

SLOVENSKÁ TECHNICKÁ UNIVERZITA V BRATISLAVE**Fakulta elektrotechniky a informatiky****Katedra mikroelektroniky****Vlastnosti a príprava diamantových vrstiev
pre priemyselné aplikácie**

Diplomová práca

Bc. Marián Marton

Vedúci diplomovej práce:

Doc. Ing. Ján Janík, CSc.

Abstrakt

Využitie diamantových vrstiev v strojárskom priemysle (rezné nástroje, klzné časti, hroty) a zdravotníctve (umelé orgány, skalpely) je značne obmedzené nevhodnosťou ocele ako najrozšírenejšieho konštrukčného materiálu na ich priamy rast. V tejto práci sa podrobnejšie zaoberáme rastom diamantovej vrstvy na oceľových substrátoch s použitím TiC medzivrstiev.

Diamantové vrstvy sú dnes v širokom rozsahu používané najmä v tribologických aplikáciách. Výskum dovoľuje zvýšenie životnosti už dlho využívaných a ľahko dostupných rezných nástrojov zo spekaných karbidov (WC-Co) nanosením diamantovej vrstvy. Kľúčovými problémami diamantom pokrytých WC-Co nástrojov pre priemyselné aplikácie sú: vysoká drsnosť a nízka adhézia diamantovej vrstvy.

Práca sa zaoberá metódou zníženia drsnosti povrchu diamantovej vrstvy pripojením jednosmerného negatívneho predpätia a zmenou koncentrácie metánu. Tento multi-krokový depozičný proces vedie k vytvoreniu nanokryštalickej diamantovej vrstvy na povrchu substrátu s koeficientom drsnosti $R_a=0.5\mu\text{m}$.

1 Úvod

Diamant si dlhú dobu udržiava miesto na výslni pozornosti tak širokej verejnosti ako aj úzkych vedeckých kruhov. Pre jedných slovo diamant predstavuje drahokam, bohatstvo, tí druhí si uvedomujú možnosti technického využitia jeho unikátnych vlastností.

1.1 Vlastnosti diamantu

Diamant je najtvrdším známym materiálom, najlepším vodičom tepla, má jeden z najnižších koeficientov trenia, je chemicky inertný, opticky transparentný v širokom rozsahu svetelného spektra, je najlepším izolantom s najvyššou elektrickou priernou pevnosťou a zároveň za určitých okolností vynikajúcim polovodičom, ktorý má nulovú, ba priam až zápornú výstupnú prácu elektrónov. Jeho použitie je vhodné v extrémnych podmienkach a to v korozívnom prostredí, pri vysokých tlakoch, teplotách a silných radiačných žiareníach. Niet preto divu, že technické aplikácie diamantu sú veľmi atraktívne v rôznych oblastiach priemyslu, ako napríklad v strojárstve, optike, elektronike, zdravotníckej technike (biologická kompatibilita) a pod. Porovnanie mechanických a elektrických vlastností diamantu a vybraných materiálov je uvedené v tab. 1.1 a 1.2.

Tab. 1.1 - Porovnanie mechanických vlastností diamantu a vybraných materiálov

VLASTNOSŤ	Hodnota pre diamant	Hodnoty pre iné materiály
Kroppova tvrdosť [x 10 ³ kg/mm ²]	5,7 - 10	cBN: 4,5 - BC: 2,25 - WC: 2,19 Al ₂ O ₃ : 2,0 - TiN: 1,8 - Cu: 0,04 Cement. oceľ: 0,8 - Uhlík. oceľ: 0,4
Youngov modul [x 10 ¹⁰ N/m ²]	105	W: 34 - Oceľ: 17,2-20,5 - Liatina: 13,8 Si: 11,3 - Cu: 12,8 - Ag: 7,8 - Al: 6,9
Koeficient trenia	0,05	Teflón: 0,05 - Mazané kovy: 0,1 Grafit: 0,1 - Ni: 0,7 - Fe: 1,0 - Al: 1,3
Tepelná vodivosť [W/cm K]	20	SiC: 4,9 - Ag: 4,18 - Cu: 3,8 - AlN: 3,7 Au: 3,11 - Al: 2,38 - W: 1,7 - Si: 1,5
Koef. Tepelnej rozťažnosti [x10 ⁻⁶ /°C]	0,8	SiO ₂ : 0,5 - Invar (18-100°C): 0,64 Si: 2,5 - SiC: 2,8 - Al ₂ O ₃ : 4,5 - W: 4,5 Mo: 5,3 - Pt: 8,9 - oceľ: 11-12 - Ni: 13
Index lomu	2,41-2,44 pre 590 nm	Ge:4,0-4,1 - Si:3,42-3,5 Kremeň:1,52-1,69 - CaF:1,31-1,51
Hustota [g /cm ³]	3,52	Ge:5,4 - Si:2,42 - grafit:2,25
Rýchlosť akustických vln [km/s]	18,0	Si:7,5 - B:15,0 - SiC:11,4 - BN:7,0 - WC:6,9 - Al:6,42 - AlN:5,5
Chemická reaktivita	veľmi malá	

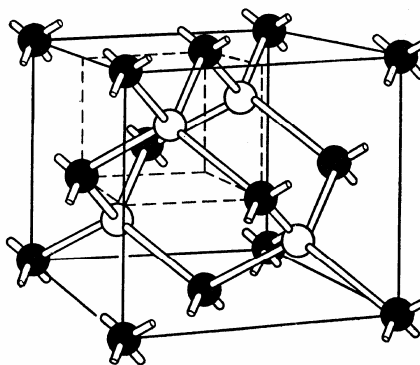
Tab. 1.2 Porovnanie elektrických vlastností základných polovodičov s diamantom

Vlastnosť	Kremík	GaAs	Diamant
Šírka zakázaného pásma [eV]	1,124	1,43	5,45
Dielektrická konštanta	11,7	11,7	5,5
Stratový uhol [tg δ]	1×10^{-2}	$1,6 \times 10^{-3}$	2×10^{-4}
Pohyblivosť elektrónov [$\text{cm}^2/(\text{Vs})$]	1350	8800	1900
Pohyblivosť dier [$\text{cm}^2/(\text{Vs})$]	480	400	1600
Odpor [Ω/cm]	10^3	10^9	10^{16}
Prierná el. pevnosť [Vcm^{-1}]	3×10^5	$3,5 \times 10^5$	1×10^7
Max. rýchlosť elektrónov [cm/s]	1×10^7	$2,5 \times 10^7$	$2,7 \times 10^7$
Max. rýchlosť spínania [s]	$1,67 \times 10^{-12}$	$5,71 \times 10^{-13}$	$1,85 \times 10^{-14}$
Max. pracovná teplota [$^{\circ}\text{C}$] ⁽¹⁾	225	470	1900
Výstupná práca elektr. [eV]	4,8	4,7	veľmi malá

Jedinečné mechanické vlastnosti a chemickú odolnosť diamantu, zvlášť pri izbovej teplote, spôsobuje jeho štruktúra a silná chemická väzba. A to aj napriek tomu, že diamant je termodynamicky nestabilný materiál. V inertnej atmosfére alebo vo vákuu sa začína meniť na grafit až pri teplote 1520 °C. Za prítomnosti kyslíka sa začína rozkladať už pri teplote menšej ako 1000 °C. [1]

Diamant patrí do kubickej skupiny označovanej ako $\text{Fd}^3\text{m-O}^7\text{h}$. Ako je známe, diamantová štruktúra má plošne centrovanú kubickú mriežku (fcc - face centered cube) s dvomi atómami v primitívnej bunke (dvoj-atomárna báza). Možno ho popísať ôsmimi rohovými atómami a šiestimi plošne centrovanými atómami primitívnej bunky, ďalej štyrmi atómami patriacimi druhej susednej bunke, ktoré zasahujú do oblasti prvej bunky a sú umiestnené v jednej štvrtine telesovej uhlopriečky kocky (obr.1.1).

Každý uhlíkový atóm je tetrahedrálne orientovaný ku ďalším štyrom uhlíkovým atómom cez sigma väzby vychádzajúcich z sp^3 hybridných orbitálov, kde energia väzieb C - C je 7,41 eV. Mriežková konštanta diamantu je 3,5667 Å s dĺžkou väzby 1,54 Å. [2]



Obr.1.1. - Kryštalická štruktúra diamantu

1.2 Aplikácie diamantových vrstiev

1.2.1 Mechanické a elastické vlastnosti diamantu

Kombinácia vysokého Youngového modulu pružnosti (známeho ako pomer ťahového pnutia ku lineárnemu napínaniu), trecieho koeficientu a nízkeho koeficientu tepelnej rozťažnosti predurčuje diamant k použitiu napr. ako ochranné vrstvy a povlaky. V súčasnosti je najširšie použitie diamantov na rezné nástroje. Diamantové alebo diamantom pokryté rezné nástroje majú v porovnaní s klasickými karbidovými nástrojmi 10-100 násobnú životnosť. Ďalšou výhodou je možnosť vybrúsiť ich na veľmi jemnú hranu, čo je nevyhnutné pre mikroobrábanie v ultrapresných technológiách. Diamantové nástroje sú najvhodnejšie na obrábanie hliníka a jeho zliatin, medi a jej zliatin, rôznych fluoridov a chloridov (sklá), polykarbonátov, plastických hmôt, SiC a dokonca aj karbidov Ti a W. Diamantové rezné nástroje majú však určité obmedzenia, najmä pri obrábaní kovov obsahujúcich železo. Príčinou je predovšetkým nestabilita diamantu pri vysokých teplotách v mieste dotyku nástroja s obrobkom. [3] Niektoré z možných tribologických aplikácií diamantu:

- *tepelné meniče* pre jadrové reaktory založené na báze kvapalného sodíku, palivové články
- *vysekávacie nástroje* a otvory pre vodnú trysku - s priemerom otvoru 0,01-0,5 mm
- ochranná vrstva pre magnetické disky - kde veľkosť diamantových zŕn je menšia ako 5nm
- *nástroje na rezanie a drtenie* - pre neželezné materiály, (Al, Cu a ich zliatiny), NaCl, ZnS, ZnSe, kremeň, polykarbonáty, plasty, SiC, Si₃N₄, atď
- *diamantové hroty* pre rôzne povrchové profilometre
- *pokrytie hrán rezných nástrojov, klzné časti*
- *mikrovrtáky* povlakované diamantom alebo s diamantovým hrotom slúžia na výrobu veľmi malých otvorov s malou toleranciou a s vysokými nárokmi na kvalitu povrchu

1.2.2 Optické vlastnosti diamantu

Diamant ponúka unikátnu kombináciu optickej transparentnosti cez ultrafialovú, viditeľnú až po infračervenú oblasť (od 250 nm do ďalekej infračervenej oblasti). Index lomu sa pohybuje u prírodného diamantu od 2,41 do 2,44 (pri 656-486 nm). Tento je nižší ako u viacerých polovodičov (Ge ~ 4.1, Si ~ 3.5, GaAs ~ 3.4), ale vyšší ako u typických dielektrík (1,58 - 1,83). Optické aplikácie sa delia do dvoch skupín, na aktívne a pasívne. Ich príklady sú:

- *priezory* - pre infračervenú emisiu a vysoko výkonové lasery, optické zrkadlá

Veľmi malý koeficient absorpcie diamantu a jeho vysoká tepelná vodivosť umožňujú použitie diamantu na výrobu priezorov pre vysokovýkonné lasery. Konvenčne používané materiály:

- a) absorbujú príliš veľa energie laseru,
- b) môžu sa stať nelineárnymi vplyvom intenzívneho dopadajúceho žiarenia,
- c) nemôžu rozptýliť teplo zo stredu priezoru alebo šošovky k jeho chladenému okraju.

Diamant nielenže znižuje absorpciu prechádzajúceho žiarenia o niekoľko rádov v porovnaní s klasickými materiálmi, ale aj absorbovaná energia sa rýchlo odvedie k okraju priezoru, ktorý sa môže chladiť vodou.

- *stieracie fólie* - pre získanie kladne nabitých iónov

- *optické prispôbenie* - vplyvom nízkeho indexu lomu diamantu (povrchvá odrazivosť kremikového detektora pri 6nm je 30%, ale túto hodnotu môžeme znížiť na 6,6 % pri použití diamantovej vrstvy, ktorej hrúbka je štvrtina vlnovej dĺžky.

- *Fresnelove šošovky* - pri deponovaní sústredných kružníc nepriehľadného kovu na diamant. [7]

1.2.3 Elektrické vlastnosti diamantu

Dopovaný diamant je považovaný za vhodný materiál pre elektronické súčiastky pracujúce v agresívnych podmienkach, takých ako vysoká teplota, vysoký výkon, vysoká intenzita žiarenia a vysoká frekvencia.

- *Vákuové súčiastky a záporná elektrónová afinita* - Možné aplikácie elektrónovej emisie v elektrovákuovej mikroelektronike sú vo výrobe veľkoplošných katód zo studenou emisiou, pre vysoké frekvencie alebo vysoké výkony a plošné displeje.

- *Aplikácie v oblasti povrchových akustických vln (SAW)*: Pre konvenčné SAW súčiastky sa používajú materiály ako kremeň, LiNbO₃ a LiTaO₃ s nízkou fázovou rýchlosťou od 2,5 do 4,5 km/s. Ako alternatíva pre vysoko frekvenčné SAW súčiastky je použitý diamant z rýchlosťou SAW až 18 km/s. SAW súčiastky majú množstvo aplikácií založených na konvenčných aplikáciách filtrov, rezonátorov a oneskorovacích obvodov. SAW filtre sú taktiež použité v generátoroch času. Pre mobilné komunikácie, sa SAW filtre používajú ako pásmové filtre pre medzifrekvenciu.

- *Elektronické súčiastky a aplikácie v senzoroch*: Nízka dielektrická konštanta a veľká šírka zakázaného pásma dopovaného diamantu vedú k viacerým pasívnym elektronickým aplikáciám (rezistory, kapacitory, chladiče, dielektrické vrstvy, pasivačné a ochranné vrstvy). Skvelé transportné vlastnosti, ako pohyblivosť a rýchlosť nosičov náboja vedú k potencionálnej možnosti využiť diamantové vrstvy pre aktívne elektronické prvky (diódy, tranzistory, integrované obvody, elektrochemické senzory, MEMS) [4].

Prvá Schotkyho dióda využívajúca diamantovú vrstvu bola publikovaná v roku 1988 [5]. Výkonnosť diamantových tranzistorov je silne závislá od štruktúry súčiastky, substrátového materiálu, techniky dopovania a technológie procesu výroby. Boli publikované aj prvé číslicové obvody zložené výhradne z diamantových tranzistorov. Avšak tieto obvody neboli optimalizované pre štandardnú logickú úroveň 5V. Hypotetická horná hranica frekvencie (je viac ako 150 GHz pri max. napätí 10V) a max. dovolené napätie pre diamantový MESFET sú lepšie ako pre GaAs (100GHz pri max napätí 10V).

Diamant je veľmi atraktívny pre senzorové aplikácie, napríklad pre detekciu toxických plynov vytvorených pri spaľovacích procesoch - monitorovacie systémy. Tieto senzory založené na diamantových vrstvách musia byť stabilné, reprodukovateľné, citlivé, s veľmi rýchlou odozvou a nízkym relaxačným časom.

Diamant je taktiež zaujímavý pre aplikácie v oblasti ultrazvukového sledovania, teplotných sensorov, pri sledovaní jemných pnutí, tlakových meraniach v spaľovacích motoroch a senzoroch pre riadenie jadrových reakcií, keďže veľmi dobre odoláva ožiareniu a nemenia sa jeho parametre a vlastnosti [6].

Fotovoltaický efekt v diamante je zaujímavý pre fotovoltaické aplikácie, konkrétne pre konverziu ultrafialového žiarenia na elektrickú energiu . Fotodetektory pre UV a mäkké X-ray žiarenie v prítomnosti „nechceného“ viditeľného žiarenia, môže nájsť aplikáciu v takých oblastiach ako výskum slnečného žiarenia, štúdium atmosféry, astronómii a vojenských systémoch. [8]

- *Aplikácia ochrannej a pasivačnej vrstvy*: Pretože elektródy potiahnuté tenkou diamantovou vrstvou sú chemicky odolné a stabilné stávajú sa atraktívnymi pre elektrolytické aplikácie, ďalej pre elektrochemickú syntézu, elektrochemické senzory. Diamantová vrstva na substráte (obsahujúcom mikroelektronické obvody) je použitá ku redukcii teplotných rozdielov a označovaná ako pasivačná vrstva. Jej chemická odolnosť, biokompaktibilita, tvrdosť a mechanická pevnosť dovoľuje ju použiť ako priezor alebo optickú sondu do

rôznych agresívnych alebo biomedicínskych prostredí. Diamantové membrány tenšie ako 2 μm sú veľmi dobrými kandidátmi ako proximity masky pre X-ray litografiu 0,25 μm .

- *Teplotné aplikácie*: Tepelná vodivosť, izolačné a dielektrické vlastnosti diamantu ho predurčujú ku vytvoreniu obalu pre vysoko výkonové polovodičové súčiastky. Diamant je veľmi výhodný "baliaci" materiál s perfektným tepelným riadením pre elektronické obvody. Umelý diamant môže byť použitý ku rozptýleniu tepla s väčšou účinnosťou, čím sa dosiahne nižšia teplota na vysokovýkonových obvodoch. V budúcnosti sa uvažuje o vytvorení 3D čipov takzvaných Multi Chip-Modules pre vysokovýkonné počítačové architektúry čo je možné vytvoriť len pri využití vysokej teplotnej vodivosti syntetického diamantu.

1.2.4 Biologické vlastnosti diamantu

Diamant je extrémne hydrofóbny. Pretože biologické tkanivo (obsahuje nominálne 98% vody) neľahko priľne k diamantovému povrchu, taktiež baktérie a vírusy sa veľmi ťažko uchytávajú na diamantovom povrchu. Kombinácia hydrofóbnosti prírodného diamantu, netoxicity, chemickej odolnosti a jeho tvrdosti vytvára ideálny materiál pre povlakovanie a/alebo výrobu umelých srdcových chlopní, umelých orgánov. Taktiež rieši hlavný problém "vytvárania zárodkov pre krvné zrazeniny". [3] Možné biologické aplikácie diamantu:

- skalpely - výsledkom kombinácie hydrofóbných vlastností a vysokej dosiahnuteľnej ostrosti je menšia rana a kratší čas rekonvalescencie tkaniva
- kvapalnú nečistotu - k ochrane objektov nachádzajúcich sa v kvapaline
- umelé orgány – povlakovanie častí umelých orgánov (srdcových chlopní)
- povlakovanie umelých Ti kĺbov

2. Výroba diamantových vrstiev

Pre nízky výskyt prírodného diamantu, existuje prirodzená požiadavka na výrobu syntetického diamantu. Preto sa vedci a technici usilujú o jeho syntetickú výrobu v laboratórnych podmienkach odvtedy, čo v roku 1797 Smithon Tennant ukázal, že diamant pozostáva z uhlíka. Z rozdielnosti hustoty diamantu a grafitu sa usúdilo, že tlakom, ktorým možno zmenšiť objem látky a teda aj zväčšiť jej hustotu, možno transformovať grafit (alebo uhlík v inej forme) na diamant. K lepšiemu pochopeniu možností syntetickej prípravy diamantu prispeli termodynamické úvahy Holand'ana Roozenbooma, ktorý vypracoval v roku 1901 jeden z prvých P-T fázových diagramov uhlíka. Trvalo však ešte vyše 50 rokov kým sa skupine výskumných pracovníkov firmy General Electric podarilo v roku 1955 synteticky vyrobiť diamant pri vysokom tlaku (5-10 GPa) a teplote (1800-2300 K). V súčasnosti sa až 85 % priemyselne využívaných diamantov vyrába syntézou grafitu alebo iných materiálov obsahujúcich uhlík. Touto metódou sa však získava „diamantový piesok“ rozmerov rádu desiatín mm. Nástroje vyrobené z diamantových kryštálikov však poskytujú iba obmedzené možnosti využitia vlastností diamantu v strojárstve. Kryštáliky sa spájajú so živičnou, kovovou alebo keramickou väzbou a takto pripravené nástroje sa používajú na brúsenie, rezanie a leštenie kovov alebo iných tvrdých materiálov. [9]

Neskôr boli vytvorené pokusy o zníženie teploty a tlaku. Nižšia teplota HPHT procese by znamenala najst' vhodný kov (katalyzátor), ktorý má nižšiu teplotu tavenia. Prípadne pridať do procesu tretí komponent, ktorý by dokázal rozpustiť katalyzátor a súčasne aj uhlík, súčasne by sa znížil bod tavenia, tým aj teplota celého procesu smerujúceho ku kryštalizácii diamantu v stabilnej oblasti Berman-Simonovej krivky. Táto myšlienka dala základ LPSSS technológii. Súčasne sa hľadali aj iné cesty prípravy súvislých diamantových vrstiev a to rôznymi metódami, z ktorých dve priniesli pozitívne výsledky:

Pokusy o vytvorenie diamantovej štruktúry bombardovaním substrátu energetickými iónmi uhlíka vyústili v roku 1971 do výroby tenkej vrstvy, ktorá vykazovala vlastnosti podobné diamantu. Bola to však amorfná vrstva, ktorá obsahovala zmes diamantových a grafitických väzieb so značným obsahom vodíka alebo iných plynov. Takto vytvorené vrstvy sa nazývajú DLC (diamond like carbon alebo semidiamantové) vrstvy a pretože ich možno vytvárať prakticky pri izbovej teplote substrátu nachádzajú široké uplatnenie v rôznych oblastiach techniky, najmä však v optike, strojárstve a zdravotníckej technike.

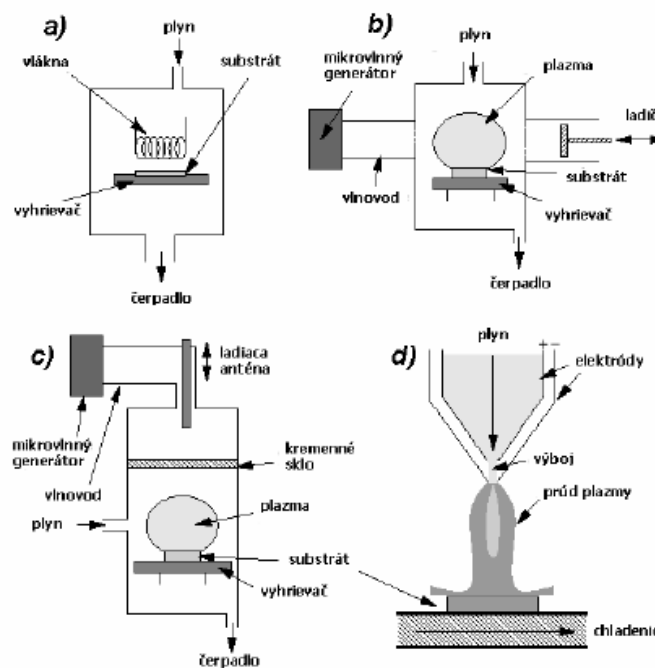
Významný obrat v možnostiach využitia vlastností diamantu spôsobil v roku 1981 objav metódy umožňujúcej produkovať súvislé, polykryštalické diamantové vrstvy

technikou chemickej depozície z pár (CVD) v zmesi uhl'ovodíkového plynu a vodíka. Tento CVD diamant môže vykazovať mechanické, tribologické ako aj elektrické vlastnosti veľmi blízke vlastnostiam prírodného diamantu. [10]

2.1 CVD

2.1.1 Rozdelenie CVD diamantových reaktorov

Chemickou depozíciou z pár nazývame chemické reakcie prebiehajúce v plynnej fáze nad povrchom tuhej látky. Poznáme viacero metód chemickej depozície z pár. Patrí sem metóda horúceho vlákna (HF CVD - hot filament CVD), rôzne druhy plazmy (mikrovlnná, vysokofrekvenčná a jednosmerná plazma) a acetylénový plameň. Pri týchto metódach sa k excitácii plynu môže použiť externé vyhrievanie alebo príslušná chemická reakcia. Metódy sa od seba odlišujú technologickými parametrami depozície. V tabuľke 2.1 sú uvedené a porovnané parametre jednotlivých metód. [11]



Obr. 2.1- Príklad najčastejšie používaných typov reaktorov. a) HF CVD, b) NIRIM mikrovlnný reaktor, c) ASTEX mikrovlnný reaktor, d) reaktor s j. s. oblúkom

Tab. 2.1- Porovnanie CVD metód na tvorbu D-vrstiev

Metóda	Horúce vlákno	Vf plazma	Acetylénový plameň	DC plazma	Mikrovlnná plazma
Teplota Substrátu [°C]	300 ÷ 1000	700 ÷ 1200	600 ÷ 1400	600 ÷ 1100	300 ÷ 1200
Zmes plynov	1%CH ₄ v H ₂ - malé množstvo O ₂	<2%CH ₄ v H ₂	51% acetylénu a 49 % O ₂ , prídavok H ₂	<2%CH ₄ v H ₂	C/H/O – zmes
Prietok plynov [sccm]	500 ÷ 1000	100 ÷ 200 – malý p výkon 80000 ÷ 100000 – atmosférický p	1000 ÷ 5000	100 ÷ 500 - pre nízke tlaky(p) 20 ÷ 100 - pri 100 ÷ 200mbar	<1 - pre C 100 ÷ 1000 - pre C/H zmes 5 ÷ 50 - pre C/H/O zmes 50 000 - pre atm. tlak
Teplota oblasti [°C]	2000÷2400	<1500 - malé p >5000 - veľké p	3000 ÷ 3200 (teplota plameňa)	<1400 pre malé p >6000 - pri 200 mbar	2500 pri 50 mbar
Depozičná plocha [cm ²]	900	2 ÷ 3	<1	70 - pre malé p 1÷2 - pri 200mbar	70 ÷ 80 - pre malé p 20 - pre 100 mbar
Rastová rýchlosť [µm·h ⁻¹]	0.3 ÷ 8	<0.1 - malé p 30 ÷ 180	30 ÷ 200	<<0.1 pre malé p 20 ÷ 250 -pri 200 mbar	0.5 ÷ 15
Výhody	Jednoduchá, veľká rastová plocha, kvalitný substrát	Veľká rastová rýchlosť, výborná kvalita	Veľká rastová rýchlosť, výborná kvalita	Veľká plocha pri nízkom tlaku, veľká rastová rýchlosť pri veľkom tlaku	Stabilný operačný systém
Nevýhody	Kontaminácia	Malá depozičná plocha, zlá filmová adhézia, nestabilná	Malá depozičná plocha, zlá stabilita, kontaminácia	Zlá kvalita a malá rastová rýchlosť pri nízkom tlaku, malá depozičná plocha pri veľkom tlaku	Malá depozičná plocha

Podľa použitej metódy rozoznávame rôzne typy CVD reaktorov (obr.2.1):

- *HF CVD reaktor* - Tento typ reaktora je tvorený vákuovým zvonom, ktorý je kontinuálne čerpaný, pričom prítok pracovných plynov je presne kontrolovaný. Substrát je umiestnený na vyhrievanom nosiči a nad ním sa nachádzajú elektricky vyhrievané vlákna (najčastejšie z W alebo Ta). Metóda HF CVD je relatívne jednoduchá a lacná pričom umožňuje dosiahnuť rýchlosť rastu diamantových vrstiev 1 – 10 µm/hod. Jej nevýhodou je však kontaminácia diamantovej vrstvy materiálom vlákna, čo môže znemožniť použitie takejto vrstvy v polovodičových a iných aplikáciách.

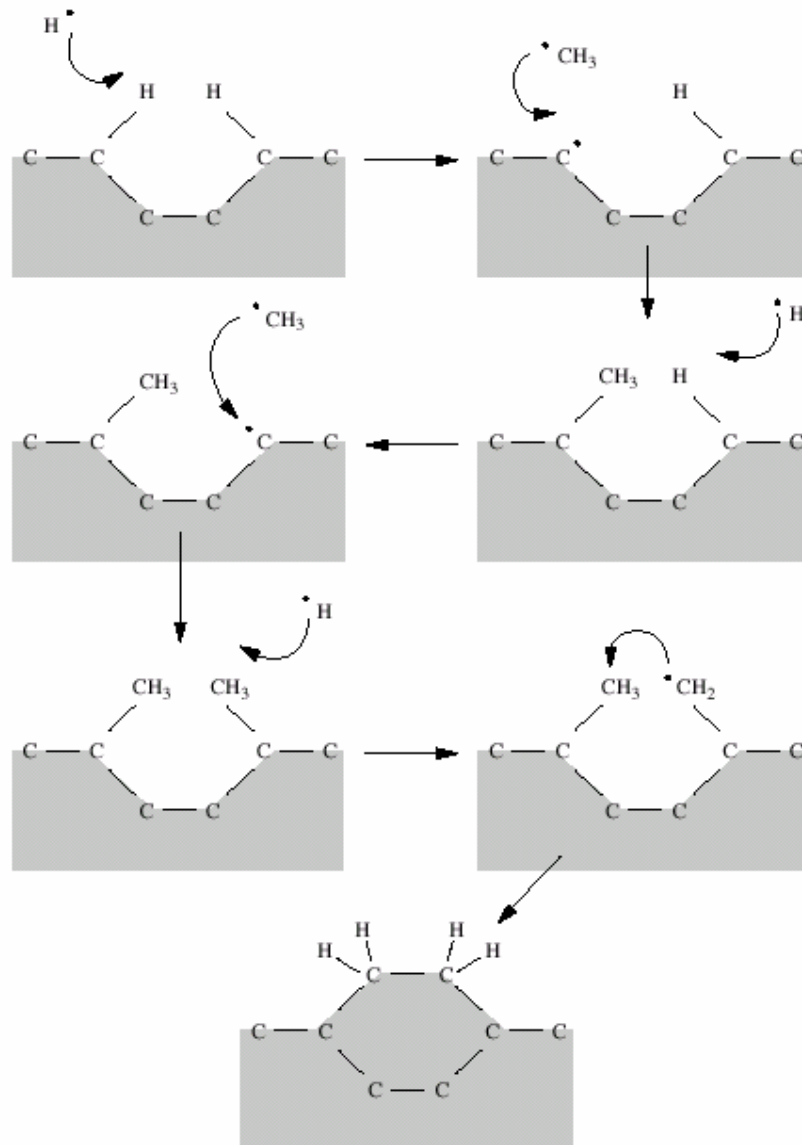
- *MW CVD reaktor* - Mikrovlnné CVD reaktory používajú podobné pracovné podmienky ako HF CVD reaktory a napriek svojej väčšej cene (vysoká cena mikrovlnného generátora) sú pomerne rozšírené. Použitie mikrovln na zohrievanie a ionizáciu pracovných plynov je výhodné najmä ak potrebujeme zabezpečiť vysokú čistotu diamantovej vrstvy – nedochádza ku kontaminácii vrstvy ako pri HF CVD reaktoroch.
- *DC plazma, RF plazma, acetylénový plameň*
 - V prípade DC a RF plazmy je rast diamantu dosahovaný vystavením povrchu substrátu prúdu rýchlych, elektrickým výbojom ionizovaných častíc.
 - Pri metóde acetylénového plameňa je substrát vložený priamo do plameňa vytvoreného zmesou acetylénu a kyslíka.

Spoločnou výhodou týchto techník je vysoká rýchlosť rastu diamantových vrstiev (100 ky $\mu\text{m}/\text{hod}$). Nevýhodou je najmä problematické chladenie substrátu, malá depozičná plocha a malá súdržnosť diamantovej vrstvy a substrátu, čo sa však dá na druhej strane využiť na výrobu samonosných diamantových vrstiev. [9]

2.1.2 Mechanizmus rastu diamantových vrstiev použitím CVD

Spoločným znakom všetkých spojito pracujúcich CVD procesov je prítomnosť excitovanej plynnej fázy v blízkosti substrátu, vytvorenej aktiváciou plynu. Plynná fáza musí obsahovať určitú formu uhlíkových nosičov alebo častíc špecifických pre formovanie diamantovej vrstvy. Účinné selektívne leptadlo (napr. vodík, kyslík, fluór) slúži k odstráneniu nediamantových uhlíkových fáz vytvárajúcich sa na povrchu substrátu alebo už rastúcej vrstvy. Hoci jednotlivé metódy sa líšia v detailoch, všetky majú spoločné základné rysy, ako napr. vyžaduje sa pomerne vysoká teplota substrátu (obvykle 800÷1000 °C) a pracovný plyn je zmesou vodíka a uhlíkovodíkového plynu (napr. metánu).

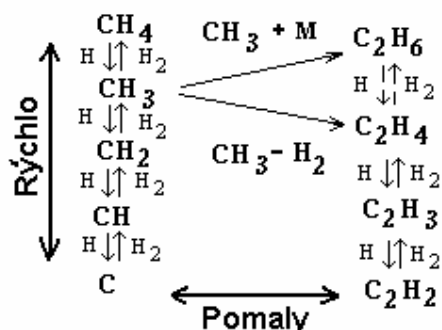
Typicky 1 % metánu vo vodíku pri tlaku asi 3000 Pa prúdi do reaktora, kde sa tvorba radikálov plynov iniciuje žeravým vláknom alebo plazmou. Reaktanty a produkty reakcií prechádzajú cez reaktor difúziou a prúdením. Pri vyšších tlakoch sa vytvorí tesne nad povrchom depozičnej plochy stagnujúca vrstva, cez ktorú musia difundovať reaktanty. Pri nižších tlakoch sa môže toto chemické prostredie v blízkosti povrchu líšiť od objemového plynu v dôsledku povrchových chemických reakcií. Na povrchu prebieha adsorbcia, difúzia, reakcie a desorbcia rôznych častíc, čo vedie k nukleácii diamantových a potlačaniu grafítických väzieb (sp^2) uhlíka a v konečnom dôsledku k rastu súvislej D-vrstvy. Je to komplex rozmanitých procesov znázornený na obr. 2.2 a 2.3.



Obr. 2.2. - Schéma procesu rastu na povrchu substrátu *

*

1. uhlíkové väzby na povrchu diamantu sú zaplnené vodíkom
2. atomárny vodík zreaguje s naviazaným vodíkom, čím sa umožní následné naviazanie iónov CH₃ na povrch diamantu
3. reakciou atomárneho vodíka s naviazaným iónom CH₃ sa vytvorí CH₂ ión, ktorý potom následnou väzbou so susedným iónom CH₃ spôsobí rast diamantovej mriežky [9]



Obr. 2.3 - Reakcie v plyne, zahrňujúce rýchle reakcie vodíka

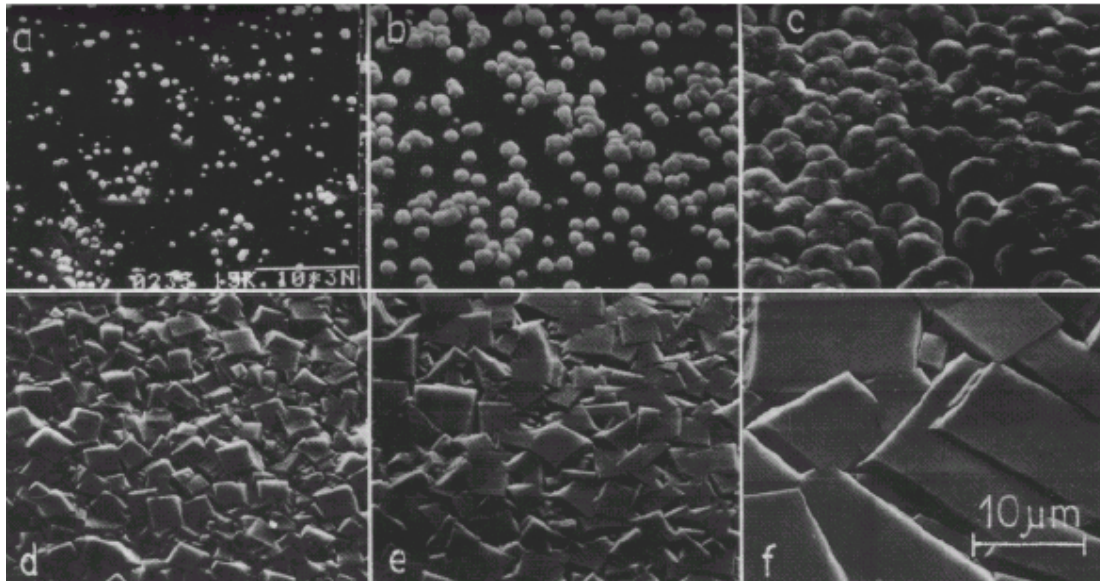
2.1.3 Úlohy atomárneho vodíka v procese rastu D-vrstiev :

- Reaguje so stabilnými molekulami uhl'ovodíkového plynu tak, že vznikajú aktívne radikály, obsahujúce uhlík, napr. $\text{CH}_4 + \text{H} = \text{CH}_3 + \text{H}_2$. Tieto radikály (najmä metylové) difundujú k povrchu substrátu a na ňom reagujú vzájomne tak, že vytvárajú C-C väzby, nutné pre vznik diamantovej mriežky.
- H - atómy ukončujú väzby uhlíka na rastúcom povrchu diamantu a obmedzujú vznik grafítických sp^2 väzieb. Na povrchu substrátu potom prednostne vznikajú väzby sp^3 .
- Atomárny vodík selektívne leptá diamant a grafit, za normálnych podmienok rýchlosť leptania grafitu je ~10 násobne väčšia, ako diamantu.
- Rozbija dlhé uhl'ovodíkové reťazce, čím zabraňuje vzniku vrstvy polymérov, ktorá by mohla negatívne ovplyvniť ďalší rast diamantovej vrstvy. [9]

2.1.4 Etapy rastu diamantových vrstiev

Rast diamantovej vrstvy možno rozdeliť na rozoznateľné etapy (obr. 2.4)

- inkubačná doba - trvá len pár minút a závisí na materiáli substrátu, predúprave povrchu substrátu a parametroch depozície
- 3-D nukleácia individuálnych kryštálov na povrchu substrátu- s narastajúcim časom rastie hustota nukleácie na určitú hodnotu – a)
- ukončenie povrchovej nukleácie, 3-D rast individuálnych kryštálov – b), c)
- fazetovanie a spájanie individuálnych kryštálov, a formovanie súvislej vrstvy – d)
- rast súvislej vrstvy e), f) [12]



Obr.2.4 - Etapy rastu diamantovej vrstvy na substráte

Prvým krokom pri raste diamantovej vrstvy je nukleácia diamantových zárodkov. Všeobecne, nukleácia vyžaduje vytvorenie zárodku, ktorý prekročí kritickú veľkosť a stane sa termodynamicky stabilný. Podľa kinetickej teórie môže byť nukleácia popísaná nasledovným procesom:

- a) atómy, molekuly a/alebo radikály plynu prichádzajú k povrchu, kde adsorbujú
- b) sú rozptýlené po povrchu substrátu a časť adatómov desorbuje z povrchu naspäť do vákua
- c) adatómy sa zlučujú a vytvárajú klastre
- d) zachytávaním adatómov alebo priamym dopadom atómov z plynu začínajú rásť zárodky

Kritická veľkosť zárodkov súvisí s voľnou energiou povrchu zárodku a substrátu. Vďaka silnej väzbe a energetickej výhodnosti sa zárodky vytvárajú predovšetkým na povrchových defektoch, dislokáciách a nečistotách. Tieto povrchové defekty sa nazývajú aktívne miesta.

Nukleácia diamantu na neupravenom nediamentovom substráte je zvyčajne príliš pomalá na získanie súvislej vrstvy za rozumný čas. Kvôli snahe zvýšiť nukleáciu a zlepšiť morfológiu tenkých vrstiev bol vyvinutý rad metód, ktoré nám dovoľujú kontrolovať hustotu nukleácie N_d . Tá je definovaná ako počet nukleačných zárodkov na jednotku plochy. Dosahuje hodnoty od $<10^5 \text{ cm}^{-2}$ na neupravenom substráte až do 10^{11} cm^{-2} na upravenom substráte.[12]

2.1.5 Zvýšenie hustoty nukleácie

Niektoré metódy úpravy povrchu rôznych substrátov:

- Zdrsnenie povrchu substrátu (*scratching*)

Najčastejšie používaná metóda na zvýšenie hustoty nukleácie je zdrsnenie alebo obrúsenie nediamentového povrchu diamantovými časticami alebo pastou, hoci je táto metóda prijateľná len pre obmedzený počet aplikácií (napr. nie pre optické). Na brúsenie sa ďalej používajú karbidy, boridy, nitridy, silicidy, oxidy, grafity, atď. Takto upravený substrát má nukleačnú hustotu v rozsahu od 10^6 do 10^{10} cm^{-2} . Zdrsnenie sa môže dokončiť v ultrazvukovom vibrátore použitím brúsnej pasty v metanole alebo acetóne. Ultrazvukom poškodený substrát má rovnomernejšie rozložené poruchy, čo vedie k lepšej reprodukovateľnosti.

Nukleácia nastáva najľahšie na škrabancoch a ďalších povrchových nerovnostiach. Boli navrhnuté rôzne mechanizmy vysvetľujúce zvýšenie nukleácie pomocou zdrsnenia. Jedným z nich je, že neusporiadaný povrch alebo mikroskopické hrany kráterov na vyleštenom substráte vytvárajú vysoko energetické miesta. Tieto nukleačné miesta sú uprednostňované z týchto dôvodov:

- a.) minimálna väzbová energia pri formovaní diamantových zárodkov na vypuklom povrchu
- b.) prerušenie určitého počtu povrchových väzieb a prítomnosť viacerých voľných väzieb na ostrých hranách podporujúcich chemisorpciu nukleačných častíc
- c.) najrýchlejšia uhlíková saturácia na ostrých hranách. [13]

- Vytváranie zárodkov diamantovým práškom a zrnami (seeding)

Povrch substrátu posiaty submikrónovým diamantovým práškom sa používa na zvýšenie povrchovej nukleačnej hustoty. Zvyšky diamantu po brúsnom procese môžu slúžiť ako zárodky pre homoepitaxnú nukleáciu. Diamantový prášok má lepší efekt ako karbid kremíka a ostatné materiály. Bolo vyskúšaných niekoľko techník vrátane ponárania, zavrtania a sprejovania. Elektroforetickým vysádzaním na Si doštičke bola submikrónovými časticami získaná rovnomerná hustota vysadenia od 10^8 do 10^9 cm^{-2} . Táto metóda sa ukázala byť jednoduchšia ako ostatné a s ďaleko najmenším poškodením substrátu. Sadenie nám tiež ponúka možnosť epitaxného alebo orientovaného rastu diamantových vrstiev. Boli narastené vysoko orientované vrstvy (pri HF CVD) pomocou vysádzania diamantových kryštálov na Si substráte, takých že väčšina kryštálov mala orientáciu (111). Touto metódou boli vytvorené veľké oblasti diamantových vrstiev približujúcich sa jednokryštálovej kvalite.

Diamantová nukleačná hustota je lineárne úmerná diamantovej hustote vysádzania, je to približne desatina hustoty vysádzania. Nukleácia tu pritom vychádza z minimalizácie energie na rozhraní. Prítomnosť viacerých vakancií, dislokácií a voľných väzieb pomáha pri chemisorpcii zárodkov. Nukleačná hustota sa zvyšuje so znižujúcou veľkosťou zŕn alebo zvyšujúcim sa počtom väzieb na substráte.

- Elektrickým predpäťím substrátu (biasing)

Predchádzajúce metódy spôsobujú poškodenie a znečistenie povrchu. Tieto úpravy nie sú kompatibilné s množstvom aplikácií, ktoré vyžadujú extrémne hladký a čistý povrch ako sú napr. diamantové vrstvy pre elektronické aplikácie a materiály pre optické okná. Preto je veľmi dôležitá metóda, ktorá nám poskytuje vysokú nukleačnú hustotu bez poškodenia povrchu substrátu. Nedávno bola vyvinutá metóda úpravy povrchu predpäťím. Použitie predpäťia na získanie veľkej nukleačnej hustoty na neupravenom substráte nám poskytuje možnosť kontroly hustoty nukleácie menením použitého napätia a prúdu, pričom sa súčasne zredukuje poškodenie povrchu. Predpäťím zvýšená nukleácia (BEN) nám umožňuje úpravu substrátu in situ a to privedením záporného alebo kladného jednosmerného napätia priamo na substrát.

- *Iónová implantácia povrchu substrátu*

Iónové bombardovanie je uznávaný proces na zlepšenie a kontrolu nukleácie kovových vrstiev na rôznych substrátoch. Pretože povrchová energia diamantu je veľmi vysoká, iónová implantácia mení povrchovú energiu substrátu za účelom zvýšenia nukleácie.

- *Povliekanie substrátu (coating)*

Použitím vhodnej medzivrstvy môžeme niekoľkonásobne zvýšiť hustotu nukleácie na substráte. Materiál medzivrstvy volíme na základe príbuznosti koeficientov teplotnej rozťažnosti diamantu a substrátu a typu reakcie s uhlíkom.

- *Chemické leptanie substrátu*

Chemické leptanie je jednoduchý a účinný proces na zvýšenie nukleačnej hustoty. Sprievodným javom procesu úpravy je však znečistenie a poškodenie substrátu ako aj nízka kontrolovateľnosť.

Nukleácia na upravených povrchoch sa vyskytuje hlavne na časticách bohatých na uhlík a defektoch, ako sú ryhy, okraje zŕn a častíc, poruchy spôsobené el. bombardovaním, dislokácie, hrany jám vzniknuté leptaním a podobne. [14]

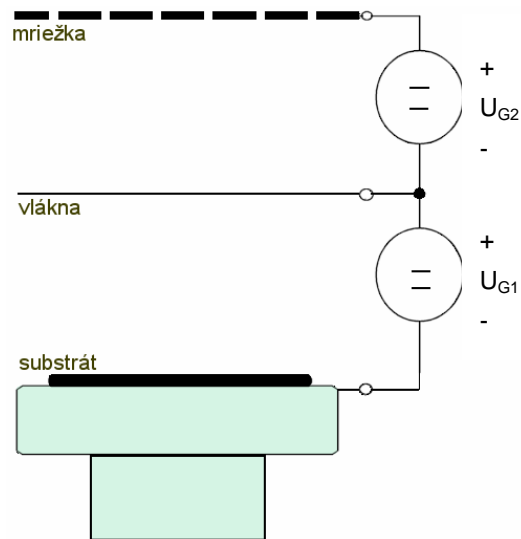
3. HF CVD

Pri metóde horúceho vlákna atómy vodíka a iné dôležité radikály pre rast diamantovej vrstvy sú vytvárané tepelným rozkladom plynu. Tepelná energia je dodávaná z ohňovzdorných (tepelne odolných) kovových vlákien zahriatych na 1900-2500°C, ktoré sú „srdcom“ aparátúry, ale aj príčinou jej nedostatkov a nevýhod. Ako veľmi vhodné vlákna s dlhou životnosťou sa ukázali wolfrámové vlákna. Zmes plynu prúdiaceho do aparátúry zvyčajne tvorí metán, vodík, kyslík a niekedy malé množstvo plynu slúžiaceho ako dopant.

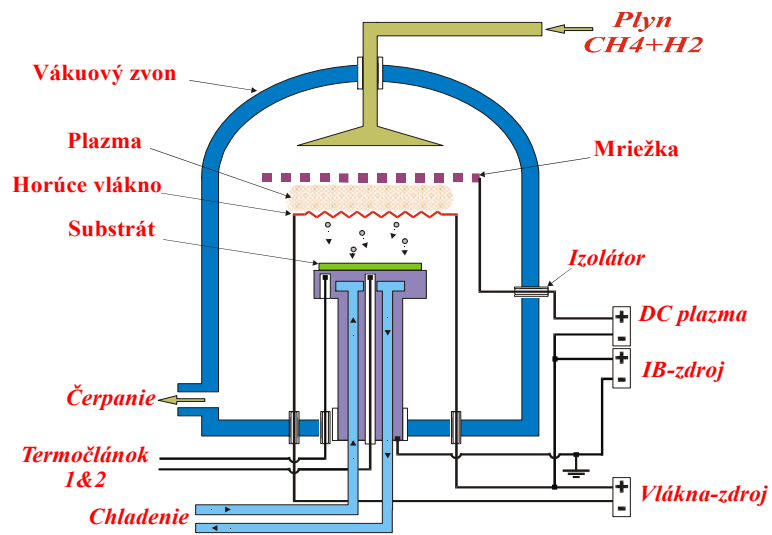
Teplota substrátu vzdialeného od vlákien 5-15 mm sa pohybuje v hraniciach 600-900 °C. Veľkou výhodou techniky HF CVD je rast vysoko orientovaných diamantových vrstiev na veľké plochy s uspokojujúcou rýchlosťou rastu pri relatívne nízkych nákladoch.

Veľkosť plochy zdroja aktívneho plynu lineárne narastá pridaním vlákien, čo umožňuje technicky jednoduchšiu depozíciu na veľké plochy ako pri bodových zdrojoch (plazmatický proces a proces acetylénového plameňa). Hlavným nedostatkom aparátúry je kontaminácia diamantovej vrstvy nečistotami z vlákien, zmena ich chemických a fyzikálnych vlastností s časom a ich relatívne nízka životnosť. Existuje však veľa aplikácií diamantových vrstiev, kde nie je nevyhnutné mať extrémne čistú vrstvu.

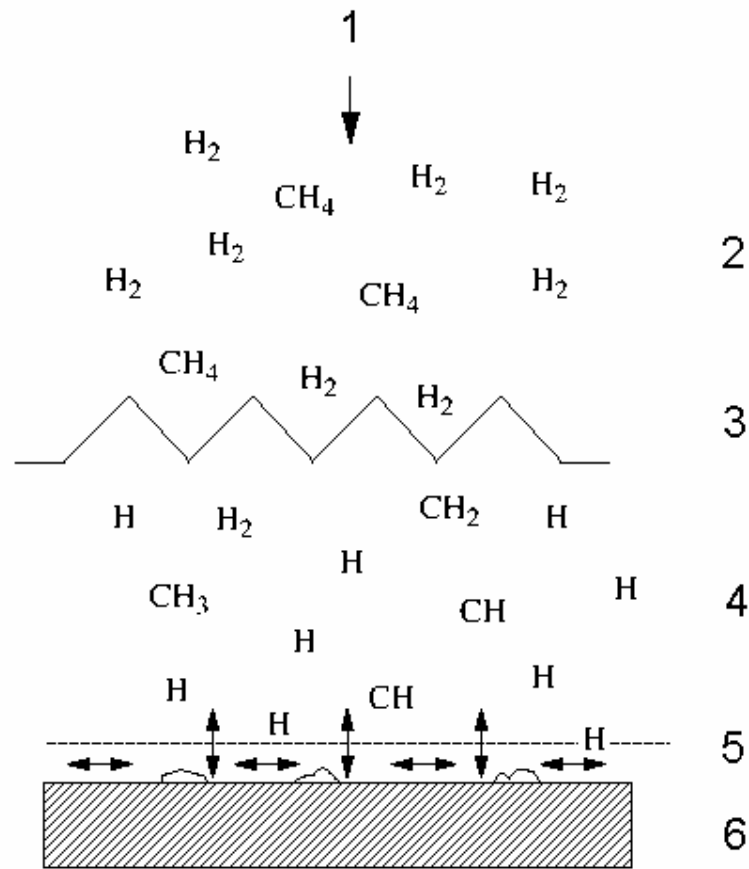
Na KME FEI STU bol zostrojený HF CVD-reaktor pre tvorbu diamantových vrstiev, ktorý umožňuje nezávislé napájanie medzi substrátom a vláknami (U_{G1}) a medzi vláknami a mriežkou (U_{G2}) – obr.3.1. Typické rastové podmienky: 1 % metánu vo vodíkovej atmosfére, pri celkovom prietoku plynu 3:300 sccm, celkovom tlaku <13 300 Pa, teplote substrátu ~ 800 °C, teplote vlákien 2000 ÷ 2200 °C, substrát najčastejšie kremík. Rastové rýchlosti sa pohybujú od 1 do 10 $\mu\text{m h}^{-1}$ v závislosti od konkrétnych podmienok v reaktore. Reaktor na tvorbu D-vrstiev metódou HF CVD (obr. 3.2) pozostáva z prívodu plynu, ktorý vyúsťuje nad vláknami a držiakom substrátu, ktorý je umiestnený 5÷15 mm pod vláknami.. Veľkosť depozičnej plochy závisí od vyhotovenia reaktora a môže byť až 900 cm². Rastová rýchlosť diamantovej vrstvy závisí od pomeru prietokov plynov (metánu CH₄ a vodíka H₂), teploty substrátu, pracovného tlaku, atď. Pre urýchlenie rastového mechanizmu bolo vytvorených viacero systémových obmien (napr. predpätie medzi substrátom a vláknami, alebo sekvenčné deponovanie pri rôznych podmienkach pre vyšetrenie kinetických mechanizmov, a to mechanizmu prúdenia a tepelného transferu). V uvedenom reaktore prebehli aj neskôr popísané experimenty (kap. 6). Obr. 3.3 zobrazuje chemické reakcie v reaktore. [9]



Obr. 3.1 – Zapojenie zdrojov v reaktore



Obr. 3.2- Schéma reaktora na tvorbu D-vrstiev metódou HF CVD



Obr. 3.3 - Schéma komplexného procesu v HF CVD reaktore *

*

- 1 – prítok pracovných plynov,
- 2 – zmes plynov,
- 3 – aktivačná oblasť („horúce“ vlákno),
- 4 – zmes ionizovaných plynov,
- 5 – difúzna vrstva,
- 6 – substrát

4. Analýza vlastností nadeponovaných D-vrstiev

Kvalita D-vrstiev je daná pomerom koncentrácií sp^3/sp^2 väzieb, veľkosťou kryštálikov, ich orientáciou. Rýchlosť ich rastu a plošná homogenita závisí od celého radu pracovných parametrov reaktora. Predovšetkým od teploty vlákien, teploty substrátu, zloženia pracovného plynu ale aj vzájomnej geometrie substrát-vlákno. Optimalizácia celého procesu je náročná na čas, ale predovšetkým na spoľahlivosť a citlivosť metód, ktorými sa príslušný parameter charakterizuje. Jednou z najdôležitejších a najčastejšie používaných metód je meranie Ramanovho spektra.

4.1 Ramanova spektroskopia

Ramanova spektroskopia využíva nepružný rozptyl svetla spôsobený vibračnými módami materiálu. Na vybudenie rozptylu sa používa laserový lúč. Rozptýlené fotóny sú frekvenčne posunuté o hodnotu zodpovedajúcu energii vibračných kmitov. Ramanove spektrum teda vyjadruje vibračné vlastnosti látky, ktoré závisia od atómových väzieb a môže byť použité na interpretáciu štruktúry látky.

Ramanov jav je výsledkom výmeny energie medzi molekulou a fotónom pri ich tzv. pružnej zrážke, kedy nedochádza k absorpcii žiarenia, ale len k jeho frekvenčnej modulácii. Väčšina rozptýleného žiarenia má tú istú frekvenciu ako na molekulu dopadajúce excitačné žiarenie (obvykle v oblasti viditeľného svetla). V tom prípade ide o Rayleighov rozptyl. Ak však dôjde v okamihu zrážky fotónu s molekulou aj k zmene vibračného stavu molekuly, dochádza i k výmene energie.

Pokiaľ sa vibračný prechod uskutoční zo základného do excitovaného stavu, potom molekula odoberá energiu excitačnému žiareniu a príslušné Ramanove línie majú menšiu frekvenciu. Táto oblasť sa nazýva Stokesova. V prípade vibračného prechodu z excitovaného do základného stavu molekula odovzdá energiu excitačnému žiareniu. Ramanove línie majú potom vyššiu frekvenciu a vytvárajú anti-Stokesovu oblasť. Pretože zastúpenie vibračne excitovaných molekúl vo vzorke s rastúcou separáciou vibračných hladín prudko klesá, znižuje sa i intenzita línií v tejto oblasti. Z tohto dôvodu sa v praxi obvykle sleduje len Stokesova oblasť Ramanových spektier.

Ramanovu spektroskopiu je výhodné používať najmä pri štúdiu systémov s vysokou symetriou (napr. vysokú symetriu má molekula metánu CH₄). Výhody Ramanovej spektroskopie:

- je nedeštruktívna a bezdotyková
- je rýchla
- nevyžaduje úpravu vzorky
- merania môžeme uskutočniť aj na vzduchu
- v spojení s mikroskopom umožňuje analýzu vzoriek mikrometrických rozmerov

Ramanova spektroskopia sa osvedčila ako jedna z najpoužívanejších techník na charakterizáciu uhlíkových väzieb. Ukazuje jednoznačne rozdielne spektrá pre dve najčastejšie vyskytujúce sa kryštalické formy uhlíka a to pre diamant a grafit. V grafitě má každý atóm uhlíka troch najbližších susedov v planárnej štruktúre a väzba je charakterizovaná ako sp².

V diamante má v tetrahedrálnej štruktúre každý atóm uhlíka štyroch najbližších susedov a väzba je charakterizovaná ako sp³. Vzdialenosť dvoch najbližších atómov je v grafitě 0,142 nm a v diamante 0,154 nm. V Ramanovom spektre grafit aj diamant ukazujú ostré čiary, pričom frekvenčný posun u diamantu je 1332 cm⁻¹ a u grafitu 1580 cm⁻¹. Porovnaním rôznych spektier sa prišlo k záveru, že všetky hlavné črty spájané s sp³ väzbou alebo diamantom sa vyskytujú pri frekvenciách < 1332 cm⁻¹ a vlastnosti spájané s sp² alebo grafitom sa vyskytujú pri frekvenciách > 1332 cm⁻¹. [24]

Pri príprave diamantových vrstiev metódou CVD môže dôjsť k vzniku nanokryštalického diamantu, ktorého Ramanove spektrum je mierne odlišné od Ramanovho spektra kryštálu diamantu a vykazuje nové difúzne pásy pri 1140 a 1450 cm⁻¹. Pokiaľ dôjde v mriežke grafitu k rozrušeniu usporiadania na dlhšie vzdialenosti, tak sa v Ramanovom spektre objaví nový pás pri 1360 cm⁻¹. Materiál, v ktorom prevláda usporiadanie len na kratšie vzdialenosti, sa označuje ako mikrokryštalický grafit. [19]

4.2 Rtg. difrakcia

Je známe, že tenká vrstva určená na náročné technické aplikácie, musí mať predovšetkým dobré štruktúrne parametre, ktoré musia byť príslušnou technológiou prípravy aj reprodukovateľné.

Na kontrolu štruktúrnych parametrov je nezastupiteľná metóda rtg. difrakcie. Môže poslúžiť na kontrolu celého radu štruktúrnych parametrov, najmä kryštalografických a preto je neodmysliteľnou súčasťou analytických metód v laboratóriách pripravujúcich tenké kryštalické vrstvy.

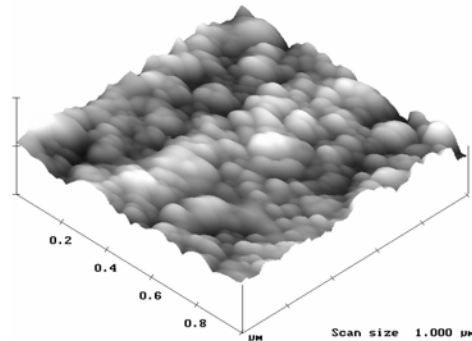
Pri difrakčných metódach ide vždy o rozptyl primárneho (dopadajúceho) žiarenia na rozptylových centrách. Napríklad rtg. žiarenie rozkmitáva elektróny atómov, ktoré vysielajú (sekundárne) guľové vlny, ktoré navzájom interferujú, a vytvárajú stabilné interferenčné pole, lebo sú koherentné. Keďže prakticky všetky elektróny kryštálu sú skoncentrované v atómoch, za rozptylové centrá možno považovať atómy. Rozptýlené vlny sa v istých smeroch interferenciou zosilňujú, vznikajú tzv. difrakčné maximá. Tieto smery závisia od vlnovej dĺžky žiarenia a od rozmiestnenia atómov v kryštáli.

Rtg. difrakcia môže poskytnúť tieto informácie [16]:

- mriežkové parametre kryštalickej látky, ich prípadné malé zmeny spôsobené technológiou prípravy
- fázovú analýzu skúmanej látky, t.j. určenie jej kryštalografickej modifikácie, napríklad rozlíšiť α - Fe od γ - Fe
- v prípade zmesi viacerých fáz určiť ich podiel vo vzorke (kvantitatívna analýza) prítomnosť prednostnej orientácie kryštalitov vo vzorke (textúru), opísať ju kvalitatívne (ktorou rovinou, prípadne ktorým smerom sa kryštalidy prednostne orientujú vzhľadom na významné smery vo vzorke), ale aj kvantitatívne, t.j. určiť distribučnú funkciu orientácie kryštalitov
- veľkosť kryštalitov, pokiaľ sú menšie než cca 1 μm
- mechanické napätia v kryštalitoch, ktoré sú dôsledkom vonkajšieho mechanického napätia, alebo nedokonalého technologického procesu
- hrúbku tenkej vrstvy na základe absorpcie rtg. žiarenia

4.3 AFM (Atomic Force Microscopy)

Na vytvorenie topografického obrázku skúmanej plochy slúži atómová silová mikroskopia (AFM). Počas rastovania povrchu v topografickom móde je pri konštantnej sile meraný ohyb nosníka a zaznamenávaný ako výšková hodnota, čím sa získa obraz snímanej topografickej plochy (obr.4.1). Kontrola pozície nosníka je zabezpečovaná laserom a štvorkvadrátom s fotodetektorom. Ak sa využíva aj meranie výchylky nosníka do strán (LFM) možno získať tzv. laterálne rozlíšenie. Používa sa na zvýšenie kontrastu pri vytváraní rastrovacieho obrazu. Snímané a ukladané koordináty z-ovej osi slúžia na postupné skladanie obrazov s možnosťou ich neskoršej analýzy tak, aby sa dali hodnoty drsnosti rekonštruovať až do atomárnych rozmerov.



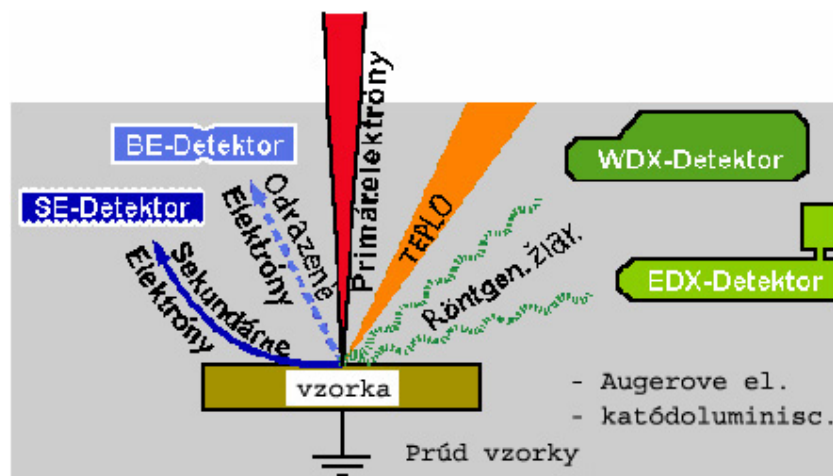
Obr.4.1 – Typický obrázok topografie povrchu získaný AFM

4.4 Rastrovacia elektrónová mikroskopia

Analytické metódy, ktoré prinášajú informácie o morfológii povrchov vrstiev, ich štruktúre, rovnomernosti a homogénnosti rastu, tvare a orientácii kryštálov, ako aj laterálnej distribúcie zohrávajú významnú úlohu pri vyšetrení a optimalizácii podmienok rastu takýchto vrstiev.

Rastrovací elektrónový mikroskop (REM) našiel pri výskume vlastností diamantových vrstiev značné uplatnenie či už pri štúdiu počiatočných fáz rastu a zisťovaní tvaru a mechanických vlastností rastených kryštálov, sledovaní morfológie povrchov pripravených vrstiev, mapovaní distribúcie defektov v diamantových a DLC vrstvách, ale aj pri štúdiu lomov, opracovaní povrchov diamantových vrstiev, opotrebenia povrchov DLC vrstiev, ako aj pri štúdiu vlastností polovodičových prvkov na báze diamantu. Princíp metód REM spočíva vo využití signálov vznikajúcich pri interakcii sfokusovaného elektrónového zväzku s tuhou látkou, v tomto prípade s diamantovou vrstvou. Primárne elektróny

vnikajúce do látky (používaný rozsah energií E_{PE} je stovky eV až stovky keV) interagujú s atómami, pričom dochádza k pružným a nepružným rozptylom. Kým v prvom prípade sa mení najmä smer vlnového vektora k primárneho elektrónu (strata energie je zanedbateľná, mení sa iba jeho dráha), v druhom elektrón odovzdá časť energie atómom (zmena veľkosti i smeru k). Dôsledkom je postupná strata energie elektrónov a náhodná zmena ich dráh v okolí miesta vniku do látky. [15]



Obr. 4.2 – Reakcie medzi primárnymi elektrónmi a substrátom

Zväzok primárnych elektrónov dopadajúci na substrát spúšťa na povrchu množstvo reakcií (obr.4.2). Medzi najdôležitejšie patria:

- vznik tepla,
- tok elektrónov cez vzorku ako prúd vzorky,
- únik sekundárnych elektrónov z najvrchnejších nanometrov vzorky, dodávajú známy obraz morfológie povrchu,
- únik spätne rozptýlených elektrónov z vrchných mikrometrov vzorky, ktoré zobrazujú kontrast elementov,
- únik charakteristického röntgenového žiarenia, používaného na chemickú analýzu prvkov,
- únik pomalých Augerových elektrónov z najvrchnejších nanometrov vzorky, používaných na analýzu tenkých vrstiev.

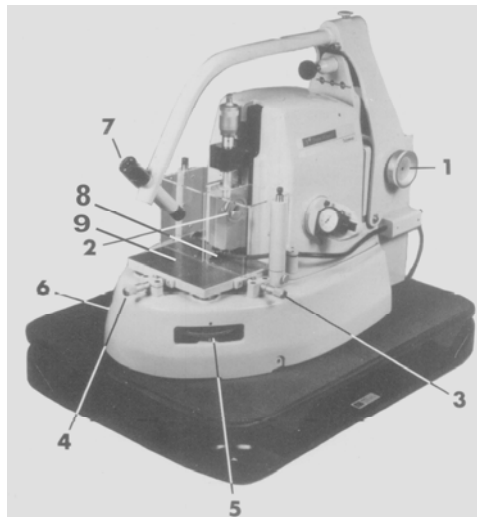
Vystupujúce elektróny a röntgenové žiarenie sú detekované rôznymi detektormi:

- detektor sekundárnych elektrónov – na zobrazenie morfológie povrchu,
- detektor spätne rozptýlených elektrónov - zobrazuje kontrast,
- EDX-Detektor - na rýchlu analýzu prvkov a zobrazenie ich rozloženia,
- WDX-Detektor – na presnú analýzu prvkov,
- detektor Augerových elektrónov – analýza tenkých vrstiev.

4.5 Analýza hrúbky a drsnosti vrstvy pomocou talystepu.

Talystep je zariadenie na meranie hrúbky a drsnosti vrstiev. Na meranie drsnosti povrchu diamantových vrstiev vytvorených na KME bolo použité zariadenie Katedry mikroelektroniky FEI STU Bratislava profilomer TALYSTEP vid'.

Obr. 4.13 [17]. Zmeny polohy hrotu počas pohybu po substráte sú prevádzané na elektrické signály, ktoré sú ďalej softwarovo spracované s možnosťou uloženia v počítači, prípadne vytlačenia na tlačiarňi.



Obr. 4.1 - Profilomer Talystep: 1 - rýchlosť pohybu meracej ihly; 2 - druh kontroly povrchu; 3,4 – x, y mikro-posuv stolčeka; 5,6 – nakláňanie stolčeka; 7 – mikroskop, 8 – merací diamantový hrot, 9 – stolček na substráty

Meraný bol parameter R_a - stredná aritmetická odchýlka profilu, ktorá je prednostnou výškovou charakteristikou drsnosti povrchu v priečnom smere. Je to stredná aritmetická hodnota absolútnych odchýlok v rozsahu základnej dĺžky. Definovaná je podľa normy STN 0144 51 nasledujúcimi vzťahmi (4.1), (4.2). [18]

$$Ra = \frac{1}{L} \int_0^L |y(x)| dx \quad (4.1)$$

$$Ra \approx \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |y(x_i)| \quad (4.2)$$

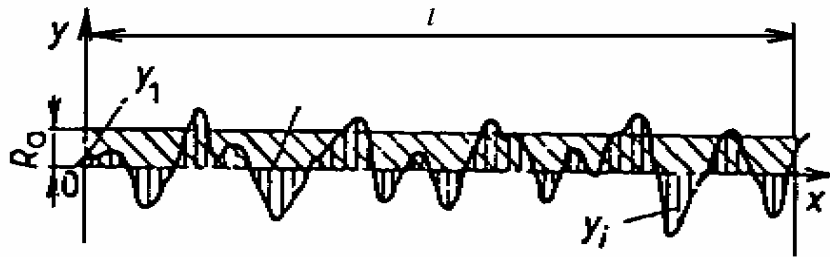
kde: x - úsečka profilu odčítaná na strednej čiare,

$y(x)$ - funkcia popisujúca profil,

y - súradnica n bodov profilu povrchu v medziach základnej dĺžky, $i = 1, 2, 3, \dots$,

L - základná dĺžka, $L = 1 \text{ mm}$

n - počet bodov profilu povrchu na základnej dĺžke ($n = 1000$).



Obr. 4.2 Grafické vyjadrenie hodnoty Ra

5. Depozícia diamantových vrstiev na rôznych substrátoch

Chemické vlastnosti a povrchové podmienky materiálu substrátu do značnej miery ovplyvňujú povrchový nukleačný proces diamantu pri CVD technológii. Žiadny nediamantový materiál neposkytuje ideálny substrát pre nukleáciu. Najčastejšie používaný materiál je jednokryštalický Si, pretože má vhodné vlastnosti, je kompatibilný s prostredím, v ktorom diamant rastie (teplota okolo 800°C, nízky tlak, rovnovážna koncentrácia vysoko reaktívneho atomárneho vodíka a prítomnosť vybudených, často aj nabitých častíc). Vytvára karbidy, čo prispieva k adhézii vrstvy a môže poskytovať uprednostňované nukleačné miesta. Ďalším dôležitým kritériom pre materiál substrátu je hodnota koeficientu tepelnej rozťažnosti, ktorá by mala byť približne rovnaká ako hodnota pre diamant. Na výrobu diamantovej vrstvy s dobrou adhéziou je treba použiť materiál, na ktorého povrchu sa pri depozícii môže vytvoriť tenká karbidová medzivrstva. Podľa rozsahu reakcie s uhlíkom môžeme substráty pre rast diamantových vrstiev rozdeliť do troch skupín [14]:

- ***s malou prípadne žiadnou rozpustnosťou alebo reakciou s uhlíkom***

Na povrchu týchto materiálov sa pri depozícii netvorí karbidová medzivrstva, čo má za následok nízku adhéziu. Materiály tejto skupiny je možné využiť na tvorbu samonosných diamantových vrstiev. Patria sem kovy Cu, Sn, Pb, Ag, Au a nekovy Ge a zafír.

- ***s veľkou rozpustnosťou alebo reakciou s uhlíkom***

V týchto materiáloch sa uhlík pri depozícii rozpúšťa v povrchovej oblasti a tvorí tuhý roztok. Týmto spôsobom sa do substrátu transportuje veľké množstvo uhlíka čo spôsobí značné spomalenie alebo zastavenie rastu. Rast diamantovej vrstvy začne až po nasýtení substrátu uhlíkom, čo však má veľký vplyv na zmenu jeho vlastností. Sem patria najmä kovy Pt, Pd, Rh, Ni, Ti a Fe (oceľ).

- ***s tvorbou karbidovej medzivrstvy***

Patria sem kovy Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Co, Ni, Fe, Y, Al a nekovy SiO₂, kremeň, Si₃N₄. Pri niektorých kovoch napr. Ti, karbidová vrstva pokračuje v raste počas depozície a môže dosiahnuť hrúbku niekoľko 100 μm, čo môže negatívne

ovplyvniť mechanické vlastnosti a využitie diamantových vrstiev realizovaných na týchto substrátoch. [9]

6. Vlastnosti a príprava D-vrstiev pre priemyselné aplikácie

6.1 Depozícia diamantových vrstiev na ocelové substráty

Využitie diamantových vrstiev v strojárskom priemysle (rezné nástroje, klzné časti, hroty) a zdravotníctve (umelé orgány, skalpely) je značne obmedzené nevhodnosťou ocele ako najrozšírenejšieho konštrukčného materiálu na ich priamy rast. Depozícia diamantu na oceľ je sprevádzaná nasledujúcimi ťažkosťami [20]:

- a.) katalytický efekt železa – preferovaná tvorba grafitických sp^2 väzieb
- b.) vysoká rozpustnosť atomárneho uhlíka v oceli pri vysokých teplotách spôsobujúca zmenu vlastností substrátu
- c.) veľké napätia počas chladenia po depozícii, zapríčinené rozdielom koeficientov tepelnej rozťažnosti diamantu a ocele

Možným riešením týchto problémov je použitie medzivrstvy, ktorá:

- 1.) zabráni difúzii uhlíka do ocelového substrátu
- 2.) zmierni rozdiel koeficientov tepelnej rozťažnosti
- 3.) umožní vysokú hustotu nukleácie a rast kvalitnej diamantovej vrstvy
- 4.) zabezpečí dobrú adhéziu diamantovej vrstvy

Vhodnými materiálmi na vytvorenie medzivrstvy spĺňajúcimi dané požiadavky sú materiály z tretej skupiny rozdelenia podľa rozsahu reakcie s uhlíkom – s tvorbou karbidu a materiály na báze kremíka (Ti, TiC, TiN, SiC, Si₃N₄). [21] [22]

Špecifickým materiálom na vytvorenie medzivrstvy je DLC (diamond like carbon) – diamantu podobná amorfná vrstva. Pri charakterizovaní DLC vrstiev je najdôležitejšie množstvo dvojdimenzionálnych sp^2 väzieb (trigonálna hybridizácia) a trojdimenzionálnych sp^3 väzieb (tetrahedrická hybridizácia). sp^2 väzby sú charakteristické pre grafit a sp^3 väzby pre diamant. V DLC vrstvách sú sp^3 väzby dominantné. Ich príbuznosť s diamantom zabezpečuje zhodnosť teplotných koeficientov rozťažnosti, vysokú hustotu nukleácie a rast kvalitnej diamantovej vrstvy. [23]

6.1.1 Depozícia diamantových vrstiev na TiC/ocel'ové substráty

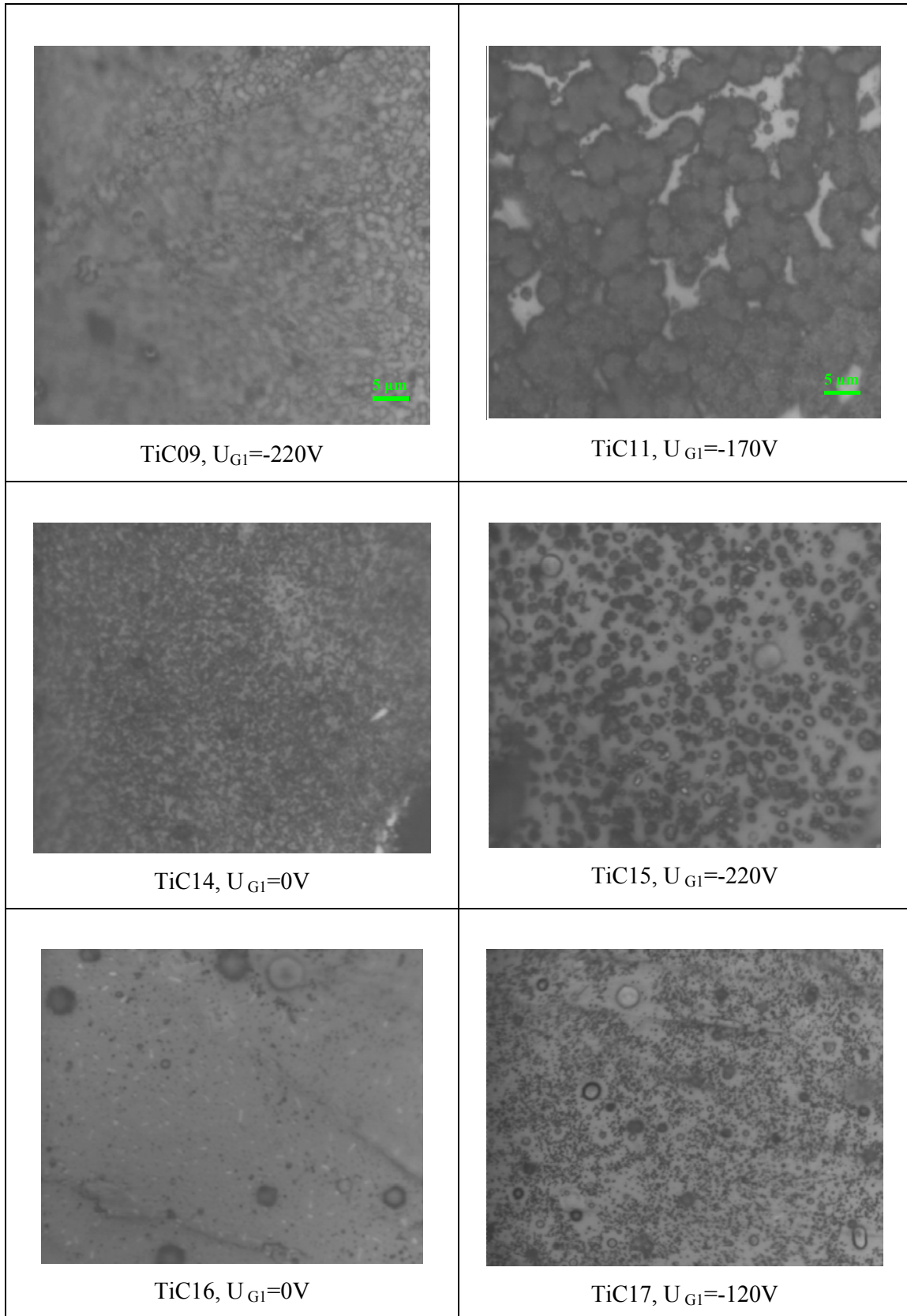
Pre depozíciu diamantových vrstiev sme zvolili ocel'ové substráty s naprášenou vrstvou TiC hrubou približne 300nm. Prvým krokom pri depozícii kvalitnej vrstvy je optimalizácia parametrov nukleačného procesu. Preto sme vykonali sériu experimentov na ich zistenie. Použité napätie $U_{G2} = 100V$, čas $t = 2$ hod. Ostatné nukleačné podmienky pre jednotlivé vzorky sú uvedené v tabuľke 6.1.

Tab. 6.1 – Nukleačné parametre vzoriek

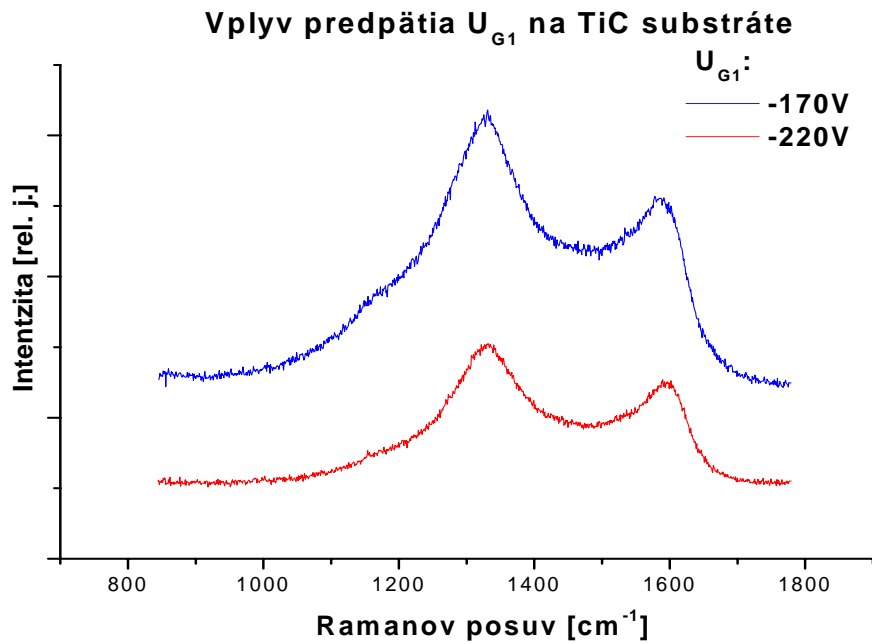
Č. vzorky	Teplota [°C]	Pomer CH ₄ /H ₂	U _{G1} [V]	Tlak [Pa]	Úprava povrchu *
1	550	3:300	-180	3000	U
2	550	3:300	-120	3000	U
3	550	3:300	-220	3000	U
4	550	3:300	-170	3000	U
5	550	4:200	-170	3000	U
6	550	3:300	-175	3000	L
7	550	3:300	-170	3000	L
8	550	4:200	-170	3000	L
9	550	4:200	-220	3000	U
10	630	4:200	-120	3000	U
11	630	4:200	-170	3000	U
14	620	4:200	0	3000	U
15	620	4:200	-220	3000	U
16	620	4:200	0	3000	U
17	620	4:200	-120	3000	U

* U – 10min ultrazvuk, L – leptanie HCl + HNO₃

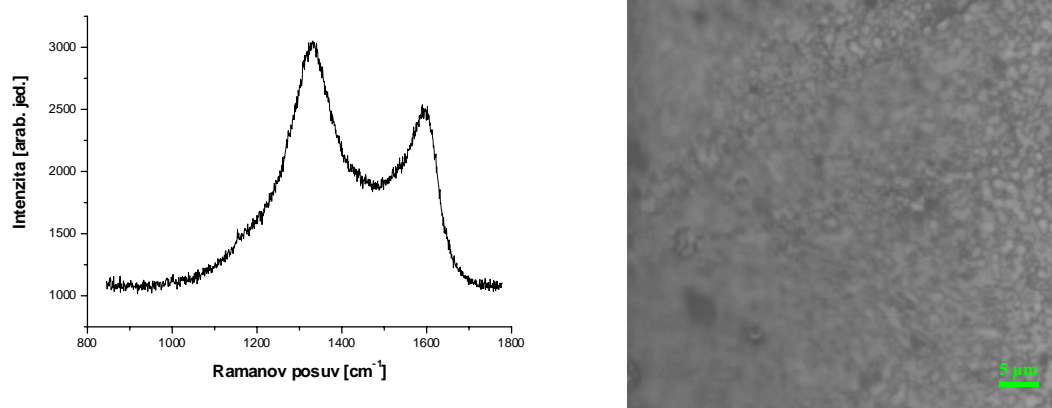
Optické snímky substrátov po nanukleovaní diamantových zárodokov sú na obr. 6.1.



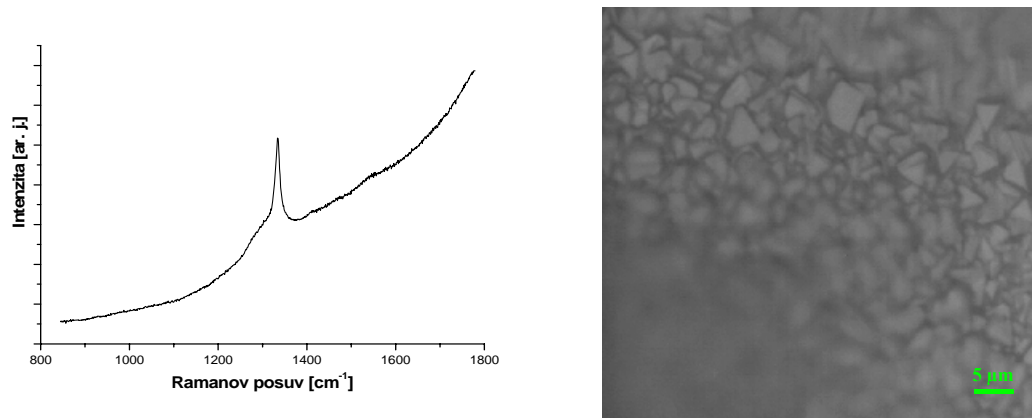
Obr. 6.1 – Optické snímky substrátov TiC po 2 hod. nukleácii pri rôznych predpätiach



Obr. 6.2 - Ramanove spektrá na TiC po nukleácii pre rôzne hodnoty predpätia substrátu



Obr.6.3 -Ramanove spektrum a optická fotografia po nukleácii na vzorke TiC09



Obr. 6.4 -Ramanove spektrum a optická fotografia narastenej vrstvy na vzorke TiC09

Po dosiahnutí dostatočnej kvality (ramanove spektrum) a hustoty (optická fotografia) nukleácie na TiC substráte (obr.6.3) sme vykonali na vzorke TiC09 rast diamantovej vrstvy pri podmienkach v reaktore:

- Teplota = 630°C
- Tlak = 3000Pa
- Pomer CH₄/H₂= 3:300
- Čas = 10 hod
- U_{G2} = 100V
- Vzdialenosť 3 W vlákien a substrátu = 7mm

Ramanove spektrum a optická fotografia nadeponovanej vrstvy je na obr. 6.4.

6.1.2 Vyhodnotenie výsledkov experimentu

So zvyšovaním predpätia voči TiC substrátu rástla hustota a homogenita nukleačných zárodokov. Naopak, pri nulovom substrátovom napätí bola hustota nukleácie nulová. Na vzorke TiC14 môžeme vidieť vysokú hustotu nukleácie aj napriek U_{G1}=0V. Táto „anomália“ bola zrejme zapríčinená prehorením volfrámových vlákien počas nukleácie, čo zrejme spôsobilo nanosenie tenkej W vrstvy na TiC vrstvu, vďaka ktorej sa zvýšila hustota nukleácie. Ďalším dôležitým faktorom ovplyvňujúcim úspešnosť procesu je teplota. Pri 550°C na substráte nukleačné zárodky nevznikali, tieto sa začali objavovať až po prekročení 600°C. Na vzorkách bol následne po nukleácii vykonaný rast, ktorý viedol k vytvoreniu kvalitnej súvislej diamantovej vrstvy. Problém s adhéziou nastal pri ochladzovaní substrátu,

kedy rozdiel v koeficientoch tepelnej rozťažnosti spôsobil popraskanie alebo odlúpnutie vrstvy. Táto skutočnosť poukazuje na nutnosť ďalšej optimalizácie parametrov depozície diamantových vrstiev na TiC vrstvy s cieľom dosiahnuť vysoko adhéznú narastenú vrstvu.

6.2 Depozícia D-vrstiev na keramických materiáloch používaných na rezné nástroje

Vývoj technológie rastu diamantových vrstiev CVD metódou umožnil ich využitie v mnohých oblastiach priemyslu. Na rozdiel od HPHT diamantu, CVD diamantové povlaky môžu byť efektívne realizované na zložitých geometrických štruktúrach.

Diamantové vrstvy sú dnes v širokom rozsahu používané najmä v tribologických aplikáciách. Výskum dovoľuje zvýšenie životnosti už dlho využívaných a ľahko dostupných rezných nástrojov zo spekaných karbidov (WC-Co). Kľúčovými problémami diamantom pokrytých WC-Co nástrojov pre priemyselné aplikácie sú [25]:

1.) Adhézia diamantovej vrstvy na substráte

Problém adhézie je úspešne riešiteľný použitím niektorého z množstva publikovaných spôsobov predúpravy substrátu na zvýšenie adhézie – leptanie na odstránenie kobaltu z povrchu substrátu, zdrsnenie povrchu diamantovým práškom, opracovanie prúdom vody, použitie medzivrstvy a iné.

2.) Drsnosť povrchu nadeponovanej vrstvy

Drsnosť povrchu diamantových vrstiev spôsobuje pri obrábaní kovov problémy s kvalitou hrán spracovávaného materiálu. Toto je problémom najmä pri mikroobrábaní, kde je potrebné používať rezné nástroje s hladkým povrchom. Drsnosť je spôsobená najmä drsnosťou substrátu určeného na depozíciu diamantovej vrstvy. Táto je však väčšinou zámerne zvyšovaná na zvýšenie hustoty nukleácie a zlepšenie adhézie. Ďalšou príčinou drsnosti diamantovej vrstvy býva veľkosť diamantových kryštálov, ktorých veľkosť môže dosiahnuť niekoľko μm .

Riešením problému drsnosti povrchu je regulácia veľkosti diamantových zŕn počas rastu diamantovej vrstvy v reaktore. Niekoľko doteraz publikovaných techník regulácie veľkosti zŕn ako zmena teploty, tlaku, koncentrácie metánu alebo pridávanie tretích plynov (argón, dusík) nezaručuje dostatočnú hladkosť povrchu ani kvalitu diamantovej vrstvy [26].

Vhodnou metódou na zmenšenie drsnosti povrchu je použitie viac krokového procesu rastu, ktorý je ukončený depozíciou nanokryštalického diamantu na predtým deponovaný mikrokryštalický diamant. Túto multi-vrstvovú štruktúru je možné dosiahnuť pripojením záporného jednosmerného predpätia medzi vlákna a substrát. Veľkosť zŕn mikrokryštalického diamantu má výrazný vplyv na drsnosť výslednej nanokryštalickej vrstvy a je možné ovplyvniť ju hodnotou predpätia a koncentrácie metánu počas nukleačného procesu ako aj počas rastu.

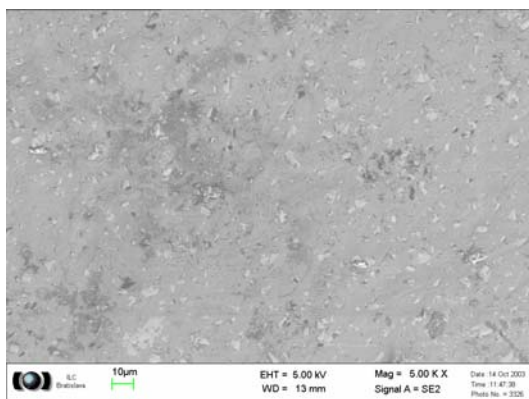
Negatívne predpätie je obvyčajne používané na zvýšenie hustoty nukleácie na začiatku depozície diamantovej vrstvy. Bombardovanie energetickými iónmi spôsobuje povrchové defekty slúžiace na uchytanie diamantových zárodkov. Ak je však predpätie aplikované aj počas rastu, povrchové defekty, teda nukleačné centrá sa budú vytvárať aj naďalej. Táto skutočnosť bráni rastu kryštálov a preto je ich veľkosť redukovaná. Energia bombardovacích iónov sa zväčšuje so zväčšovaním predpätia, čím sa zvýši aj počet renukleačných centier počas rastu diamantovej vrstvy [27].

Odlúpnutie diamantovej vrstvy počas obrábania/namáhanie začína na defektoch a drsnostiach povrchu. Preto, hladké nanokryštalické diamantové vrstvy majú lepšiu odolnosť proti odlúpnutiu nadeponovanej vrstvy ako mikrokryštalické vrstvy s drsným povrchom. Ak sa na vrstve nenachádzajú povrchové defekty, rezný nástroj vykazuje vynikajúce vlastnosti a extrémne dlhý čas životnosti. Mimoriadna odolnosť proti opotrebeniu nanokryštalických diamantových tenkých vrstiev s optimalizovanou adhéziou a drsnosťou vrstvy môže byť ešte zvýšená produkovaním hrubšej vrstvy. [29]

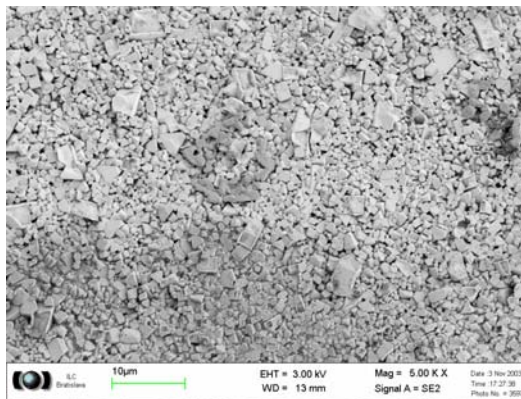
6.2.1 Depozícia diamantových vrstiev na WC-Co substráty

Nájsť ideálne podmienky v HF CVD reaktore (popísanom v 3. kapitole) pre depozíciu mikrokryštalických a nanokryštalických diamantových vrstiev s čo možno najnižšou drsnosťou povrchu bolo hlavnou úlohou pri nasledujúcom experimente na KME FEI STU v Bratislave.

Ako substráty na deponovanie diamantových vrstiev sme použili WC-Co rezné nástroje firmy Sandvik. Tieto boli pred depozíciou podrobené dvojfázovému leptaniu slúžiacemu na zdrsnenie vzorky a odstránenie kobaltu z jej povrchu. Najskôr 10 min v roztoku Murakami (10 g $K_3[Fe(CN)_6]$ + 10 g KOH + 100 ml deionizovanej vody) a potom 15 s v roztoku: 3ml 96% H_2SO_4 + 88ml 40% H_2O_2 . Odstránenie kobaltu z povrchu substrátu je dôležité pre zvýšenie adhézie diamantovej vrstvy (obr.6.5 a 6.6).



Obr.6.5 – povrch vzorky pred leptaním



Obr. 6.6- povrch vzorky po leptaní

Tlak v reaktore bol 3000 Pa, teplota troch 0,7 mm W vlákien bola 2200°C, ich vzdialenosť od substrátu 10 mm. Ostatné depozičné podmienky sú uvedené v tab. 6.3. Technologický proces depozície sa skladal z piatich krokov popísaných v tab. 6.2, pričom vlastnosti nadeponovaných diamantových vrstiev boli analyzované po štvrtom a piatom kroku Ramanovou spektroskopiou a elektrónovým mikroskopom. Mikro-Ramanove spektrá boli merané systémom Dilor, pracujúcim s 20mW He-Ne laserom s vlnovou dĺžkou 632.8nm sfokusovaným do bodu s priemerom približne 1 μ m. Drsnosť povrchu mikrokryštalickej a nanokryštalickej diamantovej vrstvy vybraných vzoriek bola zmeraná Talystepom.

Tab.6.2 – Technologický proces depozície

Krok	Proces	Čas (h)	U_{G1}	U_{G2} (V)	Diamantová fáza
1.	nukleácia	2	zapnuté	100	nanokryštalický
2.	rast	2	vypnuté	100	mikrokryštalický
3.	nukleácia	1	zapnuté	100	nanokryštalický
4.	rast	3	vypnuté	100	mikrokryštalický
5.	nukleácia*	5	zapnuté	100	nanokryštalický

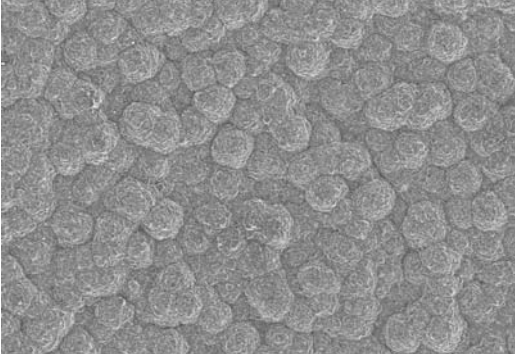

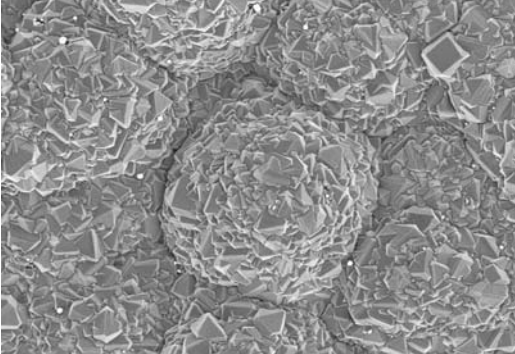
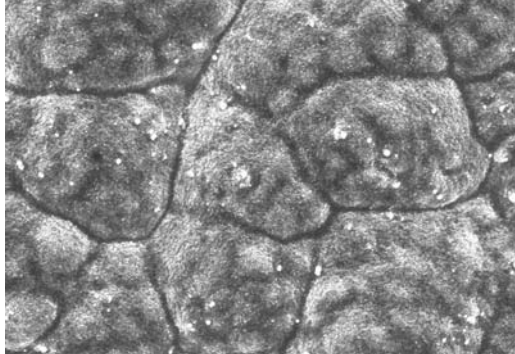
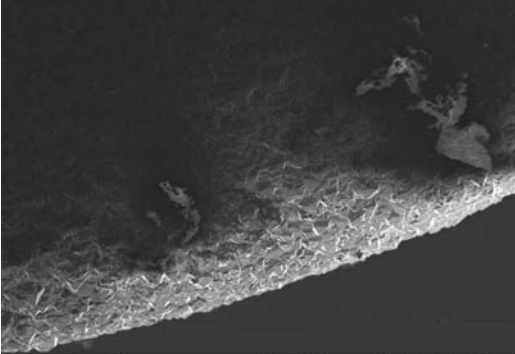
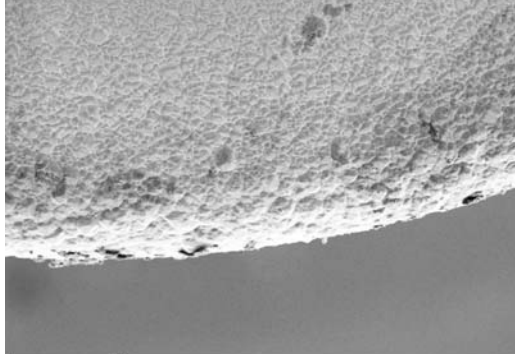
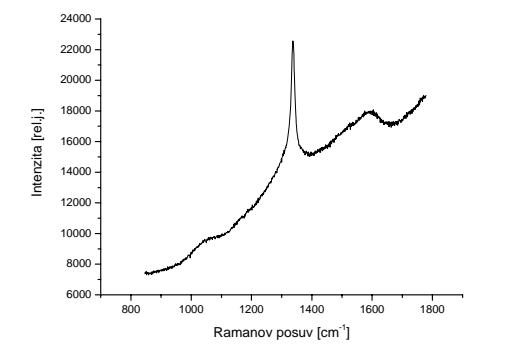
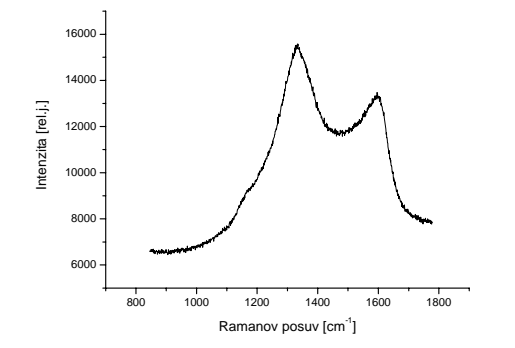
* koncentrácia metánu pri piatom kroku bola 0,5% a $U_{G2}=-220V$ pre všetky vzorky okrem vzorky č.11, ktorá bola deponovaná pri koncentrácii 2%.

Tab.6.3 – Depozičné podmienky pre jednotlivé substráty

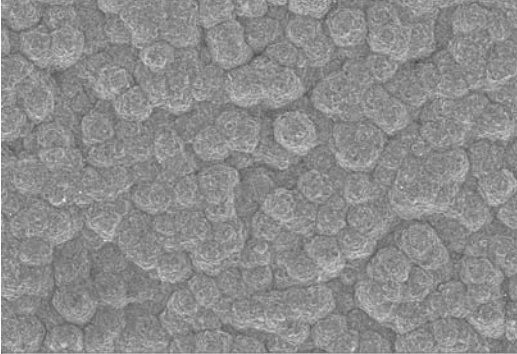
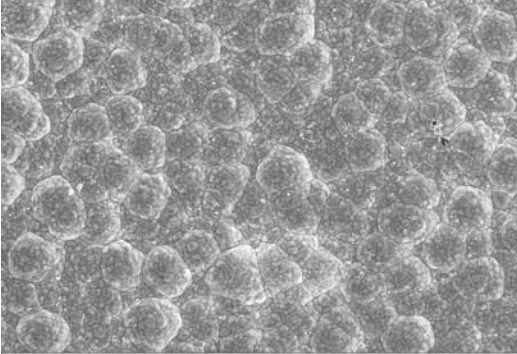
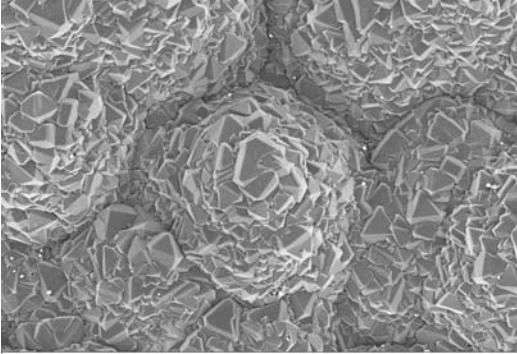
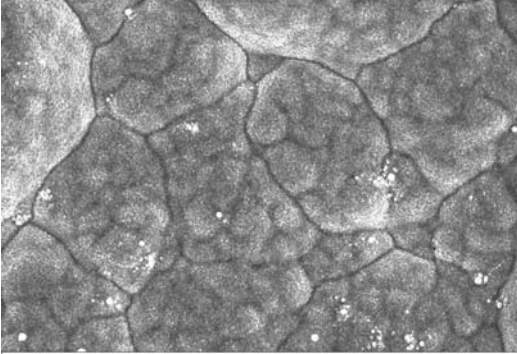
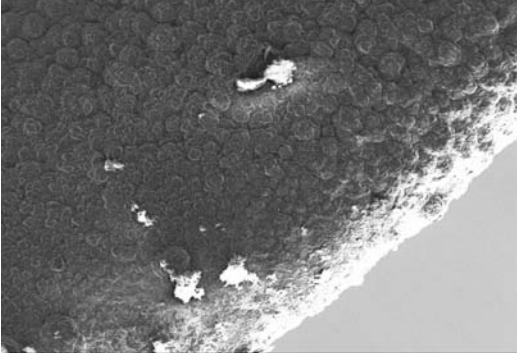
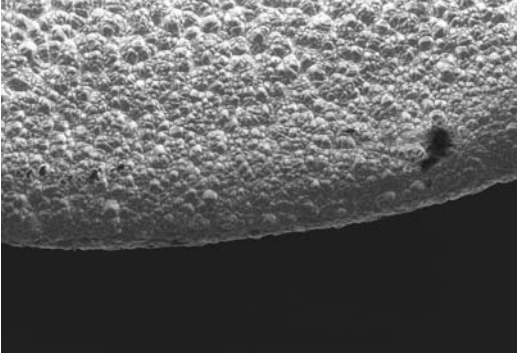
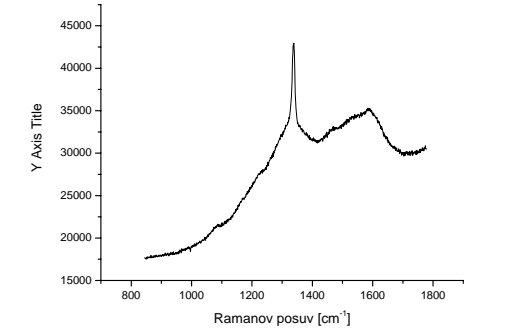
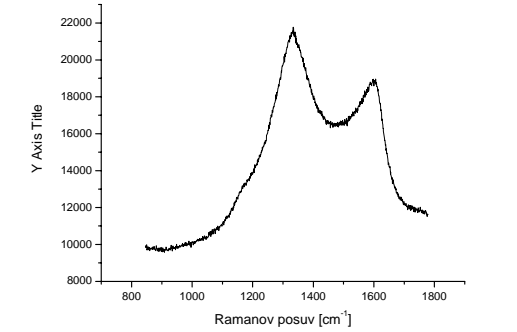
Č. vzorky	Proces	CH ₄ :H ₂ (cm ³ min ⁻¹)	T _c (°C)	U _{G1} (V)	U _{G2} (V)
5	nukleácia	4:200	540	-170	100
	rast	3:300	530	0	100
6	nukleácia	3:300	560	-170	100
	rast	3:300	540	0	100
7	nukleácia	2:400	600	-170	100
	rast	3:300	540	0	100
8	nukleácia	3:300	600	-220	100
	rast	3:300	550	0	100
9	nukleácia	3:300	560	-120	100
	rast	3:300	540	0	100
10	nukleácia	2:400	600	-220	100
	rast	3:300	550	0	100
11	nukleácia	4:200	550	-220	100
	rast	3:300	540	0	100

Snímky vzoriek z elektrónového mikroskopu zobrazujúce morfológiu povrchu a príslušné Ramanove spektrá diamantových vrstiev po 4. (mikrokryštalický diamant) a 5. (nanokryštalický diamant) kroku depozície sú na obrázkoch v tabuľkách 6.4 až 6.10. Naľavo je zobrazená príslušná vzorka po štvrtom, napravo po piatom kroku depozície.

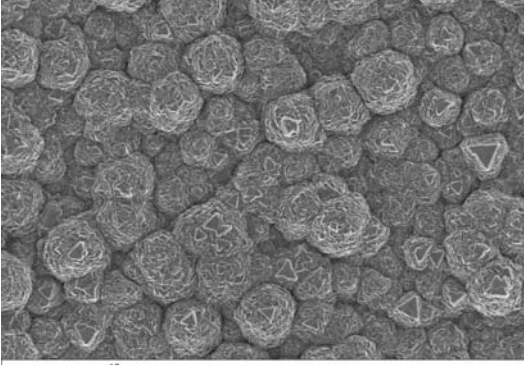
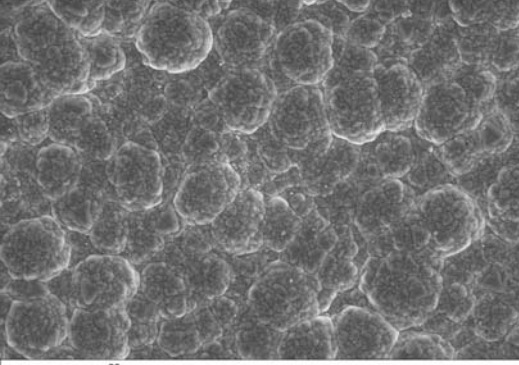
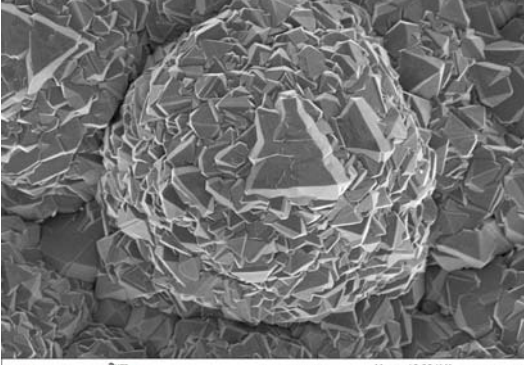
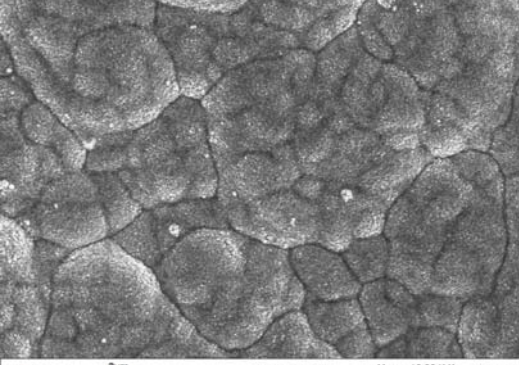
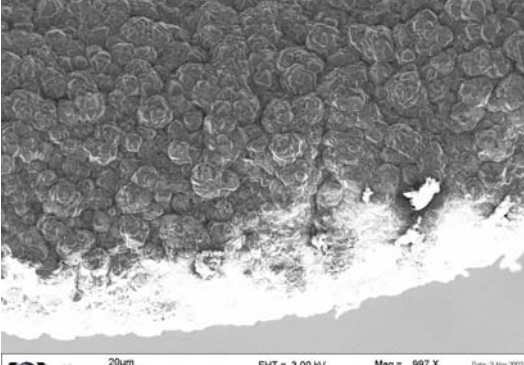
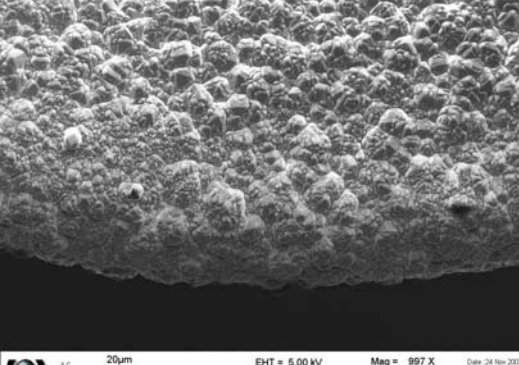
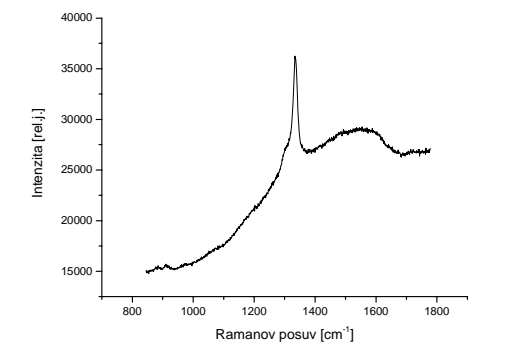
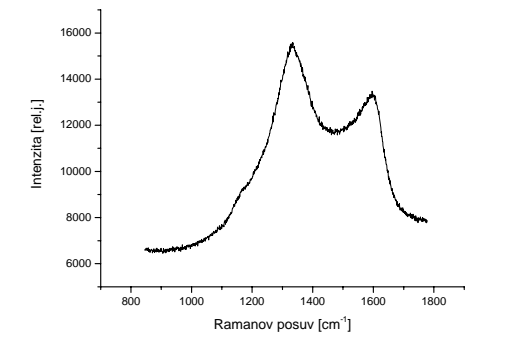
Tab.6.4- snímky zo SEM a ramanove spektrá vzorky č. 5. ($\text{CH}_4:\text{H}_2=4:200$, $U_{\text{GI}}=-170\text{V}$)

5	Mikrokryštalický diamant	Nanokryštalický diamant
Morfológia povrchu	 <p>10µm EHT = 3.00 kV Mag = 2.00 K X Date: 3 Nov 2003 WD = 13 mm Signal A = SE2 Time: 18:19:39 Photo No. = 3561</p>	 <p>20µm EHT = 5.00 kV Mag = 1.99 K X Date: 24 Nov 2005 WD = 13 mm Signal A = InLens Time: 18:19:39 Photo No. = 355</p>
Detail morfológie povrchu	 <p>2µm EHT = 3.00 kV Mag = 10.00 K X Date: 3 Nov 2003 WD = 13 mm Signal A = SE2 Time: 18:20:33 Photo No. = 3562</p>	 <p>2µm EHT = 5.00 kV Mag = 10.00 K X Date: 24 Nov 2005 WD = 13 mm Signal A = InLens Time: 18:20:34 Photo No. = 355</p>
Morfológia povrchu hrany	 <p>10µm EHT = 3.00 kV Mag = 1.49 K X Date: 3 Nov 2003 WD = 13 mm Signal A = SE2 Time: 18:21:31 Photo No. = 3568</p>	 <p>20µm EHT = 5.00 kV Mag = 1.06 K X Date: 24 Nov 2005 WD = 14 mm Signal A = SE2 Time: 18:01:50 Photo No. = 351</p>
Ramanove spektrum	 <p>Intenzita [rel.], Ramanov posuv [cm^{-1}]</p>	 <p>Intenzita [rel.], Ramanov posuv [cm^{-1}]</p>

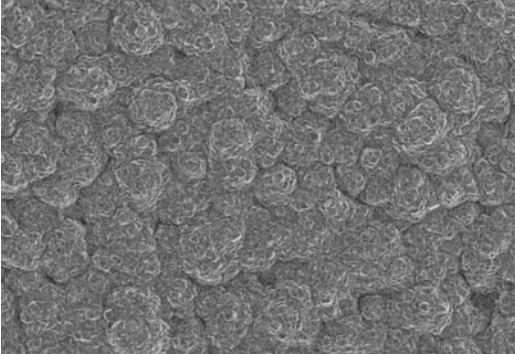
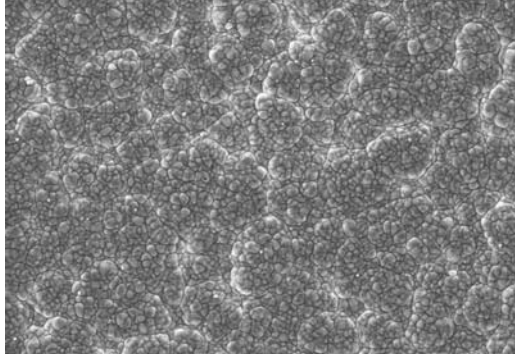
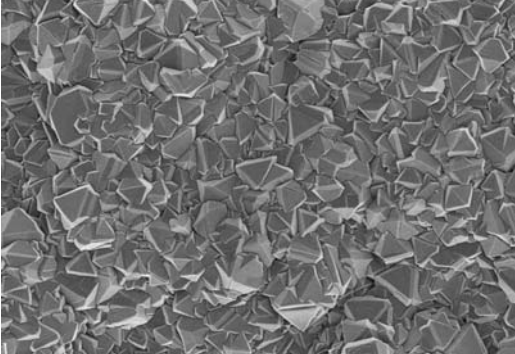
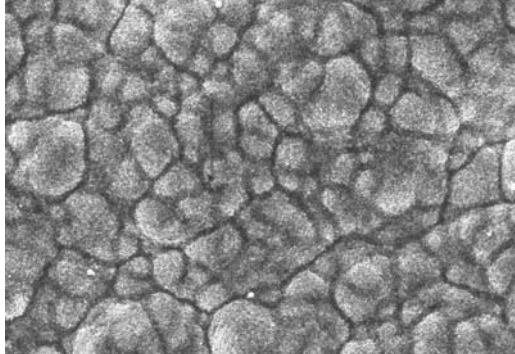
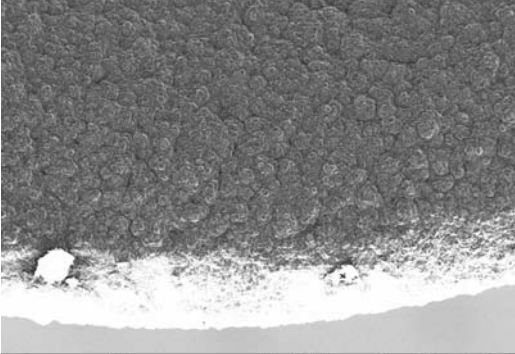
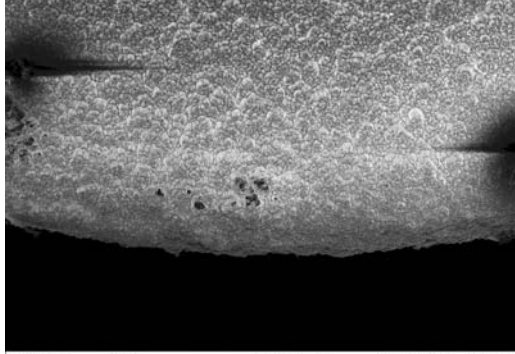
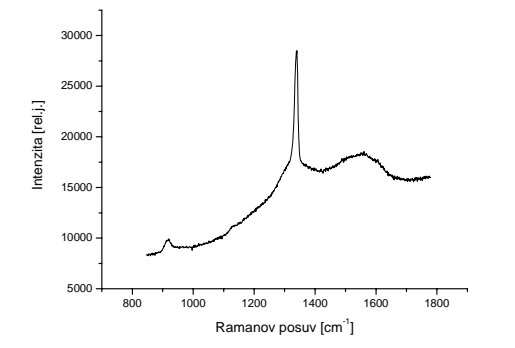
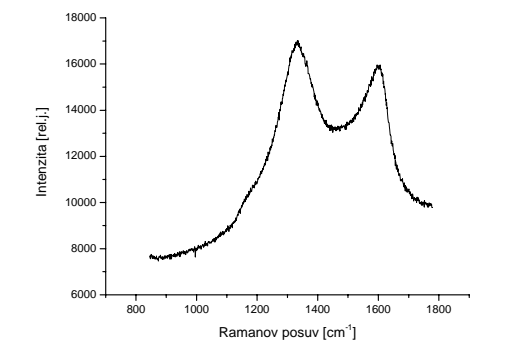
Tab.6.5- snímky zo SEM a ramanove spektrá vzorky č. 6. ($\text{CH}_4:\text{H}_2=3:300$, $U_{G1}=-170\text{V}$)

6	Mikrokryštalický diamant	Nanokryštalický diamant
Morfológia povrchu	 <p>20µm EHT = 3.00 kV Mag = 2.00 K X Date: 3 Nov 2003 WD = 13 mm Signal A = SE2 Time: 16:31:14 Photo No. = 3657</p>	 <p>20µm EHT = 5.00 kV Mag = 2.00 K X Date: 24 Nov 2003 WD = 14 mm Signal A = InLens Time: 16:36:35 Photo No. = 3658</p>
Detail morfológie povrchu	 <p>2µm EHT = 3.00 kV Mag = 10.00 K X Date: 3 Nov 2003 WD = 13 mm Signal A = SE2 Time: 16:32:44 Photo No. = 3658</p>	 <p>2µm EHT = 5.00 kV Mag = 10.00 K X Date: 24 Nov 2003 WD = 14 mm Signal A = InLens Time: 16:38:19 Photo No. = 3659</p>
Morfológia povrchu hrany	 <p>20µm EHT = 3.00 kV Mag = 997 X Date: 3 Nov 2003 WD = 13 mm Signal A = SE2 Time: 16:27:49 Photo No. = 3656</p>	 <p>20µm EHT = 5.00 kV Mag = 1.00 K X Date: 24 Nov 2003 WD = 14 mm Signal A = InLens Time: 16:29:26 Photo No. = 3657</p>
Ramanove spektrum	 <p>Y Axis Title 45000 40000 35000 30000 25000 20000 15000 800 1000 1200 1400 1600 1800 Ramanov posuv [cm⁻¹]</p>	 <p>Y Axis Title 22000 20000 18000 16000 14000 12000 10000 8000 800 1000 1200 1400 1600 1800 Ramanov posuv [cm⁻¹]</p>

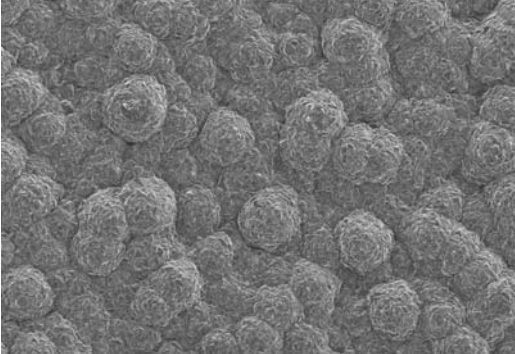
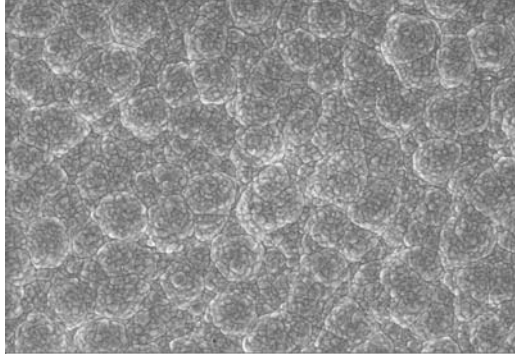
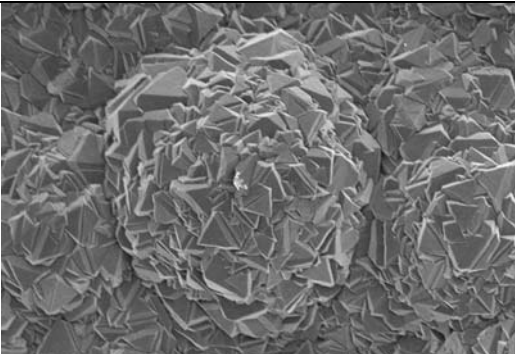
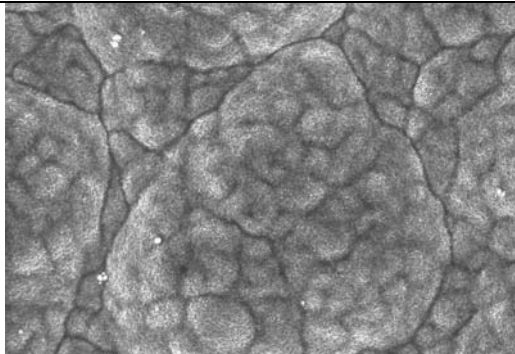
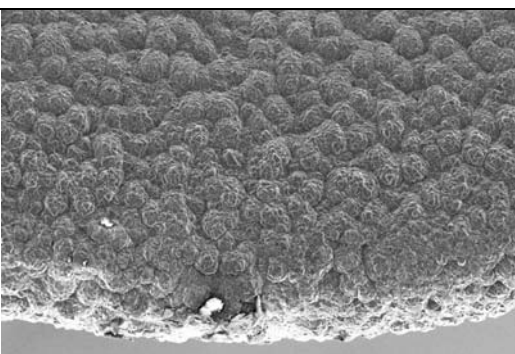
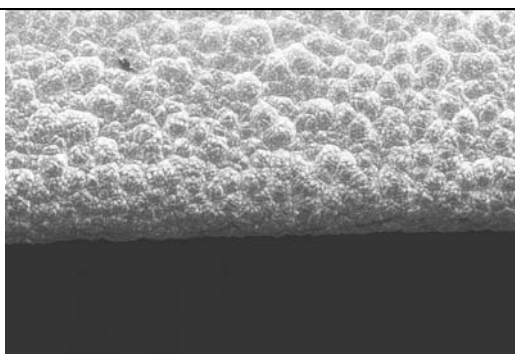
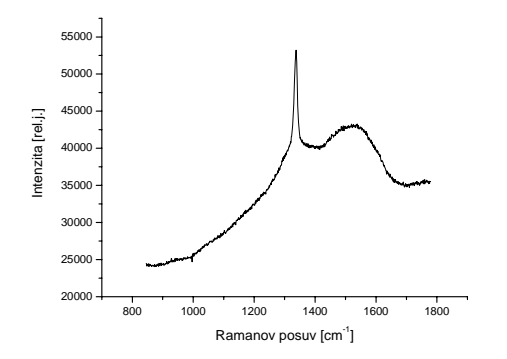
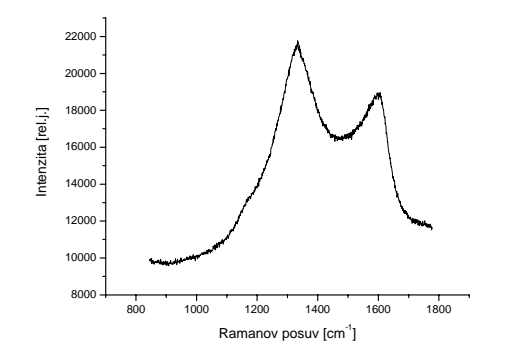
Tab.6.6- snímky zo SEM a ramanove spektrá vzorky č. 7. ($\text{CH}_4:\text{H}_2=2:400$, $U_{G1}=-170\text{V}$)

7	Mikrokryštalický diamant	Nanokryštalický diamant
Morfológia povrchu	 <p>10µm EHT = 3.00 kV Mag = 2.00 K X Date: 3 Nov 2003 WD = 14 mm Signal A = SE2 Time: 18:40:24 Photo No. = 3573</p>	 <p>20µm EHT = 5.00 kV Mag = 2.00 K X Date: 24 Nov 2003 WD = 14 mm Signal A = InLens Time: 18:47:46 Photo No. = 358</p>
Detail morfológie povrchu	 <p>2µm EHT = 3.00 kV Mag = 10.00 K X Date: 3 Nov 2003 WD = 14 mm Signal A = SE2 Time: 18:42:59 Photo No. = 3574</p>	 <p>2µm EHT = 5.00 kV Mag = 10.00 K X Date: 24 Nov 2003 WD = 14 mm Signal A = InLens Time: 18:49:51 Photo No. = 358</p>
Morfológia povrchu hrany	 <p>20µm EHT = 3.00 kV Mag = 997 X Date: 3 Nov 2003 WD = 14 mm Signal A = SE2 Time: 18:37:46 Photo No. = 3571</p>	 <p>20µm EHT = 5.00 kV Mag = 997 X Date: 24 Nov 2003 WD = 14 mm Signal A = InLens Time: 18:44:21 Photo No. = 359</p>
Ramanove spektrum	 <p>Intenzita [rel. j.] Ramanov posuv [cm^{-1}]</p>	 <p>Intenzita [rel. j.] Ramanov posuv [cm^{-1}]</p>

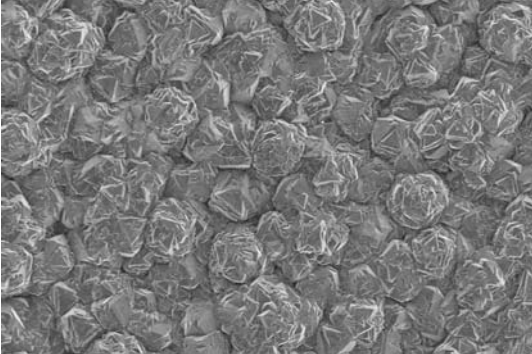
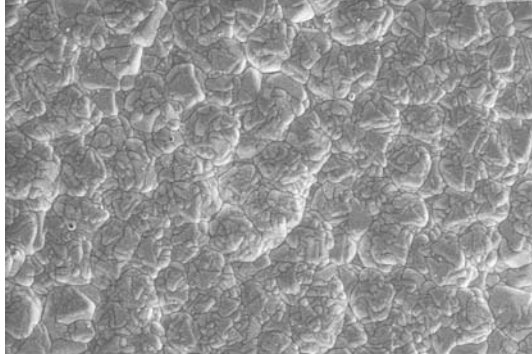
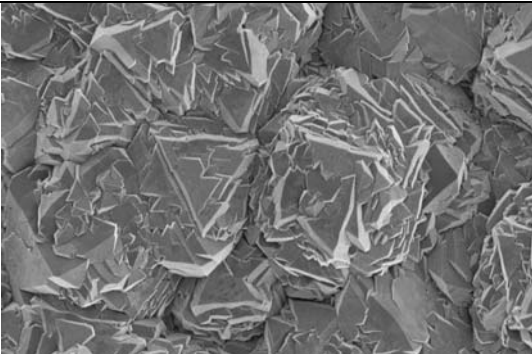
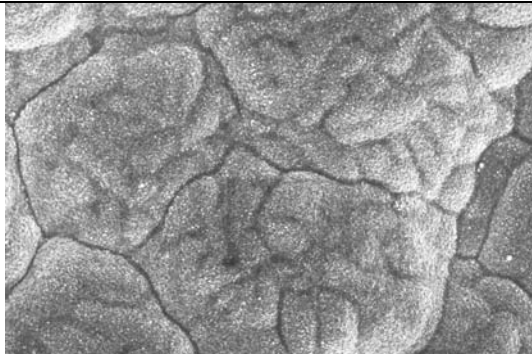
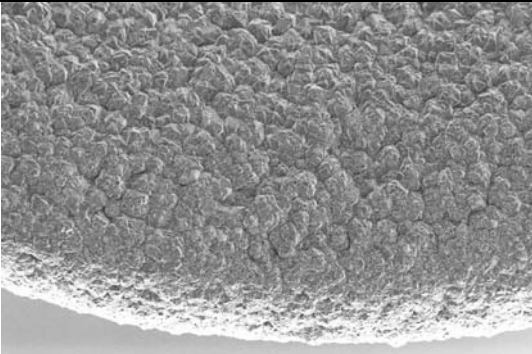
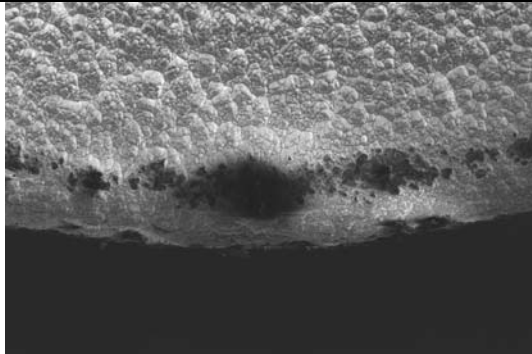
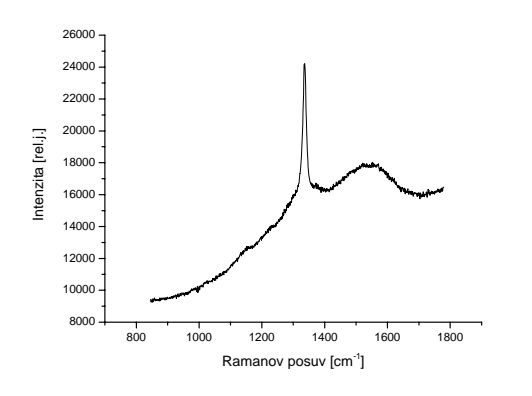
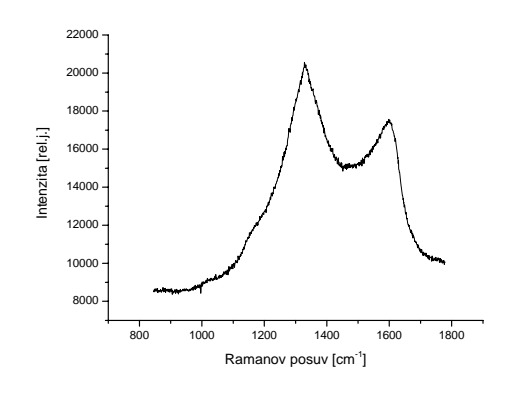
Tab.6.7- snímky zo SEM a ramanove spektrá vzorky č. 8. ($\text{CH}_4:\text{H}_2=3:300$, $U_{G1}=-220\text{V}$)

8	Mikrokryštalický diamant	Nanokryštalický diamant
Morfológia povrchu	 <p>20µm EHT = 3.00 kV Mag = 2.00 K X WD = 13 mm Signal A = SE2 Date: 3 Nov 2003 Time: 16:53:14 Photo No. = 3580</p>	 <p>10µm EHT = 5.00 kV Mag = 2.00 K X WD = 13 mm Signal A = InLens Date: 24 Nov 2003 Time: 19:09:40 Photo No. = 3581</p>
Detail morfológie povrchu	 <p>2µm EHT = 3.00 kV Mag = 10.00 K X WD = 13 mm Signal A = SE2 Date: 3 Nov 2003 Time: 16:56:37 Photo No. = 3581</p>	 <p>2µm EHT = 5.00 kV Mag = 10.00 K X WD = 13 mm Signal A = InLens Date: 24 Nov 2003 Time: 19:11:30 Photo No. = 3582</p>
Morfológia povrchu hrany	 <p>20µm EHT = 3.00 kV Mag = 997 X WD = 13 mm Signal A = SE2 Date: 3 Nov 2003 Time: 16:59:57 Photo No. = 3579</p>	 <p>20µm EHT = 5.00 kV Mag = 1.00 K X WD = 15 mm Signal A = InLens Date: 24 Nov 2003 Time: 19:01:51 Photo No. = 3583</p>
Ramanove spektrum	 <p>Intenzita [rel.], Ramanov posuv [cm^{-1}]</p>	 <p>Intenzita [rel.], Ramanov posuv [cm^{-1}]</p>

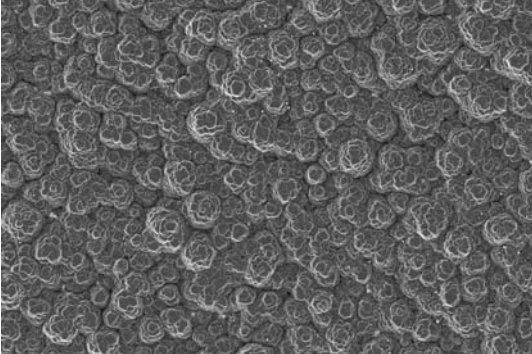
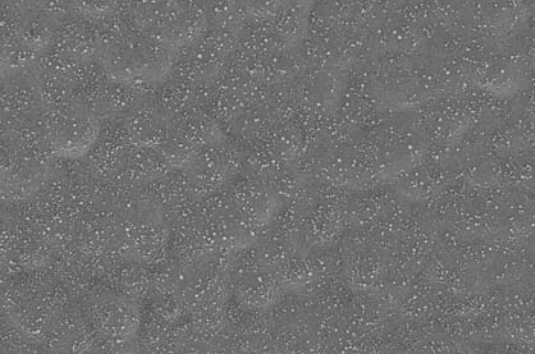
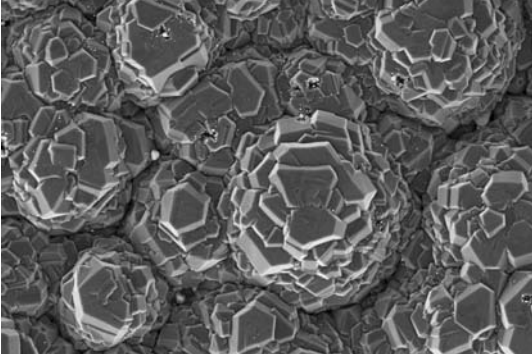
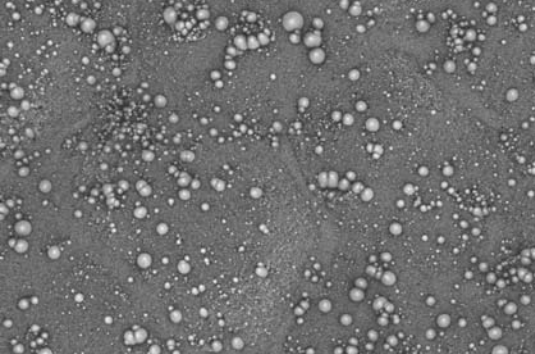
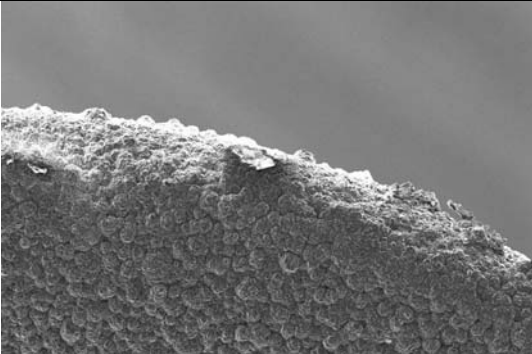
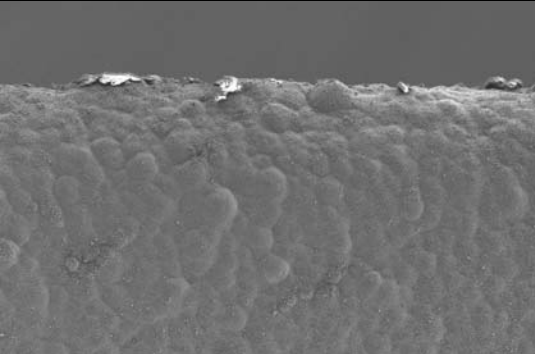
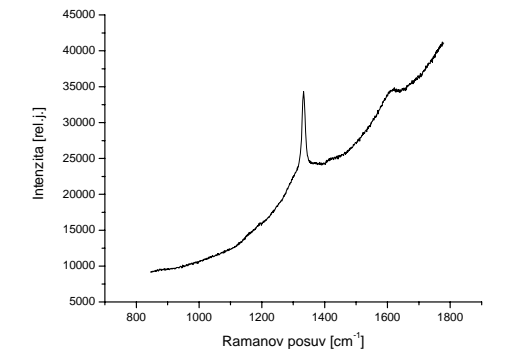
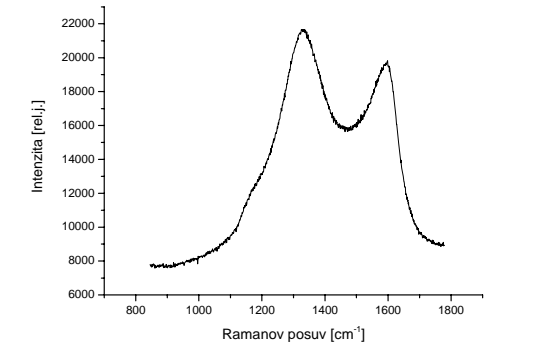
Tab.6.8- snímky zo SEM a ramanove spektrá vzorky č. 9. ($\text{CH}_4:\text{H}_2=3:300$, $U_{\text{GI}}=-120\text{V}$)

9	Mikrokryštalický diamant	Nanokryštalický diamant
Morfológia povrchu	 <p>10µm EHT = 3.00 kV Mag = 2.00 K X Date: 3 Nov 2003 WD = 13 mm Signal A = SE2 Time: 17:08:43 Photo No. = 3586</p>	 <p>20µm EHT = 5.00 kV Mag = 1.99 K X Date: 24 Nov 2003 WD = 14 mm Signal A = InLens Time: 19:24:43 Photo No. = 3584</p>
Detail morfológie povrchu	 <p>2µm EHT = 3.00 kV Mag = 10.00 K X Date: 3 Nov 2003 WD = 13 mm Signal A = SE2 Time: 17:07:56 Photo No. = 3587</p>	 <p>2µm EHT = 5.00 kV Mag = 10.00 K X Date: 24 Nov 2003 WD = 14 mm Signal A = InLens Time: 19:25:54 Photo No. = 3585</p>
Morfológia povrchu hrany	 <p>20µm EHT = 3.00 kV Mag = 1.01 K X Date: 3 Nov 2003 WD = 13 mm Signal A = SE2 Time: 17:02:54 Photo No. = 3584</p>	 <p>20µm EHT = 5.00 kV Mag = 897 X Date: 24 Nov 2003 WD = 14 mm Signal A = InLens Time: 19:20:43 Photo No. = 3585</p>
Ramanove spektrum	 <p>Intenzita [rel.] Ramanov posuv [cm^{-1}]</p>	 <p>Intenzita [rel.] Ramanov posuv [cm^{-1}]</p>

Tab.6.9- snímky zo SEM a ramanove spektrá vzorky č. 10. ($\text{CH}_4:\text{H}_2=2:400$, $U_{\text{G1}}=-220\text{V}$)

10	Mikrokryštalický diamant	Nanokryštalický diamant
Morfológia povrchu	 <p>20µm EHT = 3.00 kV Mag = 2.00 K X Date: 3 Nov 2003 WD = 12 mm Signal A = SE2 Time: 17:21:11 Photo No. = 2689</p>	 <p>10µm EHT = 5.00 kV Mag = 2.00 K X Date: 24 Nov 2003 WD = 14 mm Signal A = InLens Time: 19:37:12 Photo No. = 2682</p>
Detail morfológie povrchu	 <p>10µm EHT = 3.00 kV Mag = 7.00 K X Date: 3 Nov 2003 WD = 12 mm Signal A = SE2 Time: 17:22:20 Photo No. = 2684</p>	 <p>2µm EHT = 5.00 kV Mag = 10.00 K X Date: 24 Nov 2003 WD = 14 mm Signal A = InLens Time: 19:38:47 Photo No. = 2683</p>
Morfológia povrchu hrany	 <p>20µm EHT = 3.00 kV Mag = 1.01 K X Date: 3 Nov 2003 WD = 12 mm Signal A = SE2 Time: 17:27:28 Photo No. = 2690</p>	 <p>20µm EHT = 5.00 kV Mag = 1.00 K X Date: 24 Nov 2003 WD = 14 mm Signal A = InLens Time: 19:32:36 Photo No. = 2688</p>
Ramanove spektrum	 <p>Intenzita [rel.], Ramanov posuv [cm^{-1}]</p>	 <p>Intenzita [rel.], Ramanov posuv [cm^{-1}]</p>

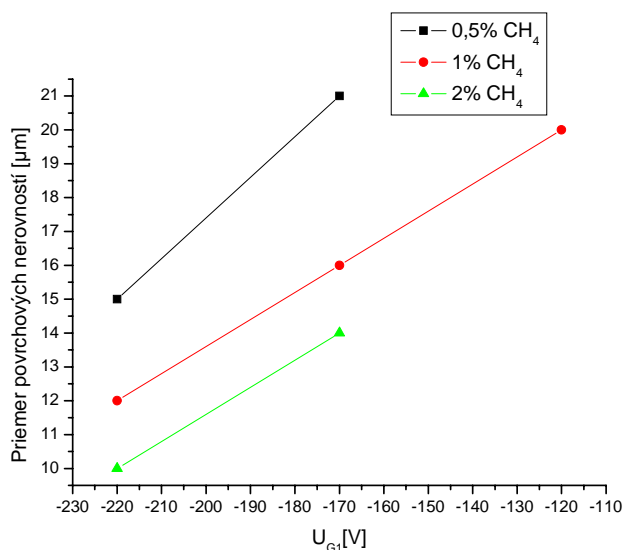
Tab.6.10- snímky zo SEM a raman. spektra vzorky č. 11. ($\text{CH}_4:\text{H}_2=4:200$, $U_{\text{G1}}=-220\text{V}$)

11	Mikrokryštalický diamant	Nanokryštalický diamant
Morfológia povrchu	 <p>20µm EHT = 5.00 kV Mag = 2.00 K X Date: 5 Dec 2003 WD = 14 mm Signal A = SE2 Time: 11:43:19 Photo No. = 4036</p>	 <p>20µm EHT = 5.00 kV Mag = 2.00 K X Date: 11 Dec 2003 WD = 13 mm Signal A = SE2 Time: 10:43:55 Photo No. = 4125</p>
Detail morfológia povrchu	 <p>2µm EHT = 5.00 kV Mag = 7.46 K X Date: 5 Dec 2003 WD = 14 mm Signal A = SE2 Time: 11:44:53 Photo No. = 4037</p>	 <p>2µm EHT = 5.00 kV Mag = 10.04 K X Date: 11 Dec 2003 WD = 13 mm Signal A = SE2 Time: 10:45:27 Photo No. = 4126</p>
Morfológia povrchu hrany	 <p>20µm EHT = 5.00 kV Mag = 997 X Date: 5 Dec 2003 WD = 14 mm Signal A = SE2 Time: 11:41:42 Photo No. = 4036</p>	 <p>20µm EHT = 5.00 kV Mag = 1.04 K X Date: 11 Dec 2003 WD = 13 mm Signal A = SE2 Time: 10:42:21 Photo No. = 4124</p>
Ramanove spektrum	 <p>Intensity [rel. u.] vs Ramanov posuv [cm^{-1}]</p>	 <p>Intensity [rel. u.] vs Ramanov posuv [cm^{-1}]</p>

6.2.2 Vyhodnotenie výsledkov experimentu

Mikrokryštalická diamantová vrstva

Vzhľadom k tomu, že drsnosť a morfológia povrchu mikrokryštalickej vrstvy má výrazný vplyv na drsnosť výslednej nanokryštalickej vrstvy, je dôležité zamerať sa na optimalizáciu parametrov depozície už samotnej mikrokryštalickej vrstvy. Na zlepšenie vlastností mikrokryštalickej vrstvy bol proces depozície zložený až z piatich krokov, pričom tretí krok (2. nukleácia) slúžil na zaplnenie medzier medzi nerovnosťami a na zvýšenie homogenity povrchu. Najväčší vplyv na kvalitu a drsnosť mikrokryštalickej diamantovej vrstvy mala veľkosť pripojeného jednosmerného predpätia medzi substrátom a vláknami počas nukleácie. S jeho zvyšovaním od hodnoty -120V do -220V sa viditeľne znižovala veľkosť nerovností na povrchu diamantovej vrstvy a zlepšovala homogenita ich usporiadania. Taktiež zmena koncentrácie metánu vo vodíku mala výrazný vplyv na morfológiu a drsnosť povrchu. Zvyšovaním koncentrácie sme dosiahli menšiu veľkosť povrchových nerovností. Najkvalitnejšiu mikrokryštalickú diamantovú vrstvu sme dosiahli pri 2% koncentrácii metánu ($\text{CH}_4:\text{H}_2=4:200$) a predpätí $U_{G1}=-220\text{V}$, čo potvrdil SEM aj Ramanove spektrá. Všetky Ramanove spektrá obsahujú dominantné diamantové maximum (1333cm^{-1}) avšak aj postrehnuteľné maximum grafitu ($1500\text{-}1600\text{cm}^{-1}$). Závislosť veľkosti povrchových nerovností mikrokryštalického diamantu od pripojeného predpätia a koncentrácie metánu počas nukleácie je zobrazená na obr.6.7.



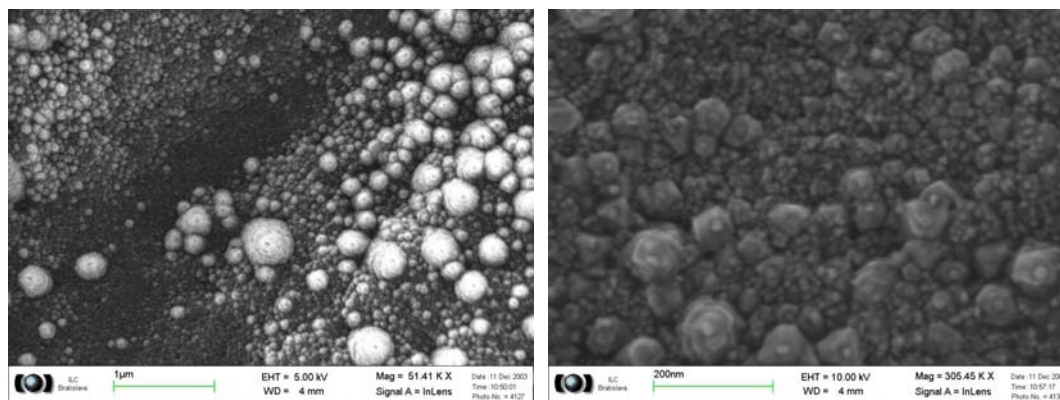
Obr.6.7 – Závislosť veľkosti povrchových nerovností od U_{G1} a koncentrácie CH₄

Nanokryštalická diamantová vrstva

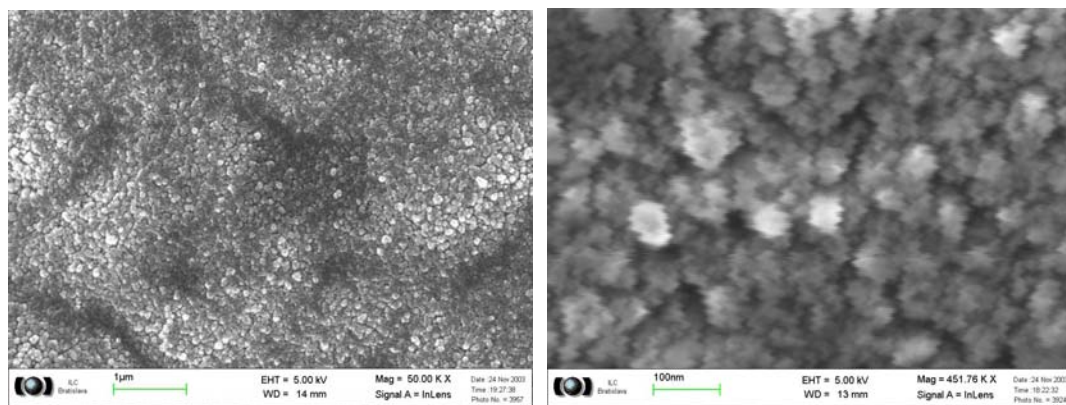
Drsnosť a kvalita nanokryštalickej diamantovej vrstvy do značnej miery závisela od vlastností mikrokryštalickej vrstvy, na ktorú bola deponovaná. Keďže bola na vzorky 5 až 10 deponovaná pri rovnakých podmienkach – 0,5% koncentrácii metánu ($\text{CH}_4:\text{H}_2=2:400$) a predpätí $U_{G1}=-220\text{V}$, najkvalitnejšia (najnižšia drsnosť, najvyššia homogenita a kvalita) nanokryštalická vrstva vznikla na vzorke s najlepšou mikrokryštalickou vrstvou, teda na vzorke č.8. Pri každej vzorke došlo k zarasteniu medzier medzi nerovnosťami nanokryštalickým diamantom, vďaka čomu má povrch rezného nástroja viditeľne menšiu drsnosť a vyššiu homogenitu.

Vzhľadom k časovému odstupu, s ktorým bola deponovaná vzorka č.11, a teda aj možnosti porovnania predošlých výsledkov, zmenili sme koncentráciu CH_4 pri 5. kroku na 2%. Vďaka vyššej koncentrácii metánu počas depozície nanokryštalickej vrstvy bola výsledná drsnosť nižšia, avšak na povrchu sa objavili zhluky orientovaných kryštálov tzv. „ballas“ diamantu (obr.6.8), čo je typické pre diamantové vrstvy nižšej kvality [28]. Ďalšie znižovanie drsnosti povrchu vzorky zvyšovaním koncentrácie metánu je teda možné len na úkor kvality diamantovej vrstvy.

Ramanove spektrá nanovrstiev obsahujú dominantné diamantové maximum, grafitové maximum, ako aj maximum nanokryštalického diamantu s polohou okolo 1150 cm^{-1} . Detailné zábery nanokryštalickej vrstvy ukazuje obr. 6.9, z ktorého je vidieť, že veľkosť zŕn nanokryštalickej diamantovej vrstvy sa pohybuje v rozpätí 20 až 50nm.



Obr. 6.8 – Detailné zábery nanokryštalickej diamantovej vrstvy na vzorke č.11 obsahujúce „Ballas“ diamantové kryštály



Obr. 6.9 – Detailné zábery nanokryštalickej diamantovej vrstvy na vzorke č.5

Ramanove maximum sa posúva v závislosti od vnútorných pnutí v kryštalickej mriežke. Pnutia spôsobia posun maxima k vyšším (tlakové pnutie) alebo k nižším frekvenciám (pružné ťahové pnutie) [30].

Presné polohy diamantových maxim jednotlivých vzoriek po 4. a 5. kroku depozície sú v tabuľke 6.11. Z uvedených hodnôt vyplýva, že depozícia nanokryštalickej diamantovej vrstvy znížila tlakové pnutia vrstvy a zmenšila posuv diamantového maxima.

Tab.6.11 – Polohy diamantových maxim v Ramanovom spektre

Č. vzorky	Ramanov posuv [cm^{-1}]	
	Mikrokryštalickej vrstvy	Nanokryštalickej vrstvy
5	1337,8	1332,89
6	1338,37	1333,8
7	1335,45	1333,7
8	1339,28	1332,9
9	1337,46	1333,8
10	1336,54	1333,8
11	1332,89	1331,98

Meranie na Talystepe

Na vybraných vzorkách bol talystepom zmeraný parameter drsnosti R_a . Tento pri všetkých meraných substrátoch dosahoval veľmi dobré hodnoty obsiahnuté v tab. 6.12. Najlepšie hodnoty boli namerané na vzorke č.11. Treba uviesť, že nízka citlivosť použitého talystepu nedovolila zaznamenať nerovnosti menšie ako približne 100nm, čo zrejme zapríčinilo, že medzi hodnotou odmeranou po 4. kroku a po 5. kroku je len malý rozdiel.

Tab.6.12 – Hodnoty parametra drsnosti R_a

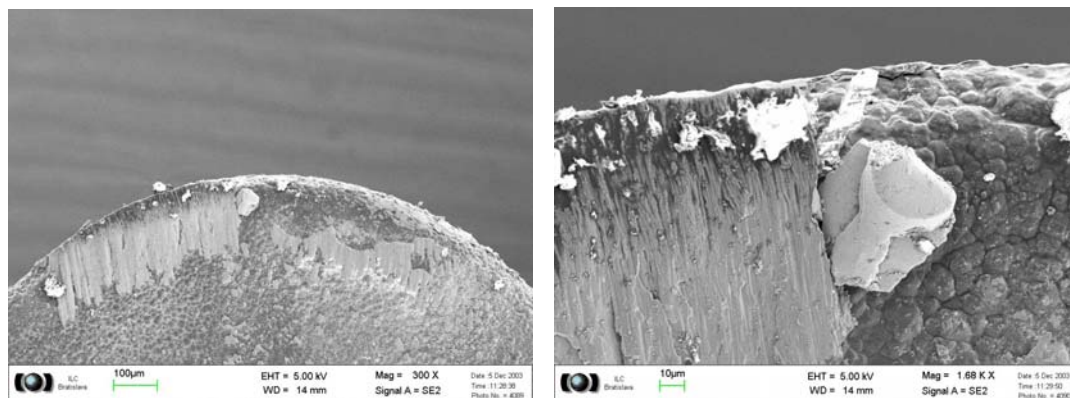
Č. vzorky	8	10	11 _{mikro}	11 _{nano}
R_a [μm]	0.72	0.68	0.52	0.49

Mechanické namáhanie

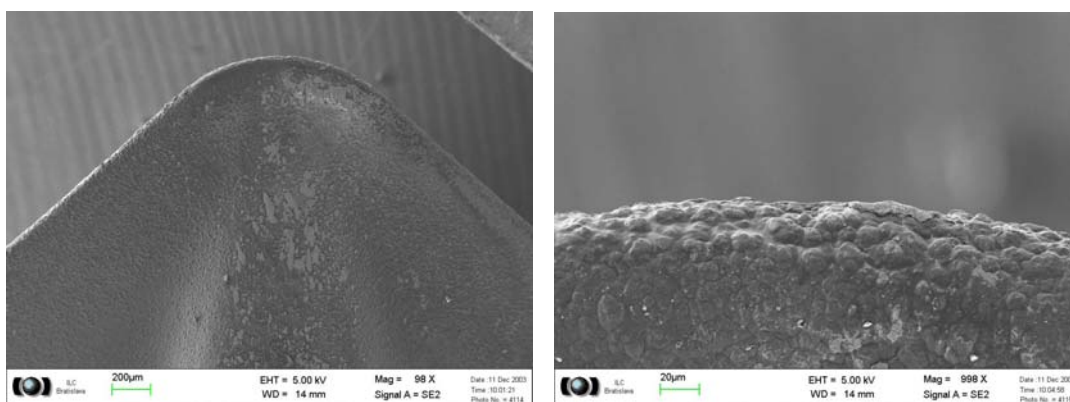
Vzorka č.6 bola podrobená dvom testom mechanickej odolnosti rezaním duralu pri podmienkach uvedených v tab. 6.13. Ako môžeme vidieť na obr. 6.10 a 6.11, diamantová vrstva zostala vďaka vysokej adhézii a nízkej povrchovej drsnosti nepoškodená. Jedným z problémov pri obrábaní hliníkových materiálov diamantom povlakovanými reznými nástrojmi je lepenie hliníka na povrch nástroja spôsobené drsnosťou diamantovej vrstvy. Napriek dosiahnutiu veľmi dobrej hodnoty parametra drsnosti nebol tento problém celkom odstránený.

Tab.6.13 – Parametre testu mechanického namáhania vzorky č.6

Parameter	Test 1.	Test 2.
Obrábaný materiál	Dural	Dural
Čas [min]	30	2x12
Otáčky [min^{-1}]	600	600
Hrúbka triesky [mm]	0,1x0,075	1x0,075
Objem opracovaného materiálu [cm^3]	54,782	130,386



Obr.6.10 – Vzorka č.6 po 1. obrábání duralu



Obr.6.11 – Vzorka č.6 po 2. obrábání duralu

7. Záver

Použitie medzivrstiev pri depozícii diamantových vrstiev na oceľové substráty je vhodným riešením odstraňujúcim negatívne vlastnosti železo obsahujúcich materiálov - katalytický efekt železa, vysoká rozpustnosť atomárneho uhlíka, extrémne pnutia počas chladenia po depozícii diamantovej vrstvy. Optimalizácia parametrov depozície diamantových vrstiev na TiC medzivrstvách, je zložitým a časovo náročným procesom. Aktuálne výsledky poukazujú na možnosť dosiahnutia dostatočnej hustoty nukleácie diamantových zárodkov na ich povrchu, čo ako preukázal experiment vedie k rastu kvalitnej diamantovej vrstvy. Najvyššia hustota nukleácie bola dosiahnutá pri 2% koncentrácii metánu a predpätí $U_{gl} = -220V$.

Problémom však naďalej zostáva adhézia deponovanej diamantovej vrstvy, čo je možné riešiť miernym ochladením substrátu pri prechode z módu nukleácie do módu rastu, vďaka ktorému sa zmenší rozdiel medzi teplotou depozície a teplotou ochladenej vzorky a tým aj napätia medzi vrstvami. Ďalšou možnosťou je predúprava povrchu substrátu prípadne použitie materiálu s menším rozdielom koeficientu tepelnej rozťažnosti.

Kvalitu diamantových vrstiev na rezných nástrojoch pre priemyselné aplikácie určuje jej adhézia a drsnosť povrchu. Vďaka dlhodobému svetovému výskumu na zlepšenie adhézie poznáme dnes viacero spôsobov ako riešiť tento problém. Vhodnou metódou na zmenšenie drsnosti povrchu rezného nástroja je viac-kroková technológia depozície ukončená rastom nanokryštalickej diamantovej vrstvy.

V experimente sa nám touto metódou podarilo na WC-Co substrátoch vytvoriť vysoko kvalitnú diamantovú vrstvu s vynikajúcou adhéziou a nízkou povrchovou drsnosťou. Nízka drsnosť bola dosiahnutá striedaním nukleácie a rastu, keď počas nukleácie nanokryštalický diamant zapĺňal nerovnosti predtým deponovanej mikrokryštalickej vrstvy. Proces bol ukončený depozíciou nanokryštalickej diamantovej vrstvy, čo značne zlepšilo homogenitu povrchu. Veľkosť zŕn nanokryštalickej vrstvy dosahovala 20 až 50nm.

Najlepšie výsledky sme dosiahli pri predpätí $U_{gl} = -220V$ a koncentrácii metánu 2% počas 1. a 2. nukleácie a 0,5% počas rastu nanokryštalickej vrstvy. Ďalšie zlepšovanie vlastností diamantových vrstiev deponovaných viac krokovou metódou je možné zmenou dĺžky trvania jednotlivých krokov, koncentrácie metánu počas rastu aj nukleácie a ich kombinácií.

8. Použitá literatúra

- [1] Štefan Bederka: Ciele a výsledky riešenia vedeckotechnického projektu „Diamantové a semidiamantové vrstvy“, FYZIKA A TECHNIKA RASTU DIAMANTOVÝCH VRSTIEV, Katedra Mikroelektroniky FEI STU Bratislava, 1999
- [2] Malcher Viliam: Fyzikálne aspekty vzniku diamantových a diamantu podobných štruktúr, FYZIKA A TECHNIKA RASTU DIAMANTOVÝCH VRSTIEV, Katedra Mikroelektroniky FEI STU Bratislava, 1999
- [3] Valčucha Štefan: Diamanty v strojárskom priemysle, FYZIKA A TECHNIKA RASTU DIAMANTOVÝCH VRSTIEV, SjF STU Bratislava, 1999
- [4] E. Kohn, P. Gluche, M. Adamschik: Diamond MEMS – a new emerging technology, Diamond and Related Materials 8 (1999) 934-940
- [5] Bull, J.: High-Performance Diamond and Diamond-like Coatings, JOM, apríl 1995
- [6] Pan, L. S.: DIAMOND: Electronic Properties and Applications. Ed.: Academia Publishers, London, 1995.
- [7] Yoder, M.N.: Diamond properties and applications, v Davis, R.F., Diamond films and coatings, Noyes Publications, New Jersey 1993, pp. 1 - 30
- [8] E. Kohn, M. Adamschik, P. Schmid, S. Ertl, A. Flöter: Diamond electro-mechanical devices – technology and performance, Diamond and Related Materials 10 (2000) 1684-1691
- [9] PAUL W. MAY: Diamond thin films: 21st-century material, Phil. Trans. Royal Soc. London A 358 (2000) 473-495
- [10] S. MATSUMOTO, Y. SATO, M. KAMON. SETAKA: Jour. Appl. Physic Part 2 21 (1982) 183
- [11] Pavlov Jozef: Rýchlosť rastu diamantových vrstiev, FYZIKA A TECHNIKA RASTU DIAMANTOVÝCH VRSTIEV, KME FEI STU, Bratislava, 1999
- [12] David S. Dandy *, Michael E. Coltrin**: Diamond Thin Films Handbook, Chapter 4, * Department of Chemical Engineering, Colorado State University, Fort Collins, Colorado 80523, **Chemical Processing Sciences Department, Sandia National Laboratories Albuquerque, New Mexico 87185
- [13] Liu, H., Dandy, D. S.: Effects of surface conditions on diamond nucleation, Diamond chemical vapor deposition, 92-130 (1995)
- [14] Kubovič michal: Substráty pre rast D-vrstiev a nukleačné procesy, FYZIKA A TECHNIKA RASTU DIAMANTOVÝCH VRSTIEV, KME FEI STU, Bratislava, 1999

- [15] Šatka, A.: Rastrovacia elektrónová mikroskopia pre analýzu D a DLC vrstiev
FYZIKA A TECHNIKA RASTU DIAMANTOVÝCH VRSTIEV, Bratislava 1998
- [16] Červeň, I.: Možnosti difrakcie Rtg. žiarenia pri kontrole štruktúrnych parametrov
diamantových tenkých vrstiev, FYZIKA A TECHNIKA RASTU
DIAMANTOVÝCH VRSTIEV, Bratislava 1998
- [17] Taylor Hobison: Talystep, Operating Instructions, (1984), 1-26.
- [18] Rank Taylor Hobison: Talydata 2000 Program for use Talystep, (1984), 1-31.
- [19] Ian R. Lewis, Howel G. M. Edward: Handook of Raman Spectroscopy, (2001),
1-1054.
- [20] I. Endler, A. Leonhardt, H. Scheibe, R. Born: Interlayers for diamond deposition on
tool materials, Diamond and related materials 5 (1996) 299-303.
- [21] J.G.Buijnsters, P.Shankar: CVD diamond deposition on steel using arc-plated
chromium nitride interlayers, Diamond and related materials 11 (2002) 536 – 544.
- [22] C.F.M. Borges, E. Pfender, J. Heberlein: Influence of nitrided and carbonitrided
interlayers on enhanced nucleation of diamond on stainless steel 304, Diamond and
Related Materials 10 (2001) 1983-1990
- [23] Balon František: Depozícia, vlastnosti a využitie DLC vrstiev, FYZIKA
A TECHNIKA RASTU DIAMANTOVÝCH VRSTIEV, KME FEI STU, Bratislava
1999
- [24] Gatial Anton: Charakterizácia D a DLC vrstiev Ramanovou spektroskopiou,
FYZIKA A TECHNIKA RASTU DIAMANTOVÝCH VRSTIEV, KFE CHTF STU
Bratislava, 1999
- [25] M.A. Taher, W.F. Schmidt, W.D. Brown, S. Nasrazadani, H.A. Nasseem, A.P.
Malshe: Effect of methane concentration on mechanical properties of HFCVD
diamond-coated cemented carbide tool inserts, Surface and Coatings Technology 86-
87 (1996) 678-685
- [26] Friederike Deuerler, Michael Pohl, Christian Heßing: Micro- and nanostructured
diamond films under wear charging in cavitation test, Surface and Coatings
Technology 174 –175 (2003) 732–737
- [27] Jong-Kuek Park, Wook-Seong Lee, Young-Joon Baik, Ki-Woong Chae: The
pronounced grain size refinement at the edge of the diamond-coated WC-Co
inserts under microwave plasma with negative bias, Diamond and related
materials (2003)

- [28] Roland Haubner, Benno Lux: Deposition of ballas diamond and nano-crystalline diamond International Journal of Refractory Metals & Hard Materials 20 (2002) 93–100
- [29] Sun Fanghong, Zhang Zhiming, Shen Hesheng: Fabrication and Application of Nanocrystalline Diamond Composite Coatings, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200030, P.R.China
- [30] Y. Nakamura, S. Sakagami, Y. Amamoto, Y. Watanabe: Measurement of internal stresses in CVD diamond films, Thin Solid Films, (1997), 249-253.