

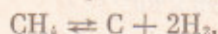
УДК 548.5

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

Д. В. ФЕДОСЕЕВ, В. П. ВАРНИН, член-корреспондент АН СССР Б. В. ДЕРЯГИН
ОБ ЭПИТАКСИАЛЬНОМ НАРАЩИВАНИИ АЛМАЗА ИЗ ГАЗА

Как известно (¹⁻³), алмаз может наращиваться из углеродсодержащих газов при давлении ниже атмосферного. Этот процесс существенно усложняется выделением неалмазного углерода — графита, в разных его модификациях. Некоторые теоретические предпосылки способа эпитаксиального синтеза алмаза при низких давлениях изложены в статье одного из авторов (⁴), а также доложены на XXII Международн. конгрессе по теоретической и прикладной химии (⁵).

В настоящей работе сравниваются скорости образования критических зародышей алмаза и графита на поверхности затравочного кристалла алмаза. Для определенности рассмотрим этот процесс на грани (111) алмазного монокристалла, над которой находится углеродсодержащий газ, например метан, который разлагается на поверхности согласно реакции



причем выделяющийся углерод может образовывать как зародыши алмаза, так и графита.

Грань (111) алмаза состоит из двух слоев атомов и представляет собой гексагональную гофрированную сетку, проекция элементарного ребра которой на плоскость (111) имеет длину 1,44 Å, т. е. довольно мало отличается от постоянной решетки базисной плоскости графита 1,42 Å. Поэтому предположим, что образующийся на грани (111) алмаза зародыш графита будет ориентирован таким образом, как если бы он возникал на базисной плоскости графита.

В общем случае работу образования ΔG двумерного зародыша с периметром l и высотой h можно записать в виде

$$\Delta G = l\varepsilon + \gamma l^2 h \Delta G_v + \gamma l^2 (\sigma_{c-x} - \sigma_{x-v} + \sigma_{c-v}). \quad (1)$$

Здесь γl^2 — площадь поверхности зародыша; σ_{c-x} , σ_{x-v} , σ_{c-v} — удельные межфазные свободные энергии на границах зародыш (с) — кристалл (x) — среда (v); ε — удельная краевая свободная энергия.

$$\Delta G_v = -(kT/\Omega) \ln(p/p_e),$$

где p — парциальное давление углеродсодержащего газа; p_e — равновесное давление этого газа; Ω — объем, приходящийся на один атом в кристаллическом состоянии; T — абсолютная температура.

Принимая во внимание тот факт, что расстояние между слоями графита (3,35 Å) значительно превосходит длину связи в кристалле алмаза (1,55 Å), можно ожидать, что энергия связи кристалла с графитовым зародышем будет равна энергии связи между слоями графита, т. е. $\sigma_{c-x} = \sigma_{x-v} - \sigma_{c-v}$.

В этом случае последний член правой части уравнения (1) исчезает. Найдя максимум ΔG относительно l , получим работу образования зародыша критического размера ΔG^* и соответствующий ему периметр l^* :

$$\Delta G^* = -\varepsilon^2 / 4\gamma h \Delta G_v, \quad (2)$$

$$l^* = \varepsilon / 2\gamma h \Delta G_v = 2\Delta G^* / \varepsilon. \quad (3)$$

В соответствии с теорией Фольмера — Вебера — Беккера — Деринга (*) скорость образования зародышей надкритического размера

$$J = I^* a \exp(-\Delta G^* / kT). \quad (4)$$

Множитель a зависит от частоты молекулярных столкновений и давления и является практически одинаковым для алмаза и графита.

Обозначая далее индексами α и β величины, относящиеся соответственно к алмазу и графиту, получим с учетом (3):

$$\frac{J_\alpha}{J_\beta} = \frac{\varepsilon_\beta \Delta G_\alpha^*}{\varepsilon_\alpha \Delta G_\beta^*} \exp \left[-\frac{\Delta G_\alpha^*}{kT} \left(1 - \frac{\Delta G_\beta^*}{\Delta G_\alpha^*} \right) \right]. \quad (5)$$

Равновесная форма для двумерных зародышей, найденная по теореме Вульфа, представляет собой правильный шестиугольник для графита

($\gamma_\beta = 1/8\sqrt{3}$) и правильный треугольник со сторонами $[1\bar{1}0]$, $[01\bar{1}]$ и $[\bar{1}01]$ для алмаза ($\gamma_\alpha = 1/12\sqrt{3}$), как показано на рис. 1. Удельные краевые свободные энергии будут соответственно

$$\varepsilon_\alpha = \varphi_\alpha / 3d\sqrt{3}, \quad \varepsilon_\beta = \varphi_\beta / 2d\sqrt{3},$$

где φ_α и φ_β — энергии связи ближайших соседей в решетках алмаза и графита; $d\sqrt{3}$ — постоянная решетки базисной плоскости графита.

Теперь для отношения работ образования критических зародышей имеем

$$\frac{\Delta G_\beta^*}{\Delta G_\alpha^*} = 2,5 \frac{\ln p/p_{ex}}{\ln p/p_{e\beta}}$$

Термодинамические расчеты показывают, что в интервале температур от 1000 до 2000° К (т. е. практически до температуры спонтанной графитации алмаза)

$$p_{e\alpha} = 2p_{e\beta}.$$

Введя обозначение $\frac{\ln p/p_{e\beta}}{\ln 2} = x$,

легко получить

$$\frac{J_\alpha}{J_\beta} = 0,8 \frac{x}{x-1} \times \left[-0,9 \left(\frac{\varphi_\alpha}{kT} \right)^2 \frac{(1-0,6x)}{x(x-1)} \right]. \quad (6)$$

Максимум этого выражения соответствует $x \approx 2,7$. При $x \rightarrow 0$ $J_\alpha/J_\beta \rightarrow 0$, при $x \rightarrow \infty$ $J_\alpha/J_\beta = 0,8$. При $x = 1,67$ показатель экспоненты равен нулю и $J_\alpha/J_\beta = 2$.

График функции (6) приведен на рис. 2.

Таким образом, основываясь на классической теории нуклеации, можно показать, что наиболее благоприятной областью для эпитаксиального наращивания алмаза является область $p/p_{e\beta} > 2^{1,67}$. Однако приведенный пример расчета основан на предположении независимости скорости нуклеации алмаза и графита. В реальных же условиях протекают два взаимно конкурирующих процесса.

Следует обратить внимание также на то, что равновесное давление метана уменьшается при увеличении температуры, а равновесное давление

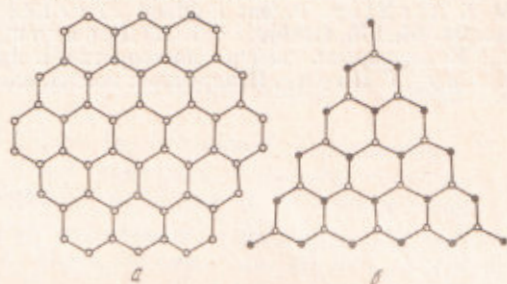


Рис. 1. Формы зародышей: а — графита, б — алмаза на грани (111) затравочного монокристалла алмаза

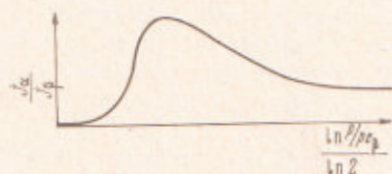


Рис. 2. Зависимость отношения скоростей нуклеации алмаза и графита от пересыщения

над алмазом и графитом других углеродсодержащих газов, например ацетилена, увеличивается с повышением температуры. Поэтому при неизменном общем давлении в системе пересыщение, определяемое как $kT \ln p / p_0$, в метане резко увеличивается, тогда как в ацетилене пересыщение при изменении температуры будет изменяться много слабее.

Институт физической химии
Академии наук СССР
Москва

Поступило
30 III 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ W. G. Eversole, Patent USA, № 3030187 (1962). ² В. V. Derjaguin, D. V. Fedoseev et al., J. Crystal Growth, 2, № 6 (1968). ³ Б. В. Дерягин, Д. В. Федосеев и др., ДАН, 181, № 5 (1968). ⁴ Б. В. Дерягин, Д. В. Федосеев и др., Сборн. Физико-химические проблемы кристаллизации, Алма-Ата, 1969, стр. 110. ⁵ M. I. Atchley, Patent England № 1001308 (1965). ⁶ В. V. Derjaguin, New Scientist, 44, 673 (1969). ⁷ Б. В. Дерягин, Д. В. Федосеев, Тезисы докл. на XXII Международн. конгр. по теоретич. и прикл. хим., Сидней, Австралия, 1969. ⁸ Д. Х и р с, Г. П а у н д, Испарение и конденсация, 1966.