

П. А. ТЕСПЕР, А. Е. ГОРОДЕЦКИЙ, Е. В. ДЕНИСЕВИЧ,
А. П. ЗАХАРОВ, Т. В. ТЕКУНОВА

ЭПИТАКСИАЛЬНЫЙ РОСТ АЛМАЗА ИЗ МЕТАНА ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ

(Представлено академиком М. М. Дубининым 5 III 1975)

При термическом разложении ряда углеводородов на поверхности алмаза в условиях его метастабильности наблюдается эпитаксиальный рост алмазной решетки (¹⁻³). Кинетика этого процесса впервые исследована в работах Дерягина и Федосеева и др. (⁴⁻⁶). В этих работах эпитаксиальный рост алмаза проводился из метана при давлении 0,10–0,15 мм рт. ст. Целью настоящей работы было изучение кинетики процесса при атмосферном давлении.

Методика. Была применена весовая динамическая методика. В обогреваемую кварцевую реакционную трубку, через которую продувался метан, вводились лодочки с навесками алмазного порошка. Масса образовавшегося углерода определялась взвешиванием навески на микроаналитических весах до и после опыта. Степень разложения метана при наиболее высокой температуре не превышала 0,01%. Метан в качестве примесей содержал следы азота. Алмазный порошок перед началом опытов выдерживался в атмосфере азота при температуре опыта до постоянного веса. В ряде опытов в лодочку вместе с порошком алмаза вводился кристаллик природного алмаза для изучения эпитаксиального слоя при помощи электронного микроскопа.

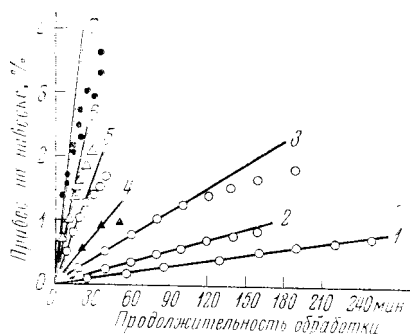


Рис. 1. Кинетические кривые наращивания алмазного порошка АМС-1. 1 — 700°С; 2 — 725°; 3 — 750°; 4 — 775°; 5 — 800°; 6 — 825°; 7 — 850°

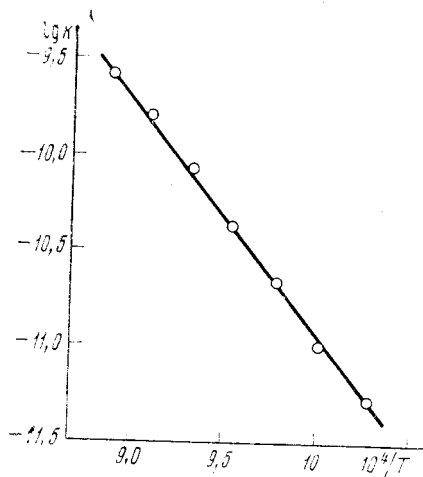


Рис. 2. Константы первого порядка ($\text{г}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{сек}^{-1}\cdot\text{ат}^{-1}$) скорости эпитаксиального наращивания алмаза

Толщина образовавшегося слоя определялась по приресту порошка, так как прирест алмазного кристаллика был ничтожно малым. Для опытов были применены плоские двойникованные кристаллы с хорошо выраженными гранями {111} размером 2–3 мм.

Исходные кристаллы и полученные пленки анализировались методом дифракции на отражение с помощью микроскопа EF-2 (фирма Карл Цейсс,

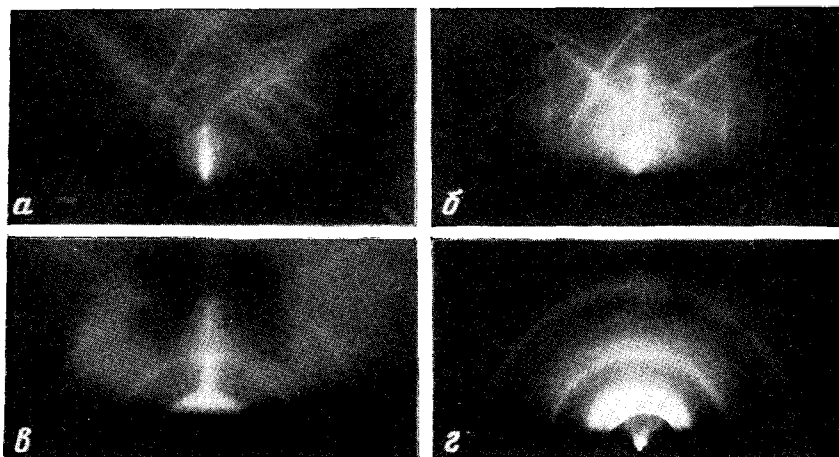


Рис. 4. Электронограммы исходного алмаза (а) и выросших слоев углерода. Температура 850°C , давление метана 1 ата. (Угол между электронным пучком и плоскостью образца $0^{\circ}\pm 0,02$). Время обработки и толщина образовавшегося слоя: б — 20 мин., 14 Å; в — 40 мин., 25 Å; г — 60 мин., 50 Å

Пена) с ускоряющим напряжением 65 кв и шириной электронного пучка на образце 0,2 мм. Для кинетических измерений были применены синтетический (АМС-1) и природный (АМ-1) алмазные порошки с удельной поверхностью (по низкотемпературной десорбции азота) соответственно 9,8 и 9,5 м²/г. В опытах при давлении выше атмосферного была применена методика, описанная в (7). В опытах при парциальном давлении метана ниже атмосферного применялись бинарные смеси метан — азот или метан — аргон.

Результаты. На рис. 1 приведены результаты последовательных опытов наращивания алмазного эпитаксиального слоя при температурах от

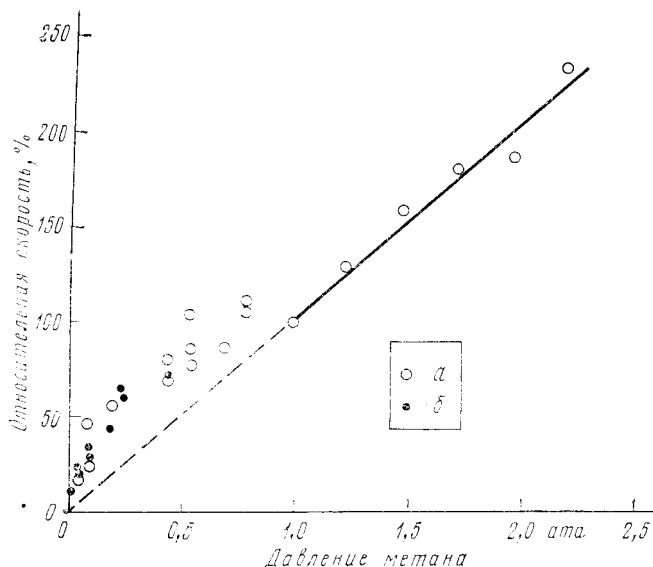


Рис. 3. Зависимость относительной скорости эпитаксиального роста алмаза от давления метана при температуре 800°С: а — порошок АВ-1; б — порошок АМС-1

700 до 850°С. Все кривые имеют начальный прямолинейный участок. Переход прямолинейного участка в кривую наблюдается при привесе алмазного порошка 0,6—1,5%. Можно отметить тенденцию к повышению наблюдаемой точки перехода с повышением температуры. По наклону прямолинейного участка определялась скорость эпитаксиального роста алмаза. Полученные таким путем константы скорости первого порядка изображены в координатах Аррениуса на рис. 2. Найденная по результатам этих опытов энергия активации составляет 58 ± 2 ккал/моль, а скорость наращивания при атмосферном давлении ($\text{г} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$)

$$k = 46 \exp \left(- \frac{58000}{RT} \right).$$

На рис. 3 приведены результаты измерения скорости эпитаксиального роста при различных парциальных давлениях метана. Зависимость скорости от парциального давления метана имеет сложный характер. При давлении от 1 до 2,25 ата скорость подчиняется первому порядку. При давлении меньше 1 ата скорость выше, чем скорость, определяемая первым порядком (пунктирная прямая).

На рис. 4 приведены электронограммы исходного и выросшего слоев при различном времени обработки кристаллика алмаза при 850°С. Электронограмма от подложки (рис. 4а) содержит только кикучи-линии, что указывает на высокое совершенство исходной грани алмаза. После наращивания слоя углерода в течение 20 мин. (рис. 4б) рисунок кикучи-линий на электронограммах остается. Однако вдоль направлений $\langle 111 \rangle$, перпендикуляр-

ных подложке, появляются вытянутые непрерывные рефлексы или тяжи, связанные с образованием дефектных структур во вновь образованном поверхностном алмазном слое. При увеличении времени наращивания до 40 мин. на электронограммах на фоне кикучи-линий алмаза появляются кольца мелкокристаллического графита (рис. 4в). Слои графита расположены преимущественно плоскостью (0002) параллельно подложке алмаза. Однако текстура выражена слабо (угол текстуры около 30°), и при более длительном наращивании (60 мин. рис. 4г) текстура практически исчезает. Образовавшийся графит имеет турбостратную структуру: рефлексы от плоскостей (h, k, l) с $l \neq 0$ отсутствуют.

Размеры кристаллитов графита (L_a) составляют 60 Å.

Таким образом, электронографическое исследование показало, что в условиях эксперимента при атмосферном давлении метана в начальной стадии имеет место эпитаксиальный рост пленки алмаза. При дальнейшем наращивании пленка алмаза покрывается пленкой пироуглерода.

Обсуждение. Качественно кинетические кривые наращивания эпитаксиального слоя алмаза на зернах алмазного порошка при атмосферном давлении оказались такими же, как и при низком давлении (⁴). При этом электронографические измерения тонких пленок подтвердили образование алмазного слоя в начале процесса и законность отождествления начального прямолинейного участка кинетических кривых в качестве кинетики образования алмазного слоя. Толщину алмазного слоя, образующегося до появления слоя пироуглерода, можно оценить в 10–15 Å. Практически такая же толщина получается при эпитаксиальном наращивании в вакууме (⁴).

Интересно отметить, что структура выросшего алмазного слоя, полученного при атмосферном давлении, оказалась аналогичной структуре, полученной при давлении, ниже атмосферного (⁸). Однако энергии активации процесса при атмосферном давлении оказалась значительно ниже: 58 ккал/моль против 80 ккал/моль в опытах в вакууме (⁴). Это можно объяснить, однако, не влиянием давления, а спецификой протекания процесса в слое дисперсного материала в условиях кнудсеновского режима, как это имеет место для образования пленки пироуглерода в слое сажи. Действительно, кривая на рис. 3 имеет такой же вид, как и при образовании пироуглерода в слое сажи (⁹).

Надо отметить, что для алмазного порошка влияние кнудсеновского режима простирается вплоть до атмосферного давления и этот эффект выражен значительно резче, чем для сажи. Возможно, это объясняется неравномерным в объеме порошка распределением алмазных частиц и возможностью тесного соприкосновения отдельных частиц по плоским граням, что невозможно для сферических сажевых частиц.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт природных газов

Поступило
7 II 1975

Институт физической химии
Академии наук СССР
Москва

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ W. G. Eversole, U. S. Pat. 3 030 187, 1962. ² J. C. Angus et al., J. Appl. Phys., v. 39, 2915 (1968). ³ Б. В. Дерягин, Д. В. Федосеев, Усп. хим., т. 39, 1661 (1970). ⁴ Б. В. Дерягин, Д. В. Федосеев, К. С. Успенская, ЖФХ, т. 47, 24 (1973). ⁵ Д. В. Федосеев, Б. В. Дерягин и др., ЖФХ, т. 47, 28 (1973). ⁶ B. V. Derjaguin, D. V. Fedoseev, Carbon, v. 11, 299 (1973). ⁷ Т. В. Текунова, П. А. Теснер, Химия тверд. топлива, № 3, 147 (1974). ⁸ Б. В. Дерягин, Б. В. Спицын и др., ДАН, т. 213, № 5, 1059 (1973). ⁹ П. А. Теснер, М. М. Полякова, С. С. Михеева, ДАН, т. 203, 402 (1972).