

04;05;12

Получение nanoалмазных композиционных материалов в плазме микроволнового газового разряда низкого давления

© Р.К. Яфаров

Саратовское отделение Института радиотехники и электроники РАН,
410019 Саратов, Россия
e-mail: pirpc@renet.ru

(Поступило в Редакцию 13 января 2005 г.)

Определены области кинетических преимуществ при получении пленочных углеродных материалов различных аллотропных модификаций в микроволновой плазме паров этанола низкого давления. На основе обнаруженных эффектов самоорганизации и полиморфных превращений, обусловленных кинетическими факторами, разработана низкотемпературная технология получения нанокomпозитных алмазно-графитовых и алмазно-углеводородных материалов с регулируемыми поверхностной концентрацией и размерами вертикально связанных nanoалмазных кластеров от 4–5 до 100 nm в гетерофазной матрице. Определены закономерности влияния технологических параметров процесса получения нанокomпозитных алмазно-графитовых пленочных материалов на их автоэмиссионные свойства. Обнаруженное улучшение эмиссионных свойств объяснено изменением электрофизических свойств материала за счет возрастания роли поверхностных состояний при сильно развитой поверхности и уменьшении размеров алмазных микрокристаллитов в гетерофазной углеграфитовой матрице.

PACS: 52.77.-j

Введение

Исследование условий и механизма синтеза пленочных nanoуглеродных материалов различных аллотропных модификаций при низких давлениях и температурах имеет важное прикладное и фундаментальное значение. Это обусловлено уникальностью электрофизических свойств таких материалов, которые находят самое широкое применение во многих областях современной науки и техники. Так, переход современных технологий в мир нанометровых размеров определил растущий интерес промышленности к nanoалмазным материалам. Nanoалмазы были впервые синтезированы в Советском Союзе в 60-х годах прошлого века, а их промышленное производство в России появилось в конце 80-х годов [1]. Исходным сырьем для их получения послужил углерод взрывчатых веществ, а высокое давление и температура, необходимые для образования структуры алмаза из атомов углерода, достигались в процессе самого взрыва. Короткое время взрыва определило малый размер алмазных кристаллов.

Свидетельством огромного интереса к nanoалмазным материалам является проведение Первого Международного симпозиума „Детонационные nanoалмазы: получение, свойства и применение“, который состоялся в НОЦ ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН в Санкт-Петербурге 7–9 июля 2003 г. [2].

Актуальной задачей твердотельной электроники являются получение и использование nanoалмазных материалов в качестве низковольтных и высокостабильных автоэлектронных эмиттеров для плоских дисплеев и приборов вакуумной СВЧ микроэлектроники [3]. Алмаз является идеальным материалом для автоэмиссионных катодов, использующих плазму носителей заряда, гене-

рированных электрическим полем. Преимущества его заключаются в сочетании высокой дрейфовой скорости носителей тока и электрической прочности кристаллов (напряженность поля лавинного пробоя у алмаза составляет $2.2 \cdot 10^7$ V/cm, у кремния — $3 \cdot 10^5$ V/cm) с высокой теплопроводностью (2000 W/m·K, что в 5 раз превышает теплопроводность меди). Практически это выражается в том, что для генерации плазмы можно использовать сильные электрические поля без опасения, что кристалл разрушится под влиянием импульса тока или джоулева тепла. Перспективны также его уникальные электронно-эмиссионные свойства, связанные с отрицательным электронным сродством, которое является естественным состоянием поверхности (111) и устойчиво до температуры $T > 900^\circ\text{C}$ [4]. По этой причине у катодов с алмазным типом гибридизации связей валентных электронов атомов углерода наблюдается такое же снижение работы выхода электронов, как и для „открытых“ углеродных нанотрубок с графитовым типом структуры [5,6]. Особые надежды возлагаются на проявление в nanoалмазных автоэмиссионных эмиттерах, кроме уже названных традиционных свойств алмаза, присущих массивному кристаллическому состоянию, квантовых эффектов, характерных для низкоразмерных систем [7].

Целью работы являлся поиск технологических условий получения nanoалмазных углеграфитовых композиционных материалов при низких давлениях и температурах.

Методика и результаты экспериментов

Осаждение углеродных пленок осуществлялось в плазме паров этанола в СВЧ газовом разряде на стек-

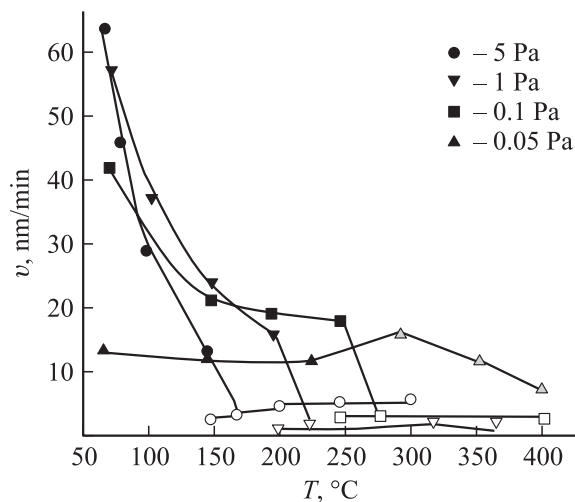


Рис. 1. Зависимости скорости осаждения углеродных пленок различного фазового состава от температуры подложки для различных давлений паров этанола в СВЧ плазме. ●, ▼, ■, ▲ — полимерная фаза; ○, ▽, □ — алмазоподобная фаза; △ — графитовая фаза.

лянную подложку в установке, описанной в работе [8]. СВЧ мощность, вводимая в источник плазмы, составляла 250 W. Толщину осажденных пленок определяли с использованием эллипсометрического лазерного и интерференционного микроскопов. Детальное изучение микротопографии поверхности пленок осуществлялось с помощью сканирующего атомно-силового микроскопа (АСМ), их структуры — на установке рентгенофазового анализа ДРОН-3.0. Толщина пленок составляла 0.25–0.3 μm . Величина автоэмиссионного тока с поверхности полученных пленок измерялась в условиях высокого вакуума (10^{-5} Pa) на диодной структуре, способной изменять расстояние между электродами с точностью до 1 μm . Диаметр рабочей поверхности анода, изготовленного из углеродного материала МПГ-6, составлял 3 mm. Исследованы зависимости скорости осаждения, фазовый состав, различные электрофизические свойства углеродных пленок от температуры подложки при различных давлениях паров рабочего вещества в СВЧ плазме.

На рис. 1 приведены зависимости скорости осаждения углеродных пленок в СВЧ плазме от температуры подложки при различных давлениях паров этанола. Углеродные пленки, полученные при низких температурах подложек (от комнатной до 150–200 °C) для давлений паров этанола в интервале от 0.01 до 5 Pa, представляли собой пористый материал, состоящий из скопления полимероподобных, слабо связанных между собой агрегатов, были „мягкими“ и имели желтый оттенок. В рентгенограммах этих пленок хорошо выраженных пиков, характерных для какой-либо кристаллической фазы углерода, выявлено не было, их электрическое сопротивление не фиксировалось. Мягкие пленки характеризовались высокой стойкостью к физическому распылению ионами аргона

с энергией до 300 eV. В результате вакуумного отжига при 400 °C в течение 1 h мягкие пленки становились темными и приобретали некоторую электропроводность. Наиболее эффективно удаление этих пленок осуществлялось в СВЧ плазме при использовании воздушной плазмообразующей среды.

С увеличением температуры подложки скорости осаждения мягких пленок уменьшались, а сами пленки постепенно становились твердыми и в зависимости от давления паров этанола светлыми (прозрачными) или темными. На рентгенограммах светлых пленок, имеющих коэффициент прозрачности 98–100% и полученных при давлениях паров этанола от 5 до 0.5 Pa, в интервале углов сканирования рентгеновских лучей $2\Theta = 51\text{--}60^\circ$ обнаружился ряд ярко выраженных пиков, соответствующих межплоскостным расстояниям $d = 2.03, 2.06, 2.137, 2.111, 2.19 \text{ \AA}$, которые характерны для фаз алмазоподобного вещества с гексагональными решетками $C(20H), C(16H), C(2H)$ — лондейлит и алмаза с кубической решеткой ($d = 2.06 \text{ \AA}$) с отражением от грани (111). Эти пленки имели высокие твердость, сопротивление (до $10^7 \Omega \cdot \text{m}$) и хорошую адгезию к подложке.

Для давления паров 0.05 Pa и ниже полимероподобные углеродные пленки с увеличением температуры трансформировались в темные — графитовые с коэффициентом прозрачности 40–70%. На типичных рентгенограммах этих пленок доминирующим был пик с межплоскостным расстоянием $d = 3.36 \text{ \AA}$, который соответствует отражению от грани (002) кристаллической фазы графита. Кроме того, наблюдавшиеся у темных пленок рядом с этим основным пиком более мелкие, сопутствующие пики, свидетельствуют, по-видимому, о существовании того же графита, но с дефектной упаковкой слоев [9]. Такие пленки имели электрическое сопротивление, характерное для графита, которое не превышало несколько десятков $\Omega \cdot \text{m}$.

Нагрев и выдержка в вакууме твердых углеродных пленок в течение 2h при температуре 350–400 °C не влияли на их фазовый состав.

Детальное изучение с помощью атомно-силовой микроскопии микротопографии мягких пленок показало, что их поверхность на микроскопическом уровне не

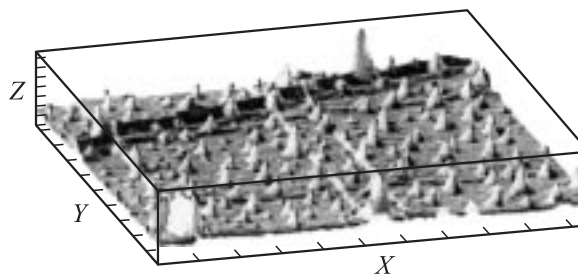


Рис. 2. АСМ изображение микротопографии углеродной полимероподобной пленки с включениями алмазоподобных микрокристаллитов, осажденной в СВЧ плазме ($P = 1 \text{ Pa}, T = 50^\circ\text{C}$). Масштаб: $X : 1 \mu\text{m}, Y : 1 \mu\text{m}, Z : 0.01 \mu\text{m}$.

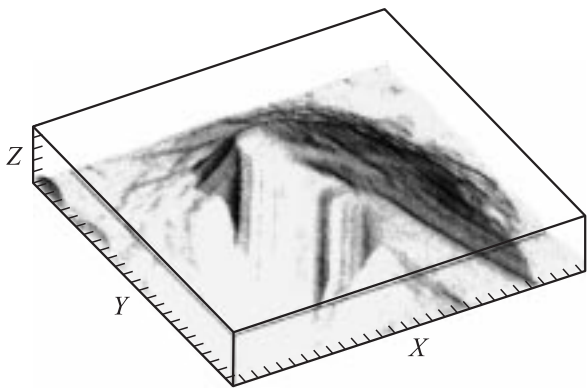


Рис. 3. АСМ изображение алмазоподобного микрокристаллита в полимерной углеводородной матрице. Масштаб: $X: 0.1 \mu\text{m}$, $Y: 0.1 \mu\text{m}$, $Z: 0.01 \mu\text{m}$.

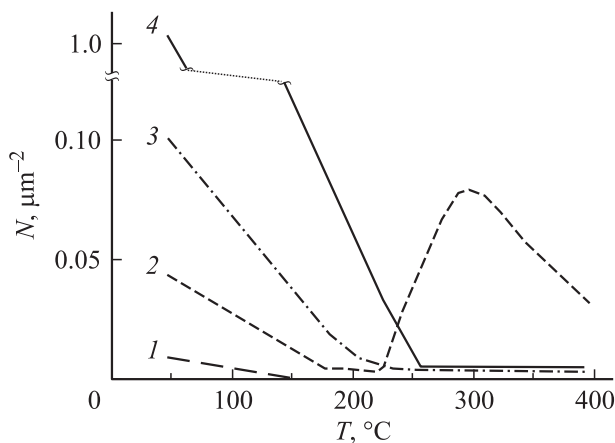


Рис. 4. Зависимости концентрации нанокристаллов на поверхности углеродной пленки от температуры подложки для различных давлений паров этанола в СВЧ плазме: 1 — 0.05, 2 — 0.1, 3 — 5, 4 — 1 Па.

является однородной (рис. 2). Эти пленки представляют собой гетерофазную систему, где в аморфной углеводородной матрице рассеяны кристаллические микровыступы в форме пирамид с диаметрами оснований от 0.25 до $0.5 \mu\text{m}$ и высотой от 4–5 до 100 нм (рис. 3).

На рис. 4 приведены зависимости поверхностной концентрации кристаллитов от температуры подложки для различных давлений паров этанола в СВЧ плазме. Изучение размеров и распределения кристаллитов в объеме углеводородной матрицы осуществлялось методом их экстракции за счет удаления углеводородной компоненты в СВЧ плазме осушенного воздуха. Контролировались толщина удаленного алмазно-полимерного слоя, а также с помощью анализа данных со сканирующего атомно-силового микроскопа P4-SPM-MDT изменения размеров и поверхностной концентрации кристаллитов в оставшейся полимерной матрице. Обнаруженное различие в размерах экстрагированных микрокристаллитов и толщины удаленного слоя углеводородной матрицы позволило сделать вывод о том, что алмазные микро-

кристаллиты в процессе формирования углеводородной матрицы хаотично возникают, растут до определенных размеров, а затем „замуровываются“ в ней, а не пронизывают ее через всю толщину [10].

Из приведенных на рис. 4 зависимостей можно видеть, что поверхностные концентрации кристаллитов практически линейно уменьшались с увеличением температуры от $1.0 \cdot 10^8$ до $0.001 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-2}$. Скорости уменьшения концентраций и температура, названная нами критической, при которой еще фиксировались отдельные кристаллиты и/или концентрации переставали изменяться, зависели от давления паров рабочего вещества. Одновременно с уменьшением концентрации микрокристаллитов с увеличением температуры наблюдалось постепенное увеличение их поперечных размеров. Критическая температура для различных давлений паров этанола составляла 250, 200 и 150 °C и соответствовала температурам, при которых заканчивался переход от осаждения островковых алмазно-полимерных к сплошным твердым пленкам. На макрокопическом уровне при визуальном осмотре пленки содержали сначала одновременно участки желтого и прозрачного пространства, которые затем, по мере повышения температуры подложки, переходили в сплошные светлые или темные.

Результаты рентгено-структурного анализа представлены на рис. 5 в виде диаграммы полиморфных превращений для углеродных пленок, осажденных в микроволновой плазме паров этанола при фиксированном ускоряющем потенциале на подложке -300 V . Из диаграммы следует, в частности, что алмазоподобные пленки могут быть получены при температурах подложкодержателя не ниже 250–300 °C и давлениях паров этанола не ниже 0.08 Па. Области давлений ниже 0.08 Па являются предпочтительными для образования графитовой фазы.

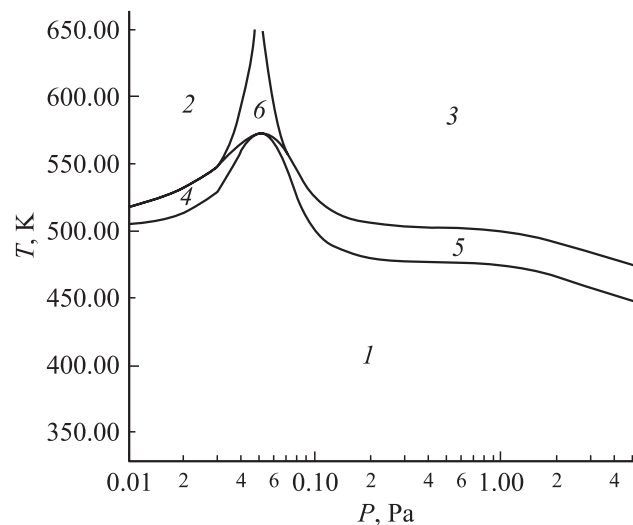


Рис. 5. Диаграмма полиморфных превращений в углеродных пленках, осажденных из паров этанола в СВЧ плазме низкого давления: 1 — полимер; 2 — графит; 3 — алмазоподобная фаза; 4 — полимер-графит; 5 — полимер-алмазоподобная фаза; 6 — графит-алмазоподобная фаза.

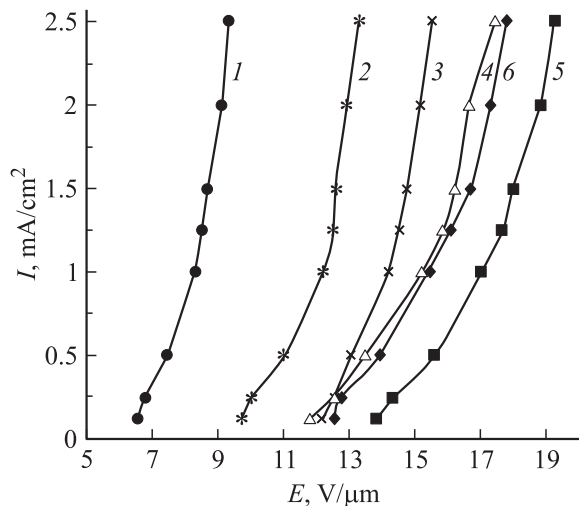


Рис. 6. Зависимости эмиссионного тока от напряженности электрического поля для наноалмазнографитовых пленок (область б на рис. 5), полученных при различных ускоряющих потенциалах в процессе синтеза: $U = +300$ (1), $+200$ (2), $+100$ (3), -100 (4), -200 (5), -300 V (6).

При этом минимальные температуры, при которых наблюдается появление графитовой фазы, на $50-70^\circ\text{C}$ выше, чем соответствующие температуры для появления алмазоподобной фазы. Все это свидетельствует о более энергоемких условиях зарождения графитовой фазы по сравнению с алмазоподобной (отметим, что СВЧ плазма с ЭЦР в области давлений ниже 0.1 Па характеризуется, как известно, наиболее высокими степенью ионизации, достигающей $5-7\%$, и энергиями электронов).

Особый интерес представляет зависимость концентрации выявленных кристаллитов от температуры, полученная для давления паров ниже 0.1 Па. При температуре свыше 250°C , согласно диаграмме полиморфных превращений, составом полученной пленки является графит — алмазоподобная фаза (область б на рис. 5). В этой области параметров процесса с увеличением температуры взамен мягких полимерных углеводородных образовывались пленки, на типичных рентгенограммах которых кроме кристаллических фаз графита в интервале углов $2\Theta = 51-60^\circ$ наиболее интенсивными были рефлексы с $d = 2.13$ А, принадлежащие алмазоподобной фазе С(2ОН). Это свидетельствует о возможности получения не только алмазно-полимерных, но алмазно-графитных нанокомпозитных материалов.

На рис. 6 приведены типичные зависимости тока эмиссии от напряженности электрического поля в диодной структуре на основе алмазно-графитовых пленок, полученных при различных ускоряющих потенциалах в процессе синтеза в одном из режимов, принадлежащих области б на рис. 5. Расстояние между образцом и анодом составляло $120\ \mu\text{m}$. Из полученных зависимостей произведен расчет коэффициента усиления электрического поля в микродиоде K , представляющего собой отношение напряженности электрического поля

на отдельном (усредненном) микровыступе в зазоре микродиода к величине напряженности электрического поля в том же зазоре, определяемой разностью потенциалов катод-анод и величиной зазора между ними без учета шероховатости в контактах [11].

На рис. 7 приведены зависимости расчетного коэффициента усиления электрического поля в диодной структуре, измеренных поверхностных электросопротивлений и средней высоты неровностей поверхности полученных пленок от величины ускоряющего потенциала в процессе их синтеза.

Из рис. 6, 7 можно видеть, что значения напряженностей электрических полей, при которых наблюдается достаточно эффективная автоэлектронная эмиссия с алмазнографитовых пленок, тем ниже, а коэффициенты усиления поля на остриях эмиттирующих структур тем больше, чем более положительным является ускоряющий потенциал на подложкодержателе и чем бльшим поверхностным электросопротивлением обладают полученные пленки. Так, в зависимости от знака потенциала коэффициент усиления электрического поля изменялся практически в два раза: от 800 при -300 V до 1500 при потенциале $+300$ V. Таким образом, поверхностные электросопротивления пленок и коэффициенты усиления поля несимметричным образом зависят от приложенных на подложкодержателе потенциалов различного знака. В отличие от этого зависимость размеров микрорекристаллитов от потенциала, напротив, имеет практически симметричный характер относительно нулевого потенциала. Отсюда следует, что связанный с размерами геометрический фактор усиления электрического поля на остриях эмиттеров не может определять несимметричный характер изменения автоэмиссионных свойств углеродных нанокристаллитов с изменением потенциала во время их синтеза. Это свидетельствует о различии в природе тонкой структуры микрорекристаллитов, полученных в различных условиях микроволнового синтеза, но имеющих одинаковые геометрические характеристики.

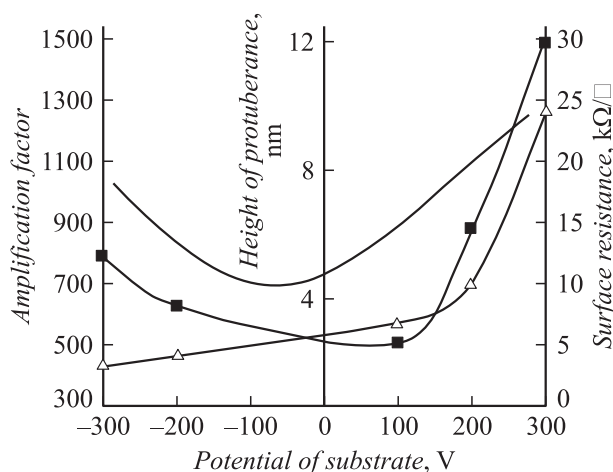


Рис. 7. Зависимости высоты микрорекристаллитов (1), коэффициента усиления поля (2) и электросопротивления (3) углеродных пленок от потенциала на подложкодержателе в процессе синтеза.

Обсуждение результатов

Образование нанокompозитных алмазно-графитовых материалов в углеродсодержащей СВЧ плазме при низких температурах подложки согласуется с известными данными [12], согласно которым при конденсации углеродного пара из газовой фазы, активированной электрическим разрядом, на холодной подложке формируется аморфный слой. Его свойства резко отличаются от свойств графита и скорее приближаются к свойствам алмаза, который, как известно, метастабилен при низких давлениях. Образование алмазной фазы обусловлено тем, что процесс конденсации при использовании СВЧ плазмы происходит в неравновесных условиях. Поэтому преобладающими при зарождении нано- и микрокристаллитов алмаза являются не термодинамические факторы, а процессы физической кинетики. Для этого метода характерны большие пересыщения в плазме активированных атомов и ионов углерода, в том числе и ответственных за образование алмазной фазы, и резкое охлаждение (термоудар) при конденсации на холодную подложку. При этом вероятность зарождения наноалмаза возрастает, поскольку энергия образования его относительно простой кристаллической решетки гораздо ниже, чем энергия образования сложной гексагональной решетки графита. Кроме того, известно, что прочность межатомных связей в кристалле графита значительно превышает прочность связей в алмазе. По этим причинам, в частности, в построенной на рис. 5 кинетической диаграмме полиморфных превращений образование графитовой фазы происходит при более высоких температурах подложки, энергии электронов и степени активации плазмы. Переходная область между преимущественным осаждением алмаза и графита (область б на рис. 5) представляет собой в общем случае гетерофазную систему, где в аморфной углеграфитовой матрице распределены микрокристаллиты алмаза, мелкокристаллического графита и других кристаллических модификаций углерода. Кроме результатов рентгено-структурного анализа, об этом свидетельствует также улучшение эмиссионной способности углеродных пленок, принадлежащих промежуточной области состояний графит — алмазоподобная фаза (область б на рис. 5). В таких пленках с увеличением положительного потенциала на подложкодержателе, по нашему мнению, увеличивается концентрация наноалмазных кристаллитов. Действительно, бомбардировка поверхности электронами и отрицательными ионами при положительных потенциалах на подложкодержателе усиливает коэффициент прилипания атомов углерода и роль кинетических факторов при зародышеобразовании и росте наноалмазных кристаллитов [13,14]. Кроме того, в отличие от графита грани кристалла алмаза могут расти как по слоевому, так и по нормальному механизму. Поэтому в условиях интенсивной электронной бомбардировки, благоприятной для реализации нормального механизма, алмаз должен иметь преимущества. Косвенно это подтверждается тем, что пленки, полученные при отрицательных напряжениях на подложкодержателе

в процессе синтеза, имели более высокую электропроводность и металлический блеск, характерный для монокристаллического графита. Механизм улучшения эмиссионной способности углеграфитовой пленки за счет увеличения в ней концентрации наноалмазных включений состоит в следующем.

Как известно, наряду с зонными состояниями электронов в кристалле у его поверхности существуют разрешенные поверхностные состояния, дискретные значения энергии которых располагаются в той области энергий, которая в неограниченном кристалле является запрещенной зоной. Влияние поверхностных состояний тем больше, чем более развита поверхность кристалла, т.е. чем меньше размер кристаллитов. В работе [15], например, показано, что электрические свойства мелкозернистых пленок благодаря большому отношению поверхности к объему определяются характером поверхностных уровней и размером зерен. При изменении степени дисперсности влияние поверхностных уровней на электрические свойства полупроводников усиливается вплоть до изменения типа электропроводности.

Поверхностные уровни кристаллов могут быть пустыми или заполненными электронами полностью или наполовину. При переходе электронов между поверхностными и объемными уровнями и зонами кристалла (под давлением тепла, освещения, электрического поля и т.д.), а также адсорбции газов поверхность приобретает заряд того или иного знака в зависимости от характера поверхностных уровней. Заряд поверхности компенсируется пространственным зарядом противоположного знака, обусловленным изменением концентрации носителей тока в приповерхностном слое. У поверхности кристалла возникает, таким образом, двойной электрический слой, влияющий на электрические свойства материала. Если размер микрокристаллита меньше толщины обедненного слоя, то объем зерна будет практически непроводящим и проводимость будет обусловлена только процессами в поверхностных зонах. По оценкам в [15], толщина обедненного слоя в полупроводниках превышает 100 нм. Поэтому объемной проводимостью мелкокристаллических пленок можно пренебречь. Весь ток в таких пленках оказывается сосредоточенным в поверхностных зонах, которые простираются в глубину кристалла на расстояние порядка межатомного размера.

Таким образом, электроны, заполняющие поверхностные состояния, с одной стороны, могут увеличивать электрический потенциал приповерхностной области кристалла (заряжать ее), а с другой стороны, поскольку электроны, связанные с поверхностью, могут свободно перемещаться вдоль этой поверхности, создавать поверхностную проводимость металлического типа. В случае применения наноалмазных композиционных материалов в качестве автоэмиссионных катодов все эти явления играют положительную роль. Особенно велика роль поверхностных состояний электронов в связи с тем, что попавшие в них электроны способны создавать очень большой отрицательный поверхностный

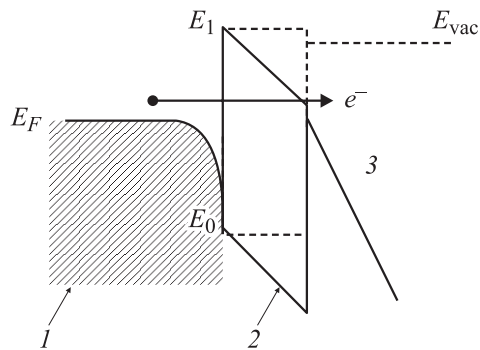


Рис. 8. Схема энергетической зонной диаграммы для автоэлектронного эмиттера на основе алмазографитоподобной пленки: 1 — графитоподобный углерод, 2 — алмазоподобный кластер, 3 — вакуум.

заряд. При поверхностной концентрации электронов порядка 10^{14} cm^{-2} возникает поле поверхностного заряда порядка $10^7\text{--}10^8 \text{ V/cm}$. Это поле сильно искривляет ход энергетических зон вблизи поверхности кристалла, существенно усиливает локальное электрическое поле на микровыступах, выполняющих роль эмиссионных центров. Кроме того, при достаточно высокой плотности заполнения поверхностных уровней носителями заряда уровень Ферми на поверхности полупроводника проходит вблизи поверхностных уровней и работа выхода, таким образом, не зависит от положения уровня Ферми в глубине пленки, но определяется характером поверхностных уровней.

Зонную диаграмму нанокomпозитной алмазографитовой пленки схематически можно представить также в виде участка, имеющего графитовую структуру и прилегающего к нему алмазоподобного нанокластера, имеющего запрещенную зону широкозонного диэлектрика (рис. 8). В соответствии с общими для всех широкозонных полупроводников закономерностями [16,17] можно ожидать, что энергетический уровень, соответствующий электрону в вакууме E_{vac} , окажется ниже дна верхней зоны E_1 , т. е. будет реализовано отрицательное электронное сродство. В этом случае причиной отличного от нуля порогового значения напряженности электрического поля, при которой наблюдается эмиссия электронов, является необходимость преодоления энергетического барьера на границе раздела между алмазными кластерами и основной частью графитовой матрицы.

Все названные процессы в наноалмазно-графитовом материале оказывают существенное влияние на перенос носителей тока к эмиссионным центрам, снижение работы выхода и уменьшение величины внешнего электрического поля, обеспечивающего эффективную автоэлектронную эмиссию.

При низких температурах подложки вместе с наноалмазной фазой конденсируются продукты неполного разложения этанола в СВЧ плазме в виде углеводородных мягких пленок, блокирующих дальнейший рост образовавшихся зародышей наноалмазов. При этом влияние графита на зародышеобразование алмазной фазы

практически полностью отсутствует, а размер кристаллитов определяется исключительно пересыщением соответствующей углеродной компоненты. По этим причинам плотность зародышей наноалмазной фазы при минимальной температуре процесса, равной 50°C , является для всех давлений рабочего вещества в плазме наибольшей (рис. 4). Далее, в полном соответствии с общей теорией формирования конденсированных сред из паровой фазы [13] с увеличением температуры подложки уменьшается количество зародышей алмазоподобной фазы, возрастает их критический размер и прекращается осаждение углеводородной пленки. Это объясняется, с одной стороны, возрастанием вероятности испарения атомов с подложки, а с другой — более низкой температурой испарения полимерного углеводородного вещества. Установленные значения критических температур соответствуют, таким образом, значениям, выше которых атомы молекулярного потока, формирующие углеводородную пленку, полностью отражаются от подложки. Увеличение давления паров рабочего вещества приводит к тому, что атомы, испаряющиеся с подложки, захватываются частицами молекулярного потока и, вновь осаждаясь на подложке, образуют ядра конденсации. Поэтому критическая температура, при которой еще наблюдается образование алмазоподобных зародышей, а также максимальная их концентрация тем больше, чем выше давление пара и плотность потока падающих на подложку частиц. Исключением является кривая зависимости плотности кристаллитов от температуры для давления паров 1 Па, при котором, по-видимому, реализуются оптимальные кинетические условия зарождения и роста алмазоподобной углеродной фазы в углеводородной матрице. Этот режим, как следует из экспериментов, характеризуется наибольшей критической температурой и самой высокой плотностью зародышеобразования наноалмазов, хотя общая тенденция изменения концентрации от температуры остается прежней.

Появление максимума концентрации наноалмазных кристаллитов при 300°C для давления ниже 0.1 Па объясняется теми же процессами гетерогенного зарождения и роста пленок из газовой фазы, но уже в условиях преимущественного осаждения графита.

Заключение

Метод получения наноалмазов, основанный на использовании СВЧ газового разряда низкого давления в магнитном поле, является альтернативой детонационному методу [1,2]. Разработанные технология и наноалмазные композитные материалы могут быть использованы для создания элементной базы вакуумной микроэлектроники: высокостабильных пленочных резисторов с широким диапазоном удельных сопротивлений (от 10 до $10^7 \Omega \cdot \text{m}$) и рассеиваемых мощностей, высокоэффективных и деградационно стойких антиэмиссионных покрытий и автоэмиссионных наноалмазографитовых катодов с регулируемыми значениями напряженности поля

автоэлектронной эмиссии от 15 до $7\text{ V}/\mu\text{m}$ и менее при плотности тока $0.3\text{ mA}/\text{cm}^2$ и/или от 19 до $9\text{ V}/\mu\text{m}$ и менее при плотности тока $3\text{ mA}/\text{cm}^2$.

Широкий спектр применений могут найти также полученные наноалмазно-углеводородные материалы. Главными их достоинствами являются сочетание высоких значений дисперсности, химической инертности и адсорбционной активности, обусловленной предельно высоким значением числа нескомпенсированных связей на поверхности наноалмазов. Поверхностные состояния наноалмазов могут заполняться электронами из атомов или молекул, адсорбируемых на поверхности кристалла, или, наоборот, отдавать электроны этим молекулам. Таким образом, поверхностные состояния существенны для сил сорбции и для процессов поверхностного катализа химических реакций.

Уникальные поверхностные свойства определяют соответствующие области применения: в электрохимических и химических покрытиях для упрочнения инструментов и снижения коэффициента трения, повышения микротвердости и износостойкости электрических контактов с золотым и серебряным гальванопокрытиями; для изготовления паст и суспензий для сверхтонкой доводки и полировки изделий из полупроводниковых материалов; в виде добавок в полимерные, керамические и резинотехнические изделия, а также клеи; для использования в качестве адсорбентов и катализаторов; для изготовления фильтров и мембран и т.д. [2].

В отличие от детонационных наноалмазов преимуществом полученных композиционных наноалмазно-углеводородных материалов является погруженность наноалмазов в уникальную по своим функциональным свойствам углеводородную матрицу. Это способствует их эффективному использованию в антифрикционных смазочных и полимералмазных композициях, а также исключает возможность их агрегатирования в прочные образования, которые в случае сухих порошкообразных наноалмазов нуждаются в дополнительной подготовке сухого продукта при изготовлении паст путем механического дробления.

Список литературы

- [1] Даниленко В.В. Синтез и спекание алмазов взрывом. М.: Энергоатомиздат, 2003. 272 с.
- [2] Детонационные наноалмазы: получение, свойства и применение. Сб. трудов Первого Международного симпозиума „Детонационные наноалмазы: получение, свойства и применение“. // ФТТ. 2004. Т. 46. Вып. 4.
- [3] Бобков А.Ф., Давыдов Е.В., Зайцев С.В. и др. // ЖТФ. 2001. Т. 71. Вып. 6. С. 95–103.
- [4] Алмазы в электронной технике. Сб. ст. / Под ред. В.Б. Кваскова. М.: Энергоатомиздат, 1990. 248 с.
- [5] Образцов А.Н., Павловский И.Ю., Волков А.П. // ЖТФ. 2001. Т. 71. Вып. 11. С. 89–95.
- [6] Gruen Dieter M. // The Intern. Topical Meeting on Field Electron Emission from Carbon Materials (ITM–FEECM 2001). Moscow, 2001. P. 14.
- [7] Пчеляков О.П., Болховитянов Ю.Б., Двуреченский А.В. и др. // ФТП. 2000. Т. 34. Вып. 11. С. 1281–1299.
- [8] Былинкина Н.Н., Муштакова С.П., Олейник В.А. и др. // Письма в ЖТФ. 1996. Т. 22. Вып. 6. С. 43–47.
- [9] Суздальцев С.Ю., Яфаров Р.К. // Письма в ЖТФ. 1998. Т. 24. Вып. 4. С. 25–31.
- [10] Алехин А.А., Суздальцев С.Ю., Яфаров Р.К. // Письма в ЖТФ. 2003. Т. 29. Вып. 15. С. 73–79.
- [11] Суздальцев С.Ю., Яфаров Р.К. // ФТТ. 2004. Т. 46. Вып. 2. С. 367–371.
- [12] Руденко А.П., Кулакова И.И. // Вест. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1993. Т. 34. № 6.
- [13] Тонкие пленки. Взаимная диффузия и реакции. Пер. с англ. / Под ред. Дж. Поута, К. Ту, Дж. Мейера. М.: Мир, 1982. 576 с.
- [14] Ивановский Г.Ф., Петров В.И. Ионно-плазменная обработка материалов. М.: Радио и связь, 1986. С. 232.
- [15] Покровский Я.Е. // ЖТФ. 1954. Т. 24. Вып. 7. С. 1229–1243.
- [16] Белл Р. Эмиттеры с отрицательным электронным средством. М.: Госэнергоиздат, 1973.
- [17] Бокий Г.Б., Безруков Г.Н., Клюев Ю.А. и др. Природные и синтетические алмазы. М.: Наука, 1986. 221 с.