6].

Перспективными покрытиями, используемыми для упрочнения режущего инструмента, работающего на высоких скоростях без принудительного охлаждения, являются ал-

мазоподобные пленки, конкурентом которых может быть ионно-плазменный конденсат на основе TiAlN, что объясняется его высокой термостойкостью, низким коэффициентом трения и высокой твердостью [3]. Кроме механических свойств представляют интерес структурные, оптические и электрические характеристики алмазоподобных пленок на различных подложках.

Исследуемое покрытие наносилось на установке ионно-плазменного напыления УВНИПА-1 в импульсном режиме.

Подложкой служили танталовая фольга, слой термически нанесенного хрома на стеклянную подложку, слой окиси олова на стеклянной подложке, само стекло и слой хромалюминия на стали. На этот же ряд подложек слой исследуемого покрытия наносился через медную сетку, покрытую палладием, с размером ячейки 40×40 мкм и с оптической прозрачностью ~60%. Исследование толщины наносимых пленок проводилось в растровом электронном микроскопе Zeiss EVO 40 с датчиком для рентгеновского микроанализа. Если пленка и подложка отличаются по составу, то, фиксируя энергию электронного пучка, при которой исчезает рентгеновский рефлекс подложки, можно определить толщину пленки [4].

Зная глубину проникновения первичного монокинетического пучка электронов в вещество, мы знаем глубину, с которой выходит характеристическое рентгеновское излучение, которое, в свою очередь, несёт информацию об элементарном составе образца. Это излучение регистрируется датчиком для рентгеновского микроанализа. Варьируя величину ускоряющего напряжения, можно определить E_p, при котором материал подложки перестанет фиксироваться, т. е. пропадут рефлексы подложки. Чем менее высокоэнергетический рефлекс, тем выше точность определения толщины пленки *d:*

$$d \approx l_p ,$$

где l_p — длина свободного пробега первичных электронов в веществе.

Но чем больше энергия рентгеновского рефлекса, тем больше ошибка в пробеге первичного пучка электронов в слое вещества. И чтобы компенсировать эту ошибку, нужно учитывать, что первичный пучок электронов пробегал бы в веществе слой с толщиной $d = l_{реф}$:

$$l_{реф} = 6 \cdot 10^{-6} \frac{A(Z_{эф})}{Z_{эф}} \Delta E^{1,35} ,$$

где ΔE — энергия рефлекса; $Z_{эф}$ — эффективный порядковый номер; $A(Z_{эф})$ — эффективный атомный вес.

Учитывая это, получаем конечную расчетную формулу

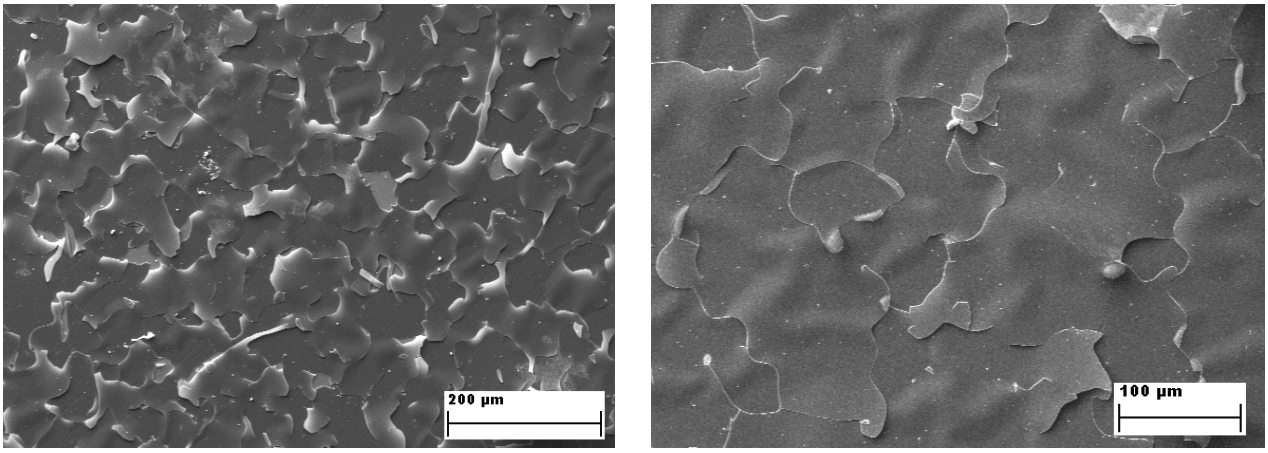
$$d = 6 \cdot 10^{-6} \frac{A(Z_{эф})}{Z_{эф}} (E_p + \Delta E)^{1,35} ,$$

где d — в нанометрах.

Рентгеновские дифрактограммы (излучение Cu-Kα) снимались на установке ДРОН-7. Исследовались слои толщиной d = 3,7; 1,8; 0,7 мкм.

Слои на хромовой подложке, а также на подложках из окиси олова и CrAl, склонны к саморазрушению (рис. 1), выглядят рыхлыми, с большим количеством микродефектов. Не исключено, что покрытие разрушается уже в процессе осаждения, когда образовавшиеся микродефекты зарастают вновь формирующимся покрытием. Саморазрушение покрытия

может быть обусловлено как внутренними напряжениями, возрастающими пропорционально толщине покрытия [6], так и слабой адгезией.



а) *б*)

Рис. 1. СЭМ-изображение поверхности алмазоподобной пленки:
а — на хромовой подложке; *б* — на подложке из окиси олова

Слои на стеклянной подложке $d > 1$ мкм с течением времени деградируют, с $d < 1$ мкм — устойчивые. На рис. 2 представлен спектр пропускания от длины волны для слоя $d \sim 0{,}7$ мкм на стекле.

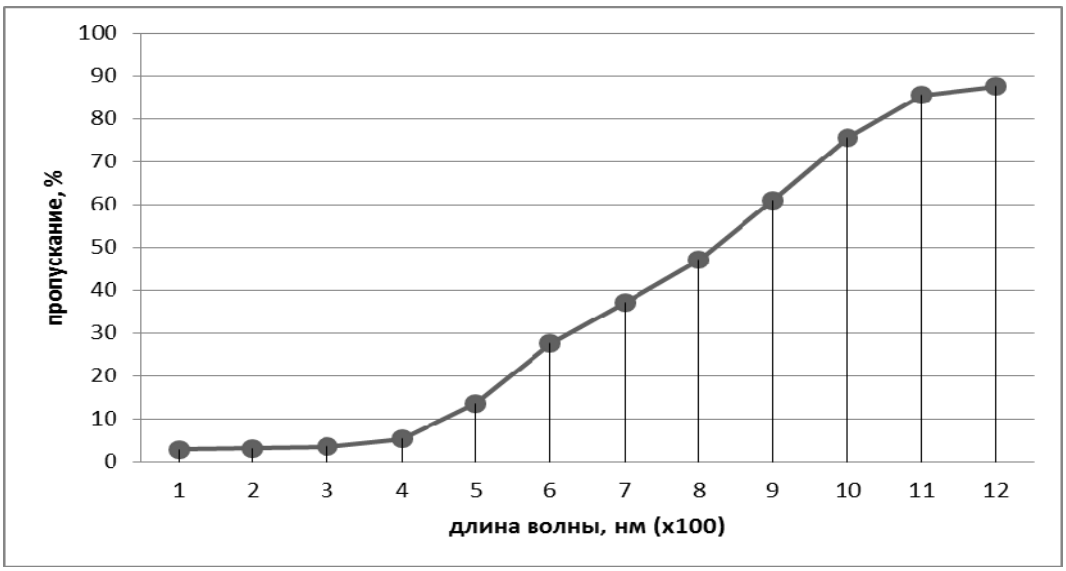
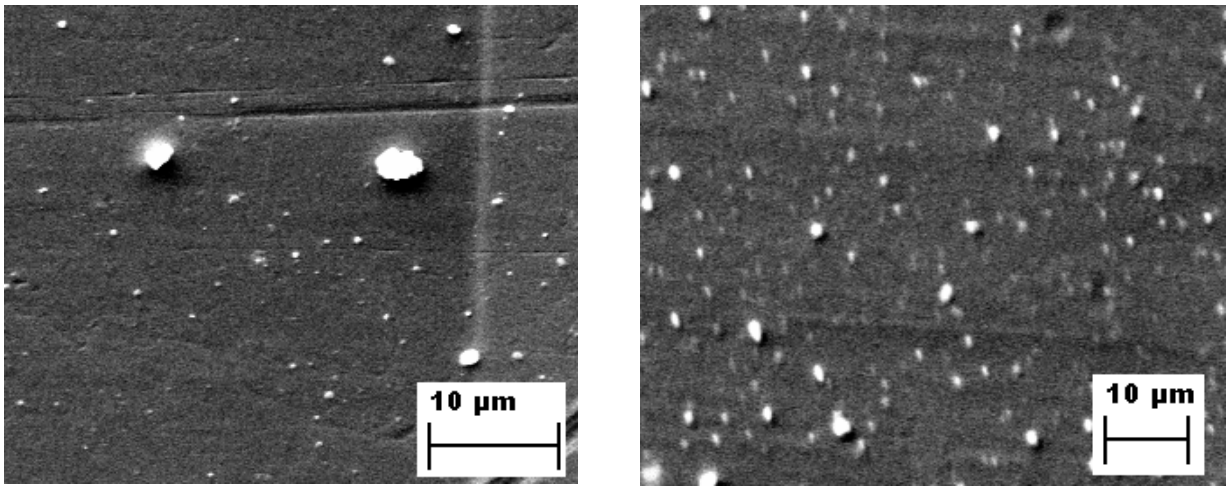


Рис. 2. Спектр пропускания от длины волны
для алмазоподобной пленки на стекле при $d \sim 0{,}7$ мкм

На рис. 3 представлены два слоя на танталовой подложке, полученные в одном цикле нанесения. Слой (рис. *3, б*) нанесен через палладированую сетку. Видно, что микрокапли на рис 3, *а* крупнее и выступают над поверхностью на ~ 1,5 мкм, а на рис. 3, *б* их количество возросло, но высота не превышает 0,3–0,4 мкм. Сопротивление слоев 10^{13} Ом/см^2.



а) *б*)

Рис. 3. СЭМ-изображение поверхности алмазоподобной пленки:
а — на танталовой подложке;
б — нанесенной через палладированую сетку на танталовую подложку

На рис. 4 представлена рентгеновская дифрактограмма для алмазоподобной пленки на тантале толщиной 3,7 мкм с кубической сингонией [1]. Для подавления интенсивного дифракционного пика (J = 7280 квант/с) при угле Брэгга $\Theta = 27^{o}$ никелевая фольга толщиной 150 мкм закрывает первичное рентгеновское излучение в диапазоне углов Θ от 53° до 55°. Это было необходимо для записи дифрактограммы всех рефлексов алмаза любой малой интенсивности.

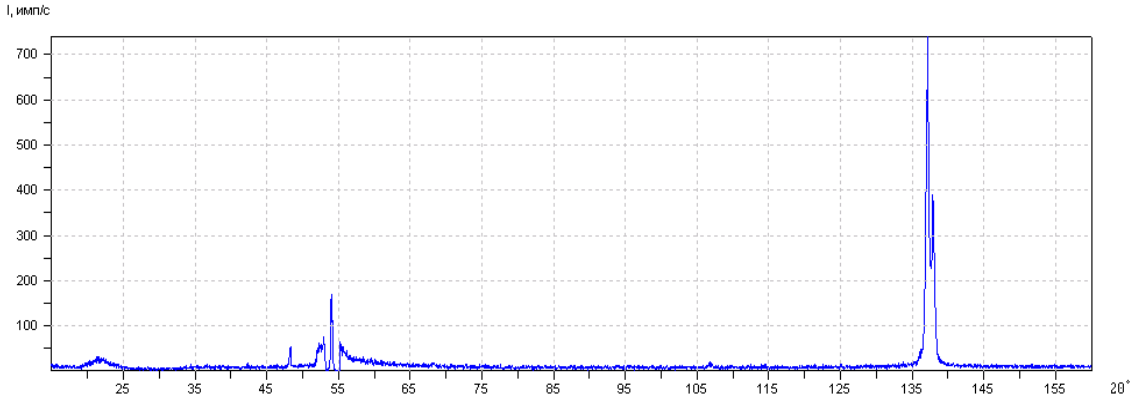


Рис. 4. Дифрактограмма алмазоподобной пленки на тантале

В табл. 1 для алмазоподобной пленки на *Ta* приведены индексы кристаллографических плоскостей Миллера (*hkl*), рассчитанные по известной квадратичной форме для кубической сингонии [8] для всех пяти наблюдаемых рентгеновских рефлексов. Значение постоянной кристаллической решетки a = 7,13 Å. Расчет размеров кристаллита пленки D проведен по формуле Селякова [7].

Таблица 1

Индицирование рентгенограммы алмазоподобной пленки

2Θ	d(Å)	$\frac{1}{d^2}(\frac{1}{Å^2})$	$\frac{1}{d^2}p(\frac{1}{Å^2})$	hkl	ε, %
21.3	4,12	0,059	0,059	111	0,0
48,2	1,89	0,282	0,275	321	2,0
54,1	1,69	0,348	0,354	330	1,8
106,9	0,96	1,087	1,102	642	1,3
137,1	0,83	1,46	1,436	661	1,6

Обозначения к табл. 1:

d — межплоскостные расстояния, рассчитанные по формуле Брэгга:

$$2d \sin \Theta = n\lambda,$$

где n — порядок отражения (n = 1);

$\frac{1}{d^2}$ — экспериментальные значения;

$\frac{1}{d^2}p$ — значения, рассчитанные по квадратичной форме для индексов Миллера;

ε — погрешности расчета в %.

Данные расчетов приведены в табл. 2, из которой следует, что размер кристаллита D алмазоподобной пленки составляет ~ 500 Å.

Таблица 2

Определение размеров кристаллитов в алмазоподобной пленке

2Θ	w	D (Å)
21,76	0.96	100.7
48,17	0.19	538.4
54,02	0.22	469.1
106,7	0.26	604.2
137,1	0.44	595.0

Здесь w — полуширина дифракционного пика в градусах.

Таким образом, структура наноразмерных алмазоподобных пленок зависит от подложки, на которую они наносятся, и толщины слоя. Более однородные нанокристаллиты формируются на танталовой подложке при толщине слоя > 3 мкм.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ашкрофт Н., Мермин Н.* Физика твердого тела. М.: Мир. 1979. Т. 1. 400 с.

2. *Барвинок В. А.* Управление напряженным состоянием и свойства плазменного покрытия. М.: Машиностроение, 1990.

3. *Броздниченко А. Н., Горчаков С. А., Рязанцев С. С., Сенкевич С. В., Тильте К. Л., Хинич И. И.* Влияние структуры напыляемых слоев TiN и AlN на свойства нанокомпозитных NiAlN покрытий // Известия РГПУ им. А. И. Герцена. 2006. № 6 (15). С. 64–68.

4. *Броздниченко А. Н., Долгинцев Д. М., Сенкевич С. В*. О возможности определения толщин исследуемых пленок по рентгеновскому микроанализу на растровом электронном микроскопе // XVI российский симпозиум по растровой электронной микроскопии и аналитическим методам исследования твердых тел. Черноголовка: ИПТМ РАН, 2009. С. 64–65.

5. *Вавилов В. С.* Алмаз в твердотельной электронике // УФИ. 1997. Т. 167. С. 17–22.

6. *Выровец И. И., Грицына В. И., Дундик С. Ф., Опалев О. А., Решетняк Е. Н., Стрельницкий В. Е.* Нанокристаллические алмазные CVD-пленки: структура, свойства и перспективы применения // ФИП, № 1. 2010. Т. 8. С. 4–19.

7. *Джеймс Р.* Оптические принципы дифракции рентгеновских лучей. М., 1950. 572 с.

8. *Кацнельсон А. А.* Рассеяние рентгеновских лучей конденсированными средами. М.: МГУ, 1991. 96 с.

9. *Davies Ed. G*. The Properties of Diamond and Diamond Films. London: Inst. of Electronical Engineer, 1994. P. 437.

REFERENCES

1. *Ashkroft N., Mermin N.* Fizika tverdogo tela. M.: Mir. 1979. T. 1. 400 s.

2. *Barvinok V. A*. Upravlenie naprjazhennym sostojaniem i svojstva plazmennogo pokrytija. M.: Mashinostroenie, 1990.

3. *Brozdnichenko A. N., Gorchakov S. A., Rjazantsev S. S., Senkevich S. V., Til'te K. L., Hinich I. I.* Vlijanie struktury napyljaemyh sloev TiN i AlN na svojstva nanokompozitnyh NiAlN pokrytij // Izvestija RGPU im. A. I. Gercena. 2006. № 6 (15). S. 64–68.

4. *Brozdnichenko A. N., Dolgintsev D. M., Senkevich S. V.* O vozmozhnosti opredelenija tolshchin issleduemyh plenok po rentgenovskomu mikroanalizu na rastrovom elektronnom mikroskope // XVI rossijskij simpozium po rastrovoj elektronnoj mikroskopii i analiticheskim metodam issledovanija tverdyh tel 2009. S. 64–65.

5. *Vavilov V. S*. Almaz v tverdotel'noj elektronike // UFI. 1997. T. 167. S. 17–22.

6. *Vyrovets I. I., Gritsyna V. I., Dundik S.F., Opalev O.A., Reshetnjak E.N., Strel'nitskij V. E.* Nanokristallicheskie almaznye CVD-plenki: struktura, svojstva i perspektivy primenenija // FIP. № 1. 2010. T. 8. S. 4–19.

7. *Dzhejms R*. Opticheskie printsipy difraktsii rentgenovskih luchej. M., 1950. 572 s.

8. *Katsnel'son A. A.* Rassejanie rentgenovskih luchej kondensirovannymi sredami. M.: MGU, 1991. 96 s.

9. Davies Ed. G. The Properties of Diamond and Diamond Films. London: Inst. of Electronical Engineer, 1994. P. 437.