

На правах рукописи



БУХОВЕЦ Валентин Леонидович

**ОСАЖДЕНИЕ И ГАЗИФИКАЦИЯ РАЗЛИЧНЫХ ФОРМ
УГЛЕРОДА В НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЕ**

Специальность 02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2006

Работа выполнена в Институте физической химии и электрохимии им.
А. Н. Фрумкина Российской Академии Наук

Научный руководитель:

кандидат химических наук
ВАРШАВСКАЯ ИРАИДА ГЕРМАНОВНА

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор
СПИЦЫН БОРИС ВЛАДИМИРОВИЧ

кандидат химических наук, доцент
КУЛАКОВА ИННА ИВАНОВНА

Ведущая организация:

"МАТИ" – Российский государственный технический университет
им. К. Э. Циолковского

Защита диссертации состоится "02" марта 2006 г. в 15 часов
на заседании диссертационного совета Д 002.246.02 при Институте
физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН по адре-
су: 119911, Москва, Ленинский проспект, 31.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института физиче-
ской химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН

Автореферат разослан "02" марта 2006 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Платонова Н.П.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Исследование осаждения алмазоподобных пленок и процессов газификации различных форм углерода является актуальной задачей физической химии. Во-первых, в связи с высокой износостойкостью, низким коэффициентом трения и биосовместимостью, алмазоподобные покрытия находят широкое применение в различных областях техники: формы в производстве пластмасс (инжекторы, экструзеры), трущиеся части различных механизмов, например детали ткацких станков, металлообрабатывающий инструмент, скользящие элементы, части насосов, контейнеры для пищевой и медицинской промышленности, штампы, медицинские приборы, инструменты (хирургические ножи, фармацевтические приборы, протезы, импланты), защитные покрытия в электронной промышленности (носители информации, электро-механические контакты, сенсоры), покрытия для защиты оптики (инфракрасная оптика, солнцезащитные очки, оптические линзы) и т. п. Во-вторых, в связи с широким применением углеродных материалов, возникает проблема их устойчивости в условиях агрессивных газовых сред, содержащих химически активные атомы и радикалы, ультрафиолетовое и другие типы ионизирующих излучений.

Цель работы состояла:

в исследовании закономерностей осаждения и свойств алмазоподобного углерода в углеводородной плазме емкостного разряда в зависимости от параметров – частоты, скажкости импульса, напряжения смещения, ионного тока, геометрии системы и температуры подложки;

в изучении диффузионной кинетики газификации дисперсных смесей различных форм углерода в водороде и воздухе, активированных электрическим разрядом;

в исследовании процессов рекомбинации атомов водорода и кислорода в слое порошка и определении коэффициентов рекомбинации;

в разработке методики селективного удаления графита из продуктов синтеза метастабильных фаз углерода.

Научная новизна.

Впервые исследована кинетика осаждения алмазоподобных а-С:Н пленок из метана, ацетона и смеси аргон-циклогексан, активированных емкостным электрическим разрядом в диапазонах частот 5 – 250 кГц и скажкостей 1,5 – 17 на металлических и полимерных подложках.

Впервые обнаружено, что универсальным параметром, определяющим твердость и другие свойства алмазоподобной пленки, является отношение потока ионов к скорости осаждения: максимум твердости достигается, когда на один осажденный атом углерода приходится один ион.

Впервые обнаружена высокая селективность травления в низкотемпературной плазме положительного столба тлеющего разряда в воздухе по

отношению к различным формам углерода и нитрида бора. Скорость газификации графита на 5 порядков выше скорости газификации алмаза.

Впервые разработана методика определения коэффициентов гетерогенной рекомбинации атомов кислорода и водорода в дисперсном теле, с помощью которой получены зависимости коэффициентов рекомбинации атомов водорода и кислорода от температуры на поверхности частиц порошка плавленого кварца и определены коэффициенты рекомбинации атомов кислорода на порошках синтетических и природных алмазов.

Впервые разработана методика селективного удаления графита из алмазно-графитовой смеси и применена для исследования эпитаксиального наращивания порошков алмаза и различных кристаллических модификаций нитрида бора при пиролизе метана и обогащения продуктов синтеза метастабильных форм углерода.

Практическая значимость. Результаты исследований были использованы при создании установки по осаждению алмазоподобных пленок в Корейский Институт науки и технологии (KIST), Республика Корея, Сеул; в работах по контракту с фирмой Монсанто Компани (Monsanto Co.) Сент-Луис, США по нанесению прозрачных пленок гидрогенизированного углерода на полимеры и в работах по проекту А2(а)-13 в рамках Комплексной долгосрочной программы научно-технического сотрудничества с Республикой Индия (ILTP), которые продолжают по договору между ИФХЭ РАН и Международным исследовательским центром порошковой металлургии и новых материалов (ARCI), Хайдерабад, Индия.

Методика газификации различных форм углерода в воздушной плазме тлеющего разряда была использована для удаления графита с поверхности алмазно-графитовых спеков, анализа продуктов газоразрядного превращения углеводородов, газофазной очистки алмазов, удаления углерода с поверхности алмазных порошков, очистки алмазных поликристаллов, анализа и обогащения концентрата графитизированных гнейсов.

Апробация работы.

Результаты работы докладывались и обсуждались на международных конференциях и симпозиумах:

Международная конференция «Алмазоподобные пленки углерода», Харьков, 1994; 6-th European Conference on Diamond, Diamond-like and Related Materials, Barcelona, 1995; C-BN and Diamond Crystallization under Reduced Pressure. 2nd Int. Conf., Warsaw, 1995; 4-th International Symp. on Diamond & Related Films, Kharkov, 1999; 1-я Международная конференция "Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология", Москва, 2002; 2-я Международная конференция "Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология", Москва, 2003; 3-я Международная конференция "Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология", Москва, 2004; 4-я Международная

конференция "Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология", Москва, 2005; Международная конференция, посвященная 60-летию создания ИФХ РАН, Москва, 2005.

Публикации.

Основные результаты диссертации изложены в 33 опубликованных работах.

Объем и структура работы.

Диссертация состоит из введения, трех глав, выводов, списка цитируемой литературы, приложения. Общий объем диссертации составляет 153 страницы машинописного текста и включает 46 рисунков, 5 таблиц и библиографию из 158 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обсуждается актуальность темы исследования, цель работы и ее научная новизна.

Первая глава посвящена анализу литературных данных, которая начинается с краткого описания многообразия аллотропных форм углерода и особенностей гетерогенных реакций в низкотемпературной плазме.

Подробно рассмотрены методы синтеза, механизмы осаждения, структура, свойства и области применения алмазоподобного углерода.

Проведен анализ литературных данных по газификации различных форм углерода в воздушной и водородной плазме.

Во второй главе представлены результаты исследований кинетики роста и свойств алмазоподобных а-С:Н пленок, осаждаемых из метана и других углеводородов, активированных электрическим разрядом переменного тока различных частот на проводящих (металлических) [1-6] и диэлектрических (полимерных) подложках [7-14].

Аморфные пленки гидрогенизированного углерода, или а-С:Н пленки, являются разновидностью алмазоподобных пленок. Согласно модели, предложенной Дж. Робертсоном [1], они состоят из кластеров с алмазной и графитовыми структурами, а также содержат CH_3 , CH_2 , CH группы и оборванные связи. При осаждении а-С:Н пленок ионы играют определяющую роль как непосредственно строительный материал, так и фактор, активирующий поверхность [1, 11].

Энергия ионов определяется напряжением смещения V_b . При увеличении V_b содержание водорода и sp^3 связей уменьшается и при $V_b > 1000$ В они становятся графитоподобными (содержание водорода меньше 10%, низкая твердость и низкое удельное электрическое сопротивление). Максимально "алмазоподобный" характер пленки имеют при промежуточном значении V_b , когда твердость пленок максимальна.

В процессе роста а-С:Н пленок принимают участие также нейтральные частицы – углеводородные радикалы. Их образование обусловлено

ативацией газовой среды в межэлектродном промежутке, которая осуществляется электронами.

Частота (f) и скважность (q) (отношение периода к длительности электронного импульса, $q = T/T_e$) являются параметрами, определяющими отношение амплитуд и длительностей ионных и электронных импульсов, а, следовательно, характеристиками ионного потока и степени активации газа.

При изменении частоты тока разряда от 5 до 250 кГц при $q=3$, т. е. при уменьшении длительностей ионного и электронного импульсов, скорость роста (R) и твердость (H) уменьшаются (Рис. 1). Это связано с зависимостью функции распределения ионов по энергиям от частоты, а именно, с уменьшением максимальной энергии ионов при возрастании частоты и увеличением доли тока смещения (III, IV).

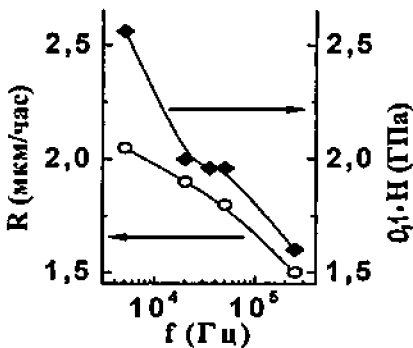


Рис. 1. Зависимость скорости роста и микротвердости от частоты при $P = 100$ Па, $T = 470$ К, $j = 3$ А/м², $q = 3$, $g = 7$ см³/мин.

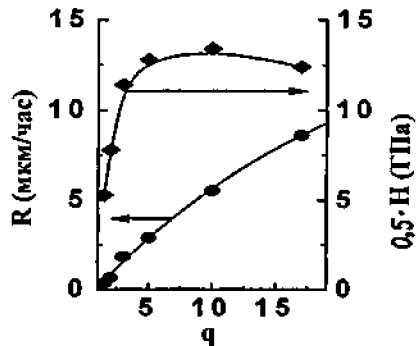


Рис. 2. Зависимость скорости роста и микротвердости от скважности при $P = 100$ Па, $T = 470$ К, $j = 3$ А/м², $f = 20$ кГц, $g = 7$ см³/мин.

Скважность, в частности, управляет чередованием потоков ионов и электронов на образец. В период ионного импульса пленка бомбардируется ионами, в период электронного импульса к поверхности образца диффундируют незаряженные частицы плазмы – молекулы исходного газа, углеводородные радикалы, атомарный и молекулярный водород. На Рис. 2 показано, как с возрастанием q при $f=20$ кГц скорость растет, а твердость резко увеличивается при $1,5 < q < 3$, а затем практически не меняется до $q = 17$. Качество пленок при $q > 5$ (при $f=20$ кГц), также как и при $f < 10$ кГц ($q=3$), ухудшается: они напряжены, вследствие чего отслаиваются и «взрываются». Это связано с тем, что при $q \rightarrow \infty$ и при $f \rightarrow 0$ условия осаждения приближаются условиям на катоде в разряде постоянного тока. Заряд накапливается на поверхности растущей диэлектрической пленки, что приводит к ее пробое. При $q \rightarrow 1$ процесс на электроде приближается к анодному и образуются мягкие углеводородные пленки.

Исследование зависимостей кинетики роста и свойств пленок от температуры подложки, давления газа, плотности тока и величины смещения позволяют, по крайней мере качественно, судить о механизме синтеза. С увеличением температуры R падает, а H возрастает, достигает максимума и убывает. При низком давлении, а, следовательно, при более высокой энергии ионов, максимум достигается при более низкой T подложки. Можно предположить, что положение максимума H связано с тепловым эффектом ионной бомбардировки и влиянием температуры поверхности на кинетику гетерогенной рекомбинации водорода и углеводородных радикалов. По данным Оже-спектроскопии, при низких температурах преобладают $C-H_2$ связи, а при высоких — $C-H$ связи, а отношение sp^3/sp^2 падает. Увеличение G -пика Раман-спектра пленок также свидетельствует о возрастании содержания доли sp^2 связей.

Доля sp^2 связей в пленке влияет на ее электрофизические характеристики. В Табл. 1 приведены значения удельной проводимости σ при комнатной температуре для образцов, полученных на молибдене при трех температурах подложки T_s :

Таблица 1.

T_s (К)	σ ($\text{ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$)
440	$3 \cdot 10^{-11}$
520	$2 \cdot 10^{-10}$
550	$7 \cdot 10^{-10}$

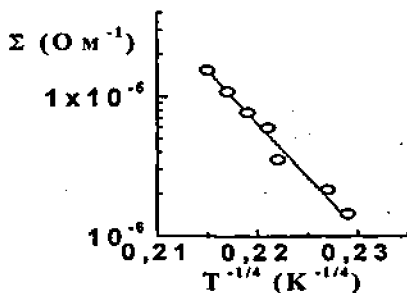


Рис. 3. Зависимость проводимости пленки от температуры

Зависимость проводимости от температуры, представленная на Рис.3, соответствует закону Мотта-Дэвиса [V]. Она характерна для аморфных тел и определяется прыжковой проводимостью по состояниям у уровня Ферми.

Давление влияет на параметры разряда, кинетику газофазных и гетерогенных плазмохимических реакций, от которых, в свою очередь, зависят скорость роста и твердость пленок. Скорость слабо возрастает с давлением, $R \sim P^{0,22}$, а H уменьшается. С увеличением расхода газа Q ско-

рость осаждения также возрастала, $R \sim Q^{0.73}$, а твердость уменьшалась. Эмпирическая зависимость скорости осаждения R от давления метана P , расхода газа Q и напряжения смещения V_b хорошо описывает совокупность экспериментальных данных:

$$Y = R_m \cdot P^{-0.22} Q^{-0.73} = a - b \cdot \exp(-c/V_b). \quad (1)$$

На Рис. 4, представлена зависимость Y от V_b для диапазонов давлений и расходов газа 0,4-1,8 Па и 25-75 см³/мин соответственно. Параметры кривой: $a = (4,3 \pm 0,2) \cdot 10^{-11}$, $b = (6,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-11}$, $c = (270 \pm 30)$ В, R_m в единицах кг·м⁻²·с⁻¹.

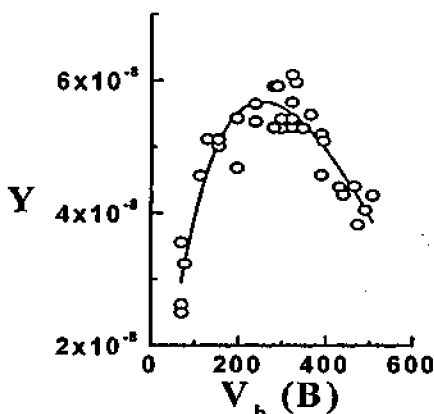


Рис. 4. Зависимость приведенной скорости осаждения $Y = R \cdot P^{-0.22} Q^{-0.73}$ от напряжения смещения V_b при давлениях 0,4-1,8 Па и расходах метана 25-75 см³/мин

Важным параметром процесса осаждения является отношение ионного потока к скорости роста пленки, выраженной в количестве атомов углерода, осажденных в единицу времени:

$$\alpha = (j_i \cdot m_c) / (e \cdot N_A \cdot R_m), \quad (2)$$

где j_i - плотность ионного тока, m_c - молярная масса углерода, e - заряд электрона, N_A - число Авагадро, R_m - удельная скорость осаждения.

При высоких давлениях и расходах газа и низких значениях напряжения смещения эта величина $\alpha < 1$ и, следовательно, значительный вклад вносят нейтральные частицы плазмы. При $\alpha > 1$ преобладает ионная бомбардировка и распыление. Было обнаружено, что при $\alpha = 1$ достигается максимальная твердость алмазоподобного покрытия (Рис. 5, 6). Следует

подчеркнуть, что в случае смеси аргон-циклогексан, значительную долю ионного потока составляли ионы аргона.

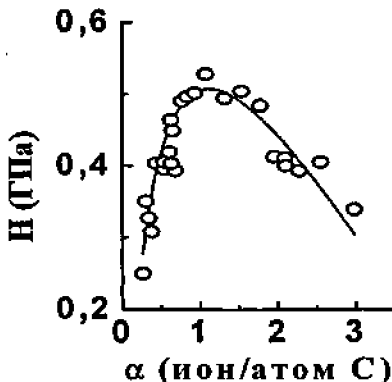


Рис. 5. Зависимости микротвердости а-С:Н пленок от параметра α , полученных из аргон-циклогексановой плазмы на лавсане (нагрузка 2,5 Н, толщина покрытия 2 мкм, твердость лавсана 0,19 ГПа)

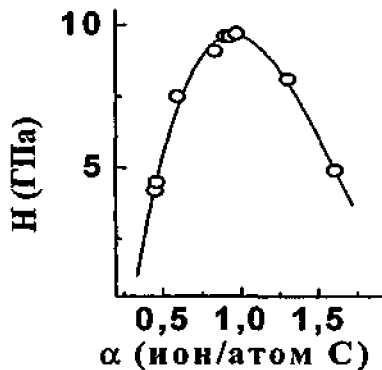


Рис. 6. Зависимости микротвердости а-С:Н пленок от параметра α , полученных из плазмы метана на алюминии (нагрузка 1,0 Н, толщина покрытия 1 мкм, твердость алюминия 0,90 ГПа)

Возможность осаждения а-С:Н пленок при $\alpha < 1$, а также отмеченное выше уменьшение скорости роста с увеличением температуры подложки, позволяет предположить наличие механизма роста из адсорбированного слоя [I, VI, VII].

Пленки, полученные из паров ацетона, активированных электрическим разрядом в идентичных условиях осаждения близки по свойствам к полученным из метана. Для тех и других коэффициент преломления в ИК-диапазоне изменяется в пределах от 1,92 до 2,23, а плотность составляет 1800 кг/м^3 .

В третьей главе представлены результаты исследований по газификации различных форм углерода в положительном столбе тлеющего разряда в протоке воздуха-либко водорода при относительно низких температурах в диапазоне 300-1000 К [15, 16, 18, 22, 25].

К реакциям газификации относятся химические процессы, в которых один из реагентов находится в конденсированной фазе и образует в качестве продуктов газофазное соединение. В низкотемпературной плазме ускорение газификации связано с высокой степенью колебательного и электронного возбуждения и диссоциацией молекул газа [VIII, с. 366-376]. Энергии этих частиц могут поглощаться локально, накапливаться в адсорбированном слое, либо рассеиваться в объеме в зависимости от состояния

поверхности и структуры твердого тела. Таким образом, возможна высокая селективность плазменного травления в отношении различных кристаллических модификаций.

Скорости газификации алмаза и графита в молекулярном кислороде весьма близки [IX, X] и становятся заметными лишь при температурах выше 500 К [XI]. Мы наблюдали окисление алмаза и графита в воздушной плазме тлеющего разряда начиная с комнатной температуры, причем скорость газификации графита на несколько порядков выше алмаза (рис. 7).

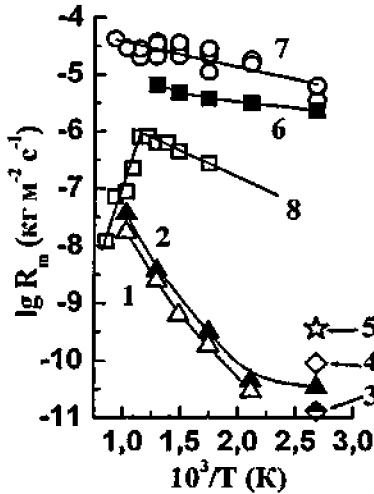


Рис. 7 Газификация алмаза и графита в плазме положительного столба тлеющего разряда в воздухе при плотности тока 60 А/м^2 и давлении 160 Па.

алмаз природный: 1 - AM40/28, 2 - AM10/7;
алмаз синтетический: 3 - ACM7/5 диа-магнитный, 4 - Weber 45, 5 - АВ;
графит: 5 - МПГ-6, и 7 - пиролитический.

8 - газификация пирографита в водородной плазме при плотности тока 60 А/м^2 и давлении 425 Па.

В воздушной плазме энергия активации реакции газификации алмаза составляет 46 кДж/моль, а для графита — 5,0 кДж/моль, что свидетельствует о нетермической природе активации. При температурах выше 800 К энергия активации для алмаза увеличивается, поскольку становится значительным вклад молекулярного кислорода. Скорость газификации графита в водородной плазме ниже, чем в воздушной.

Кубический (сфалеритоподобный), вюрцитоподобный и графитоподобный (гексагональный) нитрид бора являются структурными аналогами алмаза, лонсдейлита и графита. При экспозиции ВН в воздушной плазме единственным твердофазным продуктом реакции является $\text{В}_2\text{О}_3$, причем плотноупакованные модификации оказываются значительно более стойкими к окислению атомарным кислородом, по сравнению с графитоподобной [19, 20].

В случае газификации в плазме смеси порошков графита и алмаза (либо другого химически инертного материала), скорость процесса будет уменьшаться со временем вследствие рекомбинации атомов в слое очищенного продукта. Следуя методу Я.Б.Зельдовича [XII] исследована диф-

фузионная кинетика гетерогенной рекомбинации атомов в дисперсном теле [28, 29]. Приближенным решением задачи является линейная зависимость толщины очищенного слоя l от времени t :

$$l = \gamma^{-0.5} \cdot (A \cdot n_0 + B \cdot \ln t), \quad (3)$$

где γ – коэффициент гетерогенной рекомбинации атомов внутри слоя, n_0 – концентрация атомов в плазме на внешней границе слоя порошка, A и B – константы, величина которых зависит только от доли графита в смеси и размеров зерен инертного компонента (Рис. 8.)

На Рис. 9 приведены температурные зависимости коэффициентов рекомбинации атомов кислорода и водорода на поверхности порошка плавленого кварца. Эти значения согласуются с данными по коэффициентам рекомбинации на кварце и стекле, полученными другими методами при 300 К [XIII, с. 211].

В Табл. 2 приведены значения коэффициентов рекомбинации атомов кислорода для ряда материалов при температуре 373 К.

Таблица 2 Коэффициенты рекомбинации атомов кислорода при 373 К.

МАТЕРИАЛ	$\gamma \cdot 10^4$
Алмаз синтетический АСМ 5/3	5
Алмаз синтетический АСМ 10/7	6
Алмаз синтетический АСМ 60/40	8
Алмаз природный АМ 10/7	2,8
Алмаз синтетический АСМ 10/7 диамагнитный	2,4
Карбид кремния	10
Окись алюминия	3,5
Кварц плавленый	6
Кварц кристаллический	2

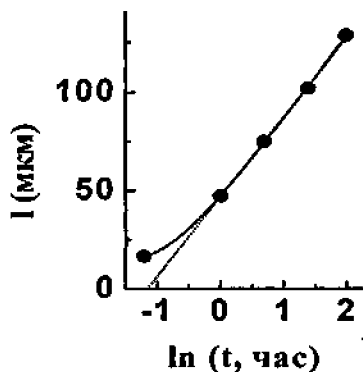


Рис. 8. Экспериментальная зависимость глубины очищенного слоя от времени при газификации графита из смеси с порошком плавленного кварца в воздушной плазме.

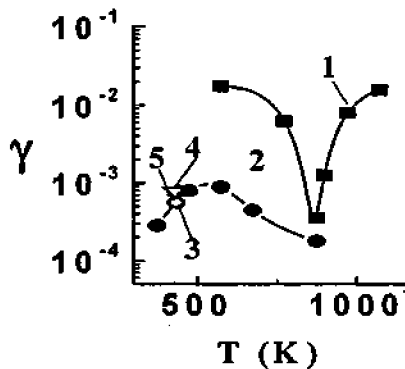


Рис. 9. Температурная зависимость коэффициентов рекомбинации атомов 1 - водорода и 2 - кислорода на поверхности частиц плавленного кварца. 4, 5, 6 - коэффициенты рекомбинации атомов кислорода на стенке кварцевой разрядной трубки определенной по струевой методике

При проведении экспериментов в проточном цилиндрическом реакторе часто требовалось знать продольное распределение концентрации атомов (кислорода, либо водорода) в положительном столбе. Для этой цели использовали струевую методику [XIV]. В положительный столб помещали пробные образцы пироуглерода и по убыли массы судили о концентрации атомов. Образцы и их количество вбирали такими, чтобы скорости газификации каждого образца в отдельности и всех вместе укладывались на одну кривую, т. е. чтобы распределение концентрации атомов в реакторе при наличии образцов незначительно отличалось от распределения без них.

На Рис. 10 представлены результаты таких экспериментов. Направление потока газа (воздуха) совпадает с направлением координаты x вдоль оси трубки. В первом случае (кривая 1) в реактор помещали только пробные образцы, вместе и порознь, а во втором (кривая 2) – вместе с пробными образцами поместили лодочку с порошком графита ГМЗ-50, причем один пробный образец был расположен непосредственно на поверхности порошка.

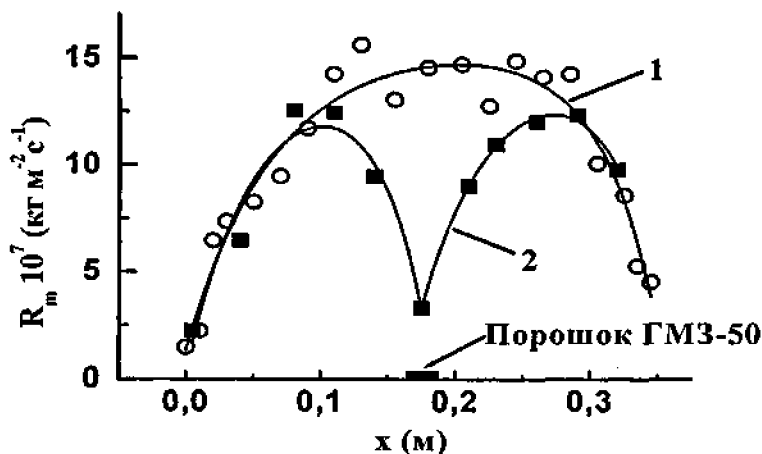


Рис. 8. Скорость газификации пробных образцов в положительном столбе тлеющего разряда в воздухе в зависимости от координаты без образца (1) и с образцом (2) порошка графита.

Гершензоном Ю. М. с соавторами была решена задача для гибели активных частиц на стенке в области послесвечения [XIV]. Мы решили аналогичную задачу в приближении пистонного потока с учетом диссоциации молекул в положительном столбе. Аппроксимируя данные эксперимента зависимостью скорости газификации от координаты, полученной из решения указанной задачи,

$$R(n(x)) = R_0 + C_1 \cdot \exp(r_1 \cdot x) + C_2 \cdot \exp(r_2 \cdot x), \quad (4)$$

где R_0 — максимальная скорость газификации, а величины r_1 и r_2 зависят от коэффициента диффузии, скорости протока газа и коэффициента гетерогенной рекомбинации атомов, можно определить коэффициенты гетерогенной рекомбинации на кварцевой стенке реактора по кривой 1 и по двум участкам кривой 2. Они равны $5,6 \cdot 10^{-4}$, $7,8 \cdot 10^{-4}$ и $7,9 \cdot 10^{-4}$; температура стенки составляла 320–370 К. Эти значения близки к величинам коэффициентов рекомбинации атомов кислорода на кварце при 370 К, определенных нами описанным выше методом по изменению скорости газификации графита в смеси с исследуемым порошком (Рис. 9).

Полученные нами данные по селективности плазменного травления и гетерогенной рекомбинации атомов позволили разработать аналитическую методику по определению доли графита в алмазно-графитовых смесях. Она была использована в ряде фундаментальных работ по исследованию эпитаксиального наращивания порошков алмаза и нитрида бора при пиролизе метана [16, 19, 21, 26], процессов поверхностной графитизации алмазных порошков [27, 30, 32], образования метастабильных фаз углерода при лазерном облучении частиц углерода малого размера и в высокотемпературном потоке углеводородов [23, 24, 30].

ВЫВОДЫ

1. Получены алмазоподобные покрытия на металлических и полимерных подложках при осаждении из метана, ацетона и смеси аргон-циклогексан, активированных емкостным электрическим разрядом переменного тока в диапазоне частот 5-250 кГц и скважности импульса 1,5-17.
 2. Скорость осаждения и твердость алмазоподобных покрытий с увеличением частоты импульсов уменьшаются, а с возрастанием скважности наблюдается обратная тенденция.
 3. Ионная составляющая углеводородной плазмы играет ключевую роль в процессе образования алмазоподобного углерода. Основным параметром разряда, определяющим как энергию ионов, так и величину ионного тока, является напряжение смещения. При малых напряжениях смещения преобладает ионностимулированная хемосорбция углеводородных радикалов, а при больших – ионностимулированное распыление.
 4. Максимальная твердость пленок достигается при условии, когда в результате одного акта столкновения иона с поверхностью растущей пленки осаждается один атом углерода.
 5. Низкотемпературная плазма обладает высокой селективностью травления в отношении различных форм углерода и нитрида бора. Наименее стойкими являются графит и графитоподобный нитрид бора.
 6. Разработана методика определения коэффициентов гетерогенной рекомбинации атомов кислорода и водорода в дисперсном теле.
 7. Получены зависимости коэффициентов рекомбинации атомов водорода и кислорода на поверхности частиц порошка плавленого кварца от температуры.
- Определены коэффициенты рекомбинации атомов кислорода на порошках синтетических и природных алмазов.
8. Разработана методика селективного удаления графита из продуктов синтеза метастабильных форм углерода. Она использована в ряде фундаментальных исследований.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- I. Robertson J. Diamond-like amorphous carbon. // Material Science and Engineering. - 2002 - Vol.37. - P.129-281.
- II. Варшавская И.Г., Толмачев Ю.Н. Процессы при осаждении алмазоподобных пленок // Материаловедение. - 1999. №10. С.51-56.
- III. Kohler K., Horne D.E., Coburn J.W. Frequency dependence of ion bombardment of grounded surface in rf argon glow discharge in planar system // J.Appl.Phys. - 1985. - Vol. 58. - P.3350-3355.
- IV. Kawamura E., Vabad V., Lieberman M. A., Birdsall C. K. // Plasma Sources Sci. Technol. - 1999. - Vol. 8. - P. R45-R63.
- V. Мотт Н., Дэвис Э. Элементарные процессы в некристаллических веществах. - М. : Мир, 1982. - 368 с.
- VI. Möller W., Fukarek W., Lange K., Keudell A. Mechanisms of the Deposition of Hydrogenated Carbon Films // Jpn. J. Appl. Phys. - 1995. - Vol. 34, No 4B. - P 2163-2171.
- VII. Vera K., Faruk B., Lee Y. H. Effects of design and operating variables on process characteristics in methane discharge: a numerical study // Plasma Sources Sci. Technol. - 2001. - Vol. 10. - P. 211-225.
- VIII. Словецкий Д.И. Механизмы химических реакций в неравновесной плазме. М.: Наука, 1980. - 341 с.
- IX. Успенская К. С., Урусов В. А., Дерягин Б. В., Федосеев Д. В., Спицын Б. В. Окисление алмаза и графитированной сажи кислородом воздуха // Теор. и эксперим. Химия. - 1969. - Т. 5. №10. - С. 133 - 134.
- X. Федосеев Д. В., Успенская К. С. Окисление синтетического алмаза и графита // Журн. физ. хим. - 1974. - Е. 48. №6. - С. 1528-1530.
- XI. Holland L., Ojha S. M., The chemical sputtering of graphite in an oxygen plasma // Vacuum. - 1976. - Vol. 26. No 2. - P. 53-60.
- XII. Зельдович Я.Б. К теории реакции на пористом или порошкообразном материале.// Зельдович Я.Б. Избранные труды. Химическая физика и гидродинамика. М.: Наука. - 1984. - С. 65-75.
- XIII. Лавренко В. А. Рекомбинация атомов водорода на поверхностях твердых тел. Киев.: Наукова думка. - 1973. - 204 с.
- XIV. Гершензон Ю. М., Розенштейн В. Б., Спасский А. И., Коган А. М. Реакции гибели активных частиц в на стенке в струевых условиях // ДАН. - Т. 205. №4. - С. 871-874.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ ИЗЛОЖЕНО В СЛЕДУЮЩИХ ПУБЛИКАЦИЯХ

1. Федосеев Д.В., Буховец В.Л., Варшавская И.Г., Толмачев Ю.Н. Влияние давления метана на рост и свойства нанокристаллических пленок алмаза // ЖФХ. - 1996. - Т.70. №9. - С.1713-1717.
2. Варшавская И.Г., Буховец В.Л., Рави Н., Сундарараджан Г. Влияние параметров электрического разряда с частотой 200 кГц на свойства осаждаемых из метана алмазоподобных пленок // Материаловедение. - 2004. №9(90). С.19-23.
3. Буховец В.Л., Варшавская И.Г. Влияние электронной и ионной составляющих тока низкочастотного разряда на свойства алмазоподобных пленок // 4-я Международная конференция "Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология". - М.: МГУ, 2005. С.76.
4. Квасков В.Б., Федосеев Д.В., Буховец В.Л., Толмачев Ю.Н. Электрофизические свойства поликластерных пленок алмаза / Перспективы применения алмазов в электронике и электронной технике - М.: "Энергоатомиздат", 1991. - С. 45-47.
5. Fedoseev D.V., Bukhovets V.L., Tolmachev Yu.N., Varshavskaya I.G., Kvaskov V.B. Deposition and properties of polycluster diamond films // Diamond & Related Materials. - 1993. - Vol.2. No10. P.1327-1329.
6. Квасков В.Б., Федосеев Д.В., Толмачев Ю.Н., Буховец В.Л. Некоторые особенности переноса и электрическая неустойчивость в поликластерных пленках алмаза / Алмаз: физика и электроника, труды московского семинара. - В.3. М, 1993. - С.4-8.
7. Tolmachev Yu.N., Bukhovets V.L., Varshavskaya I.G., Ravi N. Peculiarities of microhardness testing of thin DLC films deposited on soft substrates / Proceedings of 4-th International Symp. on Diamond & Related Films, Kharkov, 1999. P.207-209.
8. Федосеев Д.В., Толмачев Ю.Н., Буховец В.Л., Варшавская И.Г. Влияние активации газовой фазы на осаждение а-С:Н пленок / Тезисы докладов междунар.конференции «Алмазоподобные пленки углерода». г.Харьков. 1994, с.18.
9. Федосеев Д.В., Толмачев Ю.Н., Буховец В.Л., Варшавская И.Г. Влияние активации газовой среды на осаждение алмазоподобных пленок // ДАН. - 1995. - Т. 345. №4, - С. 498-500.
10. Федосеев Д.В., Толмачев Ю.Н., Варшавская И.Г., Буховец В.Л. Осаждение пленок гидрогенизированного углерода на полимерных подложках // Сверхтвердые материалы. - 1995. - Т. 97. №5. - С.21-25.
11. Fedoseev D.V., Varshavskaya I.G., Tolmachev Yu.N., Bukhovets V.L. Growth of a-C:H films in low-temperature plasma // J. of Chemical Vapor Deposition. - 1996. - Vol. 4. No3. - P.199-210.

12. Федосеев Д.В., Толмачев Ю.Н., Варшавская И.Г., Буховец В.Л. Осаждение пленок гидрогенизированного углерода на полимерных подложках // ЖФХ. - 1996. - Т.70. №1, с.125-127.
13. Fedoseev D.V., Varshavskaya I.G., Tolmachev Yu.N., Bukhovets V.L. Deposition of a-C:H films from argon/cyclohexane plasma on polymer substrates // *Diamond & Related Materials*. - 1996. - Vol. 5. - P.429-432.
14. Варшавская И.Г., Буховец В.Л., Рави Н. Осаждение а-С:Н пленок на непроводящих подложках / 1-я Международная конференция "Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология". Москва, 2002. С.70.
15. Федосеев Д.В., Толмачев Ю.Н., Буховец В.Л. К взаимодействию различных форм углерода с воздушной плазмой тлеющего разряда // ДАН. - 1979. - Т. 247. №6. - С. 1427-1429.
16. Федосеев Д.В., Толмачев Ю.Н., Буховец В.Л., Внуков С.П. О кинетике окисления алмаза и графита в тлеющем разряде // ЖФХ. - 1979. -Т. 53. №8. - С. 2129.
17. Толмачев Ю.Н., Буховец В.Л., Федосеев Д.В., Беспалько О.П., Андреев О.Н. Определение толщины слоя графита на алмазных порошках // Сверхтвердые материалы. - 1981. №3. - С. 34-37.
18. Федосеев Д.В., Дерягин Б.В., Толмачев Ю.Н., Буховец В.Л., Варнин В.П., Теремецкая И.Г. Взаимодействие углеродных (графитовых и алмазных) покрытий с водородной плазмой тлеющего разряда / Исследование и разработка материалов для реакторов термоядерного синтеза. М.: Наука, 1981. С. 64-66.
19. Буховец В.Л., Внуков С.П., Кочергина А.А., Федосеев Д.В. Рост алмаза и графита на порошках различных модификаций нитрида бора / Международный семинар «Сверхтвердые материалы». Киев, 1981. С. 25.
20. Буховец В.Л., Толмачев Ю.Н. Взаимодействие различных форм углерода и нитрида бора с плазмой тлеющего разряда / Международный семинар «Сверхтвердые материалы». Киев, 1981. С. 118.
21. Федосеев Д.В., Кочергина А.А., Буховец В.Л., Внуков С.П. Рост углерода из газовой фазы на различных модификациях нитрида бора // ЖФХ. - 1982. - Т. 56. №5. - С. 1264-1265.
22. Федосеев Д.В., Толмачев Ю.Н., Взаимодействие различных форм углерода с низкотемпературной воздушной плазмой / Контактные свойства расплавов. Киев.: Наукова думка, 1982. С. 65-67.
23. Fedoseev D.V., Bukhovets V.L., Varshavskaya I.G., Lavrent'ev A.V., Derjaguin V.V. Transition of graphite into diamond in a solid phase under the atmospheric pressure // *Carbon*. - 1983. Vol. 21. No 3. P. 237-241.
24. Федосеев Д.В., Буховец В.Л., Варшавская И.Г., Лаврентьев А.В. Фазовые превращения сажи при лазерном нагреве и быстром охлаждении // Коллоидный ж-л. -1983. - Т.45. №2. - С.269-272.
25. Буховец В.Л., Богатырева Г.П., Федосеев Д.В. Газификация алмазов АВ в низкотемпературной воздушной плазме // Сверхтвердые материалы. - 1983. №6. - С.3-5.

26. Федосеев Д.В., Кочергина А.А., Буховец В.Л. Осаждение углерода на ультрадисперсных алмазных порошках // ЖФХ. - 1984. - Т. 58. №9. - С. 2365-2366.
27. Федосеев Д.В., Внук С.П., Буховец В.Л., Аникин Б.А. Графитизация алмазных порошков при высоких температурах // ДАН. - 1984 - Т. 279. № 1. - С. 149-153.
28. Федосеев Д.В., Буховец В.Л., Толмачев Ю.Н. Диффузионная кинетика гетерогенной рекомбинации атомов кислорода и водорода // ДАН. - 1986. - Т. 287. №1. - С. 169-172.
29. Федосеев Д.В., Буховец В.Л., Толмачев Ю.Н. Измерение коэффициента гетерогенной рекомбинации атомов кислорода и водорода на алмазе // Сверхтвердые материалы. - 1986. №5. - С.3-6.
30. Fedoseev D.V., Vnukov S.P., Bukhovets V.L., Anikin B.A. Surface graphitization of diamond at high temperatures // Surface and coating technology. - 1986. No 28. P. 207-214.
31. Попов В.Т., Моисеев Ю.А., Полак Л.С., Федосеев Д.В., Буховец В.Л., Медведев Л.И. Образование метастабильных фаз углерода в высокотемпературном потоке // ДАН. - 1987. - Т. 296. №3. - С. 649-652.
32. Федосеев Д.В., Соколина Г.А., Буховец В.Л., Банцков С.В., Аникин Б.А., Лазарева О.И. Измерение электропроводности алмазного порошка при графитизации поверхности // Сверхтвердые материалы. - 1988. № 2. - С. 32-34.
33. Буховец В.Л., Толмачев Ю.Н., Федосеев Д.В., Плавник Г.М. Взаимодействие кристаллических модификаций нитрида бора с воздушной средой, активированной тлеющим разрядом / Метрология и физика динамических давлений. М, 1989. - С. 46 - 52.

Заказ № 207/09/06 Подписано в печать 29.09.2006 Тираж 100 экз. Усл. п.л. 0,6



ООО "Цифровичок", тел. (495) 797-75-76; (495) 778-22-20
www.cfr.ru ; e-mail: info@cfr.ru

