



УДК 539.23:620.187  
ГРНТИ 29.19.16

## СИНТЕЗ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК АЛМАЗОПОДОБНОГО УГЛЕРОДА ДЛЯ АВИАЦИОННЫХ КОНСТРУКЦИЙ МЕТОДОМ ИМПУЛЬСНОЙ ФОТОННОЙ ОБРАБОТКИ

*В.О. КУЗЬМИНА*

*ВУНЦ ВВС «ВВА имени профессора Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина» (г. Воронеж)*

Методом химической конверсии  $(C_3H_8)_{0,2}(C_4H_{10})_{0,8}$  на поверхности пластин кремния при активировании процессов синтеза излучением мощных импульсных ксеноновых ламп (диапазон длин волн 0,2-1,2 мкм) получены тонкие пленки алмазоподобного углерода. Методами дифракции быстрых электронов и просвечивающей электронной микроскопии исследована субструктура углеродных пленок.

*Ключевые слова:* наноалмаз, алмазоподобный углерод, импульсная фотонная обработка, просвечивающая электронная микроскопия, дифракция быстрых электронов.

### SYNTHESIS OF NANOCRYSTAL FILMS OF DIAMONDLIKE CARBON FOR AVIATION DESIGNS BY METHOD OF PULSE PHOTON PROCESSING

*V.O. KUZMINA*

*MESC AF «N.E. Zhukovsky and Y.A. Gagarin Air Force Academy» (Voronezh)*

After activation of synthesis processes by the radiation of powerful pulse xenon lamps (range of lengths of waves of 0,2-1,2 microns) on a surface of plates of silicon by method of chemical conversion thin films of diamondlike carbon have been received. Substructure of carbon films have been investigated by methods of the diffraction of high-velocity electrons (DHVE) and the translucent submicroscopy (TS).

*Keywords:* nanodiamond, diamondlike carbon, pulse photon processing, translucent submicroscopy, diffraction of high-velocity electrons.

**Введение.** В последнее десятилетие наблюдается устойчивый интерес к исследованию структуры алмазных порошков и суспензий с характерным размером кристаллических зерен менее 100 нм, так называемых наноалмазов.

Этот интерес диктуется, в первую очередь, последовательно расширяющимся списком возможных применений наноалмазов. Кроме достаточно очевидного использования наноалмазов для финишной полировки, в качестве компоненты антифрикционных жидкостей, эпоксидной матрицы, все большее внимание уделяется им при разработке волокнистого композиционного материала для применения в авиационных конструкциях.

**Актуальность.** Нанокристаллические алмазные пленки рассматривают как новый материал с большим потенциалом использования в трибологии, электрохимии, электронных и оптоэлектронных устройствах, авиации [1, 2]. Синтез алмазоподобных углеродных пленок, как правило, осуществляют в сильно неравновесных условиях. В частности, для синтеза пленок алмазоподобного углерода широко применяются методы химического осаждения углерода из газовой фазы на поверхность подложек, в которых для стимулирования зародышеобразования алмазов используют энергию электронного



или ионного облучения [3]. В тоже время, исследования последних лет показали высокую эффективность в синтезе тонких пленок различных материалов импульсной фотонной обработки (ИФО) излучением мощных ксеноновых ламп [4].

До настоящего времени наиболее распространенным промышленным методом получения наноалмазов являлся метод детонационного синтеза, при котором синтезируемые наноалмазы образуются при детонации сильных взрывчатых веществ в замкнутом объеме при отрицательном кислородном балансе [5]. Сравнительно недавно, по крайней мере, в лабораторных условиях, была решена задача получения наноалмазов путем дробления и фракционирования микрокристаллических алмазных порошков, полученных широко распространенным промышленным методом синтеза из графита при высоких давлениях и температурах [6].

Цель работы – показать потенциальную возможность синтеза тонких пленок алмазоподобного углерода путем конверсии углеводородов из газовой фазы на подложке кремния при ИФО.

В настоящее время все большее распространение для формирования различных тонкопленочных структур и модификации поверхности получает импульсная обработка объектов различными энергетическими источниками. В зависимости от условий облучения, оптических и теплофизических свойств материалов различают три термодинамических режима [7-9]:

а) адиабатический режим реализуется при импульсах длительностью  $10^{-12}$ - $10^{-8}$  сек., в котором вся энергия падающего излучения выделяется в слое поглощения, не успевает диффузионно перераспределиться, и потери тепла за счет конвективного и излучательного теплообменов практически отсутствуют;

б) режим теплового потока – при импульсах  $10^{-4}$ - $10^{-2}$  сек., здесь температурные поля определяются процессами термодиффузии;

в) режим теплового баланса – при импульсах длительностью более  $10^2$  сек., характеризуется относительно однородным температурным полем.

Один из наиболее перспективных методов активации кинетики твердофазной реакции – импульсная фотонная обработка (ИФО) световым излучением при длительности энергетического импульса от десятых долей до десятков секунд (режим теплового баланса). При этом зона твердофазной реакции локализуется в приповерхностной области, не затрагивая основного объема подложки, где располагаются активные области.

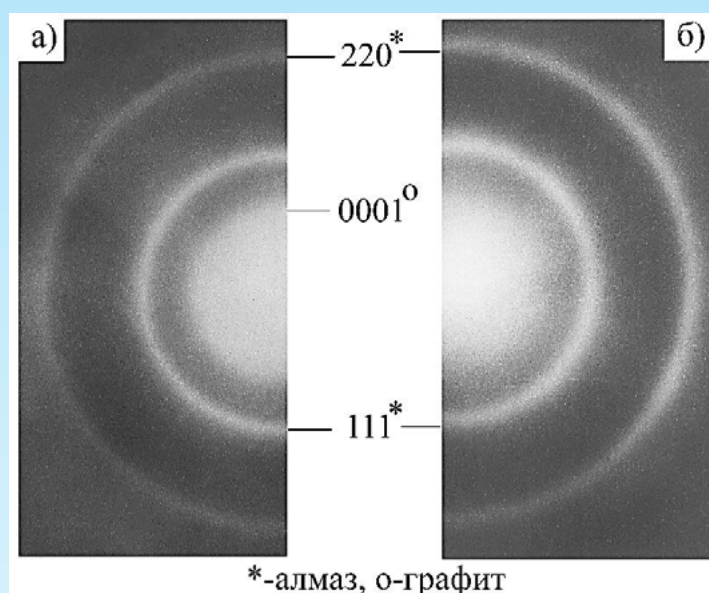
При фотонном синтезе световой поток вносит энергию в материал. Энергия передается решетке в зависимости от оптических характеристик вещества и от структуры поверхности. В полупроводниках и металлах поглощение электромагнитной энергии происходит путем возбуждения электронов из занятых состояний в свободные энергетические состояния [9]. Возбужденные состояния нестабильны и распадаются через различные процессы. Это приводит к локализованному нагреву материала на облучаемой поверхности. Происходит диффузия тепла с очень большими температурными градиентами внутри облученного материала. При фотонном облучении временные и энергетические масштабы таковы, что вызывают эффекты, которые не могут возникнуть при обычном термическом отжиге и которые нельзя описать с позиций классической термодинамики необратимых процессов, основанной на локальном термодинамическом равновесии [10]. До сих пор в основном наблюдаются и исследуются эффекты, с тепловым действием излучения на образование силицидов. Это было связано с тем, что нет оснований ожидать светового действия такого, какое излучение оказывает на разреженные среды, так как твердое тело является резервуаром с континуальным энергетическим спектром состояний. Так что должна происходить быстрая релаксация возбуждения с превращением энергии кванта в тепловую энергию [8]. Однако в последнее время появилось множество работ, свидетельствующих о том, что нетермические ме-



ханизмы могут оказывать существенное влияние на кинетику твердофазного синтеза [11-12]. Одним из возможных механизмов быстрой диффузии атомов и последующей ускоренной твердофазной реакции может быть создание избыточной неравновесной концентрации вакансий в пленке металла и в полупроводнике при ИФО.

Синтез пленок алмазоподобного углерода проводили методом химической конверсии углерода из газовой среды  $(C_3H_8)_{0.2}(C_4H_{10})_{0.8}$  при давлении около  $2 \cdot 10^4$  Па на поверхность пластины (001)Si толщиной 450 мкм под действием излучения ксеноновых ламп (диапазон длин волн 0,2-1,2 мкм) с плотностью энергии поступающей на образец ( $E_{и}$ ) в диапазоне от 180 до 240 Дж·см<sup>-2</sup> в течение от 2 до 3 с. Фазовый состав и субструктуру образующихся пленок исследовали методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и дифракции быстрых электронов (ДБЭ) на электронных микроскопах Karl Zeiss "Libra-120" и ЭМВ – 100БР. Прямую и обратную температурную зависимость сопротивления гетероструктур снимали по двухточечной схеме на вакуумной установке с давлением не хуже  $5 \cdot 10^{-3}$  Па в диапазоне температур от 300 до 900 К.

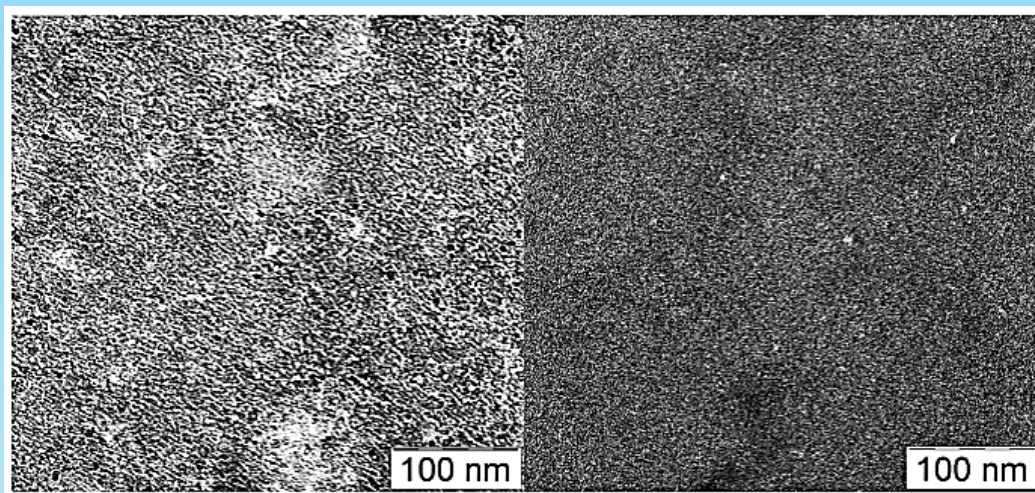
На рисунке 1 представлены электронограммы до и после снятия температурных зависимостей сопротивления (б, а).



а) электронограмма после снятия температурных зависимостей сопротивления;  
б) электронограмма до снятия температурных зависимостей сопротивления

Рисунок 1 – Электронограммы

На рисунке 2 приведены светлопольное и темнопольное ПЭМ-изображения синтезированной пленки (а, б).



а) светлопольное изображение; б) темнопольное изображение

Рисунок 2 – ПЭМ-изображения

Анализ электронограмм показал, что полученные пленки имеют аморфно нанокристаллическую структуру. Дифракционные максимумы на электронограмме от исходной пленки соответствуют нанокристаллической алмазной фазе. Относительно высокий фон диффузного рассеивания свидетельствует о присутствии в составе пленки аморфной фазы. Размер нанокристаллов алмазоподобной фазы, оцененный по ПЭМ-изображениям, распределен в диапазоне от 2 до 6 нм. Средний размер зерна, определенный по ширине дифракционных максимумов, составляет 3,5 нм.

Таким образом, установлено, что синтез пленок алмазоподобного углерода возможно проводить методом химической конверсии углерода из газовой среды на поверхность пластины (001)Si под действием излучения ксеноновых ламп. Пороговое значение плотности энергии  $E_{и}$ , необходимое для синтеза алмазоподобных пленок углерода на кремниевой пластине (450 мкм) при давлении пропан-бутановой смеси  $2 \cdot 10^4$  Па, составляет  $240 \text{ Дж} \cdot \text{см}^{-2}$ .

На рисунке 3 изображены кривые прямой и обратной температурной зависимости сопротивления.

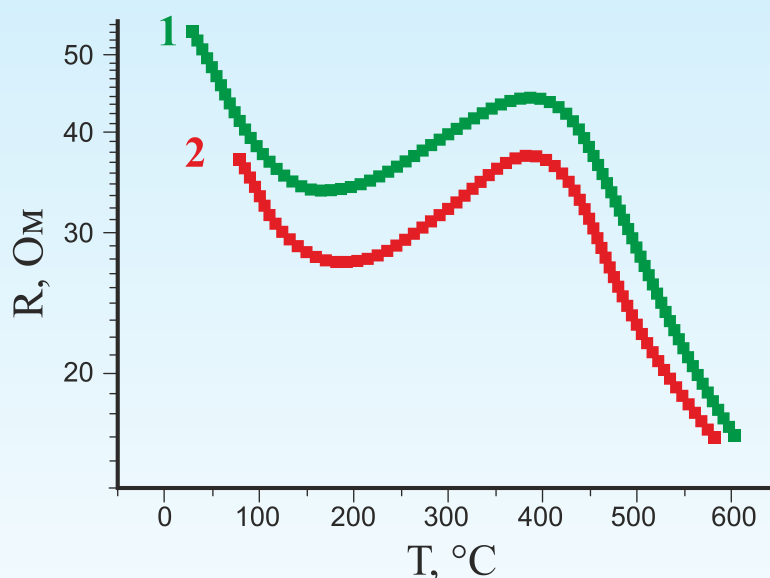


Рисунок 3 – Кривые прямой (1) и обратной (2) температурной зависимости сопротивления



Аморфно-нанокристаллическая структура алмазоподобных пленок углерода хорошо согласуется с поведением прямых и обратных температурных зависимостей сопротивления гетероструктуры пленки углерода-Si (рисунок 3). Волнообразный характер зависимости  $R(T)$  характерен для легированного кремния, однако, присутствие проводящей составляющей углеродной пленки на их поверхности понижает значение сопротивления гетероструктуры. Более низкое значение сопротивления для обратного хода  $R(T)$  свидетельствует о частичной графитизации алмазной фазы по достижении 900 К, что подтверждается появлением на электронограмме кольца 0001 графита (рисунок 1а).

**Выводы.** В данной работе были изучены наноалмазы, полученные принципиально новым методом импульсной фотонной обработки. Показано, что частицы имеют средний размер около 3,5 нм и являются материалом, подобным наноалмазам детонационного синтеза по многим параметрам: они представляют собой алмазные наночастицы, покрытые поверхностным покровом. Таким образом, в ходе эксперимента показана высокая эффективность в синтезе тонких нанокристаллических алмазных пленок импульсной фотонной обработки излучением мощных ксеноновых ламп. Методы импульсной обработки отличаются высокой производительностью, технологичностью и воспроизводимостью результатов. Быстрота процесса сводит к минимуму влияние окружающей среды. Этот вид импульсной обработки позволяет обрабатывать всю площадь пластины Si и не требует сложного оборудования. Дальнейшие усилия будут направлены на подбор технологических параметров для получения образцов наноалмазов с определенными свойствами, требуемыми для каждого из конкретных приложений.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Стрельницкий В.Е., Аксенов И.И. Пленки алмазоподобного. 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. Спицын Б.В., Алексенко А.Е. Химическая кристаллизация алмаза и нанесение алмазных покрытий из газовой фазы // Защита металлов. 2007. Т. 43. № 5. С. 456–474.
4. Ievlev V.M. Activation of solid-phase processes by radiation of gas-discharge lamps // Russian Chemical Reviews. 2013. Vol. 82. No. 9. P. 815–834.
5. Baidakova M., Vul A., Phys J. New prospects and frontiers of nanodiamond clusters // D: Appl. Phys. 2007. Vol. 40. P. 6300–6311.
6. Method to produce light-emitting nano-particles of diamond / J.-P. Boudou, P.A. Curmi, F. Jelezko et al. // Nanotechnology. 2009. Vol. 20. P. 602.
7. Sedgwick T.O. Short time annealing // J. Electrochem. Soc. 1983. Vol. 130. No. 2. P. 484–493.
8. Хайбуллин И.Б., Смирнов Л.С. Импульсный отжиг полупроводников, состояние проблемы и нерешенные вопросы // Физика и техника полупроводников. 1985. Т. 19. Вып. 4. С. 569–591.
9. Пространственное распределение температуры в пластине кремния при импульсном отжиге излучением ксеноновых ламп / В.А. Лабунов, Н.И. Стержанов, В.А. Пилипенко и др. // Электронная техника. Сер. 6. 1982. Вып. 8. С. 17–23.
10. Панков Ж. Оптические процессы в полупроводниках. М.: Мир, 1973. 456 с.
11. Делоне Н.Б. Взаимодействие лазерного излучения с веществом. М.: Наука, 1989. 278 с.
12. Claro F., Mahan G.D. Transient heat transport in solid // J. Appl. Phys. 1989. Vol. 66. No 9. P. 4213–4217.



## BIBLIOGRAPHY

1. Strelnitsky V.E., Aksenov I.I. Diamond-like carbon film. Kharkov: IPP «Contrast», 2006. 344 p.
2. Ralchenko V., Konov V. CVD-diamond: application in electronics // Electronics: Science, Technology, Business. 2007. No. 4. P. 58–67.
3. Spitsin B.V., Alexenko A.E. Chemical crystallisation diamond coatings and diamond coating from gas phase // Protection of Metals. 2007. No. 5. P. 456–474.
4. Ievlev V.M. Activation of solid-phase processes by radiation of gas-discharge lamps // Russian Chemical Reviews. 2013. V. 82. No. 9. P. 815–834.
5. Baidakova M., Vul A., Phys J. New prospects and frontiers of nanodiamond clusters // D: Appl. Phys. 2007. V. 40. P. 6300–6311.
6. Method to produce light-emitting nano-particles of diamond / J.-P. Boudou, P.A. Curmi, F. Jelezko et al. // Nanotechnology. 2009. Vol. 20. P. 602.
7. Sedgwick T.O. Short time annealing // J.Electrochem.Soc. 1983. Vol. 130. No. 2. P. 484–493.
8. Haybullin I.B., Smirnov L.S. Pulsed annealing semiconductor, state of the problem and undecided questions // Physics and technics semiconductor. 1985. Vol. 19. Iss. 4. P. 569–591.
9. Spatial sharing the temperature in plate cream-thread under pulsed annealing radiation xenon lamps / V.A. Labunov, N.I. Sterzhanov, V.A. Pilipenko et al. // Electronic technology. Ser. 6. 1982. Iss. 8. P. 17–23.
10. Pankov Zh. Optical processes in semiconductor. M.: Mir, 1973. 456 p.
11. Delone N.B. Interaction of the lazer radiation with material. M.: Science, 1989. 278 p.
12. Claro F., Mahan G.D. Transient heat transport in solid // J. Appl. Phys. 1989. Vol. 66. No 9. P. 4213–4217.

© Кузьмина В.О., 2017

Кузьмина Вероника Олеговна, младший научный сотрудник научно-исследовательского центра (проблем применения, обеспечения и управления авиацией Военно-воздушных сил), Военный учебно-научный центр Военно-воздушных сил «Военно-воздушная академия имени профессора Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина» (г. Воронеж), Россия, 394064, г. Воронеж, ул. Старых Большевиков, 54А, vaiu@mil.ru