

УДК 541.1.13

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

П. А. ТЕСНЕР, А. Е. ГОРОДЕЦКИЙ, А. П. ЗАХАРОВ, М. М. ПОЛЯКОВА

ОБРАЗОВАНИЕ ПИРОУГЛЕРОДА ИЗ МЕТАНА НА КВАРЦЕ

(Представлено академиком М. М. Дубининым 22 XII 1972)

В ряде работ показано, что скорость образования пироуглерода при термическом разложении метана на поверхности зависит от природы поверхности (¹⁻³). При этом обнаружено, что по мере покрытия поверхности пироуглеродом скорость изменяется, но при достижении некоторой критической толщины слоя дальнейшее образование пироуглерода идет с постоянной скоростью.

В настоящей работе исследовался этот процесс. Было проведено параллельное измерение скорости образования пироуглерода на поверхности кварца при термическом разложении метана и исследована структура пироуглеродных пленок различной толщины. Скорость образования пироуглерода из метана измерялась весовым методом в проточной установке по методике (²). В качестве объектов для исследования были применены кварцевые волокна диаметром 6 м с удельной поверхностью 0,26 м²/г. Измерения проводили при температуре 1000° и атмосферном давлении. Метан в качестве примесей содержал менее 0,1% этана и 1% азота. Степень разложения метана не превышала 0,2%.

Пленки пироуглерода для электронографического исследования были получены на поверхности полированных пластинок из плавленого кварца, которые обрабатывались метаном в таких же условиях, как и кварцевые волокна при кинетических измерениях. Снятие пироуглеродных пленок и электронно-микроскопические исследования проводились по методике, описанной в (³). Эти исследования показали, что при толщине пленки 30 Å вся поверхность кварцевой подложки покрыта сплошным слоем углерода. На изображениях для образцов толщиной меньше 100 Å дифракционный контраст отсутствовал. С увеличением толщины пленок на темно- и светлосъемных снимках появлялся контраст, обеспечивающий наблюдение отдельных кристаллитов графита. Средние по объему размеры L_a и L_c кристаллитов были определены по электронограммам, снятым в режиме прецизионной дифракции. На рис. 1 показано изменение с толщиной пленки пироуглерода формы и ширины линий (1120). Аналогичные закономерности наблюдались для отражений (0002). Из-за высокой степени текстуры рефлексы (h, k, l) при $l \neq 0$ на рис. 1 практически не выявлены. Однако их можно было выделить на микрофотометрических кривых, полученных при наклонной съемке образцов, толщиной больше 1000 Å.

Было обнаружено, что как структура, так и скорость роста пленок при толщине меньше 1000 Å зависит от способа обработки поверхности. На сколе или на матовой поверхности кварцевого стекла скорость роста выше, чем на полированной поверхности. В пленках толщиной до 1000 Å наблюдались включения карбидов и окислов кремния, что указывает на взаимодействие атомов углерода с кремнием. Наиболее воспроизводимые результаты и наименьшее число включений дают оптически полированные кварцевые подложки из плавленного кварца, которые были применены в данной работе. Результаты структурных исследований приведены в табл. 1. Толщины пленок рассчитывались по кинетическим кривым, полученным для кварцевых нитей.

Анализ результатов показывает, что при увеличении толщины пленок пироуглерода происходит увеличение размеров L_a и L_c кристаллитов и уменьшение межплоскостного расстояния d , что иллюстрирует переход от турбостратной к трехмерноупорядоченной структуре.

На рис. 2 сопоставлены результаты кинетических и структурных измерений для пленок из метана при 1000° . Стационарная скорость роста пленки устанавливается при ее толщине 2000 Å, т. е. при образовании



Рис. 1. Изменение формы линий пироуглерода в зависимости от толщины осадка, h_c . 1 — $h_c = 30$, 2 — 100, 3 — 2000 Å

~ 600 монослоев пироуглерода. С изменением скорости роста происходит увеличение среднего размера кристаллитов. Стационарной скорости соответствует средний размер $L_a = 600$ Å. Средний размер кристаллитов достигает стационарной величины значительно позднее,

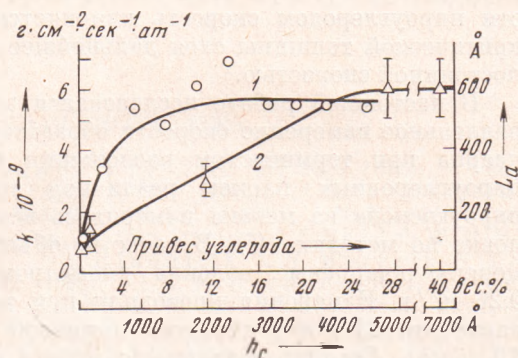


Рис. 2. Изменение скорости роста пироуглерода (1) и размера кристаллов (2) в зависимости от толщины осаждаемого слоя ($p_{\text{CH}_4} = 760$ тор; $T = 1000^\circ \text{C}$)

чем скорость роста. Это объясняется тем, что электронно-микроскопические измерения дают среднее по толщине пленки значение L_a , а скорость роста зависит от среднего размера L_a в поверхностном слое.

Одновременное измерение размеров кристаллитов и скорости роста позволило рассчитать абсолютные значения скорости зарождения и про-

Таблица 1

Время, мин.	Толщина пленки, Å	L_a , Å	L_c , Å (± 20)	d (0002), Å ($\pm 0,03$)
10	30	80 ± 30	20	3,50
25	80	80 ± 30	20	3,50
30	100	150 ± 30	40	3,50
200	2000	300 ± 50	80	3,43
350	4600	600 ± 100	100	3,36
560	7200	600 ± 100	100	3,36

и скорость роста пленки определяются скоростями образования зародышей (s , зародыш $\cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$) и их роста в направлении a (w , см / сек)

$$v = d \sqrt[3]{\pi w^2 s}, \quad (1)$$

$$L_a = \sqrt[3]{w / \pi s}, \quad (2)$$

где v — скорость роста пленки в направлении нормали к подложке, см / сек; d — межплоскостное расстояние, см.

Таблица 2

Толщина пленки, Å	v , Å/сек	L_a , Å	Время образования одного слоя, сек.	w , Å сек	зародыш c , см ⁻² ·сек ⁻¹
100	$6,8 \cdot 10^{-2}$	150	49	1,5	$1,2 \cdot 10^{10}$
4000	$25 \cdot 10^{-2}$	600	13	22,0	$2,6 \cdot 10^3$

Результаты расчета показывают, что выход на стационарную скорость связан с изменением как скорости зарождения, так и скорости прорастания. Скорость зарождения падает примерно обратно пропорционально L_a , а скорость прорастания возрастает примерно пропорционально L_a . Результаты расчета для пленки толщиной 100 и 4000 Å приведены в табл. 2.

Если принять, что каждый зародыш состоит из одного атома углерода, образующегося при разложении одной активной молекулы метана, то энергия активации зарождения будет

$$E_z = 2,3RT \lg(N_b / c). \quad (3)$$

Энергия активации прорастания

$$E_p = 2,3RT \lg(N_b / N_p), \quad (4)$$

где N_p — средняя скорость прорастания, выраженная в атомах углерода, строящих пленку, на 1 см² ее поверхности, ат·см⁻²·сек⁻¹; N_b — число ударов молекул метана о поверхность. При 1000° $N_b = 1,86 \cdot 10^{23}$ ат·см⁻²·сек⁻¹.

Для стационарного процесса при 1000° $E_z = 81\,000$, а $E_p = 52\,000$ кал/моль. Как следует из выражения (1), энергия активации суммарного процесса роста

$$E = 1/3 E_z + 2/3 E_p. \quad (5)$$

Подставив в это выражение найденные выше значения E_z и E_p , получим $E = 62\,000$ кал/моль. Экспериментальное значение энергии активации суммарного стационарного процесса образования пленки на кварцевых нитях составляет (64 ± 2) ккал/моль. Учитывая, что $N_p \gg c$, скорость прорастания кристаллитов равна общей скорости роста пленки. Следовательно, E_p представляет собой энергию активации роста пленки, рассчитанную по доле активных соударений ⁽¹⁾, и соотношение (5) дает связь между этой величиной и энергией активации суммарного процесса.

Процесс в целом представляет собой химическую кристаллизацию, идущую за счет последовательного разрушения молекул метана газовой фазы на растущей ступени плоского кристалла. Наиболее вероятно, что зародышем каждого кристаллита является один атом углерода. Высокая скорость зарождения на кварце объясняется, по-видимому, химическим взаимодействием атомов углерода с поверхностью кварца с образованием связи кремний — углерод. Уменьшение скорости зарождения и увеличение скорости роста по мере увеличения толщины слоя, вероятно, объясняются уменьшением влияния атомов кремния. Можно думать, что стационарная скорость отвечает некоторой равновесной для данных условий структуре чистой углеродной пленки, освободившейся от влияния подложки.

В свете полученных результатов становится понятным, что различие в скоростях образования пироуглерода на саже и кварце связано с размерами кристаллитов, как это было высказано в работе ⁽²⁾. Вследствие малого размера сажевых частиц (~ 300 Å) равновесные кристаллиты (600 Å) на них образоваться не могут, и это приводит к замедлению скорости роста.

Институт физической химии

Академии наук СССР

Всесоюзный научно-исследовательский институт природных газов

Поступило

7 XII 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ П. А. Теснер, Образование углерода из углеводородов газовой фазы, 1972.
² П. А. Теснер, М. М. Полякова, С. С. Михеева, ДАН, 203, 402 (1972). ³ А. Е. Городецкий и др., ДАН, 203, 1336 (1972). ⁴ А. Н. Колмогоров, Изв. АН СССР, сер. матем., в. 3, 355 (1937). ⁵ Г. С. Жданов, Физика твердого тела, М., 1961.