

ТВЕРДОФАЗНАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ АМОРФНЫХ ПЛЕНОК УГЛЕРОДА

В. М. Кулинич, А. А. Сокол, В. М. Шулаев, Ю. Ф. Гузычко

Одним из наиболее эффективных кристаллизаторов аморфного углерода является никель, но представления о механизме образования кристаллической фазы неоднозначны. Имеющиеся в литературе экспериментальные результаты объясняются эпитаксиальной кристаллизацией на межфазной границе кристаллический никель—аморфный углерод [1], переносом атомов углерода по поверхности частиц металла, движущихся в аморфной матрице [2], либо через объем металлических островков, мигрирующих по поверхности аморфной углеродной пленки [3]; растворением аморфной фазы углерода в никеле при изотермическом нагреве с последующим выделением углерода в виде кристаллического графита на обеих поверхностях фольги при охлаждении [4]; растворением никеля в слабоупорядоченном углеродном материале и стимуляцией его атомами процессов графитации [5]. Цель данной работы — прямое исследование кристаллизационных процессов, протекающих в двухслойной пленочной системе кристаллический никель—аморфный углерод в процессе нагрева.

Пленочные двухслойные композиции (толщина отдельных компонент 20—30 нм) готовились последовательным осаждением в вакууме углерода и никеля на монокристалльные подложки из NaCl и Al₂O₃ (сапфир) при комнатной температуре. Свободные пленки изучались «на просвет», а нанесенные на сапфир — «на отражение» в электронографе ЭМР-100, в колонне которого образцы нагревались термически непосредственно в процессе наблюдения. Изменения морфологии объектов изучались в электронном микроскопе ЭМВ-100Л. Нагрев композиций проводился в ступенчатом режиме ($T=300\text{--}1300$ К, время выдержки $\tau=3$ мин) и изотермически (при $T=740, 870, 970$ К и $\tau=30$ мин).

По данным просвечивающей электронографии, в исходном состоянии пленки никеля были поликристаллическими, а углеродные — аморфными. Свободные пленки углерода, не содержащие примесей, остаются аморфными при нагреве до 1200 К. При нагреве пленочной композиции в ступенчатом режиме до $T < 970$ К не выявляются методом «на просвет» изменения в углеродной пленке. Дальнейшее повышение температуры приводит к появлению на электронограммах дифракционных отражений (100) и (110) графита, а при наклоне образца относительно электронного пучка — (002), (112) кольцевых рефлексов графита, последний из которых указывает на трехмерное упорядочение в кристаллизующейся пленке углерода. При изотермическом нагреве признаки графитации методом «на просвет» регистрируются при 740 К. Отметим, что независимо от режима нагрева пленочных композиций в диапазоне температур 740—1200 К не фиксировались дифракционные отражения посторонних фаз. Изучение морфологии двухслойной системы показало, что пленка металла теряет свою сплошность после ступенчатого нагрева до $T > 1050$ К или изотермической выдержки при 970 К. Отметим, что в процессе графитации пленка никеля остается сплошной.

Исследование кристаллизации аморфного углерода в двухслойной композиции на сапфире (никель—углерод—сапфир) методом «на отражение» выявило, что дифракционные рефлексы (002), (004), (006) графита возникают при 770 К. На рис. 1 приведена электронограмма образца при 970 К. На рис. 2 показана схема кристаллизации аморфного углерода в системе никель—углерод—сапфир, иллюстрирующая факт образования графита на свободной поверхности пленки никеля. По совокупности полученных результатов можно заключить, что процесс кристаллизации аморф-

ного углерода в двухслойной пленочной композиции с никелем связан с растворением аморфной фазы в металле, массопереносом углерода на свободную поверхность с последующим образованием на ней пленки графита. Движущей силой процесса является возникновение градиента концентрации из-за различной растворимости кристаллической и аморфной фаз углерода в никеле [6]. Градиент концентрации ΔC связан с разностью химических потенциалов $\Delta \mu$ атомов углерода в этих фазах соотношением

$$\Delta C = C_r [\exp(\Delta \mu / RT) - 1],$$

где C_r — концентрация углерода в насыщенном растворе при контакте никеля с графитом, R — универсальная газовая постоянная. Величина $\Delta \mu$ для полностью неупорядоченного углерода по отношению к графиту составляет около 5 кДж/моль [6], что может приводить к значительному пересыщению твердого раствора углерода в никеле при одновременном



Рис. 1. Электронограмма «на отражение» композиции никель—аморфный углерод на сапфире при 970 К.

Интенсивные рефлексы — отражения от базисных плоскостей графита.

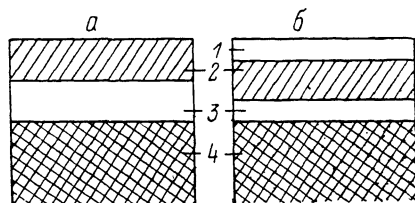


Рис. 2. Схема кристаллизации аморфного углерода в композиции никель—аморфный углерод на сапфире.

$T=300$ К (а), $T > 770$ К (б). 1 — C_r , 2 — Ni, 3 — Сах, 4 — Al_2O_3 .

контакте металла с аморфной и кристаллической фазами углерода. Механизм образования пленки графита из пересыщенного твердого раствора на свободной поверхности никеля, видимо, аналогичен рассмотренному в работе [7].

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Льяной В. И., Чепур С. А. // Черная металлургия. 1980. № 7. С. 94—98.
- [2] Городецкий А. Е., Евко Э. И., Захаров А. П. // ФТТ. 1976. Т. 18. № 2. С. 619—621.
- [3] Lamber R., Jaeger N., Schulz-Ekloff G. // Surf. Sci. 1988. V. 197. N 3. P. 402—414.
- [4] Derbyshire F. J., Presland A. E. B., Trimm D. L. // Carbon. 1972. V. 10. N 1. P. 114—115.
- [5] Дударев Е. Ф., Туровец Л. А. // Порошковая металлургия. 1985. № 7. С. 72—77.
- [6] Шипков Н. И., Костиков В. И., Непрошин Е. И., Демин А. В. Рекристаллизованный графит. М., 1979. 184 с.
- [7] Тонтегоде А. Я., Рутьков Е. В. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 5. С. 1306—1311.

Харьковский физико-технический институт АН УССР
Харьковский политехнический институт им. В. И. Ленина
Харьков

Поступило в Редакцию
29 июня 1989 г.