**Исследование структуры и свойств нанокомпозитных металлсодержащих кремний-углеродных пленок**

Руководитель НИР: кандидат физико-математических наук,

ведущий научный сотрудник Е.Г. Новосёлова.

Алмазоподобные кремний-углеродные пленки (АПП) и нанокомпозиты на их основе являются новыми перспективными материалами. Особенностью данных нанокомпозитов является то, что при введении большого количества металла, матрица остается аморфной и устойчивой. Это позволяет изменять концентрацию вводимого металла в пленках в большом диапазоне, варьируя, таким образом, различные свойства получаемых нанокомпозитов.

Особенностью нанокомпозитов с металлсодержащими кластерами является наличие перколяционного перехода, позволяющего управлять их электрическими и механическими характеристиками. Алмазоподобные кремний-углеродные пленки, легированные металлом, обладают широким набором свойств, обусловливающих перспективность их использования в качестве различных функциональных покрытий. Отличительными чертами этих пленок являются: высокая адгезия (сцепление с поверхностью покрываемого изделия) к очень широкому спектру материалов; высочайшая химическая и коррозионная стойкость; твердость; низкий коэффициент трения; хорошие диэлектрические свойства; экологическая безвредность и биосовместимость с внутренней средой человека. Пленки могут применяться в радиотехнике (защита носителей информации; головок считывания; защита бескорпусных полупроводниковых приборов; интегральных схем и электронной аппаратуры от механических, химических, электрокоррозионных и электростатических воздействий), медицине (защита хирургических инструментов и вживляемых протезов, зеркальные покрытия для эндохирургии и эндоскопии), а также в технологии упрочнения поверхности пластмасс и в качестве универсального предохраняющего покрытия.

В данной работе поставлена задача исследовать механические и электрофизические свойства полученных пленок.

В рамках выполнения данной НИР были получены следующие результаты:

1. Отработана методика получения пленок нанокомпозитов на металлических подложкам различных составов, а также методика получения нанокомпозитных пленок на основе чистого полифенилметилсилоксана (ПФМС) и алмазоподобных кремний-углеродных пленок, легированных ванадием (V), гафнием (Hf), танталом (Ta), вольфрамом (W), молибденом (Mo), хромом (Cr) и титаном (Ti) на установке НК КУМ.

2. Для отработки методики механических испытаний и разработки методики измерений адгезии пленок нанокомпозитов к металлическим подложкам получены полированные металлические подложки толщиной около 0,5 мм следующих составов: 1). углерод – 28,1 ат. %, железо – 11,67 ат. %, никель – 57,58 ат. %, молибден – 1,44 ат. %, марганец – 0,51 ат. %, кремний – 0,44 ат. %, алюминий – 0,26 ат. %; 2). углерод – 18,55 ат. %, хром – 9,76 ат. %, железо – 71,34 ат. %, кремний – 0,36 ат. %.

3. Отработана методика определения адгезии тонких плёнок нанокомпозитов к металлическим подложкам, в основе которой лежит явление потери устойчивости сплошной плёнки, нанесённой на упругое основание, при создании в ней сжимающих механических напряжений. Методика отрабатывалась на испытательной установке Shimadzu EZ-LX с приспособлением для создания четырёхточечного изгиба. Произведены теоретические оценки критических напряжений потери устойчивости для плёнок нанокомпозитов толщиной 4 мкм при условии слабой адгезии, которые составили 15,7 кПа при длине пленок 8-10 мм и 62,8 кПа при длине плёнок более 10 мм.

4. Отработана методика по испытаниям микротвёрдости плёнок АПП на основе полифенилметилсилоксана на кремниевых подоложках с использованием установки Ультрамикротвердомер Shimadzu DUH-211S. Данный метод позволяет оценить микротвёрдость не только по остаточной пластической деформации (как в классическом методе), но и с учётом упругих свойств материала.

5. Отработана методика определения модуля Юнга для углеродных алмазоподобных пленок, нанесенных на кремниевую пластину в зависимости от геометрических характеристик пластин и максимального прогиба пластины Wmax под действием сосредоточенной силы, которая моделируется подвешиванием грузов различной массы к пластине. Для измерения прогиба пластины использовался профилограф-профилометр модели 201 завода “Калибр”, доработанный для проведения необходимых измерений прогиба пластин. Предлагаемый метод исследования пленок нанокомпозитов, позволяет получить надежные результаты без использования дорогостоящего оборудования и состоит в определении модуля Юнга только по прогибу пластины под действием некоторой силы по имеющимся формулам.

6. Создан Математический программный пакет Maple 6, позволяющий упростить все выкладки и расчеты модуля упругости и построить трехмерные графики прогибов и изгибающих моментов.

7. Отработана методика определения адгезии формируемых нанокомпозитов к различным подложкам при приложении сжимающих и растягивающих пленку напряжений на стальных подложках с приклеенной фольгой латуни и тонких стёклах с использованием установок ультрамикротвердомер Shimadzu DUH-211S, профилограф-профилометр модели 201 завода “Калибр.

8. Отработаны методики измерений и исследованы электропроводности металлсодержащих нанокомпозитов с концентрацией нанофазы до порога перколяции. Для снятия вольтамперных характеристик образцов использовалась платформа NI Elvis II+ фирмы National Instruments, а также автоматическая система электрофизических измерений «ASEC-03».

9. Для обработки экспериментальных вольтамперных характеристик создан программный пакет в Maple, который выполняет следующие операции над экспериментальными данными: выявление области ВАХ, для которой выполняется закон Ома; определение сопротивления на линейном участке ВАХ с помощью метода наименьших квадратов.

10. Исследования по определению микротвердости и адгезии формируемых нанокомпозитных пленок к различным подложкам для образцов АПП50/1 (без металла на Si, h = 2 мкм); АПП62/1 (с ванадием V = 9,8 %, h = 4 мкм); АПП64/1 (с ванадием V = 8,8 %, h = 4,4 мкм) показали, что испытуемый материал скорее хрупкий, чем пластический. Индентирование с заданным коэффициентом Пуассона  = 0,2 и  = 0,3 для испытуемого материала не показало существенной разницы в результатах. Так твёрдость HIT и модуль упругости EIT различаются не более чем на 4 %. Вместе с тем при повышении коэффициента  с 0,2 до 0,3 твёрдость HIT растёт, например, для образца АПП 62/1 с 11,6 до 11,8 ГПа (на 1,9 %), а модуль упругости EIT падает с 76,3 до 73,6 ГПа (на 3,64 %). Вместе с тем, для данной группы образцов было выявлено появление на поверхности пятен с концентрическими радужными кольцами, количеством, соответствующим числу уколов индентором. Появление данных дефектов было связано с нарушением адгезии исследуемых пленок в результате приложенных нагрузок.

11. Определены модули упругости для разных пластин при различных параметрах технологии осаждения, а именно от Uсм (напряжения смещения). Из полученных результатов видно, что модули упругости для разных пластин не совпадают, что связано с различием в параметрах технологии осаждения (Uсм - напряжения смещения). Тем ни менее, полученные зависимости среднего значения модуля упругости для каждого эксперимента от напряжения смещения Uсм является характерными, что подтверждает правильность наших результатов.

12. Исследованы электропроводности металлсодержащих нанокомпозитных пленок с наночастицами гафния, тантала, вольфрама и молибдена концентрацией до 35 ат.%. Определено значение электропроводности этих АПП без металлической фазы, которое составило величину 10-6 Ом-1см-1 при комнатной температуре. В некоторых случаях ВАХ образцов (например, содержащие Mo) имела явно нелинейный вид. Отмечено, что нелинейность сильнее проявляется при построении ВАХ образцов с небольшим содержанием металлсодержащей фазы. Установлено, что при увеличении концентрации металла в образце вид ВАХ приближается к линейному. Было сделано предположение, что этот эффект происходит из-за перезарядки емкости образца при ступенчатой подаче напряжения во время съемки ВАХ. Установлено, что введение в АПП металлов приводит к росту проводимости, так что с ростом содержания металла в АПП их удельная проводимость растет (сопротивление падает), причем, отмечено, что в зависимости от вводимого металла концентрационные зависимости электропроводности (сопротивления) АПП ведут себя различным образом. Так, например, при сопоставимой концентрации металла удельная электропроводность хромсодержащих КУП выше, чем у КУП содержащих ванадий, почти на три порядка величины. Было сделано предположение, что различный характер поведения концентрационных зависимостей электропроводности АПП в зависимости от вводимого металла связан с разным размером вводимых наночастиц металлов и различным расстоянием между ними.

13. Выявлены температурные зависимости сопротивления АПП с нанофазой на основе хрома, позволившие определить температурный интервал стабильности удельного сопротивления и предел, выше которого происходят необратимые изменения со структурой пленки и величиной ее удельного сопротивления. Показано, что интервал стабильности ограничивается сверху температурой 200°C и температурой 250°C. Отжиг при температуре 350°C приводит к резкому необратимому увеличению сопротивления АПП на четыре порядка. Температурная зависимость АПП после такого отжига демонстрирует также нехарактерный максимум сопротивления в районе температуры 325 К, свидетельствующий о происходящем в этом интервале переходе типа проводимости от металлического к термоактивационному.

14. Проведенные электрофизические исследования АПП с нанофазой на основе хрома дали основание считать, что исследованный материал может служить основой для создания датчика температуры с чувствительностью 160 Ом на градус при размерах рабочего элемента 5×1×0,001 мм и его собственном сопротивлении при комнатной температуре 62 кОм.

15. Исследование воздействия высоких плотностей тока на электрические свойства металлсодержащих кремний-углеродных пленок (КУП) показало высокую стабильность их сопротивления во времени. Было установлено так же, что КУП обладают отрицательным температурным коэффициентом сопротивления (ТКС). При плотности тока ~104 А/см2 за время эксперимента, равное 5200 с и температуре образца, равной 128°C, свидетельств о влиянии электромиграции на исследованный материал не было обнаружено. Было сделано предположение, что данное явление в КУП проявляется при более высоких температурах.

16. В результате проведенных исследований были даны рекомендации о целесообразности использования КУП с низким содержанием металлсодержащей фазы и высоким удельным сопротивлением в датчиках температуры, а низкоомных КУП в качестве резистивных материалов.