

## NASTAJANJE KRUPNIH KRISTALA DIJAMANTA PRI HEMIJSKOM DEPONOVANJU IZ PARNE FAZE UZ POMOĆ KISEONIČNO-ACETILENSKOG PLAMENA

Slobodan Marinković i Slavica Zec, Laboratorija za materijale Instituta za nuklearne nauke "Vinča"

*Sadržaj - Prikazani su rezultati dobijanja krupnih kristala dijamanta pri višedimenzionalnom deponovanju kiseonično-acetilenskim plamenom.*

### 1. U V O D

Poslednjih godina je objavljeno nekoliko radova posvećenih ispitivanju krupnih dijamantskih kristala kakvi se dobijaju hemijskim deponovanjem iz parne (HDP) faze metodom oksiacetilenskog plamena [1-3] ili mikrotalasne plazme [4]. Snail i Hanssen [1] su, koristeći oksiacetilenski plamen, dobijali pri višedimenzionalnom deponovanju na temperaturi 900-1000 °C krupne (>100 μm) dijamantske kristale na nedijamantskim podlogama. Kristali su imali glatke orijentisane plosni {100}. Autori su, međutim, konstatovali da su ti kristali često bili na postoljima koja su ih termički izolovala od podloge, tako da je njihova realna temperatura bila iznad 1250 °C (što je bila granica detekcije korišćenog mernog instrumenta). Drugi radovi ovom metodom [2,3] odnose se na postupke usmerene na dobijanje krupnih pravilnih kristala dijamanta (do 1 mm), dok je u radu [4] opisano dobijanje krupnih oktaedarskih kristala metodom mikrotalasne plazme.

U ovom radu su ukratko rezimirana naša zapažanja u vezi sa nastajanjem krupnih kristala dijamanta metodom oksiacetilenskog plamena, kakva se koristi za dobijanje dijamantskih prevlaka.

### 2. EKSPERIMENTALNI DEO

Jednostavna aparatura kakva se koristi za deponovanje dijamanta opisana je ranije [5]. Radi se o konvencionalnoj baklji za zavarivanje sa izlaznim otvorom od 1 mm. Kao podloga za deponovanje dijamanta korišćena je molibdenska pločica polirana dijamantskom pastom koja je u kontaktu sa bakarnim blokom koji se hladi vodom. Temperatura se reguliše podešavanjem termičkog kontakta podloge i bakarnog bloka, a meri se

tempospojem hromel-alumel koji se postavlja u krater izbušen sa donje strane podloge. Na taj način je termospoj bio u neposrednoj blizini površine podloge zagrevane plamenom. Brzine protoka acetilena i kiseonika su podešavane uz pomoć osetljivih igličastih ventila, a merene rotametrima. Parametri deponovanja bili su: ukupan protok (acetilen plus kiseonik) između 230 i 310 l/h; odnos protoka acetilena i kiseonika (R) 1.03 do 1.07; temperatura podloge ( $T_p$ ) između 700 i 765 °C, a samo u jednom eksperimentu 950 °C.

Pod opisanim uslovima dijamantske prevlake su deponovane unutar manje ili više kružne oblasti prečnika oko 5 mm, čiji je centar predstavljala osa plamena. Deblje prevlake su se po pravilu odvajale od podloge. Za njihovo ispitivanje korišćene su metode rendgenske difrakcije, skenirajuće elektronske mikroskopije i ramanske spektroskopije.

Rendgenskom difrakcijom su određivane: konstanta rešetke dijamanta iz položaja difrakcionog maksimuma (311)  $K\alpha_1$ ; prividne veličine kristalita u pravcima <110> i <111>,  $L_{220}$  i  $L_{111}$ , određene iz širina na polovini maksimuma odgovarajućih  $K\alpha_1$  profila (FWHM), korigovanih za instrumentalno širenje; i odnos intenziteta  $K\alpha_1$  refleksija (220) i (111), ( $I_{220}/I_{111}$ ).

Ramanski spektri su dobijeni uz pomoć argonskog lasera, pri čemu je za ekscitaciju korišćena linija na 514.5 nm.

### 3. REZULTATI I DISKUSIJA

Pri dugotrajnom deponovanju dijamantskih prevlaka na molibdenskoj podlozi čija je temperatura bila u intervalu 700-750 °C, zapažena je pojava usijanih čestica koje su se pojavljivale posle više od jednog sata rada i koje su postajale sve brojnije i svetlije pri daljem deponovanju. Kod (ohladjenih) prevlaka dobijenih deponovanjem u toku 3-4 sata bilo je moguće da se i golim okom zapazi svetlucanje pojedinačnih kristala.

Mikroskopsko ispitivanje dobijenih prevlaka je pokazalo da se radi o relativno krupnim kristalima čije su plosni  $\{100\}$  paralelne ravni prevlake (odnosno ravni molibdenske podloge), a čija je veličina dostizala i do 200  $\mu\text{m}$ .

Krupni kristali (Sl. 1) se uvek javljaju kao pojedinačni i sa dobro definisanim plosnima  $\{100\}$ . Plosni  $\{100\}$  su uvek više ili manje paralelne ravni uzorka, odnosno ravni podloge. Ovi kristali su uvek znatno iznad glavne



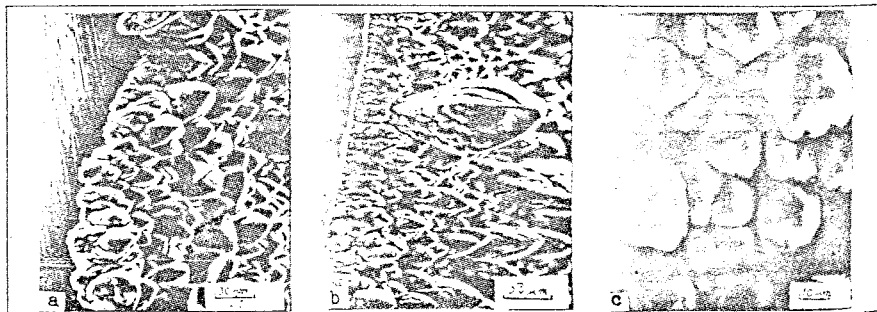
Sl. 1. Primeri krupnih kristala: a, b - plosni  $\{100\}$  u prevlakama dobijenim posle 4 sata deponovanja; c - krupni kristali su znatno iznad glavne populacije kristala

populacije (oktaedarskih) kristala, koja čini kontinualan sloj. U najdrastičnijem slučaju, kod uzorka koji je deponovan 4 sata na temperaturi oko 700  $^{\circ}\text{C}$ , debljina glavnog sloja iznosi oko 50  $\mu\text{m}$ , a najkrupniji kristali  $\{100\}$  su čak 150-200  $\mu\text{m}$  iznad ovog sloja.

Dalje, dimenzije krupnih kristala su utoliko veće ukoliko duže traje deponovanje. Tako, dimenzije najkrupnijih kristala posle deponovanja od 4 sata iznose skoro 200  $\mu\text{m}$ , dok su dimenzije

kristala posle jednočasovnog deponovanja najviše oko 35  $\mu\text{m}$ . Ispitivanje preloma pokazuje da krupni kristali  $\{100\}$  postaju od oktaedarskih tako što vrh rastućeg oktaedarskog kristala kada dostigne neku visinu, od tačke prerasta u minijaturni kvadrat (odnosno pravougaonik). Taj prelaz oktaedra u kubo-oktaedar se vrši kada je kristal znatno iznad glavne populacije kristala (sl. 2).

Ova pojava se može objasniti na sledeći



Sl. 2. a, b (prelom) - kada jedan kristal dovoljno poraste iznad ostalih, zagreva se više od njih i od oktaedarskog postaje kubo-oktaedarski; c (pogled odozgo) - vrhovi oktaedara upravo se "zaravnjuju"

način. U toku deponovanja neki kristali porastu više od drugih (jedan razlog nejednakog rasta kristala je objašnjen u radu [6]). Pošto je kod

većih kristala plamenu izložena veća površina, oni primaju veću količinu toplote; s druge strane, pošto su ovi kristali u kontaktu sa podlogom samo na

maloj površini, a njihov kontakt sa drugim kristalima ne postoji u gornjem delu jer su porasli više od drugih, odvođenje toplote je srazmerno manje nego kod drugih kristala. Zahvaljujući tome, temperatura ovakvih kristala je viša, što utiče na njihov još brži rast, a ovo ima za posledicu veće zagrevanje, itd. Do ravnoteže svakako dolazi zbog većih gubitaka toplote zračenjem na visokoj temperaturi. Kada se dostigne temperatura pri kojoj je brzina rasta u pravcu  $\langle 110 \rangle$  manja od one u pravcu  $\langle 111 \rangle$ , dolazi do nastajanja pljosni  $\{100\}$ . Temperatura krupnih kristala nije mogla da se

meri, ali njihovo usijanje pokazuje da je verovatno znatno iznad  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ .

Kako izgleda rast krupnih kristala, pokazano je na sl. 2. Slike 2-a i 2-b pokazuju prelom prevlake kod koje su neki od kristala upravo dostigli stadijum pri kome se morfologija menja iz oktaedarske u kubno-oktaedarsku. Naime, samo kod nekih kristala se može zapaziti mala zaravnjena površina na vrhu rastuće piramide. Ovo je još jasnije kada se pogleda i snimak gornje površine (Sl. 2-c) na kome se vidi da su vrhovi oktaedara nekih kristala upravo počeli da se "zaravnjuju".



Sl. 3. Prelom (a) i snimci odozgo (b, c) pokazuju da krupni kristali najčešće nisu pravilni, osim što imaju "glatke" pljosni  $\{100\}$

Dalji stadijum rasta pljosni  $\{100\}$  se vidi sa sl. 3, kako na prelomu (sl. 3-a), tako i na snimcima odozgo (sl. 3-b,c). Sa mikroskopskih snimaka se takođe vidi da, iako su pljosni  $\{100\}$  glatke, uslovi nisu pogodni za nastajanje pravilnih kubno-oktaedarskih kristala, pa stoga dolazi do nepravilnosti u rastu, ali i do nastajanja nedijamantske faze (kapljičasti oblici po obodu rastućeg kristala na sl. 3-a). Ovo bi moglo da bude posledica nekontrolisanog rasta temperature krupnih kristala.

Ispitivanje prevlaka koje sadrže krupne kristale rendgenskom difrakcijom i ramanskom spektroskopijom pokazuje da se radi o relativno dobroj kristalnoj uredjenosti, što se vidi pre svega iz vrednosti poluširine rendgenske refleksije (111) koje su u intervalu od 0.11 do 0.22. Dobra kristalna uredjenost je svakako posledica velikih brzina gasne smeše [7]. Medjutim, korišćenim metodama nisu mogli da se posebno ispituju krupni kristali, već je ispitivana dijamantska prevlaka kao celina.

#### 4. ZAKLJUČAK

Pri relativno dugotrajnom deponovanju dijamantskih prevlaka, neki kristali porastu znatno više od drugih. Takvi kristali primaju veću količinu toplote od plamena jer je njihova površina veća, a odvođenje toplote je srazmerno manje pošto su oni u kontaktu sa podlogom samo na maloj površini, a njihov kontakt sa drugim kristalima ne postoji u gornjem delu jer su porasli više od drugih. Zbog toga dolazi do njihovog većeg zagrevanja, a ovo ima za posledicu još brži rast. Rezultat je nastajanje kristala koji porastu daleko iznad prosečne populacije. Osim toga, zbog njihove visoke temperature, morfologija je takođe promenjena, pa od oktaedarskih nastaju kubno-oktaedarski kristali. Nepravilnost oblika krupnih kristala je verovatno posledica suviše visoke temperature, pri kojoj je favorizovano deponovanje nedijamantskog karbona.

## LITERATURA

- [1] K.A. Snail and L.M. Hanssen, *J. Cryst. Growth*, 112 (1991) 651.
- [2] X.H. Wang, W. Zhu, J.von Windheim and J. T. Glass, *J. Cryst. Growth*, 129 (1993) 45.
- [3] T. Abe, M. Suemitsu, N. Miyamoto and N. Sato, *J. Appl. Phys.*, 73 (1993) 971.
- [4] S.A. Stuart, S. Praver and P.S. Weiser, *Appl. Phys. Lett.*, 62 (1993) 1227.
- [5] S. Marinković and S. Zec, *J. Serb. Chem. Soc.*, 58 (1993) 679.
- [6] Ch. Wild, N. Herres and P. Koidl, *J. Appl. Phys.*, 68 (1990) 973.
- [7] S. Marinković and S. Zec, *Diamond Related Mater.*, (in press).

Abstract - Presented are the results of a study of the large diamond crystals formed by multi-hour chemical vapour deposition using oxygen-acetylene flame.

### LARGE DIAMOND CRYSTALS FORMED BY COMBUSTION FLAME CVD

Slobodan Marinković and Slavica Zec