

**ПОЛУЧЕНИЕ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ АЛМАЗОВ И АЛМАЗОГРАФИТОВЫХ
НАНОКОМПОЗИТОВ В МИКРОВОЛНОВОЙ ПЛАЗМЕ**

Яфаров Р.К., Суздальцев С.Ю.

*Саратовский филиал Института радиотехники и электроники им. В.А.
Котельникова РАН, г. Саратов, Россия, E-mail: pirpc@yandex.ru*

Исследование условий и механизмов синтеза ультрадисперсных алмазов и алмазографитовых наноконпозитов при низких температурах и давлениях имеет важное прикладное и фундаментальное значение. Это обусловлено уникальностью физико-химических характеристик этих материалов, которые отличны от свойств массивов основных модификаций углерода: графита и алмаза и поэтому находят широкое применение во многих отраслях науки и промышленности. Вместе с тем, современные фундаментальные исследования углеродных материалов ставят под сомнение саму возможность получения нанокристаллитов алмаза с использованием вакуумных технологий (см. например, [1]). Так, в литературе широко обсуждается изменение фазового состояния углерода в связи с уменьшением размера частиц – может ли быть устойчивым углерод в виде алмаза вместо графита? Основная трудность заключается в большой поверхностной энергии алмаза, которая, с одной стороны, является причиной низкой устойчивости частиц размером менее 10 нм и вынуждает систему нанокристаллитов снижать общую энергию путем, например, коагуляции, с другой, дает энергетическую возможность для перехода графит-алмаз, так как приведенная на моль объемных атомов величина поверхностной энергии составляет несколько сотен кДж/моль. Такая энергия способна повлиять на фазовое состояние углерода.

Перспективным методом получения новых наноструктурных и наноалмазографитовых композиционных материалов, в отличие от широко распространенного метода детонационного синтеза [2,3], является неравновесная высокоионизованная микроволновая плазма низкого давления в магнитном поле [4]. Основным ее преимуществом, по сравнению с плазмой других электрических газовых разрядов, является высокая степень ионизации и возможность управления функцией распределения электронов по энергиям в диапазоне от 5-10 до 90 - 100 эВ. Это позволяет селективно активировать состав углеродосодержащего плазмообразующего газа и создавать, таким образом, условия для получения углеродных структур с различными типами химических связей.

Цель работы – исследование с использованием микроволновой плазмы возможности получения углеродных наноконпозиционных материалов с наполнителями в виде ультрадисперсных алмазов.

Плазмохимическое осаждение углеродных структур проводилось в вакуумной установке с использованием СВЧ ионно-плазменного источника на частоте 2,45 GHz [4]. Мощность СВЧ-излучения и индукция магнитного поля составляли 250 W и 875 Gs. Величина магнитного поля обеспечивала выполнение условий электронного циклотронного резонанса, при котором степень ионизации плазмы составляла около 5%. Осаждение осуществлялось на кварцевые и поликорковые подложки с использованием в качестве рабочего вещества паров этанола при давлении от 0,01 Pa до 5,0 Pa. Подложки в различных экспериментах нагревались до температуры 350°C.

Исследования углеродных структур осуществлялись с использованием зондовых методов атомно-силовой (АСМ) и электронной микроскопии, а также рентгеноструктурного анализа и комбинационного рассеяния света (КРС). Определены области режимов, обеспечивающих как раздельное получение углеродных пленочных структур заданной аллотропной модификации (алмазные, графитовые и др.), так и наноконпозиционных структур, содержащих алмазную и графитовую фазы в различных объемных соотношениях.

Установлено, что при низких температурах подложек (от комнатной до 200°C) осаждаются мягкие углеводородные пленки, в рентгенограммах которых хорошо выражены пики, характерных для какой-либо кристаллической фазы углерода отсутствовали. Однако, изучение с помощью АСМ микротопографии пленок показало, что они представляют собой гетерофазную систему, где в аморфной матрице

рассеяны микрокристаллиты в форме пирамид с диаметрами оснований от 0,05 до 0,1 мкм и высотой от 0,02 до 0,15 мкм (рис. 1). Размер и концентрация микрокристаллитов зависят от режима осаждения.

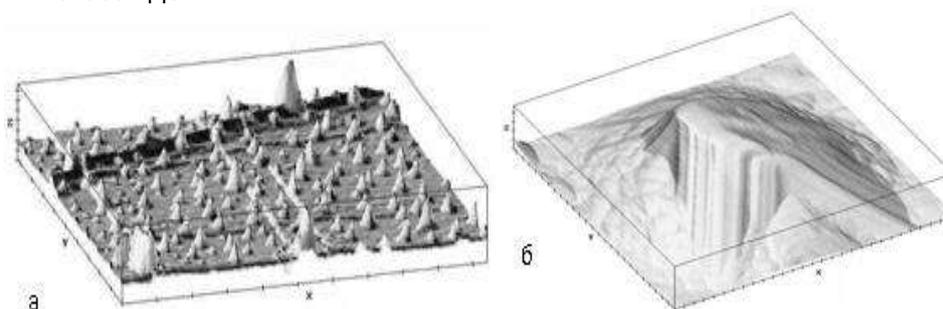


Рисунок 1 – АСМ – изображение нанокomпозитной алмазоуглеводородной матрицы (а) (масштаб: X:1 мкм, Y:1 мкм, Z:0,1 мкм) и наноалмазного кристаллита в ней (б) (масштаб: X:0,1 мкм) Y:0,1 мкм, Z:10 нм)

При температурах подложек выше 200°C в области давлений паров этанола между конденсацией в СВЧ плазме алмазных и графитовых пленочных структур наблюдалось осаждение нанокomпозиционных углеродных покрытий, которые представляли собой графитовую матрицу с включениями алмазоподобных нанокристаллитов (рис.2). Кристаллиты с минимальными размерами и повышенной поверхностной плотностью возникали при положительных смещениях.

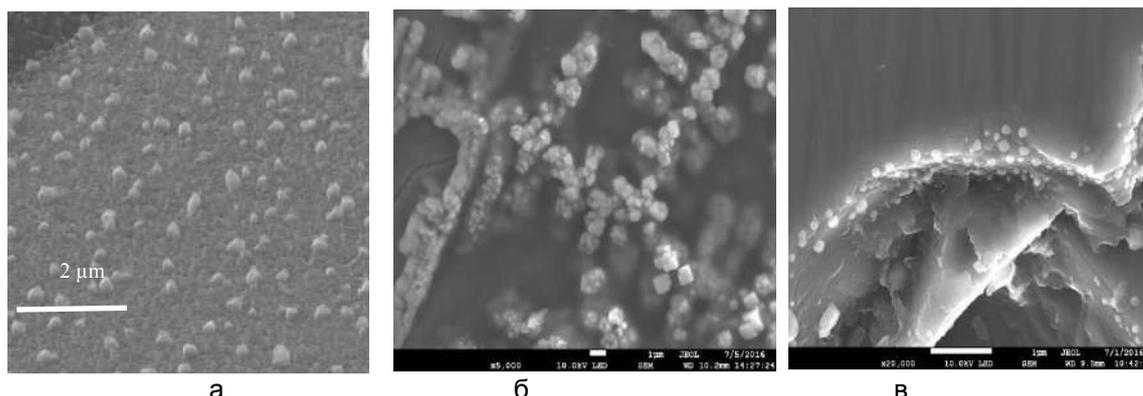


Рисунок 2 – СЭМ - изображения поверхностной (а,б) и объемной (в) микроструктур алмазографитовых пленочных покрытий, полученных в СВЧ плазме паров этанола при положительных смещениях

Рентгеноструктурные исследования пленок показали присутствие в них включений мелкокристаллической фазы графита (002), алмазных фаз кубической ориентации (111) и гексагональных решеток трех различных структурных модификаций (лонсдейлит, С(20Н) и др.). В спектрах КРС присутствуют линия при 1120 см^{-1} , которая указывает на наноалмазную фазу с размером кристаллитов от 2 до 100 нм, и две гауссоподобные полосы: в области 1330 см^{-1} , которая свидетельствует о присутствии алмазной фазы, и вторая, более слабая в области 1580 см^{-1} , которая связана с углеродом в форме графита (рис.3). Поверхностная плотность кристаллитов на графитоподобной матрице составляла от $5 \cdot 10^6$ до $1,4 \cdot 10^8 \text{ см}^{-2}$.

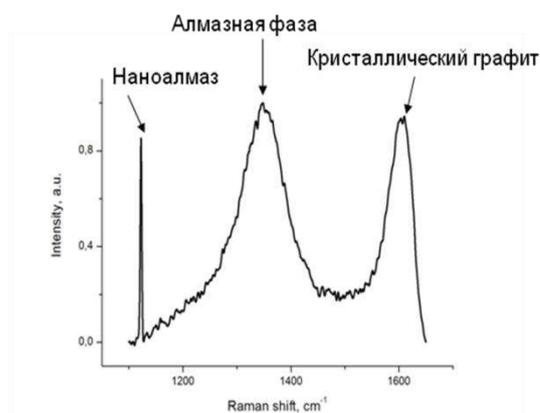


Рисунок 3 – Спектры КРС для нано-алмазографитовых пленок

Полученные композитные материалы с наноалмазным наполнителем могут найти широкий спектр применений. В отличие от детонационного, преимуществом СВЧ метода является погруженность наноалмазов в уникальную по своим функциональным свойствам каркасную графитовую или углеводородную матрицу. Это 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. Имеются широкие возможности для непосредственного их нанесения на любые подложки и детали и использования нанокомпозитного материала, например, в качестве «твердой» антифрикционной смазки в металлических парах трения и качения, накопителя газовой массы при создании портативных источников тока на базе топливных элементов, изготовлении ударопрочных углепластиков, адсорбентов, катализаторов и т.д.

По сравнению с существующими методами синтез наноалмазов в неравновесной СВЧ плазме имеет следующие преимущества и особенности:

- отсутствует необходимость в наличии специфической и дорогостоящей инфраструктуры, связанной с использованием энергии взрыва и взрывчатых веществ;
- обеспечивается возможность управления размерами и распределением концентрации наноалмазов в объемной матрице, позволяющая создавать структуры с заданными градиентными свойствами;
- данная технология синтеза наноалмазных пленочных материалов совместима с технологическими процессами микроэлектронного производства.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №16-19-10033).

Список литературы:

1. Квашнин А.Г., Квашнина О.П., Сорокина Т.П., Сорокин П.Б., Billups W.E. Моделирование фазового перехода аморфный углерод-алмаз, индуцированного ионизирующим излучением. // Известия высших учебных заведений. Серия Химия и химическая технология. -2015. -Т.58, Вып.5. -С. 22-24.
2. Даниленко В.В. Синтез и спекание алмазов взрывом. М.: Энергоатомиздат, 2003. -272с.
3. Витязь П.А. Детонационные наноалмазы: получение, свойства и применение. // ФТТ. -2004. -Т.46, Вып.4. -С.591 – 595.
4. Яфаров Р.К. Физика СВЧ вакуумно-плазменных нанотехнологий. М.: Физматлит, 2009. -216 с.