УДК 541.1.13

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

## А. Е. ГОРОДЕЦКИЙ, П. А. ТЕСНЕР, В. М. ЛУКЬЯНОВИЧ, М. М. ПОЛЯКОВА, А. П. ЗАХАРОВ, А. Г. ЯГМИН

## СТРУКТУРА ТОНКИХ ПЛЕНОК ПИРОУГЛЕРОДА, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ МЕТАНА

(Представлено академиком М. М. Дубининым 20 Х 1971)

Структура пироуглерода хорошо изучена. Однако несмотря на большое число работ (<sup>1</sup>, <sup>2</sup>), вопрос о зависимости параметров структуры пироуглерода от условий его образования исследован недостаточно. В работах (<sup>3-6</sup>) рассматривалось образование пленок пироуглерода на металлических поверхностях и наблюдалось образование относительно крупных кристаллов графита с трехмерной упорядоченностью.

Целью настоящей работы было изучение структуры пленок пироуглерода, полученных из метана в условиях, для которых кинетика роста достаточно исследована (<sup>7</sup>).

Еыла применена динамическая методика, описанная в (<sup>7</sup>). Пленки пироуглерода получались на пластинках платиновой фольги или полированного кварца, которые вводились в нагреваемую в печи кварцевую реакционную трубку диаметром 8 мм. Через реакционную трубку проходил чоток метана. Все измерения были проведены при 1000° С. При этой температуре и атмосферном давлении содержание водорода в выходящем газе не превышало 0,3%. Пленки пироуглерода отделялись от платины и кварца обработкой в царской водке и плавиковой кислоте соответственно. Структурные исследования проводились на электропных микроскопах ЕМ-300 фирмы Филинс при напряжении 80 кв и ЕГ-2 фирмы Карл Цейсс — Йена при напряжении 65 кв.

С каждого образца делалось около 10 снимков при увеличении (1  $\div$ ÷ 2) · 10<sup>4</sup>. Электронограммы в режиме микродифракции снимались с участка плепки диаметром 6 µ. Толщина кристаллов графита измерялась по методу следов (<sup>8</sup>) в темном поле. Толщина мелкокристаллического графита (условно,  $L_a < 0.1 \mu$ ) определялась по темпопольным снимкам в рефлекcax {1010} и {1120} с помощью фотометрирования потемнения пластинки по отношению к кристаллическим участкам с известной толщиной. Отношение объемов кристаллической и мелкокристаллической фаз вычислялось, исходя из отношений интенсивностей рефлексов {2020} в режиме прецизионной дифракции, с учетом частичной трехмерной упорядоченности и текстурированности мелкокристаллической фазы (<sup>9</sup>). Размеры кристаллов в базисной плоскости определялись по светлопольным снимкам или по картинам муара на темнопольных снимках. Размеры кристаллов мелкокристаллической фазы рассчитывались на основе апализа ширины дифракционных линий по методике (10). Идентификация плоскостей двойникования производилась с помощью дифракционных картин, полученных при наклоне образцов на углы до 70° по отношению к электронному лучу. на основе рассмотрения сферических проекций нормалей к кристаллографическим плоскостям.

Результаты. Некоторые снимки в электронном микроскопе и электронограммы приведены на рис. 1; результаты, относящиеся к пленкам на платине, в табл. 1. Пленки на кварце (рис. 1a) состоят из относительно однородного мелкокристаллического, текстурированного относительно оси с пироуглерода, с малой степенью трехмерной упорядоченности ( $L_a = c$ )

= 100 ÷ 150 Å,  $L_c$  = 40 ÷ 60 Å;  $d_c$  = 3,44 Å). Каждое темное пятно на микрофотографии состоит из 2 ÷ 4 налагающихся кристаллитов. Светлые пятна — участки меньшей толщины. В некоторых местах имеются разрывы силошности (рис. 1 см. вклейку к стр. 1315).

Пленки на платине в отличие от кварца неоднородны, но даже самые тонкие (60 Å) — сплошные. Различаются две структурные разновидности: мелкокристаллическая (более светлая) и кристаллическая. Мелкокристаллическая имеет нараметры, близкие к параметрам пленки на кварце. Кристаллическая — совершенный трехмерно упорядоченный графит с  $d_c = 3,36$  Å. Для одной и той же пленки мелкокристаллические области имеют на 30-40% меньшую толщину.

				Таблица 1	
Давление, тор	760	<b>7</b> 60	760	100	20
Время образования т, мин.	8	20	450	75	330
Толщина пленки l, Å	110	280	$\sim 2000$	130	100
$L_a, \mu$	$0,3 \div 0,5$	$0,4 \div 0,8$	$0,6 \div 1$	$1 \div 1.5$	$5 \div 6$
Доля объема, занятая кристалличес-	0,6	0,7	0,8	0,8	0,9
кой фазой			,	,	,
· ·	14	14		1.7	0.3
Скорость роста * в направлении $c$ , $V_c = l/\tau$ , $\mathbf{A} \cdot \mathbf{M}\mathbf{u}\mathbf{H}^{-1}$	$\overline{15,6}$	$\overline{15,6}$		$\overline{2,1}$	$\overline{0,41}$
Скорость прорастания в направлении	17000			6000	5000
Скорость зарождения кристаллов графита, <i>J</i> , см <sup>-2</sup> ·мин <sup>-1</sup>	4·10 <sup>9</sup>			$5 \cdot 10^{7}$	3.105

\* Числа над чертой — найденные значения, под чертой — вычисленные.

Структура пленки зависит от давления метана. При понижении давления от атмосферного до 20 тор доля объема, занятого мелкокристаллическим углеродом, уменьшается, а размеры кристаллов графита вдоль базисной плоскости увеличиваются (рис. 16 и  $\partial$ , табл. 1). При 20 тор образуется сплошная пленка совершенного графита. На снимках в электронном микроскопе не обнаружено границ кристаллов. Размеры кристаллов оценены по дифракционным картинам (рис. 1*e*).

Кристаллы графита, выращенные при 760 тор (рис. 16), не имеют четко выраженных форм, и лишь прослеживается тенденция к огранению в направлениях (1010) и (1120). При 100 тор (рис. 1 $\partial$ ) кристаллы огранены плоскостями (1010) или (1120). С увеличением толщины пленок пироуглерода от 100 до 2000 Å структура существенно не меняется. Наблюдается некоторое увеличение размеров кристаллов и появление ограненных форм (рис. 1*в* и *г*, табл. 1).

В табл. 1 приведены данные, относящиеся к крупным кристаллам графита. Скорость  $V_a = \frac{L_a}{\tau_c} \cdot \frac{l}{d_c}$  паходилась в предположении, что время прорастания определяется временем образования монослоя  $\tau_c = d_c / V_c$ . Величина  $J = N / \tau_c$  — скорость зарождения кристаллов графита, где N — число кристаллов графита на 1 см<sup>2</sup>. Расчетная скорость роста найдена по уравнению (1) работы (<sup>7</sup>) с учетом коэффициента 4,5 для отношения скорости на новерхности кварцевых нитей и сажевых частиц.

Сравнительные измерения скорости роста углеродной пленки на кварце и платине показали, что стационарная скорость практически одинакова и равна скорости, найденной в работе (<sup>7</sup>) для кварцевых нитей. Начальная скорость на платине выше, а на кварце — ниже стационарной скорости. На платине стационарная скорость наступает при толщине пленки порядка 70—80 Å.

Характерной особенностью роста пленок пирографита являются процессы двойникования. Относительно оси с существует два вида двойникования: поворот одной части кристалла на 22° по отношению к другой и повороты в пределах от 0 до 10°. При уменьшении давления метана до 20 тор остаются лишь двойники с углом вращения 5°. Второй вид двойниковых структур связан с поворотами относительно осей (1010) и (1120), лежащих в плоскости базиса. С понижением давления метана до 20 тор число внебазисных двойниковых поворотов уменьшается. При давлении метана 100 тор кристаллы графита несколько толще у периферии.

Обсуждение и выводы. Обнаруженная резкая зависимость структуры пленки от свойств подложки связана, по-видимому, с взаимной конкуренцией процессов зарождения и роста. На кварцевой подложке скорость зарождения кристаллов сравнима со скоростью их роста в направлении базисной плоскости. На платине скорость зарождения изменяется от участка к участку и зависит от давления метана. При понижении давления скорость образования новых плоских зародышей снижается более резко, чем скорость их роста. Рост пленки на платине имеет характер эпитаксиального роста, причем влияние подложки не ограничивается тонким слоем. Структура пленок вплоть до толщины в 2000 Å мало изменяется.

Скорость роста кристаллов в направлении базисной плоскости на 3-4 порядка выше скорости роста в перпендикулярном направлении. Это показывает, что имеет место прорастание плоских зародышей. Для уже сформировавшейся пленки на платине крупные кристаллы прорастают, по-видимому, от периферии к центру. Скорость роста в направлении с имеет первый порядок и находится в хорошем соответствии с результатами измерений стационарной скорости, полученными весовым методом. Структурные исследования не обнаруживают миграционной подвижности какихлибо блоков или комплексов в области стационарного роста. Поэтому не наблюдаются формы кристаллов, характерные для металлических пленок, при образовании которых лимитирующей стадией является диффузия по новерхности ( $^{11}$ ). Например, на рис. 16 видно, что кристаллы, находящиеся на расстоянии 50 Å, растут независимо один от другого. Слабая зависимость структуры пленки от ее толщины также подтверждает отсутствие мигрании.

Учитывая высокую степень упорядоченности образующегося графита, невозможпо представить себе его рост иначе, как из отдельных молекул метапа. Малая общая степень разложения метапа доказывает, что в условиях опыта не имело места образование каких-либо тяжелых промежуточных продуктов. Таким образом, структурные паблюдения, сделанные в этой работе, указывают на то, что образование пироуглерода происходит в результате прямого разложения молекул метана на поверхности. Этот вывод совпадает с данными, полученными в (<sup>7</sup>).

> Институт физической химии Академии паук СССР

Поступило 1 X 1971

Всесоюзный научно-исследовательский институт природных газов Москва

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Les Carbones par le Groupe français d'étude des Carbones, 2, Paris, 1965. <sup>2</sup> J. C. Bokros, Chemistry and Physics of Carbon N Y., 1969, p. 5. <sup>3</sup> A. E. Karu, M. Beer, J. Appl. Phys., **37**, 2179 (1966). <sup>4</sup> A. E. Presland, P. L. Walker, Carbon, 7, 1, 4 (1969). <sup>5</sup> T. Saito, T. Gejgo, Carbon, 9, 1, 93 (1971). <sup>6</sup> S. D. Robertson, Carbon, 8, 3, 365 (1970). <sup>7</sup> П. А. Теснер, М. М. Полякова, С. С. Михеева, ДАН, **203**, № 2 (1972). <sup>8</sup> П. Хирш, А. Хови и др., Электронная микроскопия тонких кристаллов, М., 1968. <sup>9</sup> А. В. Курдюмов, А. Н. Пилянкевич, Г. Г. Гнесин, Кристаллография, **11**, 6, 866 (1966). <sup>10</sup> А. В. Курдюмов, А. Н. Пилянкевич, **10**, 127 (1964).