

Кривченко Виктор Александрович

Плазмохимическое осаждение углеродных нано- и  
микроструктур для применения в электронике

Специальность: 01.04.08 – Физика плазмы

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Работа выполнена в отделе микроэлектроники Научно-исследовательского института ядерной физики им. Д.В. Скобельцына Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова

Научный руководитель: доктор физико-математических наук,  
профессор  
Рахимов Александр Турсунович

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,  
Трушкин Николай Иванович  
(Троицкий институт инновационных и  
термоядерных исследований)  
доктор физико-математических наук,  
Лукичев Владимир Федорович  
(Физико-технологический институт РАН)

Ведущая организация: Московский государственный институт радиотехники,  
электроники и автоматики (технический университет)

Защита состоится «\_23\_» июня 2010 г. в \_15\_ часов \_\_00\_\_ минут на заседании совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д.501.001.45 при Московском государственном университете имени М. В. Ломоносова по адресу: 119991, Россия, г. Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 5, НИИ ядерной физики имени Д. В. Скобельцына МГУ имени М. В. Ломоносова (19-й корпус, аудитория 2-15).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НИИ ядерной физики имени Д. В. Скобельцына МГУ имени М. В. Ломоносова.

Автореферат разослан «\_19\_» мая \_\_\_\_\_ 2010 г.

Ученый секретарь

совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д.501.001.45,  
кандидат физико-математических наук

Вохник О. М.

## Общая характеристика работы

**Актуальность работы** В последнее время углеродные наноматериалы являются объектом пристального изучения со стороны исследователей. Вызвано это тем, что наноструктуры обладают рядом уникальных свойств, связанных с размерными эффектами и лежащих в основе ряда приложений электроники. Из всего множества форм углеродных наноструктур можно выделить две наиболее перспективные с точки зрения практического применения - это нанотрубки и графен. Однако если разработка приложений на основе единичных наноструктур в силу технологической сложности может оказаться экономически нецелесообразной, то использование в приложениях тонких пленок, состоящих из множества единичных наноструктур, является более перспективным направлением, связанным с серийным производством. При этом наибольшие успехи в разработке практически используемых приложений на основе нанотрубок и графена достигнуты в вакуумной электронике и электрохимической энергетике.

В основе разработки электровакуумных приборов лежит использование автоэмиссионных свойств наноструктурных углеродных пленок и в частности тех, которые образованы нанотрубками. Так, высокое аспектное отношение, высокая электронная проводимость, а также сравнительно низкая работа выхода нанотрубок позволяют создавать тонкопленочные автокатоды, используемые, например, при создании миниатюрных микрофокусных рентгеновских трубок [1], компактных СВЧ-усилителей [2]. Активно ведутся исследования по разработке дисплеев с использованием автокатодов (FED). Для повышения эффективности работы электровакуумных приборов углеродные пленки должны обладать однородными автоэмиссионными свойствами, хорошей адгезией к подложке, а также способностью пропускать высокие токи. Кроме того, увеличение срока эксплуатации прибора связано напрямую с уменьшением степени деградации автокатада в результате протекания токов.

Развитие энергетики, а также высокотехнологичных секторов экономики во второй половине 20-го века привели к поиску эффективных, безопасных и экологически чистых источников энергии. Особый интерес в этой области представляют химические источники тока, обладающие высокой динамикой, т.е. способные быстро отдать/накопить электрическую энергию. Связано это с целым рядом приложений, таких как гибридные двигатели, миниатюрные высокочастотные устройства, системы бесперебойного электропитания [3]. Сравнительная характеристика динамических свойств химических

источников тока показывает, что элементами с наибольшей динамикой являются, т.н. суперконденсаторы [4]. Сегодня при создании их электродов в качестве активного материала используется активированный уголь. При этом одной из основных задач электрохимической энергетики является повышение эффективности существующих суперконденсаторов. Решение этой задачи связано с поиском новых углеродных материалов, обладающих большей удельной электрохимической емкостью, а также низким сопротивлением по сравнению с традиционно используемым активированным углем. В последнее время большое внимание уделяется исследованиям, связанным с применением в электрохимии пленок, состоящих из нанотрубок и/или графеновых плоскостей. Вызвано это тем, что подобного рода пленки способны эффективно сочетать высокую проводимость с высокой удельной площадью поверхности, а также с пористостью [5]. Это способствует созданию высокоэффективных суперконденсаторов. В результате такие материалы сегодня рассматриваются как кандидаты на замещение активированного угля.

Отдельно стоящей аллотропной формой углерода, также имеющей перспективу широкого практического использования, является алмаз. Так, поликристаллические алмазные пленки нашли свое применение в биологии в качестве материала для биосенсоров [6]; на основе эпитаксиально синтезированных пленок создаются дозиметры [7]; высокое значение ширины запрещенной зоны (~5 эВ) позволило создать солнечно-слепые УФ детекторы [8]; сетки, сформированные проводящим поликристаллическим алмазом, могут использоваться в электронных пушках [9]; на основе проводящих поликристаллических алмазных пленок могут быть созданы умножители-концентраторы электронов [10].

Однако при рассмотрении перспектив использования углеродных нано- и микроструктурных пленок крайне важным становится вопрос о выборе методики их получения. При этом можно выделить несколько критериев, предъявляемых к методу:

- однородность рассматриваемых свойств синтезируемой пленки по всей ее поверхности;
- повторяемость результатов;
- гибкость по отношению к изменению и контролю экспериментальных параметров;
- относительно низкая стоимость производства.

Всем этим критериям удовлетворяют методы, основанные на осаждении пленок из углеродосодержащей плазмы. При этом конечные свойства углеродных пленок во многом

будут определяться процессами, протекающими в плазме в ходе их синтеза. Более того, плазмохимические методы осаждения являются единственным способом получения синтетических поли- и монокристаллических (эпитаксиально выращенных) алмазных пленок.

### **Цель диссертационной работы**

Целью работы является получение нано- и микроструктурных углеродных пленок с использованием методик плазмохимического осаждения и исследование их автоэмиссионных, электрохимических, а также оптических свойств.

Для достижения поставленных целей решались следующие задачи:

1. Исследование взаимодействия плазмы комбинированного ВЧ/СВЧ разряда с поверхностью монокристаллического кремния с целью разработки методики создания центров нуклеации графитовых микроребер.
2. Установление механизмов зарождения и роста графитовых микроребер, нанотрубок и нанолент в процессе их плазмохимического синтеза в разряде постоянного тока.
3. Исследование автоэмиссионных свойств пленок нанокристаллического графита и создание сильноточных автокатодов на их основе.
4. Исследование электрохимических свойств нанокристаллического графита и разработка активного материала для электродов суперконденсаторов.
5. Исследование поликристаллических алмазных пленок методами рамановской спектроскопии и спектроскопии оптического поглощения, а так же изучение оптических эмиссионных спектров СВЧ плазмы в процессе синтеза пленок с целью установления корреляции между структурными свойствами поликристаллического алмаза и спектральными особенностями СВЧ плазмы.

### **Научная новизна**

В представленной работе впервые разработан принципиально новый подход к созданию центров нуклеации на поверхности кремния для дальнейшего роста графитовых микроребер, основанный на использовании комбинированной ВЧ/СВЧ плазмы. Впервые показано, что методика плазмохимического осаждения в разряде постоянного тока позволяет одновременно синтезировать без использования катализаторов графитовые микроребра, нанотрубки и наноленты, образующие новый материал – нанокристаллический графит (НКГ). Так же разработана качественная модель на основе предположения о поверхностной диффузии, позволяющая описать зарождение и рост пленки нанокристаллического графита. Исследование автоэмиссионных свойств впервые показало, что наноструктурные углеродные

пленки, полученные плазмохимическим осаждением, могут быть использованы в качестве сильноточных автокатодов, способных работать в импульсном режиме при пиковых плотностях автоэмиссионного тока  $10 \text{ А/см}^2$ . Исследование электрохимических свойств показало, что НКГ пленки обладают емкостью более  $200 \text{ Ф/гр}$ . Продемонстрирована корреляция между интенсивностью линии оптического излучения атома бора ( $249.77 \text{ нм}$ ) в спектре плазмы СВЧ разряда, степенью легирования и структурными свойствами получаемых алмазных пленок.

### **Практическая значимость**

Результаты данной работы показывают, что использование плазмохимических методов осаждения позволяет синтезировать наноструктурный углеродный материал с уникальными автоэмиссионными и электрохимическими свойствами, делающими его перспективным для реализации приложений вакуумной электроники и электрохимической энергетики. В частности, практическая значимость проделанной работы обусловлена тем, что результаты изложенных в ней исследований открывают возможность использования углеродных пленок в приложениях сильноточной автоэмиссионной электроники, источниках рентгеновского излучения, СВЧ генераторах, а так же приложениях, связанных с созданием высокоэффективных суперконденсаторов.

Исследованная корреляция между структурными свойствами алмазных пленок и соответствующей им СВЧ плазмой позволяет создать систему контроля качества алмазных пленок на этапе их синтеза.

### **На защиту выносятся следующие основные результаты и положения**

1. Исследовано взаимодействие плазмы комбинированного ВЧ/СВЧ разряда с поверхностью монокристаллического кремния. Показано, что ионная бомбардировка в приэлектродном слое приводит к модификации поверхности и образованию углеродных нанокластеров. Наличие углерода является принципиальным условием зарождения микроребра. Аналогичное воздействие в чистом водороде приводит только к травлению поверхности и не приводит к нуклеации микроребер.
2. На основании полученных результатов был предложен новый метод создания центров нуклеации («посева») углеродных микроребер, позволяющий так же управлять их плотностью.
3. Впервые показано, что плазмохимическая активация разрядом постоянного тока

позволяет одновременно синтезировать без использования катализаторов пленки нанокристаллического графита, состоящие из структур графена, нанотрубок и нанолент.

4. Исследованы начальная стадия зарождения и рост микроребер.
5. Предложена модель, качественно описывающая рост нанотрубок и нанолент, входящих в состав НКГ пленки, на основе предположения о поверхностной диффузии радикалов, поступающих из плазмы.
6. Исследованы автоэмиссионные свойства НКГ пленок, полученных плазмохимическим осаждением в разряде постоянного тока. Впервые достигнуты пиковые плотности автоэмиссионного тока  $10 \text{ A/cm}^2$ .
7. Исследование электрохимических свойств показало, что НКГ пленки обладают электрохимической емкостью более  $200 \text{ Ф/гр}$ . Это открывает перспективу их практического использования в качестве материала активного электрода в суперконденсаторах. При этом показано, что активация материала в растворе серной кислоты способна повысить значение емкости более чем на 20% за счет redox процессов, протекающих с участием поверхностных групп.
8. Исследована зависимость между степенью легирования бором поликристаллических алмазных пленок, выращенных методом плазмохимического осаждения в СВЧ разряде, и особенностями спектров рамановского рассеяния, а так же спектров оптического поглощения. Установлена связь между структурными и оптическими свойствами пленок.
9. Продемонстрирована корреляция между интенсивностью линии оптического излучения атома бора ( $249.77 \text{ нм}$ ) в спектре плазмы СВЧ разряда, степенью легирования и структурными свойствами получаемых алмазных пленок. Таким образом, показано то, что структурные свойства поликристаллических алмазных пленок могут контролироваться *in situ* на стадии их синтеза.

### **Апробация работы**

Результаты данной работы были представлены в докладах на 5 Всероссийских и Международных конференциях:

1. Belousov M. E., Krivchenko V. A., Minakov P. V., Pal' A. F., Rakhimov A. T., Suetin N. V., Sen' V. V. *Investigation of correlation between optical emission spectra of plasma and properties of boron doped polycrystalline diamond films.*// Proceedings of the 61st Annual

Gaseous Electronics Conference October 13-17, 2008. Постер.

2. M. E. Belousov, V. A. Krivchenko, P. V. Minakov, A. F. Pal', A. T. Rakhimov, N. V. Suetin, V. V. Sen'. *Correlation between Plasma OES and Properties of B-doped Diamond Films Grown by MWPECVD.*// Proceedings of the EuroCVD 2009. Постер.
3. V. V. Dvorkin, N. N. Dzbanovsky, V. A. Krivchenko, N. V. Suetin, M. A. Timofeyev, A. V. Bepalov, O. L. Golikova. *Study of the initial stage of nucleation stimulated by radio frequency biasing.*// Proceedings of the 4<sup>th</sup> international conference on surfaces coatings&nanostructured materials (NanoSmat 2009) 19-22 october 2009. Постер.
4. V. A. Krivchenko, A. A. Pilevsky, A. T. Rakhimov, B. V. Seleznev, N. V. Suetin, M. A. Timofeev and A. V. Bepalov, O. L. Golikova. *High current electron field emission cathodes based on nanocrystalline graphite.*// Proceedings of the Diamond 2009. Постер.
5. В. А. Кривченко, А. А. Пилевский, А. Т. Рахимов, Б. В. Селезнев, Н. В. Суетин, М. А. Тимофеев, А. В. Беспалов, О. Л. Голикова. *Сильноточные автокатоды на основе нанокристаллического графита.* 2009 7-я Курчатовская Молодежная Научная Школа. Устный доклад.

**Публикации** Материалы диссертации опубликованы в 9 печатных работах, из них 4 статьи в рецензируемых журналах [А2, А4, А7, А9], и 5 тезисов докладов [А1, А3, А5, А6, А8].

### **Личный вклад автора**

Автору принадлежит вклад в разработку экспериментальных стендов и реализацию метода рамановской спектроскопии, метода спектроскопии оптического поглощения, диагностики автоэмиссионных свойств углеродных пленок (на малых токах). Так же автором проведен анализ результатов плазмохимического осаждения углеродных пленок на основе метода просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), метода измерения электрохимической емкости, а так же анализ экспериментальных результатов измерений сильноточных автоэмиссионных свойств. Автором было реализовано программное обеспечение экспериментального стенда для диагностики оптических эмиссионных спектров плазмы в процессе синтеза алмазных пленок.

### **Структура и объем диссертации**

Представленная работа состоит из пяти глав. Так, в первой главе работы делается обзор существующих методик плазмохимического осаждения углеродных нано- и микроструктур. Вторая глава посвящена разработке метода создания центров нуклеации для последующего синтеза микроребер на поверхности монокристаллического кремния. Метод

основан на взаимодействии плазмы комбинированного ВЧ/СВЧ разряда с поверхностью монокристаллического кремния. В третьей главе рассматривается синтез пленок нанокристаллического графита с использованием метода плазмохимического осаждения в разряде постоянного тока. Изучены механизмы зарождения графитовых микроребер, нанотрубок и нанолент. Исследованиям автоэмиссионных и электрохимических свойств нанокристаллического графита посвящена четвертая глава. В заключительной пятой главе исследуется корреляция между оптическими эмиссионными спектрами СВЧ плазмы и спектрами рамановского рассеяния полученных поликристаллических алмазных пленок. Основные результаты работы представлены в главе Выводы.

## **Содержание работы**

Во **Введении** обоснована актуальность и сформулированы цели представленной диссертационной работы. Так же продемонстрирована научная новизна исследований и практическая значимость полученных результатов.

**Глава I** посвящена описанию плазмохимических методов, используемых для синтеза углеродных нано- и микроструктурных пленок. В частности рассмотрены метод осаждения из плазмы СВЧ разряда, метод осаждения из плазмы ВЧ разряда, метод осаждения из плазмы тлеющего разряда, метод горячей нити.

В **Главе II** демонстрируется новая методика создания центров нуклеации для последующего синтеза пленок нанокристаллического графита на поверхности монокристаллического кремния.

При осаждении НКГ плёнок с использованием метода плазмохимического осаждения в разряде постоянного тока требуется предварительная подготовка поверхности образцов с целью создания центров нуклеации (т.н. «посев»). Особенно важна эта процедура при осаждении пленки на поверхность полированных образцов, таких как, например, пластины монокристаллического кремния. Используемый метод «посева» должен удовлетворять следующим условиям: обеспечивать высокую плотность и однородность центров нуклеации, а также способствовать высокой адгезии пленки к поверхности образца. К наиболее распространенным методам создания «посева» можно отнести: механическое царапание поверхности образца абразивами, например, мелкодисперсным алмазным порошком; нанесение на поверхность подложки тонких каталитических слоев, например никеля (< 10 нм).

Существенными недостатками указанных методов являются низкая воспроизводимость результатов и слабая адгезия пленки к подложке.

В случае синтеза наноструктурных графитовых пленок плазмохимическими методами на основе ВЧ, СВЧ разрядов, а также метода горячей нити со смещением, условия «посева» выполняются автоматически вследствие интенсивной бомбардировки поверхности подложки тяжелыми ионами радикалов. Однако, несмотря на кажущееся преимущество этих методик с точки зрения создания «посева», такая бомбардировка образца происходит непрерывно в течение всего процесса и негативно влияет на свойства выращенной наноуглеродной пленки. В частности, автоэмиссионные свойства пленок выращенных методами плазмохимического осаждения в ВЧ, СВЧ разрядах, а также методом горячей нити со смещением значительно уступают свойствам пленок, синтезированных методом плазмохимического осаждения в разряде постоянного тока.

Рассмотрев преимущества и недостатки всех описанных методик посева, был разработан собственный подход, заключающийся в усовершенствовании метода нуклеации с помощью бомбардировки поверхности подложки ионами радикалов. Так, было предложено создавать центры нуклеации приложением к подложкодержателю СВЧ реактора высокочастотного (ВЧ) электрического поля [A1]. При этом источником ионов являлась, в основном, плазма СВЧ разряда. Конфигурация реактора и элементов согласования электромагнитных волн настраивалась таким образом, чтобы обеспечить горение СВЧ плазмы в непосредственной близости над слоем ВЧ плазмы над подложкодержателем.

Предложенный метод «посева» в комбинированной ВЧ/СВЧ плазме, с одной стороны, обладает теми же преимуществами, что и методики синтеза наноструктурных графитовых пленок на основе ВЧ, СВЧ, разрядов и метод горячей нити со смещением, т.к. создание центров нуклеации происходит также под действием бомбардировки подложки ионами радикалов. При этом контроль над параметрами эксперимента позволяет добиться высокой повторяемости результатов. С другой стороны, использование предложенного метода «посева» позволяет отделить процесс зарождения центров нуклеации от процесса синтеза НКГ пленки и тем самым использовать преимущества метода газофазного осаждения в разряде постоянного тока. При этом с целью дальнейшего изучения механизмов роста НКГ пленок важными становятся исследования морфологии «посева», а также его структурных свойств.

В *разделе 2.2* описана экспериментальная установка, на которой проводились эксперименты, а так же параметры проводимых экспериментов. Стенд был выполнен по

классической схеме: СВЧ тракт, газовый тракт и разрядная камера. Электромагнитная энергия мощностью до 1 кВт, излучаемая магнетроном, генерирующим на частоте 2.45 ГГц, с помощью согласующих устройств по волноводу поступала в рабочую камеру. Для осуществления ионной бомбардировки с помощью высокочастотного (ВЧ) электрического поля был использован высокочастотный генератор (13,56 МГц, 50 Вт) и согласующее ВЧ устройство. ВЧ поле подавалось на подложкодержатель относительно стенок камеры.

В ходе работы исследовались различные режимы ВЧ/СВЧ «посева» и был установлен наиболее эффективный режим. Ниже приводятся параметры такого типичного оптимизированного процесса:

1. *Подготовка образцов.* В качестве образцов использовались полированные пластины легированного фосфором кремния (КЭФ-4.5) толщиной 400 микрон, имеющие ориентацию (100). Перед процедурой осаждения образцы подвергались стандартной процедуре ультразвуковой мойки: сначала в течение 10 минут в поверхностно-активном органическом растворителе, а затем в течение 5 минут в изопропиловом спирте.
2. *Отжиг.* Сразу после ультразвуковой мойки образцы помещались в реактор ростовой ВЧ/СВЧ установки. Камера откачивалась до давления  $10^{-1}$  Тор, затем в нее напускался водород и зажигался комбинированный ВЧ/СВЧ разряд. Длительность обработки составляла 15 мин.; давление водорода – 21 Тор при потоке  $240 \text{ см}^3/\text{мин}$ ; СВЧ мощность 400 Вт; ВЧ мощность 40 Вт (400 В); температура подложки –  $840 \text{ }^\circ\text{C}$ .
3. *Посев.* Затем в газ добавлялся метан ( $22.5 \text{ см}^3/\text{мин}$ , концентрация в водороде 8.6%), и при давлении газа в 25 Тор происходил рост нанокремнистого слоя при следующих параметрах: СВЧ мощность 300 Вт; ВЧ мощность 40 Вт (400 В); температура подложки –  $805 \text{ }^\circ\text{C}$ . Длительность «посева» в среднем составляла 5 минут.

*Раздел 2.3* посвящен исследованию морфологии «посева» методом сканирующей электронной микроскопии, методом просвечивающей электронной микроскопии, а так же методом рамановской спектроскопии. На рис.1 (слева) представлено характерное изображение поверхности подложки после «посева», полученное с помощью сканирующего электронного микроскопа. Видно, что поверхность покрыта сферическими глобулами с характерным размером 5-20 нм. Рамановский спектр пленки, образованной в результате «посева», содержит широкие перекрывающиеся линии в области  $1360 \text{ см}^{-1}$  и  $1580 \text{ см}^{-1}$  (рис. 1

(справа)). Это указывает на то, что наблюдаемые глобулы имеют аморфную структуру, образованную преимущественно  $sp^2$  гибридными атомами углерода.

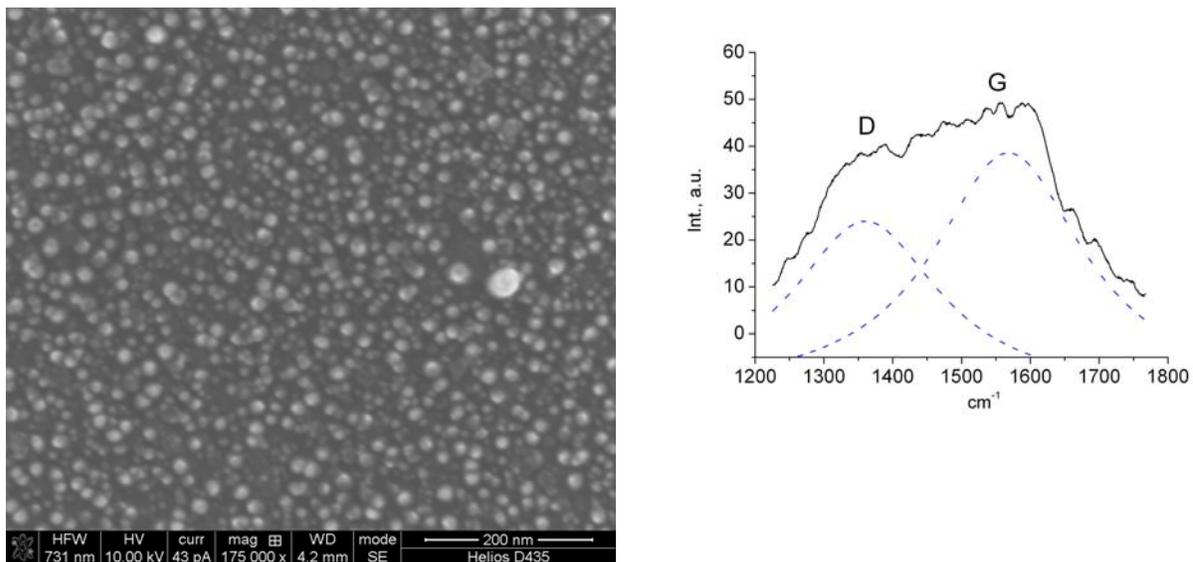


Рис. 1. Слева - изображение поверхности кремниевой подложки после процедуры «посева», полученное с использованием СЭМ; справа - рамановский спектр пленки на поверхности кремния, образованной в результате процедуры «посева»; пунктиром обозначены линии в результате разложения спектра по функции Лоренца.

Более детальное исследование среза подложки после «посева» методом ПЭМ выявило наличие на поверхности под углеродными глобулами большого числа конусообразных структур кремния (рис. 2). Результаты электронной дифракции (рис. 2 – в-вставка) указывают на то, что эти образования имеют монокристаллическую структуру и являются продолжением подложки.

Показано, что в результате процесса «посева» кремниевая подложка подвергается интенсивной бомбардировке тяжелыми ионами радикалов, при этом происходит ее травление. В свою очередь, присутствие углерода в плазме способствует образованию аморфной пленки (глобул), покрывающей стравленный кремний. Кроме того, наличие на поверхности  $sp^2$  гибридных атомов углерода, большого количества поверхностных дефектов кремния, а также высокие значения температуры позволяют сделать предположение об образовании как минимум монослоя карбида кремния, способствующего дальнейшему росту НКГ пленки.

Следует заметить, что реализация «посева» только в водородной плазме положительного результата не дала. Иными словами, несмотря на то, что в водородной плазме поверхность кремния была существенно стравлена, и в результате было образовано

большое количество структурных дефектов, последующего роста НКГ пленки не наблюдалось. Это указывает на ключевую роль в создании центров нуклеации углерода присутствующего в плазме (на поверхности подложки).

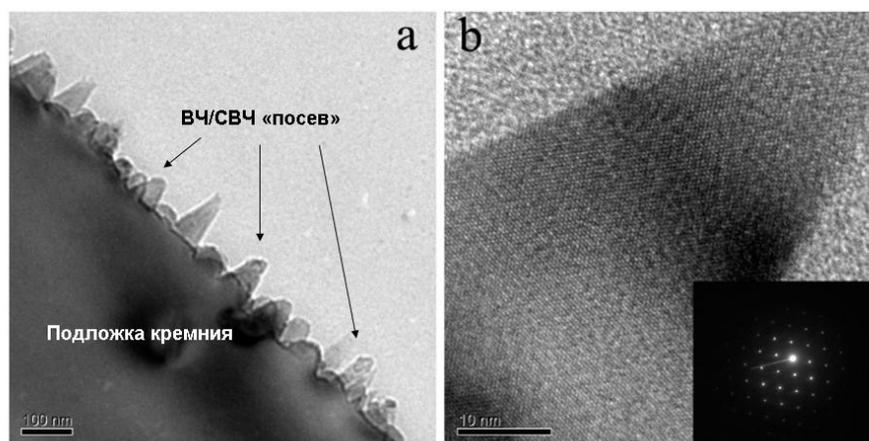


Рис.2. Изображение среза подложки из кремния после посева, полученное с помощью ПЭМ; а – общий вид, б – более детальное изображение кремниевого конуса, вставка – электронная дифракция с соответствующего конуса кремния.

**Глава III** посвящена синтезу пленок нанокристаллического графита с использованием метода плазмохимического осаждения в разряде постоянного тока.

В *разделе 3.1* описывается морфология, характерная для НКГ пленки, а так же дается описание дальнейших этапов исследований, направленных на изучение механизмов зарождения и роста НКГ пленки.

На рис. 2 (а) показано изображение с СЭМ поверхности НКГ пленки. Видно, что пленки преимущественно состоят из нормально ориентированных к подложке микроребер со средней высотой 1 мкм и шириной 0.5-2 мкм.

Также на рис. 2 (а-вставка) представлен рамановский спектр НКГ пленки. Наличие в спектре отчетливо разрешимых D и G линий указывает на то, что микроребра могут быть представлены в виде совокупности графеновых доменов с характерным линейным размером порядка 10 нм. Более детальное исследование поверхности образца с помощью СЭМ (под углом  $5^{\circ}$  к поверхности) выявило наличие в составе НКГ пленки нитевидных структур (НС) в виде нанолент и нанотрубок (рис. 2 - б) [A2]. Изображения с ПЭМ микроребра, наноленты и нанотрубки представлены на рис. 3 (а, б, с). Так, средняя толщина микроребра примерно равна 6-8 нм (рис. 3 - а). Из рис. 3 (с) видно, что НС в форме нанотрубок имеют переменный диаметр, уменьшающийся от основания к макушке. При этом анализ изображения указывает

на то, что расстояние между плоскостями равно 0.34 нм, что соответствует межплоскостному расстоянию в графите. Средние значения диаметра макушки, а также длины НС составляют 5 нм и 3-5 мкм, соответственно. Изображение с ПЭМ углеродных НС в виде наноленты представлено на рис. 3 (b). Средние высота, толщина и ширина нанолент составляют 3-4 мкм, 1-2 нм и 30-40 нм соответственно. Следует отметить, что высота всех НС гораздо больше высоты микроребер, в то время как их плотность расположения на поверхности на 2-3 порядка меньше плотности расположения микроребер.

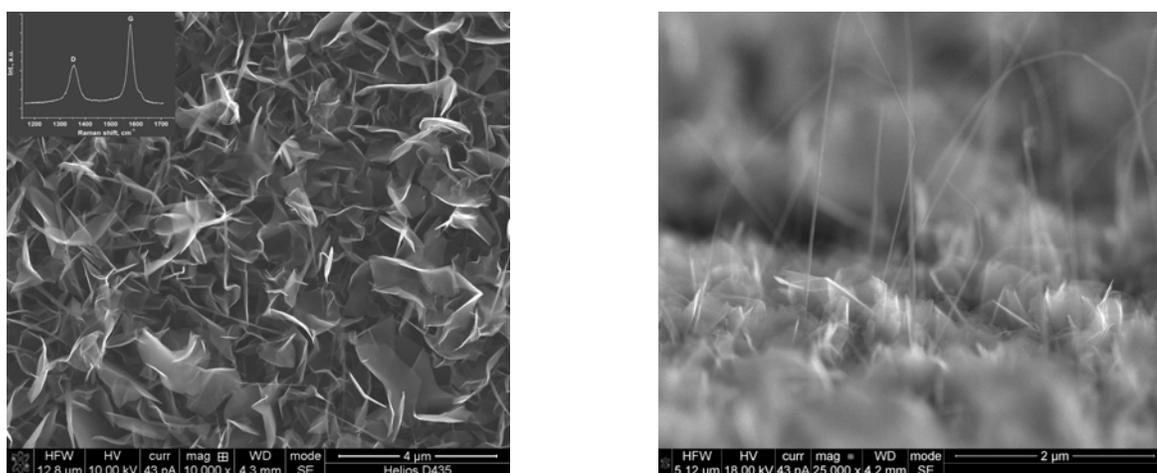


Рис.2. Изображение поверхности НКГ, полученное на СЭМ: слева – вид сверху, вставка – рамановский спектр, справа – под углом  $5^{\circ}$  к поверхности.

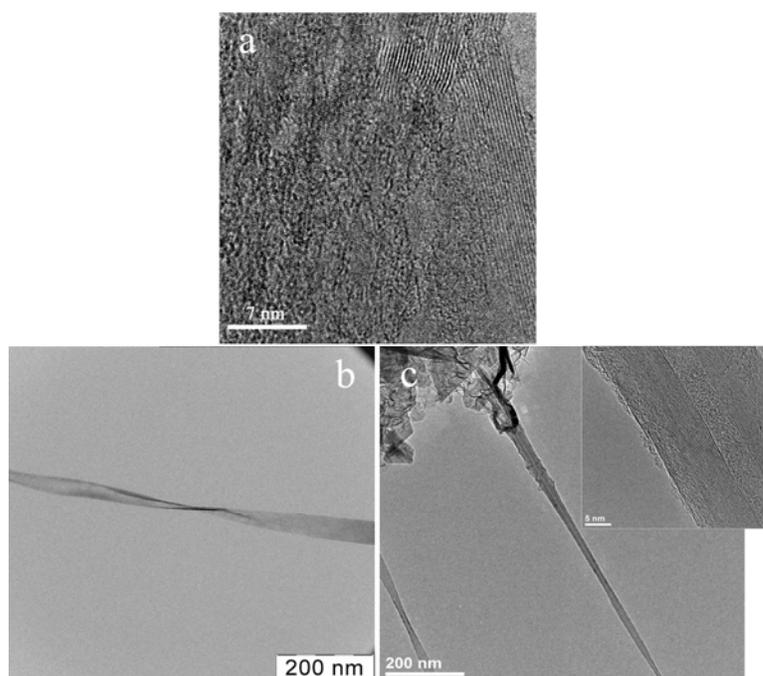


Рис.3. Изображения, полученные с помощью ПЭМ, структур, входящих в состав НКГ пленки: а - микроребро, б - нанолента, с - нанотрубка.

В разделе 3.2 описывается экспериментальная методика синтеза НКГ пленок, схема установки, а так же параметры синтеза. НКГ пленки были выращены на кремниевых подложках (100) размером  $1 \text{ см}^2$  методом плазмохимического осаждения в разряде постоянного тока в смеси водорода и метана.

Раздел 3.3 посвящен исследованию механизмов роста нанокристаллического графита на поверхности кремния. Кремниевые пластины (100) площадью  $1 \text{ см}^2$  предварительно подвергались обработке в ВЧ/СВЧ плазме. Время «посева» для всех подложек составляло 5 минут. Далее методом плазмохимического осаждения в разряде постоянного тока на поверхности подложек производился синтез НКГ пленок. С целью исследования механизмов роста время синтеза НКГ пленок варьировалось в пределах 2-20 минут. После синтеза поверхность всех образцов исследовалась методом СЭМ. Для исследования структурных свойств НКГ пленок использовался метод ПЭМ, а также метод рамановской спектроскопии. На рис. 4 показаны изображения поверхности пленки, полученные на СЭМ, на разных этапах синтеза. Весь процесс зарождения и роста НКГ пленки можно условно разбить на следующие этапы:

1. На начальном этапе синтеза в результате низкой концентрации метана в течение примерно 3-4 минут на поверхности подложки происходит зарождение углеродной пленки, которая имеет алмазоподобную структуру (рис. 4(а-с)). На это указывают данные с ПЭМ, а так же результаты исследований методом рамановской спектроскопии. Алмазоподобная пленка рассматривается как побочный продукт и не влияет на дальнейший синтез НКГ пленки (микроребер, нанотрубок и нанолент). Кроме того, впоследствии НКГ материал покрывает всю поверхность подложки равномерно.
2. Далее, после установления концентрации метана и давления газовой смеси до рабочих значений на подложке происходит образование графеновых плоскостей параллельно ее поверхности (рис.4 (b, c)). Образованию графена, по-видимому, способствует наличие на поверхности карбидного подслоя.
3. Дальнейшее увеличение площади графеновых плоскостей приводит к образованию микроребра в месте их наложения друг на друга. При этом микроребра имеют также структуру мультислойного графена. Поступающие из плазмы радикалы имеют возможность диффундировать вдоль поверхности микроребра (графеновой плоскости).

4. Оценки показывают, что длина свободного пробега радикала на поверхности графена составляет единицы микрон, что доказывает возможность диффузии радикалов по поверхности на расстояния, характерные для значения ширины (высоты) микроребра. Радикал, попавший на поверхность, диффундируя к границе микроребра, может «сесть» на свободную углеродную связь, образовав, тем самым, новый элемент графеновой плоскости. Кроме того, мигрируя по поверхности, радикалы также могут в результате взаимодействия образовывать элементы новых плоскостей. Это способствует послойному росту микроребра и объясняет тот факт, что толщина микроребра после 20 минут роста заметно больше толщины на начальной стадии образования. Таким образом, в результате диффузии радикалов, поступающих из плазмы, по поверхности микроребра происходит увеличение его площади. Поверхностная диффузия также способствует дальнейшему послойному росту и, как следствие, увеличению толщины микроребра.
5. После 6 минуты синтеза НКГ пленки в результате температурного воздействия происходит сворачивание отдельных графеновых плоскостей в нанотрубку диаметром порядка 5 нм. На данном этапе высота нанотрубки равна высоте микроребра.
6. Далее в результате поверхностной диффузии происходит рост трубки в высоту. При этом диффузионный механизм роста предполагает обратную зависимость скорости роста от диаметра. Иными словами в момент образования нанотрубки ее скорость роста будет максимальна из-за малого диаметра.
7. Как и в случае микроребра, поверхностная диффузия радикалов будет способствовать послойному росту нанотрубки. Однако каждый последующий слой будет иметь больший диаметр в сравнении с предыдущим, поэтому скорость роста нового слоя будет уменьшаться с увеличением общего количества слоев. В результате внешний диаметр нанотрубки будет переменным, уменьшаясь от основания к макушке. В то же время диаметр внутреннего канала имеет постоянное значение.
8. В результате взаимодействия атомов углерода, образующих структуру нанотрубки с, предположительно, остаточными атомами кислорода и азота происходит окисление углеродных связей. Это приводит к разрушению поверхности нанотрубки и дальнейшему ее «вспарыванию», способствующему трансформации нанотрубки в наноленту. Процессу «вспарывания» нанотрубки также может способствовать взаимодействие с кластерами металла, образованными в результате распыления материала катода.

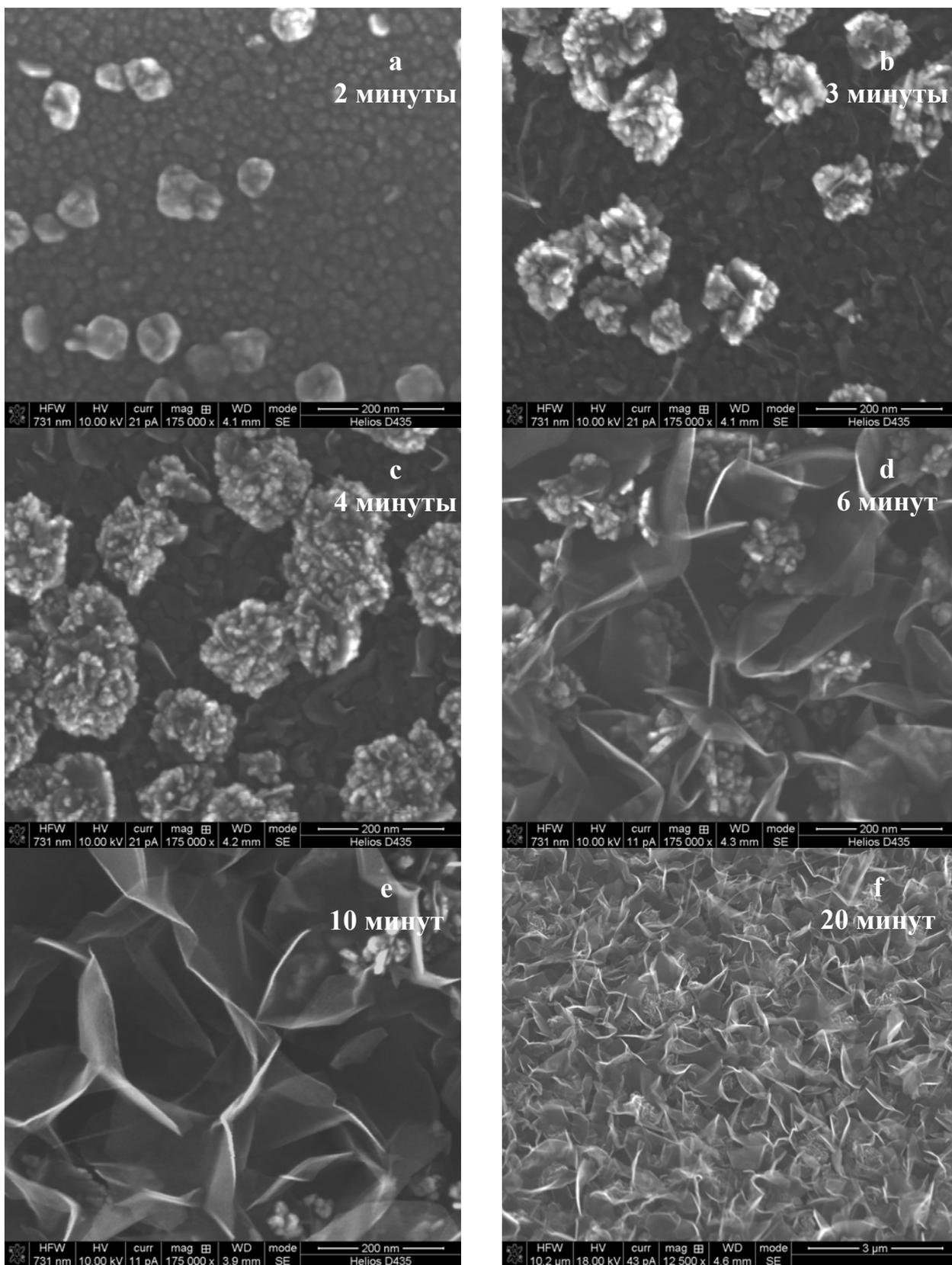


Рис.3.6. Изображения НКГ пленок на разных стадиях роста, полученные с помощью СЭМ (вид сверху); а, b, c, d, e, f – 2, 3, 4, 6, 10, 20 минут синтеза, соответственно.

Для используемой в данной работе конфигурации эксперимента время синтеза 20 минут является наиболее оптимальным. Дальнейшее увеличение времени роста приводит к уширению уже имеющихся на поверхности наноструктур, а также к ярко выраженной вторичной нуклеации. Это проявляется в виде образования на поверхности НКГ пленки глобул, которые также состоят из множества микроребер.

В **Главе IV** исследуются автоэмиссионные и электрохимические свойства пленок нанокристаллического графита. Так *раздел 4.2* посвящен исследованию сильноточных автоэмиссионных свойств.

Для исследования автоэмиссионных свойств НКГ пленки помещались в специальную сборку внутри высоковакуумной камеры так, что плоскопараллельный металлический анод располагался над НКГ пленкой на расстоянии 70 мкм. В процессе экспериментов измерялся ток, протекающий через НКГ пленку. Сильноточные автоэмиссионные свойства НКГ пленок исследовались с использованием источника питания с длительностью импульса напряжения 10 мкс и частотой 50 Гц. Использование короткого импульса напряжения позволило снизить суммарную мощность, выделяемую на НКГ пленке и металлическом аноде, тем самым уменьшить их разогрев и исключить возможные структурные нарушения, связанные с протеканием сильных токов.

Результаты исследования автоэмиссионных свойств НКГ пленки представлены на рис.5. Кривая А характеризует ВАХ НКГ пленки сразу после ее роста. Для исследования деградации эмиссионных свойств автокатода в результате протекания максимального тока ВАХ была измерена повторно спустя 10 минут работы при максимальном автоэмиссионном токе (кривая В, рис. 5). Видно, что порог эмиссии сдвинут в область более высоких значений. В свою очередь, значения поля, соответствующие максимальному автоэмиссионному току совпадают для обеих кривых. Как видно из представленных экспериментальных результатов, максимальный автоэмиссионный ток составил 320 мА. Учитывая эффективную площадь анода это соответствует плотности тока 10 А/см<sup>2</sup> [A3, A4].

Известно, что автоэмиссионные свойства углеродных наноматериалов могут быть описаны упрощенной одномерной моделью Фаулера-Нордгейма и соответствующим ей уравнением, вида:  $I = S * 1.55 * 10^{-6} \frac{E^2}{\varphi * t(y)^2} \exp[-6.85 * 10^7 \frac{\varphi^{3/2}}{E} \nu(y)]$ , где  $I$  - автоэмиссионный ток,  $S$  - общая площадь эмиссионных центров,  $E$  - электрическое поле вблизи центра автоэмиссии ( $I, S, E$  в А, см<sup>2</sup> и В/см, соответственно),  $\varphi$  - работа выхода электрона из

проводника, которую для углерода можно принять равной 5 eV,  $t(y)$  и  $v(y)$  - табулированные функции от аргумента  $y = 3.79 * 10^{-4} * (\sqrt{E}) / \varphi$ .

Как известно, поле вблизи острого проводника искривлено и усилено, и может быть представлено как  $\beta * E_0$ , где  $\beta$  - коэффициент усиления поля вблизи острого края, который можно приближенно считать равным отношению высоты проводника к его поперечному размеру, а  $E_0$  - идеальное поле, которое определяется как отношение приложенного между катодом и анодом напряжения к расстоянию между катодом и анодом. Следует заметить, что  $\beta$  и  $S$  заранее не известны, а их значения могут быть найдены из ВАХ, представленной в координатах Фаулера-Нордгейма (рис.6). Наклон кривой позволяет определить  $\beta$ , а величина смещения кривой относительно оси ординат позволяет найти  $S$ .

Из рис. 6 видно, что кривая А отклоняется от линейного вида по мере роста автоэмиссионного тока. В свою очередь, кривая В имеет линейный вид. Так, начальную ВАХ (кривая А) можно условно разбить на несколько областей, каждую из которых можно аппроксимировать линейной функцией с соответствующими значениями  $S_{es}$  и  $\beta$  (такое наглядное разбиение показано для одного участка кривой А на вставке рис. 6). Это может быть связано с тем, что после синтеза НКГ пленки на ее поверхности находятся центры эмиссии с различным аспектным отношением. При этом на начальном этапе снятия ВАХ основной вклад в автоэмиссионный ток будут давать центры эмиссии с наибольшим значением аспектного отношения, т.е. наиболее высокие с наименьшим поперечным размером. Далее, по мере увеличения внешнего поля, а так же в результате роста значений автоэмиссионного тока будет происходить постепенное разрушение этих центров эмиссии, ведущее к изменению значения  $\beta$ . Уменьшение значений  $\beta$  приводит к смещению порога автоэмиссии в область более высоких значений. В свою очередь, это приводит к тому, что вклад в автоэмиссионный ток начнут давать центры эмиссии с меньшим значением аспектного отношения, а так же к тому, что общая площадь эмиссии будет расти. При достижении высоких значений автоэмиссионного тока на поверхности НКГ пленки останутся только те центры эмиссии, которые способны пропускать установленный ток. При этом величина  $\beta$  для всех центров эмиссии будет иметь примерно одинаковое значение. Этим можно объяснить то, что ВАХ, измеренная повторно, имеет линейный вид, соответствующий фиксированным значениям  $\beta$  и  $S_{es}$ , в то время как значение порога автоэмиссии сдвигается в область более высоких значений.

Так в данной работе  $S_{es}^B$ , измеренная для кривой В, равна  $3 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2$ . В соответствии с этим автоэмиссионному току 320 мА соответствует плотность тока  $1.1 \cdot 10^6 \text{ А/см}^2$ . Коэффициент  $\beta_B$  для кривой В равен 300. В то время как  $\beta_A$  и  $S_{es}^A$  для кривой А (участок ВАХ от 0 до 12 В/мкм) равны 570 и  $6 \cdot 10^{-10} \text{ см}^2$ , соответственно.  $t(y)$  и  $v(y)$  для кривой В были оценены как 1.055 и 0.595, соответственно (1.062 и 0.526 для кривой А в диапазоне ВАХ от 0 до 12 В/мкм). Проведенные оценки показывают, что величина коэффициента усиления для микроребра существенно меньше экспериментально измеренных  $\beta$ , а так же оценочных значений коэффициента усиления для нанотрубок и нанолент. На основе представленных в работе результатов можно предположить то, что в силу высоких значений аспектного отношения и малой плотности расположения на поверхности НКГ пленки, наноленты и нанотрубки могут быть единственными эффективными эмиссионными центрами, а микроребра выступают как структурный фон. Более того, относительно высокая плотность микроребер может приводить к их взаимной экранировке, что так же уменьшает их эффективность как эмиссионных центров.

Ресурсные испытания автокатодов были проведены в режиме стабилизации тока (т.е. фиксировался установленный ток). Результаты измерений указывают на то, что приложенное напряжение в течение 260 мин. возрастает всего, примерно, на 4% при пиковой плотности автоэмиссионного тока  $10 \text{ А/см}^2$  [A5]. Это объясняется структурной деградацией центров эмиссии под действием сильного тока. Измерения уровня шума при автоэмиссионном токе 1.3 мА показали, что его амплитуда менее 10 мкА (менее 8%).

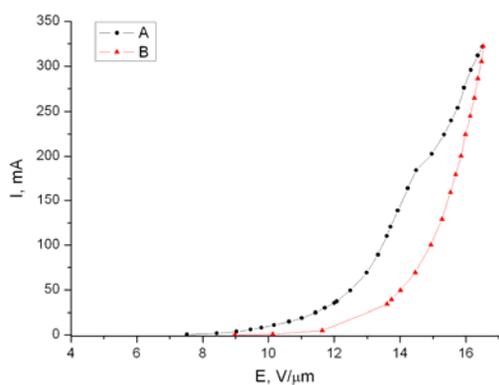


Рис.5. ВАХи НКГ пленки. А - начальная, В – снятая повторно после работы при токе 320 мА в течении 10 мин.

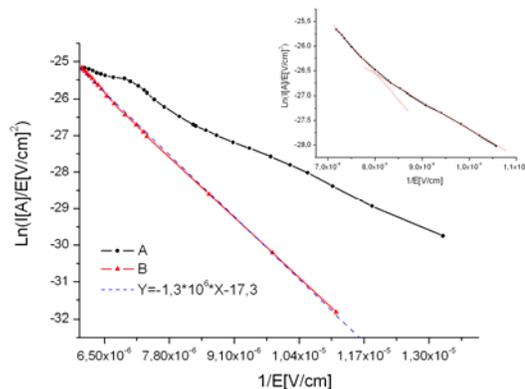


Рис.6. ВАХи в координатах ФН. А - начальная, В – снятая повторно после работы при токе 320 мА в течении 10 мин., вставка – сегмент кривой А, аппроксимированный линейными функциями.

В разделе 4.3 представлены результаты исследований электрохимических свойств НКГ пленок. Электрохимические потенциалы  $E$  измерялись относительно обратимого водородного электрода в фоновом растворе 0.5 М  $H_2SO_4$  при температуре  $19 \pm 1^\circ C$ . Для приготовления 0.5 М  $H_2SO_4$  были использованы серная кислота марки «Merck Suprapur» и вода, полученная с применением системы Millipore. При продувке растворов использовали аргон высокой чистоты (99,99 %). Измерения циклических вольтамметрических кривых проводились для микроребер сразу после их роста при скоростях развертки 10, 50, 100, 200 мВ/с в диапазоне 0-1000 мВ. После этого производилось окисление исследуемых структур путем расширения интервала циклирования от 0 до 1600 мВ при скорости развертки 100 мВ/с в том же растворе. Далее циклические вольтамметрические кривые были сняты повторно опять при тех же скоростях развертки в диапазоне 0-1000 мВ. Производился сравнительный анализ результатов с целью исследования влияния поверхностных групп на формирование значения электрохимической емкости.

Учитывая геометрические параметры микроребер, плотность их расположения на поверхности подложки, а так же плотность графита масса выращенной пленки была оценена примерно как  $3 \cdot 10^{-6}$  гр/см<sup>2</sup>.

Результаты электрохимических измерений для микроребер после их синтеза при разных скоростях развертки представлены на рис.7. Видно, что вольтамметрические кривые имеют прямоугольную форму и соответствуют процессам, характеризующим образование традиционного двойного слоя. Как известно из теории двойного слоя, такая емкость пропорциональна общей площади поверхности электрода. Учитывая полную массу микроребер, можно оценить удельную емкость пленки  $C_M$  как 150-165 Ф/гр, в соответствии с

выражением  $C_M = \frac{\int_0^{t_0} Idt}{MU}$ , где  $M$  – масса пленки,  $U$  – ширина диапазона сканирования, а  $I$  – ток зарядки/разрядки.

На рис.8 представлены вольтамметрические кривые, снятые повторно при разных скоростях развертки после активации (окисления) НКГ материала. Возникшие пики в области 580 мВ связаны с процессами окисления-восстановления (redox) функциональных групп, присоединенных к поверхности микроребер в процессе окисления. Расчеты показали, что в результате окисления емкость увеличилась более чем на 20% и составила порядка 200 Ф/гр. Предположительно, такое увеличение вызвано именно redox процессами (псевдоемкостью) и не связано с изменением площади поверхности в результате циклирования и возможного

необратимого окисления. На это указывает то, что повторное снятие рамановских спектров не выявило каких-либо существенных структурных изменений.

Линейная зависимость площади redox пиков от скорости развертки указывает на то, что зарядка/разрядка емкости обусловлена исключительно redox процессами на поверхности микроребер и не зависит от диффузионных процессов из объема электролита. Кроме того, смещение пиков  $\Delta E$  не превышает 25 мВ (для скорости развертки 200 мВ/с), что свидетельствует о высокой кинетике обменных процессов на поверхности микроребер.

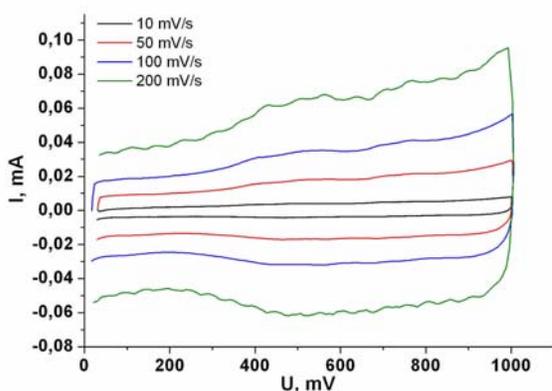


Рис.7. Вольтамметрические кривые НКГ пленок, снятые после их синтеза с разными скоростями ( $mV/s$ ) развертки.

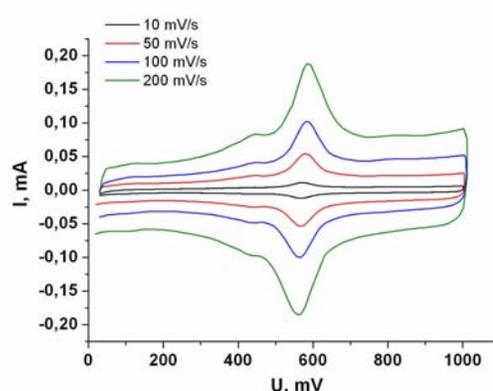


Рис.8. Вольтамметрические кривые НКГ пленок, снятые с разными скоростями развертки ( $mV/s$ ) после их окисления.

Характерные кривые зарядки/разрядки емкости НКГ пленки (при постоянном токе равном 28 мкА) имеют симметричную форму. В то же время не удалось выделить область падения напряжения на внутреннем активном сопротивлении электрохимической ячейки<sup>1</sup>. Это свидетельствует о низком значении величины активного сопротивления. Так, сравнительный анализ с результатами работы показал, что эта величина принимает значение менее 1 Ом. Этим так же можно объяснить высокую кинетику обменных процессов (низкое значение  $\Delta E$ ).

**Глава V** посвящена изучению структурных свойств алмазных пленок методами рамановской спектроскопии и спектроскопии оптического поглощения, а так же изучению состава СВЧ плазмы по ее оптическим эмиссионным спектрам. Исследования направлены на определение корреляции между структурными свойствами пленок и особенностями

<sup>1</sup> IR drop.

соответствующей им СВЧ плазмы. Это дает возможность контролировать качество и свойства пленок на этапе их синтеза [А6].

В *разделе 5.1* описывается постановка задачи и методики, применяемые при исследованиях поликристаллических алмазных пленок. Экспериментальная установка, используемая для синтеза поликристаллических алмазных пленок с различной степенью легирования бором, описана в *разделе 5.2*. Описанию системы регистрации оптических эмиссионных спектров плазмы посвящен *раздел 5.3*. В *разделе 5.4* изложены результаты исследования поликристаллических алмазных пленок методом рамановской спектроскопии, а так же методом спектроскопии оптического поглощения [А7].

Образцы поликристаллических алмазных пленок были выращены при концентрации ТМБ в рабочей смеси равной 0.58, 1.2, 2.3, 3.4, и 4.5 %. Концентрация бора в пленках составила соответственно 0.2, 0.34, 0.6, 0.9 и 1.2%. Кроме того, для проведения сравнительного анализа в поведении рамановских спектров была выращена не легированная алмазная пленка. Рамановский спектр не легированного кристалла алмаза представлен одной линией, на частоте  $1333 \text{ см}^{-1}$ , которая соответствует фононам симметрии  $F_{2g}$  (см. рис.9- правая вставка). Эта линия так же наблюдается и в рамановских спектрах исследуемых в работе пленок (рис.9), но с ростом концентрации бора в пленке она постепенно уширяется и ее интенсивность уменьшается. Кроме того, максимум интенсивности смещается в низкочастотную область до  $20 \text{ см}^{-1}$ . О наличии в пленке  $sp^2$ -углерода принято судить по наличию характерных линий на частотах  $\sim 1360 \text{ см}^{-1}$  (D от disorder) и  $\sim 1500 \text{ см}^{-1}$  (G от graphite). При этом следует заметить то, что в наших экспериментах G линия смещена на  $80 \text{ см}^{-1}$  относительно той же линии у монокристалла графита (G линия у монокристалла графита лежит в окрестности частоты  $1580 \text{ см}^{-1}$ ). Это может говорить об определенной степени аморфности графитовой фазы. Поскольку дополнительно проведенное нами исследование пленок методами сканирующей электронной микроскопии показало, что они состоят из хорошо ограненных алмазных кристаллитов со средним размером около микрона, то можно предположить, что D и G пики на рис.9 принадлежат графиту, который был осажден на границах алмазных кристаллитов.

Исследования показывают, что по мере увеличения концентрации бора в пленке интенсивность линии на  $1220 \text{ см}^{-1}$  растет по отношению к алмазной линии, которая, как показано выше, уменьшается и смещается в низкочастотную область. Можно предположить, что такая обратно пропорциональная зависимость интенсивностей линий связана с

увеличением числа ячеек, в которых атом бора замещает атом углерода и, соответственно, уменьшением числа чисто алмазных ячеек.

Спектры оптического поглощения поликристаллических алмазных пленок, с различной концентрацией бора, представлены на рис. 10. Из их сравнения видно, что спектры поглощения сильно изменяются по мере увеличения степени легирования. Так, при увеличении концентрации бора наблюдается рост поглощения у края зоны проводимости  $sp^3$ -фазы (4.5-5.5 эВ). Кроме того, с ростом концентрации бора в пленке в ее оптическом спектре появляется новая особенность – пик поглощения, максимум которого приходится на энергию фотонов  $\sim 1.8$ -2.3 эВ.

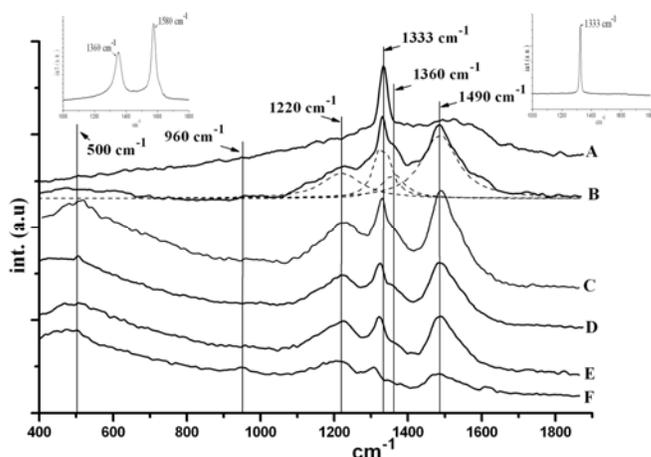


Рис. 9. Рамановские спектры поликристаллических алмазных пленок с различной степенью легирования бором (А-нелегированная алмазная пленка, В- 0.2% бора, С- 0.34% бора, D-0.6% бора, Е-0.9% бора, и F- 1.2% бора. Правая вставка – рамановский спектр нелегированного монокристалла алмаза, левая вставка – рамановский спектр поликристаллического графита.

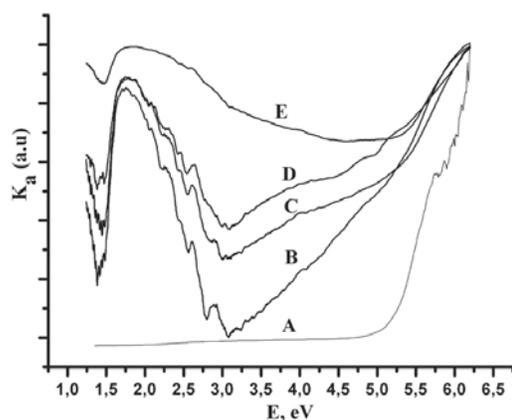


Рис. 10. Зависимость коэффициента поглощения  $K_a$  от энергии падающих фотонов  $E$ . А – не легированная алмазная пленка, В- 0.2% бора, С- 0.34% бора, D-0.6% бора, Е-0.9% бора в пленке.

Раздел 5.5 посвящен исследованию корреляции между оптическими эмиссионными спектрами (ОЭС) СВЧ плазмы и структурными свойствами поликристаллических алмазных пленок, легированных бором [А8]. В спектрах были идентифицированы все интересующие

линии. Было произведено сравнение параметров ОЭС и рамановских спектров с целью выявления корреляции [А9]. Интенсивность линии атомарного бора была выбрана в качестве параметра в ОЭС. В свою очередь, отношение интенсивности линии на  $1200\text{ см}^{-1}$  к интенсивности линии на  $1333\text{ см}^{-1}$  было выбрано в качестве параметра в рамановских спектрах. Результат представлен на рис. 11.

Отчетливо видно, что при малых концентрациях ТМБ зависимость близка к линейной. Однако, по мере увеличения концентрации бора в плазме кривая выходит на насыщение. С увеличением степени легирования происходит уменьшение ячеек в кристаллической решетке алмаза, способных «принять» новые атомы бора, заместив, при этом, атомы углерода. Поэтому дальнейшее увеличение концентрации ТМБ в рабочей смеси приводит к увеличению концентрации бора в пленке в целом. Это выражено в том, что «излишний» бор сегрегирует между алмазными кристаллитами. При этом такое увеличение концентрации бора в пленке (в СВЧ плазме) не влияет на параметры рамановских линий на  $1333\text{ см}^{-1}$  и  $1200\text{ см}^{-1}$  которые соответствуют нелегированной и легированной алмазной решетке, соответственно. В свою очередь, бор, сегрегированный на межкристаллических гранях, оказывает существенное влияние спектры оптического поглощения (рис. 10). Данное поведение бора в пленке необходимо учитывать при использовании легированных пленок, например, в качестве мембран. Известно, что излишнее присутствие бора в пленке приводит к ее охрупчиванию.

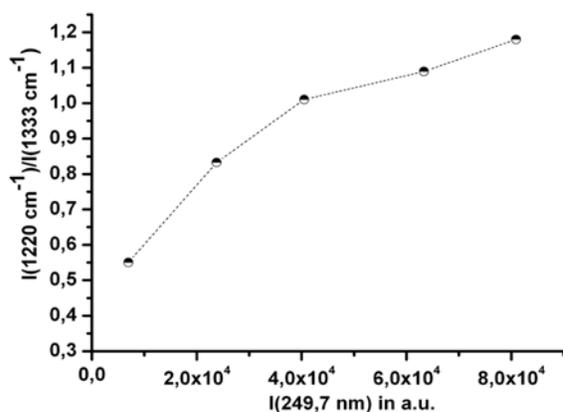


Рис. 11. Зависимость между отношением интенсивностей линий в рамановском спектре и интенсивностью линии в ОЭС, соответствующей атомарному бору.

В главе **Выводы** представлены основные результаты диссертационной работы.

В работе исследовано взаимодействие плазмы комбинированного ВЧ/СВЧ разряда с поверхностью монокристаллического кремния. На основании полученных результатов был предложен новый метод создания центров нуклеации («посева») углеродных микроребер.

Впервые продемонстрировано, что метод плазмохимического осаждения в разряде постоянного тока позволяет одновременно синтезировать без использования катализаторов пленки нанокристаллического графита, состоящие из структур графена, нанотрубок и нанолент. Так же исследованы начальная стадия зарождения и рост микроребер, и предложена модель, качественно описывающая рост нанотрубок и нанолент, входящих в состав НКГ пленки. Исследования автоэмиссионных свойства НКГ пленок, впервые показали, что наноструктурные графитовые пленки могут применяться в качестве сильноточных автокатодов, способных работать при экстремально высоких токах  $10 \text{ A/cm}^2$ . Исследование электрохимических свойств показало, что НКГ пленки обладают электрохимической емкостью более  $200 \text{ Ф/гр}$ . Исследована зависимость между степенью легирования бором поликристаллических алмазных пленок, выращенных методом плазмохимического осаждения в СВЧ разряде, и особенностями спектров рамановского рассеяния, а так же спектров оптического поглощения. Установлена связь между структурными и оптическими свойствами пленок. Продемонстрирована и исследована корреляция между ОЭС плазмы СВЧ разряда, используемого для синтеза легированных поликристаллических алмазных пленок, степенью их легирования и структурными свойствами.

### **Список публикаций**

- A1.V. V. Dvorkin, N. N. Dzbanovsky, V. A. Krivchenko, et.al. *Study of the initial stage of nucleation stimulated by radio frequency biasing.*// Proceedings of the 4<sup>th</sup> international conference on surfaces coatings&nanostructured materials (NanoSmat 2009) 19-22 october 2009.
- A2.Кривченко В. А., Пилевский А. А., Рахимов А. Т. и др. *Исследование морфологии нанокристаллического графитового автокатода, выращенного на алмазной сетке.*// Письма в ЖТФ, том 36, вып.1, 2010.
- A3.V. A. Krivchenko, A. A. Pilevsky, A. T. Rakhimov, et.al. *High current electron field emission cathodes based on nanocrystalline graphite.*// Proceedings of Diamond 2009, P2.4.08
- A4.V. A. Krivchenko, A. A. Pilevsky, A. T. Rakhimov, et.al. *Nanocrystalline graphite: promising material for high current field emission cathodes.*// J.Appl. Phys. 107, 014315 (2010).

- A5. В. А. Кривченко, А. А. Пилевский, А. Т. Рахимов и др. *Сильноточные автокатоды на основе нанокристаллического графита*. // 7-я Курчатовская Молодежная Научная Школа, 2009, С.195.
- A6. Belousov M. E., Krivchenko V. A., Minakov P. V., et.al. *Investigation of correlation between optical emission spectra of plasma and properties of boron doped polycrystalline diamond films*. // 61st Annual Gaseous Electronics Conference October 13-17, 2008, FTP1.00011.
- A7. В. А. Кривченко, Д. В. Лопаев, П. В. Минаков и др. *Исследование поликристаллических алмазных пленок, легированных бором, методами спектроскопии рамановского рассеяния и спектроскопии оптического поглощения*. // ЖТФ, 2007, том 77, вып.11.
- A8. M. E. Belousov, V. A. Krivchenko, P. V. Minakov, et.al. *Correlation between Plasma OES and Properties of B-doped Diamond Films Grown by MWPECVD*. // Proceedings of EuroCVD 2009, 2495.
- A9. M. E. Belousov, V. A. Krivchenko, P. V. Minakov, et.al. *Correlation between Plasma OES and Properties of B-doped Diamond Films Grown by MW PE CVD* // ECS Transactions, 25 (8) 257-263 (2009).

## Цитированная литература

1. Sung Hwan Heo, et.al. *“Transmission-type microfocus x-ray tube using carbon nanotube field emitters”*. // Appl. Phys. Lett. 90, 183109 (2007).
2. Kenneth B. K. Teo, et.al. *“Carbon nanotubes as cold cathodes”*. // Nature, 437, (2005)968.
3. P. Thounthong, et.al. *“Comparative Study of Fuel-Cell Vehicle Hybridization with Battery or Supercapacitor Storage Device”*. // IEEE Transactions on Vehicular Technology, 58(2009)3879.
4. P. Thounthong et al. *“Energy management of fuel cell/battery/supercapacitor hybrid power source for vehicle applications”*. // Journal of Power Sources, 193, (2009)376–385.
5. P. Simon, Yu. Gogotsi *“Materials for electrochemical capacitors”*. // Nature, 7, (2008)845.
6. Yanli Zhou, Jinfang Zhi *“The application of boron-doped diamond electrodes in amperometric biosensors”*. // Talanta, 79 (2009) 1189–1196.

7. S. Almviva, et.al. *“Synthetic single crystal diamond dosimeters for conformal radiation therapy application”*. // *Diamond Relat. Mater.*, 19 (2010) 217–220.
8. Yasuo Koide *“Metal–diamond semiconductor interface and photodiode application”*. // *Appl. Surf. Science*, 254 (2008) 6268–6272.
9. Н. Н. Дзбановский и др. *“Сильноточная электронная пушка на основе автоэмиссионного катода и алмазной сетки”*. // *ЖТФ*, Т. 75, В. 10 (2005).
10. Э.А. Ильичев, и др. *“Умножитель-концентратор электронов для автоэмиссионной интегральной электроники”*. // *Письма в ЖТФ*, Т. 36, В. 1 (2010).

Подписано к печати 18.05.10  
Тираж 100 Заказ 78

Отпечатано в отделе оперативной печати  
физического факультета МГУ