

НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ АЛМАЗНЫЕ CVD-ПЛЕНКИ: СТРУКТУРА, СВОЙСТВА И ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ

И.И. Выровец, В.И. Грицына, С.Ф. Дудник, О.А. Опалев,
Е.Н. Решетняк, В.Е. Стрельницкий

*Национальный научный центр “Харьковский физико-технический институт”
Украина*

Поступила в редакцию 18.02.2010

Представлен обзор литературы, посвященной синтезу нанокристаллических алмазных пленок методом газофазного химического осаждения. Обсуждаются основные приемы, которые позволяют ограничивать размер зерен растущих кристаллитов в алмазных пленках. К ним можно отнести предварительную обработку поверхности подложки, изменение состава рабочего газа и подачу потенциала смещения на подложку. Рассмотрены особенности структуры и свойств нанокристаллических алмазных пленок и перспективы их использования в различных областях науки и техники.

Ключевые слова: нанокристаллические алмазные пленки, метод химического газофазного осаждения, плотность зародышеобразования, морфология поверхности, физические свойства, области применения

Наведено огляд літератури, що присвячена синтезу нанокристалічних алмазних плівок методом газофазного хімічного осадження. Обговорюються основні прийоми, які дозволяють обмежувати розмір зерен зростаючих кристалітів в алмазних плівках. До них можна віднести попередню обробку поверхні підкладки, зміну складу робочого газу та подачу потенціалу зміщення на підкладку. Розглянуто особливості структури й властивостей наноструктурних алмазних плівок і перспективи їх використання у різних галузях науки та техніки.

Ключові слова: нанокристалічні алмазні плівки, метод газофазного хімічного осадження, густина зародкоутворення, морфологія поверхні, фізичні властивості, галузі застосування.

The review of the literature data devoted to manufacture of CVD-nanocrystalline diamond films have been performed. The basic technological processes that allow limiting the size of growing diamond crystallites (pretreatment of a substrate surface, change of working gas species and use of substrate bias potential) were discussed. Structure, properties, future prospects of nanocrystalline diamond film application in various areas of science and engineering was given.

Keywords: nanocrystalline diamond films, chemical vapor deposition, nucleus density, surface morphology, physical properties, application.

ВВЕДЕНИЕ

Алмаз обладает исключительным сочетанием свойств. Рекордно высокие твердость и теплопроводность, низкая электропроводность, оптическая прозрачность в широком диапазоне длин волн, химическая инертность, радиационная и термическая стойкость обуславливают привлекательность этого материала для использования в различных технологиях [1]. Несмотря на столь очевидные достоинства, широкое применение алмаза долгое время сдерживалось отсутствием надежного и экономичного источника материала требуемого качества. Новые перспективы применения поликристаллического алмаза появились в результате разработки процессов

его синтеза при низких давлениях из газовой фазы (chemical vapor deposition, CVD). Получение алмазных пленок на алмазной подложке путем термической активации углеводородной среды впервые осуществлено Б.В. Дерягиным и Б.В. Спицыным (Институт физической химии, г. Москва) еще в середине 50-х годов 20 века. Однако, значительный интерес к этой тематике возник лишь к началу 80-х годов, когда были достигнуты достаточно высокие скорости осаждения алмазных пленок (свыше 10 мкм/ч) на инородной (не алмазной подложке) путем плазменной активации газовой смеси, состоящей из 1–2% CH_4 и H_2 . В настоящее время CVD-метод позволяет получать достаточно чистые поли-

кристаллические алмазные пленки и пластины диаметром более 100 мм и толщиной от единиц микрометров до миллиметра и более. CVD-алмаз является прекрасным материалом для изготовления теплоотводов, детекторов ионизирующего излучения, устройств на поверхностных акустических волнах, ИК-окон, абразивов, упрочняющих и износостойких покрытий на режущий инструмент и детали машин [1 – 3]. За довольно короткое время накоплен большой объем информации о физике и химии процесса синтеза алмазных пленок, свойствах покрытий и их применении. До недавнего времени эта информация преимущественно касалась крупнокристаллических объектов, зерна алмаза в которых имеют микронные размеры с хорошо выраженной огранкой. Высокая шероховатость поверхности таких пленок затрудняла их применение в большинстве областей науки и техники, поскольку необходимо было проведение трудоемкой операции “полировки” поверхностных неровностей. В этой связи в последнее время большой интерес исследователей привлекают наноструктурные алмазные пленки, имеющие значительно более гладкую поверхность. Оказалось, что при определенных условиях, меняя параметры CVD-осаждения, можно регулировать средний размер зерен алмаза в пленках в диапазоне от десятков микрон, до нескольких нанометров [3].

Разработка процессов получения наноструктурных алмазных пленок является важным шагом на пути создания новых углеродных материалов, поскольку известно, что уменьшение размера кристаллитов до нануровня может приводить к значительному изменению свойств [4, 5]. Установлено, что уменьшение размера кристаллитов в поликристаллических алмазных пленках позволяет не только существенно снизить шероховатость ростовой поверхности, но и приводит к изменению электрических, оптических и эмиссионных свойств пленок [3, 6 – 9]. В настоящее время нанокристаллические алмазные пленки рассматривают как новый материал с большим потенциалом использования в трибологии, электрохимии, электронных и оптоэлектронных устройствах, меди-

цине. В Украине работы по синтезу алмазных пленок ведутся только в Национальном научном центре “Харьковский физико-технический институт”, где разработано оборудование и метод осаждения поликристаллических алмазных пленок с помощью тлеющего разряда постоянного тока, стабилизированного поперечным магнитным полем [10 – 17].

Цель данного обзора – анализ зарубежных и немногочисленных отечественных публикаций посвященных получению нанокристаллических алмазных пленок методом газофазного химического осаждения. Особое внимание уделяется обсуждению технологических приемов, которые обеспечивают формирование нанокристаллов алмаза. Рассмотрены особенности структуры, некоторые свойства и перспективы использования нанокристаллических алмазных пленок.

ОСАЖДЕНИЕ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ АЛМАЗНЫХ ПЛЕНОК

CVD-осаждение алмазных пленок ведется из активируемой газовой фазы, находящейся при субатмосферном давлении. Обычно газовая фаза состоит из смеси водорода и летучего углеродосодержащего вещества (метан, пары ацетона, метанола и др.) в концентрации до нескольких процентов. Существенно, что в используемой для роста пленок области температур и давлений алмаз метастабилен; стабильной формой углерода является другая его аллотропная модификация – графит. Активация газовой фазы преследует двоякую цель. Во-первых, необходимо создать достаточно высокую концентрацию активных углеродосодержащих частиц. Во-вторых, требуется создать реагент, подавляющий рост неалмазных форм углерода (графита, аморфного углерода). Таким реагентом является атомарный водород. Скорость обратной реакции атомарного водорода с углеродом, приводящей к образованию летучих соединений, при взаимодействии с графитоподобным углеродом значительно выше скорости взаимодействия с углеродом в виде алмаза, что обеспечивает преимущественное стравливание неалмазной составляющей покрытия. Кроме того, атомарный водород участвует в реконструкции структуры поверхности растущей

углеродной пленки, преобразуя sp^2 связи в sp^3 тетраэдрические связи [1, 2].

Основные методы активации реакционной газовой смеси – термические и электрические. При термической активации рядом с подложкой, на которую предполагается наращивать алмаз, располагают проволоку из тугоплавкого металла (W, Ta). Ее раскаляют до температуры ~ 2000 °С, при которой диссоциация молекул H_2 происходит с достаточно большой скоростью (метод “горячей нити”). Для электрической активации используют различные формы электрического разряда (дуговой, тлеющий) с применением как постоянного, так и переменного тока (ВЧ, СВЧ), а также импульсные режимы [1].

В качестве подложки при осаждении алмазных покрытий обычно используют молибден или кремниевые пластины, но можно осаждать алмазные пленки и на другие материалы, стойкие к нагреву в присутствии атомарного водорода вплоть до 1000 °С. Для обеспечения процессов формирования алмазных покрытий подложку нагревают до температуры 600 – 1200 °С [1, 2]. Началу роста алмазных покрытий предшествует инкубационный период, в течение которого на поверхности подложки должны сформироваться зародыши алмазной фазы. В зависимости от материала подложки и условий проведения процесса время инкубационного периода может измеряться минутами и даже часами [14, 18]. С целью облегчения и ускорения процесса формирования центров кристаллизации алмазной пленки на начальной стадии ее роста в качестве затравки используют микро- и нанокристаллы алмаза, которыми “засевают” поверхность подложки. Площадь поликристаллического CVD-алмаза может достигать десятки и сотни квадратных сантиметров. Полученные пленки могут быть химически отделены от подложки и использованы далее в виде пластин [2].

РАЗМЕРНАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ В АЛМАЗНЫХ ПЛЕНКАХ

Свойства поликристаллического алмаза во многом определяются микроструктурой кристаллитов. В традиционных пленках CVD-алмаза достаточно совершенные кристаллы растут в виде колонн, ориентированных пер-

пендикулярно поверхности, причем с увеличением толщины пленки диаметр колонн увеличивается. Как правило, типичный средний поперечный размер кристаллов составляет величину порядка 10 – 20% от толщины пленки, так что, например, для пленок толщиной 50 мкм характерный размер зерен может составлять 5 – 10 мкм. Такие столбчатые структуры принято называть микрокристаллическим алмазом (microcrystalline diamond, MCD). Процесс наращивания, так называемых, наноструктурных алмазных пленок сопровождается интенсивной вторичной нуклеацией, что не позволяет разрастаться кристаллитам алмаза, сохраняя их нанометровые размеры даже при значительных (единицы и десятки мкм) толщинах пленок. В настоящее время сложилась достаточно условная классификация, связанная с размером кристаллитов. Алмазные пленки с размером зерен менее 100 нм принято называть нанокристаллическими (nanocrystalline diamond, NCD), а с размером 3 – 5 нм иногда называют ультрананокристаллическими (ultrananocrystalline diamond, UNCD) [19-21].

Как правило, структура NCD-пленок представляет собой хаотично ориентированные достаточно совершенные наноразмерные кристаллиты алмаза с кубической решеткой и sp^3 -связями, соединенные прослойками аморфного графитоподобного углерода с sp^2 -связями. Столбчатая структура в пленках не выявляется. Некоторые авторы называют такие пленки нанокомпозитами, поскольку можно описывать их структуру в виде аморфной (зачастую гидрогенизированной) углеродной матрицы с нанокристаллическими выделениями алмаза [21 – 23]. Такие пленки могут выгодно сочетать характеристики присущие алмазу и графиту, например, высокую твердость и хорошую электропроводность. Свойства нанокристаллических алмазных пленок, помимо размера кристаллитов, во многом определяются толщиной межзеренных границ, а значит, соотношением объемов кристаллической и аморфной фаз. Управляя этим соотношением, можно осаждать алмазные пленки с набором свойств, необходимых для каждого конкретного направления их применения. Как правило, высокими характеристиками обладают пленки с объемным

содержанием нанокристаллической фракции более 80 – 90%. Таким образом, достижение высоких эксплуатационных свойств нанокристаллических алмазных пленок возможно лишь при формировании заданной структуры, которая обеспечивается тщательной оптимизацией параметров их осаждения.

ФОРМИРОВАНИЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ

Способы, используемые для синтеза поликристаллических алмазных пленок, могут быть пригодны для получения нанокристаллических слоев алмаза, если ограничивать размер зерен растущих кристаллитов. Как показала практика, при получении алмазных покрытий методами CVD это ограничение достигается следующими приемами:

- предварительная обработка поверхности подложки с целью увеличения плотности центров зародышеобразования алмаза при осаждении;
- частичная или полная замена водорода в составе газовой смеси на инертный газ или азот;
- осаждение в условиях ионной или электронной бомбардировки, реализуемое путем подачи потенциала смещения на подложку.

Зачастую, для достижения наилучших результатов используется комбинация из этих приемов.

Рассмотрим способы формирования нанокристаллической структуры подробнее.

Управление начальной плотностью зародышеобразования (нуклеации) позволяет в достаточно широких пределах регулировать размер кристаллитов алмаза на начальной стадии роста пленок. Предварительная обработка поверхности подложки особенно важна, когда речь идет о создании сплошных ультратонких алмазных пленок с высоким содержанием sp^3 -связей. Хорошо известно, что в некоторых пределах увеличивать плотность образования зародышей алмаза позволяет снижение температуры подложки, однако, в первую очередь плотность определяется материалом подложки и состоянием ее поверхности. На гладких поверхностях, например монокристаллических кремниевых подложках, плотность образования зародышей край-

не низка во всем диапазоне температур, используемых при получении алмазных покрытий методами CVD. Гораздо лучше происходит зарождение на более шероховатых подложках из карбидообразующих металлов (молибден, вольфрам, тантал), где центрами зародышеобразования служат зерна образовавшихся карбидов. Однако, даже на металлических подложках без дополнительной специальной обработки не удается достичь однородной нуклеации с плотностью центров выше 10^9 см^{-2} , которую необходимо обеспечить для синтеза сплошных нанокристаллических пленок толщиной в доли микрон. Решить эту проблему позволяют технологии “засева” поверхности подложки с использованием алмазного порошка или пасты с микронным или нанометровым размером частиц. Используют как механическую абразивную обработку [24], так и воздействие частицами алмаза на поверхность подложки при ультразвуковой обработке [6, 24 – 29]. Такая подготовка поверхности позволяет обеспечить среднюю плотность зародышеобразования до $10^9 – 10^{11} \text{ см}^{-2}$, что приблизительно на семь порядков превышает значения, характерные для необработанных кремниевых подложек. При абразивном воздействии на поверхности подложки формируются дефекты в виде царапин и ямок, которые захватывают осколки алмаза. В случае ультразвуковой обработки полагают, что алмазные осколки удерживаются на поверхности подложки благодаря Ван-дер-Ваальсовому взаимодействию [26]. Захваченные осколки выступают в качестве зародышей алмаза при последующем осаждении пленок. Как правило, чем мельче размер частиц алмазного порошка, тем более гладкие и сплошные формируются пленки. При получении гладких наноалмазных пленок в смеси H_2/CH_4 особенно хорошие результаты дает обработка подложек в ультразвуковой ванне в спиртовой суспензии детонационного алмаза с номинальным размером 3 – 10 нм [25, 26]. В этом отношении интересным является тот факт, что при осаждении из аргоносодержащих смесей наиболее эффективной в качестве предварительной обработки поверхности подложек с целью создания максимального числа центров нуклеации на ее поверхности оказалась ультразвуковая обработка

крупными частицами алмаза микронного размера. В работе [28] установлено, что увеличение среднего размера частиц алмаза в суспензии, которой в течении 1 ч обрабатывались кремниевые подложки, от 0,125 до 45 мкм приводит к увеличению на два порядка плотности образования зародышей алмаза от 10^8 до 10^{10} см⁻². При этом наблюдается снижение от 70 нм до 20 нм шероховатости поверхности полученных нанокристаллических алмазных пленок толщиной около 3 мкм.

В работе [30] равномерную плотность нуклеации более 10^{10} см⁻² обеспечили путем нанесения на поверхность подложки смеси алмазного порошка и полимера (фоторезиста). В начале процесса осаждения подложку обрабатывали водородной плазмой, в результате чего полимер удалялся, а оставшиеся частицы наноалмаза служили центрами нуклеации.

Поскольку рост зародышей алмаза наиболее легко происходит на алмазоподобных подложках (алмаз, нитрид бора), на таких поверхностях рост алмазных пленок происходит и без предварительной подготовки. Поэтому для получения наноструктурных пленок на кремниевых или металлических подложках был использован также прием предварительного нанесения на подложку подслоя поликристаллического CVD алмаза [25]. Еще эффективнее оказалась комбинированная обработка, включающая нанесение поликристаллического алмазного подслоя, который затем подвергался ультразвуковой обработке в суспензии, содержащей частицы алмаза [26, 27]. Авторы работы [26] называют такую обработку новым нуклеационным процессом (new nucleation process, NNP) и путем оптимизации его параметров, по-видимому, в первую очередь за счет использования суспензии наноалмаза, достигают плотности зародышеобразования свыше 10^{12} см⁻². При этом шероховатость поверхности пленок толщиной 60 нм, полученных на кремниевых подложках, не превышает 3 нм. Особенно гладкой является обратная сторона пленок, примыкающая к подложке, которая характеризуется шероховатостью на атомарном уровне около 0,3 нм.

Для получения достаточно толстых (>100 нм) слоев алмаза с наноструктурой не-

достаточно обеспечить высокую плотность образования зародышей на поверхности подложки в начальной стадии роста. Требуется создать условия, при которых процесс вторичной нуклеации будет преобладать над процессом роста уже сформированных кристаллитов. Установлено, что добиться измельчения зерна позволяет частичная или полная замена водорода в составе газовой смеси на инертный газ. Нанокристаллические алмазные пленки можно получать при всех используемых для получения алмазных покрытий способах активации газовой фазы с пониженной (вплоть до нуля) концентрацией водорода [3, 31 – 34].

На рис. 1 показано изменение морфологии ростовой поверхности пленок, полученных из газовой фазы СВЧ разряда, которое происходит при увеличении содержания аргона в газовой смеси при неизменном содержании CH₄ равном 1%. Снимки иллюстрируют последовательный переход от микрокристаллического к нанокристаллическому алмазу при

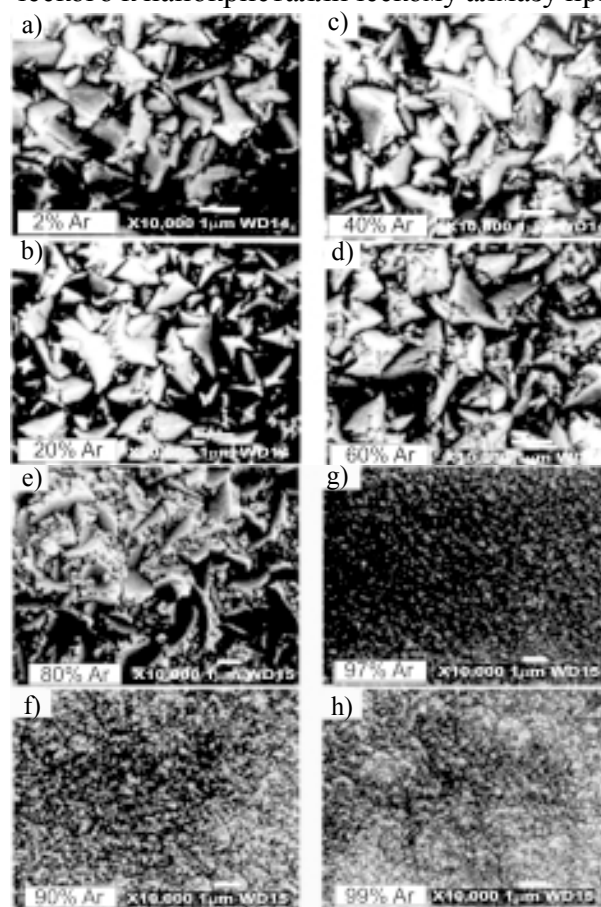


Рис. 1. Электронно-микроскопическое изображение поверхности алмазных пленок, полученных в плазме СВЧ разряда, при различном содержании аргона в газовой смеси Ar/H₂/CH₄. Процентное содержание CH₄ не меняется и составляет 1% [3].

увеличении процентного содержания аргона от 2% до 99%.

Микроскопия поперечного сечения таких пленок, представленная на рис. 2, свидетельствует, что при высоком содержании аргона (свыше 90%) подавляется столбчатый рост кристаллитов алмаза и происходит измельчение размера зерен до наноуровня во всех направлениях [3].

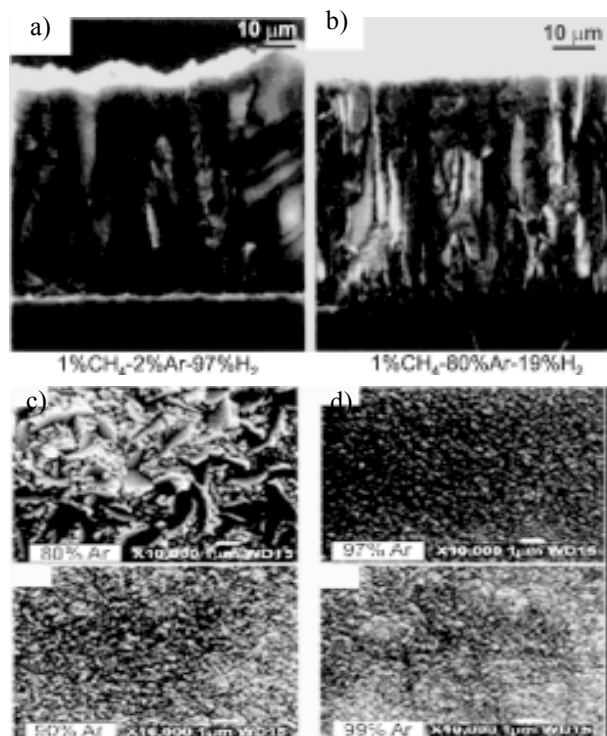


Рис. 2. Электронно-микроскопическое изображение поперечного сечения алмазных пленок, полученных в плазме СВЧ разряда, при различном содержании аргона в газовой смеси $Ar/H_2/CH_4$. Процентное содержание CH_4 не меняется и составляет 1% [3].

Подобное влияние добавок аргона на изменение структуры алмазных покрытий наблюдается и при использовании метода “горячей нити”. Согласно диаграмме (см. рис. 3), приведенной в работе [34], переход от микрокристаллической к нанокристаллической структуре в алмазных покрытиях наблюдается при концентрации аргона в газовой фазе около 90%.

Некоторые авторы полагают, что основным радикалом, “строительным кирпичиком” в процессе роста таких наноалмазных пленок является димер C_2 , в отличие от метилового радикала CH_3 при синтезе микрокристаллических алмазных пленок [3, 25]. Аргументом в пользу этого предположения является практически полная идентичность

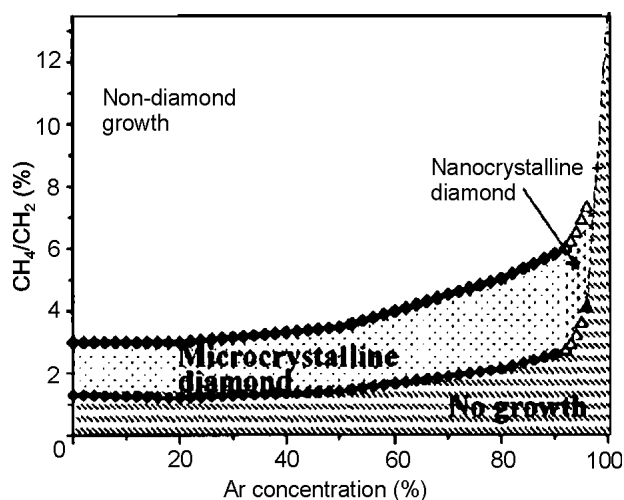


Рис. 3. Структурная диаграмма роста CVD-алмаза, синтезированного методом “горячей нити” в системе $Ar/H_2/CH_4$ [34].

структуры нанокристаллических пленок, полученных в смесях аргона, как с метаном, так и с фуллереном C_{60} , который является хорошим поставщиком C_2 . Однако, ряд авторов, проводивших диагностику плазмы, использованной для получения нанокристаллических алмазных пленок, считает, что роль димера C_2 преувеличена [19, 35 – 37]. В работе [36] показано, что уменьшение содержания водорода в смеси приводит к увеличению степени ионизации плазмы и эффективности разложения метана, причем радикал C_2 не является преобладающим. Авторы работы [37] полагают, что формирование нанокристаллической структуры в пленках определяется электронной температурой в $Ar/H_2/CH_4$ плазме и происходит, если она составляет 0,3 – 0,5 эВ. Увеличение доли CH_4 в газовой смеси свыше 2% сопровождалось ростом электронной температуры, что приводило к формированию аморфных пленок.

Изменение состава рабочей газовой смеси H_2/CH_4 путем замены водорода на аргон является не единственным способом обеспечить условия, необходимые для формирования нанокристаллической структуры в алмазных пленках. Так, в работе [22] показано, что такие условия можно реализовать, при СВЧ газофазном осаждении алмазных пленок из смеси 17% CH_4 с N_2 . Независимо от типа и шероховатости подложки, а также способа ее предварительной подготовки, пленки, осажденные при давлении такой смеси ~40 Торр

и температуре подложки 600 °С, содержали нанокристаллиты алмаза размером 3 – 5 нм.

Один из приемов, который способствует получению алмазных пленок с наноструктурой, является осаждение в условиях бомбардировки заряженными частицами: ионами или электронами. Бомбардировка этими частицами реализуется при подаче потенциала смещения на подложку. Авторы работы [6], которые получали пленки методом “горячей нити” в водород-метановой смеси, установили, что бомбардировка поверхности осаждаемой пленки электронами, приводит к росту интенсивности процесса зародышеобразования. Путем подачи положительного потенциала смещения на кремниевую подложку плотность образования зародышей увеличивали от 10^8 – 10^9 см⁻² (без потенциала) до $4 \cdot 10^{11}$ см⁻² при плотности электронного тока на подложку 0,8 А/см². При этом наблюдалось увеличение скорости роста алмазных пленок и уменьшение их шероховатости. Однако, обычно на подложку подают отрицательный потенциал смещения.

В первую очередь прием подачи отрицательного потенциала на подложку используют на стадии предварительной обработки поверхности подложки для интенсификации процесса зародышеобразования (bias-enhanced nucleation, BEN-процесс) [27, 38 – 41]. Например, ионная обработка подложки в водородметановой газовой смеси в течение 5 минут при потенциале –125 В позволяет в СВЧ разряде получить плотность образования зародышей алмаза 10^{11} см⁻² [27].

Подачу потенциала смещения на подложку используют не только на стадии зародышеобразования, но и для осаждения пленок [23, 42 – 47]. Особенности получения нанокристаллических алмазных пленок в условиях бомбардировки положительными ионами из плазмы тлеющего разряда постоянного тока детально исследованы в работах [23, 44 – 47]. В работе [45] показано, что формирование наноструктурных алмазных покрытий из водород-метановой смеси имело место при подаче потенциала смещения на подложку – 500 В и строго определенной температуре подложки 880 °С ± 10 °С. При отклонении от этой температуры на ±80 °С пленка имела

графитоподобную структуру. По результатам исследований авторы предположили, что образование зародышей алмаза происходит не на поверхности роста, а в результате твердофазных реакций в подповерхностном слое растущей пленки. Механизм формирования аморфно-кристаллических композитов является многостадийным и включает [13]:

- формирование аморфного углерода с низкой плотностью, содержащего графитоподобные слои перпендикулярные поверхности подложки;
- рост плотности аморфного углерода в результате насыщения поверхности растущей пленки водородом путем субимплантационных процессов и формирование а-С:Н структуры с концентрацией водорода до 20 ат.%;
- зарождение алмазных кластеров в а-С:Н слое с повышенной плотностью путем фазового перехода $sp^2 \rightarrow sp^3$, приводящего к релаксации напряжений;
- рост до нанометровых размеров алмазных зерен в матрице а-С:Н за счет стабилизирующего эффекта высокой плотности этого слоя и бомбардировки энергетичными частицами.

Дальнейший рост покрытия определяется кинетикой процессов роста и травления сформированной таким образом алмазной и графитоподобной фазы.

Влияние ионной бомбардировки подложки сказывается и при осаждении алмазных пленок с использованием Ar/H₂/CH₄ газовой смеси. Исследования в работе [43] совместного воздействия добавок аргона в газовой фазе и подачи потенциала на подложку показали, что при росте потенциала смещения величина концентрации аргона, необходимая для формирования наноструктуры в алмазных покрытиях, снижается. При определенных условиях концентрация Ar, необходимая для роста ультрананоструктурных алмазных покрытий, может составлять лишь 10%. С влиянием ионной бомбардировки связывают полученные результаты и авторы работ [15 – 17], осаждавшие нанокристаллические алмазные покрытия из плазмы тлеющего разряда в скрещенных E/H полях. Переход от микро-структурных пленок к наноструктурным в

тлеющем разряде наблюдался при введении аргона уже в количестве 20%, в отличие от осаждения в СВЧ разряде, когда подобные изменения происходили при концентрации аргона близкой к 80% [3].

Помимо состава газовой фазы при синтезе наноструктурных алмазных покрытий важнейшим параметром является температура подложки. Здесь следует отметить, что независимо от способа активации рабочего газа и способа подготовки подложки, большая часть пленок, в которых формировалась нанокристаллическая структура, получены при температуре подложки в диапазоне 650 – 900 °С со скоростью осаждения не более 1 мкм/час.

АТТЕСТАЦИЯ НАНОСТРУКТУРНЫХ АЛМАЗНЫХ ПЛЕНОК

Наличие в углероде различных валентных состояний, определяющих многообразие полиморфных модификаций этого элемента, затрудняет однозначное определение структуры углеродных конденсатов. Для всестороннего анализа структуры пленок могут быть использованы разнообразные методы: сканирующая и трансмиссионная электронная микроскопия, рентгеновская дифрактометрия, рентгеновский абсорбционный анализ, вторичная масс-спектрометрия, Рамановская спектроскопия (комбинационное рассеяние), рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, резерфордское обратное рассеяние и др. Анализ литературных данных свидетельствует, что наиболее часто используют сочетание, как минимум, трех методов: сканирующей электронной микроскопии, рентгеновской дифрактометрии и Рамановской спектроскопии. В качестве иллюстрации возможностей этих методов и разнообразия получаемых структур весьма наглядными являются результаты, представленные в работе [33], где изучалось влияние содержания CH_4 в составе $\text{Ar}/\text{H}_2/\text{CH}_4$ газовой смеси на структуру и свойства углеродных CVD-пленок на кремниевых подложках. Содержание H_2 в смеси оставалось постоянным и составляло 5%.

На рис. 4 приведено электронно-микроскопическое изображение поверхности плен-

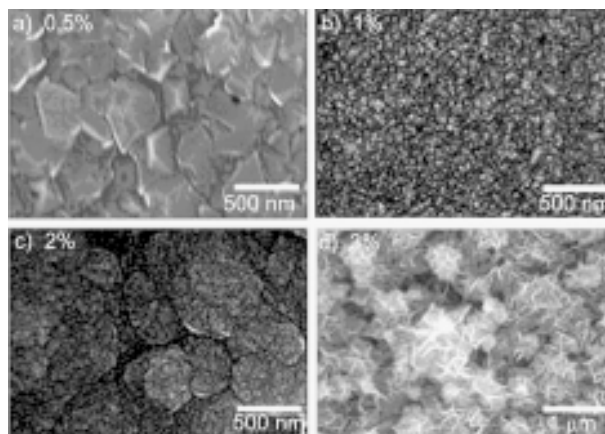


Рис. 4. Электронно-микроскопическое изображение поверхности алмазных пленок, полученных в плазме СВЧ разряда, в смеси $\text{Ar}/\text{H}_2/\text{CH}_4$ с высоким содержанием Ar при различной концентрации CH_4 : а) – 0,5% CH_4 ; б) – 1% CH_4 ; в) – 2% CH_4 ; д) – 3% CH_4 . Процентное содержание H_2 не меняется и составляет 5% [33].

нок, полученных при разной концентрации CH_4 в диапазоне от 0,5 до 3%, а на рис. 5 результаты рентгеноструктурных исследований и Рамановские спектры этих пленок. Видно, что незначительное увеличение содержания CH_4 от 0,5 до 1% приводит к кардинальным изменениям морфологии поверхности полученных пленок. Структура пленок изменяется от микрокристаллической (рис. 4а) до ультра-нанокристаллической (рис. 4б). При этом рентгенограммы этих пленок практически идентичны (рис. 5). На них выявляются достаточно интенсивные отражения алмаза (111), (220) и (311). Никакие другие фазы рентгенографически не выявляются. Отличия в структуре пленок видны на Рамановских спектрах (рис. 5). На спектре микрокристаллической пленки, полученной при 0,5% CH_4 , помимо острого и интенсивного пика характерного для sp^3 -связи кристаллического алмаза 1333 см^{-1} присутствуют более слабые и широкие полосы в диапазоне $1400 - 1900\text{ см}^{-1}$, принадлежащие графитоподобному углероду с sp^2 -связями, который располагается на границах алмазных зерен. Спектр пленки, полученной при 1% CH_4 , является характерным для нанокристаллического алмаза. Линия алмаза 1333 см^{-1} сильно расширена и по интенсивности соизмерима с пиками графитоподобного углерода. Кроме того, на спектре присутствует явно выраженный пик вблизи 1150 см^{-1} , который приписывают именно наноалмазу [3, 48, 49].

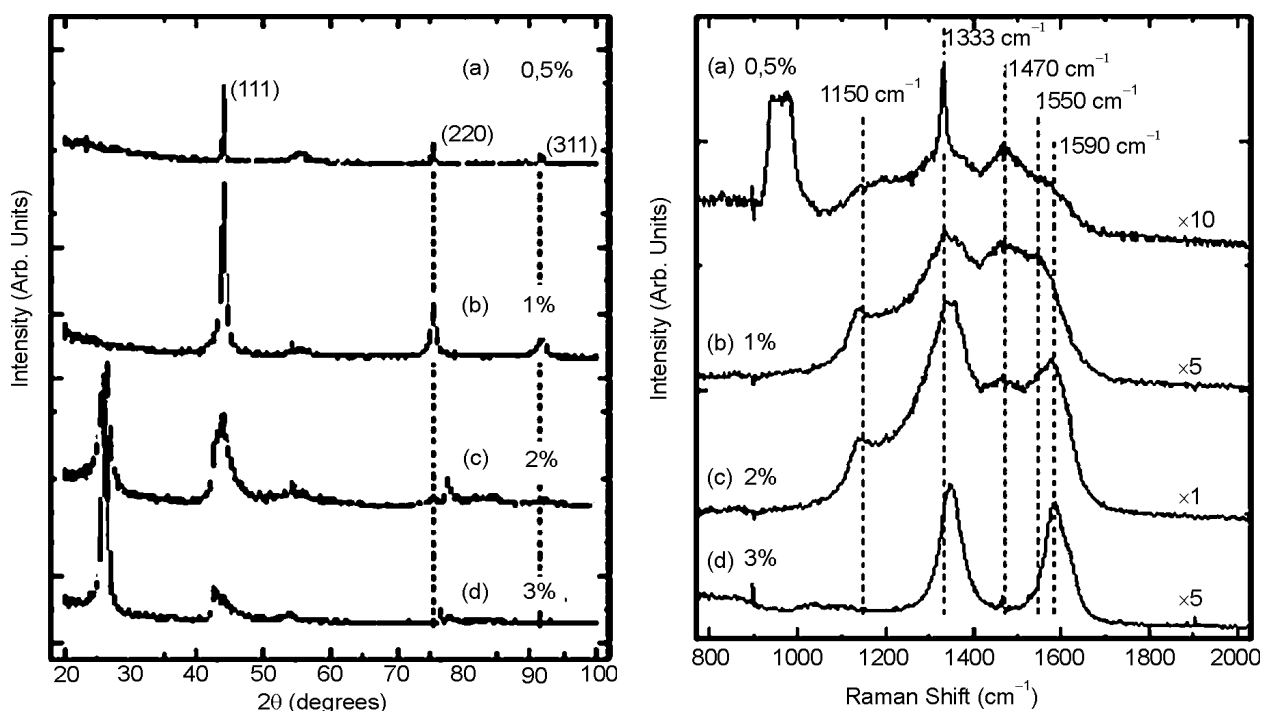


Рис. 5. Рентгеновские дифрактограммы (слева, излучение Си-K α) и Рамановские спектры (справа, лазер 532 нм) алмазных пленок, показанных на рис. 4 [33].

При дальнейшем увеличении содержания CH_4 до 2% микроструктура покрытий принимает вид сросшихся круглых в сечении конгломератов, поверхность которых покрыта более мелкими наноразмерными образованиями. Подобная структура, так называемая “cauliflower” (цветная капуста), часто формируется в нанокристаллических алмазных пленках. Формирование “cauliflower” структуры можно объяснить процессами роста начальных зародышей алмазной фазы, внедренных в подложку благодаря “засеву”, в условиях высокой скорости образования вторичных зародышей на поверхности роста. В результате пленка состоит из конгломератов, образованных нанокристаллами алмаза. Увеличение размеров таких конгломератов происходит до встречи с другими подобными образованиями, как это имеет место при росте островковой пленки. Размеры конгломератов определяются плотностью зародышеобразования на поверхности подложек и увеличиваются с ростом толщины пленок. Средние же размеры более мелких образований на микроскопических снимках нанокристаллических пленок близки к значениям размера областей когерентного рассеяния, которые определяются по уширению линий алмаза на рентгенограммах [8, 16, 19, 20, 27, 33, 43].

Отличительной особенностью пленок с “cauliflower” структурой, полученных в работе [33] и представленных на рис. 4с, является присутствие значительного количества наноструктурного графита, который проявляется рентгенографически в виде отдельно расположенных линий вблизи 26,7 и 77,6° и линии на 42,2°, которая накладывается на линию (111) алмаза (рис. 5). Рентгенографические данные подтверждаются Рамановскими спектрами, на которых присутствуют пики кристаллического графита 1360 и 1590 cm^{-1} .

Пленки, полученные в работе [33], при содержании 3% CH_4 имеют рыхлую пластинчатую структуру (рис. 4д). Рентгеноструктурные и Рамановские исследования свидетельствуют, что основной фазой в этих пленках является нанокристаллический графит (рис. 5). Однако, пленки с подобной морфологией поверхности могут быть и преимущественно наноалмазными. Авторы работ [50, 51] получали пленки, состоящие из тонких нанопластинок алмаза, расположенных преимущественно перпендикулярно поверхности подложки.

Таким образом, для получения достоверного представления о структуре наноалмазных пленок и прогнозирования их свойств, требуются комплексные исследования с при-

менением различных методов, которые позволяют: изучить морфологию поверхности пленок, подтвердить наличие кристаллического алмаза и определить размер кристаллитов, а также, проанализировать присутствие и количество неалмазных форм углерода.

НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ АЛМАЗНЫХ ПЛЕНОК И ПЕРСПЕКТИВЫ ИХ ПРИМЕНЕНИЯ

Наноструктурные алмазные пленки благодаря своей структуре обладают по сравнению с крупно- и микрокристаллическими материалами высокой однородностью механических, теплофизических и других свойств, что уже само по себе важно для любых материалов в большинстве случаев их применения. Вследствие ограничения размеров кристаллов при росте алмазных наноструктурных пленок ростовая поверхность пленки имеет низкую шероховатость, которая по данным исследователей может иметь значения от нескольких единиц до нескольких десятков нанометров [3, 6, 26, 38, 52]. Это позволяет расширить возможность применения алмазных покрытий, прежде всего, в трибологии, оптике, при создании устройств на поверхностных акустических волнах и других уже известных применений алмазных материалов, где требуется высокая чистота обработки рабочих поверхностей. В частности, наноструктурные алмазные покрытия обладают морфологическими и механическими свойствами, которые идеально подходят для применения в конструкциях микроэлектромеханических систем (MEMS) и микро механических агрегатов (ММА) [3, 8, 21, 53, 54]. Низкие значения коэффициента трения (вплоть до величины $\sim 0,01$) для разных пар трения и условий скольжения в сочетании с очень малыми значениями величины износа порядка $(10^{-7} - 10^{-10}) \text{ мм}^3 \text{Н}^{-1} \text{м}^{-1}$, позволяют закладывать проектный срок службы MEMS и ММА на базе наноструктурных алмазных покрытий в 10000 раз больший, чем при их создании на основе кремния [53].

Низкая шероховатость наноструктурных алмазных покрытий – важное преимущество перед крупно кристаллическими покрытиями, поскольку исключается трудоемкая опе-

рация по обработке поверхности крупно кристаллических алмазных покрытий для возможности их применения в перечисленных случаях, но это, пожалуй, не главное. Функционально в этих применениях не используются какие-либо новые в качественном или количественном выражении свойства, не присущие алмазу как материалу. В этом отношении значительно больший интерес вызывают результаты исследований и большие достижения в области получения легированных наноструктурных алмазных покрытий, обладающих электропроводностью [55].

Как показали исследования, при получении нанокристаллических алмазных покрытий с введением в газовую фазу азота можно получать пленки с *n*-типом проводимости [56]. Проводимость таких пленок при комнатной температуре в зависимости от концентрации азота в газовой фазе и других условий синтеза наноструктурных алмазных пленок может изменяться в очень широких пределах от $(10^{-10} - 10^{-9}) \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ до $\sim (10 - 100) \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ [25, 57, 58]. Известно, что при легировании алмаза азотом глубина залегания донорных центров азота составляет 1,7 эВ. При такой энергии активации невозможно обеспечить существенное изменение проводимости алмаза при комнатной температуре [58]. Исследования показали, что изменение проводимости наноструктурных алмазных пленок при введении азота связано с захватом азота межзеренными прослойками из аморфизированного углерода, которые по объему в наноструктурных алмазных покрытиях могут составлять до 10% от общего содержания в них углерода в виде алмазной фазы. Таким образом, в данном случае имеет место изменение свойств материала, обусловленное действительно его переходом к наноструктурному состоянию.

Возможность получать достаточно просто проводящие наноструктурные алмазные пленки, формировать тонкие и ультратонкие (от ~ 100 нм) гладкие, сплошные, без сквозной пористости покрытия на достаточно больших поверхностях разнообразной формы и с хорошей адгезией сделали их чрезвычайно интересными для применения в ряде областей современного приборостроения. Алмаз –

один из самых перспективных материалов для создания высоко эффективных электронных эмиттеров благодаря малому или отрицательному электронному средству. Это свойство наноалмазных материалов позволяет существенно понижать эффективную работу выхода электронов и понижать порог эмиссии не накаливаемых катодов [9, 20, 49, 59]. Для нанокристаллических алмазных тонких пленок был достигнут порог эмиссии при напряженности электрического поля на уровне ~ 1 В/мкм и плотность тока $4 \cdot 10^{-4}$ А/см² при напряженности электрического поля 4 В/мкм [3]. Для так называемых N-допированных нанокристаллических пленок, т.е. полученных синтезом из газовой фазы с добавками азота, порог эмиссии был снижен до уровня 0,2 – 0,3 В/мкм [60]. Использование материалов для не накаливаемых катодов с подобными характеристиками перспективно, например, для изготовления плоских дисплеев с высокой яркостью и низким энергопотреблением.

N-допированные нанокристаллических алмазные пленки могут использоваться не только для создания высоко эффективных электронных эмиттеров, но и для термоэлектронных эмиттеров. [60, 61]. В работе [61] было показано, что N-допирование нанокристаллических алмазных пленок позволяет получить чрезвычайно низкие (на уровне $\sim 5 \cdot 10^{-5}$ В/мкм) пороговые значения для термоэлектронной эмиссии уже при температуре 260 °С. При температуре 670 °С ток насыщения достигался при напряженности поля $5,6 \cdot 10^{-3}$ В/мкм и имел величину 1,4 мА с площади электрода в 2 см².

Нанокристаллические электропроводящие алмазные материалы представляют исключительный интерес для применения в качестве электродного материала. При оценке электродных материалов, предназначенных для использования в электрохимических устройствах (электролизерах, электрохимических датчиках и анализаторах и т.п.), сопоставляют их коррозионную стойкость, стабильность электрохимических свойств, область потенциалов идеальной поляризуемости (окно потенциалов) и величину в ней фонового тока. Используемые в настоящее время в качестве

электродных материалов такие материалы, как золото, стеклоуглерод, кремний, двуокись олова, цинка и ряд других не обладают желательной химической стабильностью и воспроизводимостью свойств поверхности в растворах электролитов. По совокупности этих свойств алмазные электроды не имеют себе равных [48, 62 – 64]. Алмазные электроды обладают наибольшим окном потенциалов в растворах электролитов, который достигает более 3 В (типичное значение 3,25 – 3,5 В) и имеют чрезвычайно низкий и стабильный фоновый ток, не превышающий десятых долей мкА·см⁻². Это в 10 раз ниже, чем фоновый ток, например, в буферных растворах фосфорной кислоты для золота, и в 100 раз ниже, чем для стеклоуглерода. Поверхность наноструктурных алмазных электродов обладает слабой адсорбционной способностью по отношению к полярным молекулам, чем объясняется ее слабое загрязнение и высокая стабильность электрохимических свойств, которая в воздухе может быть неизменна в течение месяцев. Стабильность электрохимических характеристик таких электродов обеспечивается также их суперстабильностью структурных и морфологических характеристик в широкой гамме электролитов и расплавов солей при комнатных и повышенных температурах, плотностях тока от долей до десятков А/см². Перечисленные свойства наноструктурных электропроводящих алмазных материалов определяют чрезвычайно перспективность использования их при создании аналитических приборов для определения сверх малых концентраций органических и неорганических веществ в растворах, а также других приборов и оборудования, например, для приборов мониторинга загрязнения окружающей среды, очистки сточных вод и высокотоксичных органических и неорганических отходов различных производств.

Наряду с исключительными электрохимическими свойствами алмазные материалы обладают превосходной биосовместимостью благодаря своему составу, поскольку углерод является одним из базисных элементов всей органической материи. Поэтому наноструктурные алмазные материалы имеют огром-

ные перспективы для применения в биотехнологиях, в нейрохирургии и протезировании [63, 65]. Достижения в синтезе высоко-электропроводящих нанокристаллических алмазных пленок и нанопроводников открывают путь к созданию сверхчувствительных биологических сенсоров, которые позволят на их основе разрабатывать методики и аппаратуру экспрессной, высокоэффективной диагностики распространенных и опасных болезней, таких как рак, туберкулез, гепатит и ряда других заболеваний. Поверхности наноструктурных алмазных пленок являются прекрасными платформами (подложками) при проведении биохимических и биофизических исследований, а микроэлектроды из этого материала могут быть использованы для получения соответствующей информации *in vivo*.

Технологии и аппаратура будущего требуют от применяемых материалов возможности интегрирования биофункциональных поверхностей различного назначения с элементами микроэлектроники или микромеханики в одном устройстве на базе одного материала [63]. Для большинства подходящих для использования в микроэлектронике материалов, таких как кремний, двуокись кремния, золото и некоторых других, в растворах электролитов наблюдается деградация их биоповерхностных свойств. Подобная проблема при выборе материалов имеется и при создании микроэлектромеханических систем. Как в первом, так и во втором случае нанокристаллические алмазные материалы могут прекрасно сочетать в себе весь комплекс свойств, необходимых при решении затронутых вопросов.

Это весьма краткое описание свойств и далеко неполный перечень возможных применений наноструктурных алмазных материалов свидетельствует об актуальности и исключительной перспективности проводимых работ в новом направлении – синтезе алмазных материалов в наноструктурном состоянии методом активированного химического осаждения из газовой фазы. Исследования по получению наноструктурных алмазных пленок и изучение их свойств послужило новым толчком к появлению повышенного интереса специалистов из разных областей

науки и техники к использованию уникальных свойств алмазных материалов в новых разработках.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Наноструктурные алмазные пленки, полученные методом химического газофазного осаждения, являются новым материалом, имеющим широкий потенциал использования в различных областях науки и техники. В первую очередь они могут быть использованы для создания уникальных упрочняющих и защитных покрытий, холодных катодов, электрохимических электродов, оптически прозрачных окон. Для получения нанокристаллических алмазных CVD-пленок используются те же методы активации газовой фазы, что и для синтеза пленок с микрокристаллической структурой. Ограничение размера кристаллитов на уровне 3 – 100 нм достигается изменением состава газовой фазы, оптимизацией параметров газофазного осаждения и предварительной подготовкой поверхности подложек, с целью создания условий, при которых процесс вторичной нуклеации будет преобладать над процессом роста уже сформированных кристаллитов.

При создании сплошных ультратонких алмазных нанокристаллических пленок используются приемы предварительной подготовки поверхности, которые позволяют обеспечить однородную нуклеацию с плотностью центров не хуже 10^9 см^{-2} . Для интенсификации процесса зародышеобразования используют: технологии “засева” поверхности подложки при помощи алмазного порошка; нанесение подслоя поликристаллического CVD алмаза; зарождение в условиях ионной бомбардировки; комбинированные способы.

Для получения методом CVD достаточно толстых (>100 нм) наноструктурных алмазных покрытий в настоящее время сформировалось два основных направления. Во-первых, измельчения зерна добиваются путем частичной или полной замены водорода в составе газовой смеси H_2/CH_4 , традиционно используемой для осаждения поликристаллических алмазных пленок, на более тяжелый газ, например аргон. Во-вторых, используют осаждение пленок при потенциале смещения

на подложке, обуславливающим ионную или электронную бомбардировку.

При всем многообразии обсуждаемых механизмов, ответственных за формирование наноструктуры в алмазных пленках, ключевыми факторами, на наш взгляд, являются:

- высокая степень ионизации газов в реакционном объеме и эффекты, связанные с изменением энергетического состояния адатомов и комплексов, участвующих в синтезе пленки;
- бомбардировка растущей поверхности пленки заряженными частицами плазмы;
- релаксационные процессы, происходящие под действием ионной бомбардировки, как на ростовой поверхности, так и в приповерхностных слоях формирующегося покрытия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Стрельницкий В.Е., Аксенов И.И. Пленки алмазоподобного углерода. – Харьков.: ИПП “Контраст”, 2006. – 344 с.
2. Ральченко В., Конов В. CVD-алмазы: применение в электронике//Электроника: Наука, Технология, Бизнес.– 2007. – № 4. – С. 58-67.
3. Gruen D.M. Nanocrystalline diamond films// Annu. Rev. Mater. Sci. – 1999, – Vol. 29. – P. 211-259.
4. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2005. – 416 с.
5. Gleiter H. Nanostructured materials: basic concepts and microstructure//Acta mater. – 2000. – Vol. 48. – P.1-29.
6. Huang S.V., Hsu H.C., You M.S., Hong F.C. Growth of diamond films with high surface smoothness//Diamond & Related Materials. – 2006. – Vol. 15. – P. 22–28.
7. Gan L., Bolker A., Saguy C., Kalish R. et al. The effect of grain boundaries and adsorbates on the electrical properties of hydrogenated ultra nano crystalline diamond//Diamond & Related Materials. – 2009. – Vol. 18. – P. 1118-1122.
8. You M.S., Hong F.C., Jeng Y.R., Huang S.M. Low temperature growth of highly transparent nanocrystalline diamond films on quartz glass by hot filament chemical vapor deposition//Diamond & Related Materials. – 2009. – Vol. 18. – P. 155-159.
9. Chen H. C., Palnitkar U., Sundaravel B., Lin I.N. et al. Enhancement of field emission properties

in nanocrystalline diamond films upon 100 MeV silver ion irradiation//Diamond & Related Materials – 2009. – Vol. 18. – P. 164-168.

10. Пашнев В.К., Опалев О.А., Грицына В.И., Бизюков Ю.А., Брык В.В., Стрельницкий В.Е., Колупаева З.И. Осаждение алмазных покрытий с использованием тлеющего разряда, стабилизированного магнитным полем//Физическая инженерия поверхности.– 2003.– Т. 1, № 1. – С. 49-55.
11. Выровец И.И., Грицына В.И., Дудник С.Ф., Опалев О.А., Решетняк Е.Н., Стрельницкий В.Е. Рентгенографическое исследование структуры и напряженного состояния алмазных покрытий, полученных в тлеющем разряде//ВАНТ, Серия: Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники. – 2008. – № 1 (17). – С. 142-146.
12. Пашнев В.К., Стрельницкий В.Е., Опалев О.А., Грицына В.И. и др. Использование тлеющего разряда, стабилизированного магнитным полем, для синтеза алмазных покрытий//ВАНТ, Серия: Вакуум чистые материалы, сверхпроводники. – 2004. – № 6 (14). – С. 50-60.
13. Выровец И.И., Грицына В.И., Опалев О.А., Решетняк Е.Н., Стрельницкий В.Е. Формирование поликристаллических алмазных пленок в тлеющем разряде, стабилизированном магнитным полем//Материалы международной конференции “Физико-химические основы формирования и модификации микро- и наноструктур”.– Харьков: НФТЦ. – 2007. – С. 23-25.
14. Выровец И.И., Грицына В.И., Опалев О.А., Решетняк Е.Н., Стрельницкий В.Е. Использование микро- и нанодисперсного алмаза для осаждения поликристаллических алмазных пленок в тлеющем разряде//Физическая инженерия поверхности. – 2007. – Т. 5, № 1-2. – С. 87-93.
15. Выровец И.И., Грицына В.И., Дудник С.Ф., Опалев О.А., Решетняк О.М., Стрельницкий В.Е. Газофазное химическое осаждение нанокристаллических алмазных пленок//Сб. докладов Харьковской нанотехнологической ассамблеи.–Харьков.–2008.–Т. 1. – С. 248-255.
16. Vyrovets I.I., Grytsyna V.I., Dudnik S.F., Opalev O.A., Reshetnyak E.N., Strel’nitskij V.E. Surface morphology and structure of nanocrystalline diamond films deposited in CH₄/H₂/Ar glow discharge plasma//Functional Materials. – 2009. – Vol. 16, № 2. – P. 155-160.

17. Выровец И.И., Грицына В.И., Дудник С.Ф., Опалев О.А., Решетняк Е.Н., Стрельницкий В.Е. Формирование наноструктурных алмазных пленок в плазме тлеющего разряда// Материалы первой международной научной конференции по наноструктурным материалам. – Минск. – 2008. – С. 360-361.
18. Stacey A., Aharonovich I., Prawer S., Butler J. Controlled synthesis of high quality micro/nano-diamonds by microwave plasma chemical vapor deposition//Diamond & Related Materials. – 2009. – Vol. 18. – P. 51-55.
19. Barbosa D.C., Almeida F.A., Silva R.F., Ferreira N.G. et al. Influence of substrate temperature on formation of ultrananocrystalline diamond films deposited by HFCVD argon-rich gas mixture//Diamond & Related Materials. – 2009. – Vol. 18. – P. 1283-1288.
20. Wang C.S., Chen H.C., Cheng H.F., Lin I.N. Synthesis of diamond using ultra-nanocrystalline diamonds as seeding layer and their electron field emission properties//Diamond & Related Materials. – 2009. – Vol. 18. – P. 136-140.
21. Popov C., Favaro G., Kulisch W., Reithmaier J. Influence of the nucleation density on the structure and mechanical properties of ultrananocrystalline diamond films//Diamond & Related Materials. – 2009. – Vol. 18. – P. 151-154.
22. Popov C., Bliznakov S., Kulisch W. Influence of the substrate nature on the properties of nanocrystalline diamond films//Diamond & Related Materials. – 2007. – Vol. 16. – P. 740-743.
23. Gouzman I., Fuchs O., Lifshitz Y., Michaelson Sh. et al. Nanodiamond growth on diamond by energetic plasma bombardment//Diamond & Related Materials. – 2007. – Vol. 16. – P. 762-766.
24. Fernandes A.J.S., Neto M.A., Almeida F.A., Silva R.F. et al. Nano- and micro-crystalline diamond growth by MPCVD in extremely poor hydrogen uniform plasmas//Diamond & Related Materials. – 2007. – Vol. 16. – P. 757-761.
25. Ральченко В.Г., Кононов В.И., Савельев А.В., Попович А.Ф. и др. Свойства легированных алмазных пленок, выращенных в СВЧ разряде//Сб. докладов XVII Международного симпозиума “Тонкие пленки в электронике”. – М.: МВТУ. – 2005. – С. 541-546.
26. Sumant A., Gilbert P., Grierson D., Konicek A. et al. Surface composition, bonding, and morphology in the nucleation and growth of ultrathin, high quality nanocrystalline diamond films //Diamond & Related Materials. – 2007. – Vol. 16. – P. 718-724.
27. Liu Y.K., Tso P.L., Lin I.N., Tzeng Y. et al. Comparative study of nucleation processes for the growth of nanocrystalline diamond//Diamond & Related Materials. – 2006. – Vol. 15. – P. 234-738.
28. Cicala G., Bruno P., Benedic F., Silva F. et al. Nucleation, growth and characterization of nanocrystalline diamond films//Diamond & Related Materials. – 2005. – Vol. 14. – P. 421-425.
29. Silva F., Benedic F., Bruno P., Gicquel A. Formation of <110> texture during nanocrystalline diamond growth: an X-ray diffraction study//Diamond & Related Materials. – 2005. – Vol. 14. – P. 398-403.
30. Дворкин В.В., Дзбановский Н.Н., Паль А.Ф., Суетин Н.В. и др. Использование ультрадисперсного алмаза для селективного осаждения легированных бором алмазных пленок//Физика твердого тела. – 2004. – Т. 46, Вып.4. – С. 710-713.
31. Birrell A., Gerbi J.E., Auciello O., Gibson J.M. Interpretation of Raman spectra of ultrananocrystalline diamond//Diamond & Related Materials. – 2005. – Vol. 14. – P. 86-92.
32. Huang W., Tran D., Asmussen J., Grotjohn T. et al. Synthesis of thick, uniform, smooth, ultrananocrystalline diamond films by microwave plasma-assisted chemical vapor deposition//Diamond & Related Materials. – 2006. – Vol. 15. – P. 341-344.
33. Show Y., Swope V. M., Swain G. M. The effect of the CH₄ level on the morphology, microstructure, phase purity and electrochemical properties of carbon films deposited by microwave-assisted CVD from Ar-rich source gas mixtures//Diamond & Related Materials. – 2009. – Vol. 18. – P. 1426-1434.
34. Lin T., Yu G., Wee T, Shen Z. 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.
35. May P.W., Smith J.A., Mankelevich Yu.A. Deposition of NCD films using hot filament CVD and Ar/CH₄/H₂ gas mixtures//Diamond & Related Materials. – 2006. – Vol. 15. – P. 345-352.
36. Zhou H., Watanabe J., Miyake M., Ogino A. et al. Optical and mass spectroscopy measurements of Ar/CH₄/H₂ microwave plasma for nano-crystalline diamond film deposition//Diamond & Related Materials. – 2007. – Vol. 16. – P. 675-678.
37. Ikada R., Kato K., Abe T., Iizuka S. Nanocrystalline diamond deposition in electron-

- temperature-controlled CH₄/H₂/Ar plasma//Thin Solid Films. – 2006. – Vol. 506-507. – P. 73-76.
38. Mortet V., D'Haen J., Potmesil J., Kravets R. Thin nanodiamond membranes and their microstructural, optical and photoelectrical properties //Diamond & Related Materials.– 2005. –Vol. 14. – P. 393-397.
 39. Lee Y.C., Lin S.J., Pradhan D., Lin I.N. Improvement on the growth of ultrananocrystalline diamond by using pre-nucleation technique//Diamond & Related Materials. – 2006. – Vol. 15. – P. 353-356.
 40. Saada S., Pochet S., Rocha L., Arnault J.C. et al. Real time investigation of diamond nucleation by laser scattering//Diamond & Related Materials. – 2009. – Vol. 18. – P. 707-712.
 41. Slapa M., Szmidski J., Szczesny A., Snielikowski P. et al. Ultra-thin nanocrystalline diamond detectors//Diamond & Related Materials. – 2005. – Vol. 14. – P. 125-428.
 42. Huang S.M., Hong F.C. Low temperature growths of nanocrystalline by plasma-assisted hot filament chemical vapor deposition//Surf. & Coat. Technol.– 2006. – Vol. 200. – P. 3160-3165.
 43. Csikvari P., Somogyi A., Veres M., Hars G. et al. Investigation of the combined effect of argon addition and substrate bias on the growth of ultrananocrystalline diamond layers//Diamond & Related Materials. – 2009. – Vol. 18. – P. 1459-1465.
 44. Lifshitz Y., Meng X.M., Lee S.T., Akhveldiany R. et al. Visualization of diamond nucleation and growth from energetic species//Phys. Rev. Lett. – 2004. – Vol. 93, № 5. – P. 056101(4).
 45. Heiman A., Lakin E., Zolotoyabko E., Hoffman A. Microstructure and stress in nanocrystalline diamond films deposited by DC glow discharge CVD//Diamond & Related Materials. – 2002. – Vol. 11. – P. 601-607.
 46. Heiman A., Gouzman I., Christiansen S.H., Strunk H.P. et al. Nano-diamond films deposited by direct current glow discharge assisted chemical vapor deposition//Diamond & Related Materials. – 2000. – Vol. 9. – P. 866-871.
 47. Hoffman A., Gouzman I., Michaelson Sh. Formation mechanism of nano-diamond films from energetic species: From experiment to theory//Thin Solid Films. – 2006. – Vol. 515. – P. 14-26.
 48. Wang S., Swope V., Butler J., Feygelson T. et al. The structural and electrochemical properties of boron-doped nanocrystalline diamond thin-film electrodes grown from Ar-rich and H₂-rich source gases//Diamond & Related Materials. – 2009. – Vol. 18. – P. 669-677.
 49. Liu K.F., Chen L.J., Tai N.H., Lin I.N. Effect of Mo-buffer layer on the growth behavior and the electron field emission properties of UNCD films//Diamond & Related Materials. – 2009. – Vol. 18. – P. 181-185.
 50. Chen H.G., Chang L. Growth of diamond nanoplatelets on nanocrystalline diamond substrates //Diamond & Related Materials.– 2009. – Vol. 18. – P. 141-145.
 51. Raina S., Kang W.P., Davidson J.L. Nitrogen incorporated nanodiamond film with 'ridge' surface morphology for detection of bio-analyte//Diamond & Related Materials. – 2009. – Vol. 18. – P. 574-577.
 52. Miyake M., Ogino A., Nagatsu M. Characteristics of nano-crystalline diamond films prepared in Ar/H₂/CH₄ microwave plasma//Thin Solid Films. – 2007. – Vol. 515. – P. 4258-4261.
 53. Krauss A., Auciello O., Gruen D., Jayatissa A. et al. Ultrananocrystalline diamond thin films for MEMS and moving mechanical assembly devices//Diamond & Related Materials. – 2001. – Vol. 10. – P. 1952-1961.
 54. Abreu C.S., Amaral M., Oliveira F.J., Gomes J.R. et al. HFCVD nanocrystalline diamond coatings for tribo-applications in the presence of water//Diamond & Related Materials.– 2009. – Vol. 18. – P. 271-275.
 55. Hupert M., Muck A., Wang J., Stotter J. et al. Conductive diamond thin-films in electrochemistry//Diamond & Related Materials. – 2003. – Vol. 12. – P. 1940-1949.
 56. Williams O.A., Curat S., Gerbi J.E., Gruen D.M. et al. N-type conductivity in ultrananocrystalline diamond films//Appl. Phys. Lett.– 2001.–Vol. 85. – P. 1680-1682.
 57. Bhattacharyya S., Auciello O., Birrell J., Carlisle J. et al. Synthesis and characterization of highly-conducting nitrogen-doped ultrananocrystalline diamond films//Appl. Phys. Lett. – 2001. – Vol. 79. – P. 1441-1443.
 58. Pleskov Yu.V., Krotova M.D., Elkin V.V., Ralchenko V.G. et al. n-Type nitrogenated nanocrystalline diamond thin-film electrodes: The effect of the nitrogenation on electrochemical properties//Electrochimica Acta. – 2007. – Vol. 52. – P. 5470-5478.
 59. Huang B.R., Wu T.H., Jou S., Chen W.R. et al. Effect of triode structure on field emission properties of nanocrystalline diamond films//Diamond & Related Materials. – 2009. – Vol. 18. – P. 235-237.
 60. Suzuki M., Ono T., Sakuma N., Sakai T. Low-temperature thermionic emission from nitrogen-

- doped nanocrystalline diamond films on n-type Si grown by MPCVD//Diamond & Related Materials. – 2009. – Vol. 18. – P. 1274-1277.
61. Koeck F., Nemanich R. Low temperature onset for thermionic emitters based on nitrogen incorporated UNCD films//Diamond & Related Materials. – 2009. – Vol. 18. – P. 232-234.
62. Плесков Ю.В. Электрохимия алмаза//Аналитические обзоры Института электрохимии им. Фрумкина РАН. – 2003. – С. 1-21.
63. Qureshi A., Kang W., Davidson J., Gurbuz Y. Review on carbon-derived, solid-state, micro and nano sensors for electrochemical sensing applications//Diamond & Related Materials. – 2009. – Vol. 18. – P. 11401-1420.
64. Pietzka C., Denisenko A., Dipalo M., Kohn E. Nano-crystalline diamond electrodes with cap layer decorated by gold particles//Diamond & Related Materials. – 2010. – Vol. 19. – P. 56-61.
65. Shi B., Jin Q., Chen L., Auciello O. Fundamentals of ultrananocrystalline diamond (UNCD) thin films as biomaterials for developmental biology: Embryonic fibroblasts growth on the surface of (UNCD) films//Diamond & Related Materials. – 2009. – Vol. 18. – P. 596-600.

© Выровец И.И., Грицына В.И., Дудник С.Ф., Опалев О.А., Решетняк Е.Н., Стрельницкий В.Е., 2010