

Bin Tian, Wenyang Wang, Yong Xu*, Zhenxing Liu, Ruichao Ge

School of Materials Science & Engineering,
Shandong Jianzhu University, Jinan, P.R. China

*xuyong2612@sdjzu.edu.cn

Дослідження інтерфейсу алмаз/металева плівка та аналіз валентної електронної структури росту алмазу

Інтерфейс алмаз/металева плівка досліджували за допомогою трансмісійної електронної мікроскопії та дифракції зворотного розсіювання електронів. Властивості цього інтерфейсу є важливими у процедурі переходу графіт/алмаз, коли металева плівка із системи Fe–Ni–C покриває алмаз під час його росту за високого тиску і високої температури. Виявлено, що інтерфейс металевої плівки складається з γ -(Fe,Ni) і орторомбічного Fe_3C , причому γ -(Fe,Ni) присутній у тетрагональних формах, відкриті поверхні яких, ймовірно, є поверхнями кристалів (001). Розраховано валентні електронні структури Fe_3C , γ -(Fe,Ni) і алмазу, а також проаналізовано різницю відносної електронної щільності поверхонь росту алмазу за допомогою емпіричної електронної теорії твердих тіл і молекул. Виявлено, що відносна різниця електронної густини інтерфейсів Fe_3C /алмаз є неперервною в першому порядку наближення, що вказує на те, що атоми вуглецю, що розкладаються з Fe_3C , можуть бути перетворені в структуру алмазу. Встановлено, що відносна різниця електронної густини γ -(Fe,Ni)/ Fe_3C є безперервною. Зроблено припущення, що атоми вуглецю для росту алмазу можуть виникати в результаті розкладання Fe_3C , а γ -(Fe,Ni) служить каталітичною фазою, що сприяє розкладанню Fe_3C .

Ключові слова: інтерфейс алмаз/плівка, ріст алмазу, валентна електронна структура.

ВСТУП

Одним з методів виробництва промислових алмазів, що найчастіше застосовують, є використання графітових дисків і дисків-каталізаторів у зборці комірки для створення статичного тиску [1–4]. Під час синтезу алмазу за високого тиску і високої температури (НРНТ) тонка плівка розплавленого металу покриває зростаючий алмаз, що має значний вплив на процес росту [5–8]. Вважають, що атоми вуглецю з графіту проходять через інтерфейс між алмазом та металевою плівкою, і зрештою сприяють зростанню кристала алмазу [9, 10]. Однак залишається незрозумілим, чи походять атоми вуглецю безпосередньо з графіту чи з деяких перехідних фаз у металевій плівці. Крім того, трансформацію алмазу на межі алмаз/металева плівка ще не повністю вивчено. Тому для кращого розуміння механізму росту алмазу слід провести подальші дослідження металевої плівки, зокрема інтерфейсу алмаз/металева плівка.

Емпірична електронна теорія (ЕЕТ) поєднує теорію валентного зв'язку Полінга з енергетичною зонною теорією та довела свою ефективність у різ-

них областях дослідження матеріалів. Повний огляд ЕЕТ можна знайти в [11–17]. За допомогою ЕЕТ на основі кристалічної структури можна обчислити структуру валентних електронів (VES) твердих тіл і молекул, а також густину ковалентних електронів конкретних кристалічних площин. Удосконалена версія теорії Томаса–Фермі–Дірака, розроблена Ченгом (TFDC), враховує безперервний характер розподілу електронної густини на міжатомних границях усередині матеріалів [18–23].

У роботі досліджено мікроструктуру та орієнтацію кристалічних поверхонь інтерфейсів металевих плівок, які контактували з вирощеним алмазом. Було розраховано валентну електронну структуру (VES) як алмазу, так і фаз, присутніх на інтерфейсі металеві плівки, включно з їхніми спільними площинами. Різниця відносної електронної густини (REDD) на відповідних межах росту алмазів аналізували за допомогою ЕЕТ. Далі було досліджено взаємозв'язок між ростом алмазу та тонкою структурою інтерфейсу металеві плівки. З точки зору структури валентних електронів обговорено механізм синтезу алмазу в присутності каталізатора системи Fe–Ni–C.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Монокристал алмазу був синтезований в апараті з кубічним ковадлом типу KY-7200T за високої (1350 °C) температури і високого (5,5 ГПа) тиску з використанням синтетичного графіту як джерела вуглецю та сплаву Fe₇₅Ni₂₅ в якості каталізатора. Графітові диски розміщували по черзі з дисками зі сплаву, з утворенням спорядження комірки. Після завершення синтезу зборку комірки виймали з апарату з кубічним ковадлом для загартування. Таким способом металеві плівки із системи Fe–Ni–C можна отримати за кімнатної температури та атмосферного тиску.

Інтерфейс металеві плівки, що контактує з вирощеним алмазом, досліджували за допомогою скануючого електронного мікроскопа з польовою емісією (FESEM) типу SUPRA55 і обладнання для дифракції зворотного розсіювання електронів (EBSD) типу 4QBSD відповідно. Після цього лусочку плівки обережно видаляли зі спорядження комірки з використанням оптичного мікроскопа, а потім лусочку готували подрібненням іонами аргону, поки вона не стала придатною для спостереження за допомогою трансмісійного електронного мікроскопа (TEM) типу Hitachi H-800.

РЕЗУЛЬТАТИ І ОБГОВОРЕННЯ

Мікроструктура інтерфейсу металеві плівки

Наявність орторомбічних фаз Fe₃C і γ-(Fe,Ni) на інтерфейсі металеві плівки спостерігали за допомогою TEM-аналізу (рис. 1 і 2). Їхню кристалічну структуру було підтверджено за допомогою індексації картин вибраної області дифракції електронів (SAED). Наразі не було виявлено кристалів алмазу чи графіту в прямому контакті з вирощеним алмазом всередині інтерфейсу металеві плівки. Це свідчить про те, що перетворення графіту в алмаз відбувається не безпосередньо, а через поетапний механізм із залученням каталізаторів.

Аналіз орієнтації кристала

Морфологію інтерфейсу металеві плівки в контакті з вирощеним алмазом можна спостерігати на рис. 3, а за допомогою FESEM. Як видно, інтерфейс характеризується численними нанорозмірними частинками у формі піраміди/конуса разом із кількома частинками тетрагональної форми, розкиданими по всій поверхні.

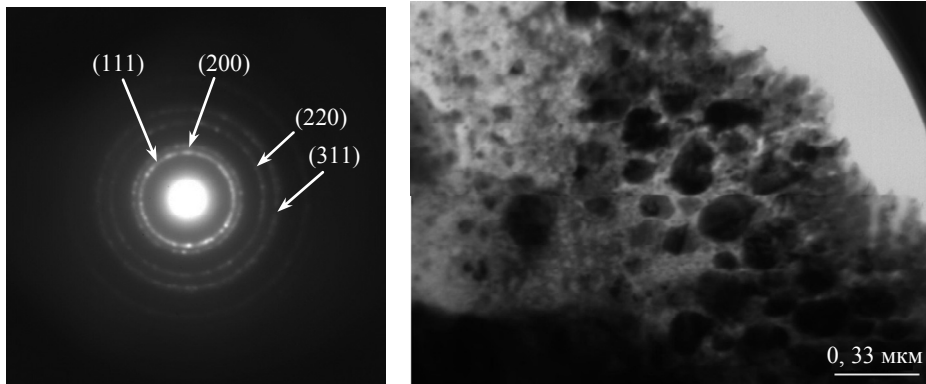


Рис. 1. ТЕМ-зображення частинок γ -(Fe,Ni) на інтерфейсі плівки та відповідна картина вибраної області дифракції електронів.

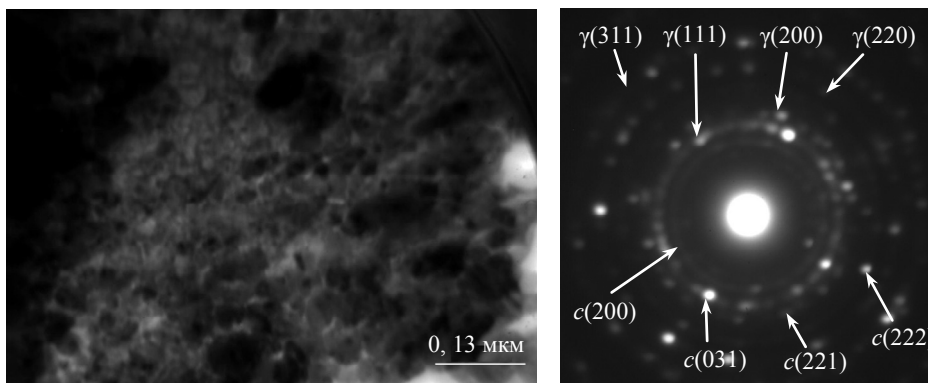


Рис. 2. ТЕМ-зображення частинок γ -(Fe,Ni) і Fe_3C на інтерфейсі плівки та відповідна картина вибраної області дифракції електронів.

Пірамідальні грані форм пірамід/конусів не відповідають критеріям кута перетину 70° із приймачем зображення лінзи, а їхня мала площа поверхні ускладнює прийом приймачем достатньо ефективних сигналів. Отже, за допомогою EBSD [24] можна проаналізувати лише кристалічну орієнтацію тетрагональних форм на інтерфейсі. На рис. 3, б показано картину зворотного розсіювання електронів тетрагональних форм, присутніх на інтерфейсі.

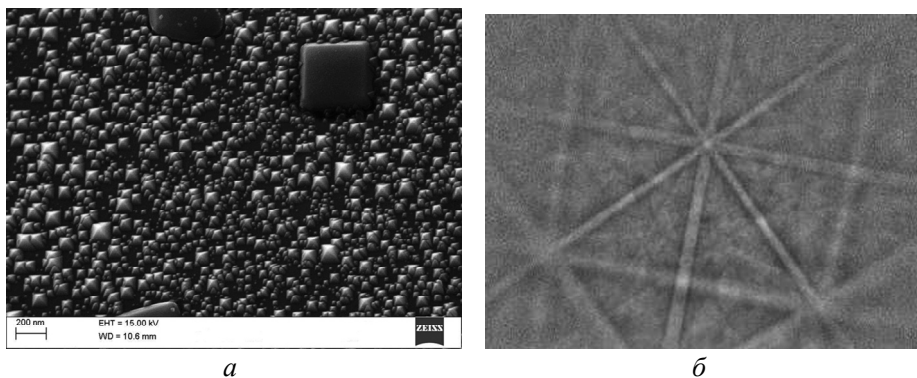


Рис. 3. FESEM-зображення металевих інтерфейсів, що контактують із вирощеним алмазом, (а) і картина зворотного розсіювання електронів тетрагональних форм у інтерфейсі (б).

На основі аналізу, проведеного за допомогою п'ятиканальної системи збору даних, фазовий склад близький до кубічної структури γ -(Fe,Ni). Крім того, ймовірно, що відкриті поверхні частинок тетрагональної форми мають кристалографічний індекс (001), що вказує на те, що вони паралельні площині матриці. Ці знахідки свідчать про те, що γ -(Fe,Ni) знаходиться в авангарді перетворення графіту в алмаз.

Розрахунок валентної електронної структури алмазу, Fe₃C та γ -(Fe,Ni)

Параметри кристалічної ґратки алмазу, Fe₃C і γ -(Fe,Ni) було розраховано за тиску 5,5 ГПа і температури 1350 °С за допомогою методу, викладеного в [25], з результатами, зведеними в табл. 1, де наведено також кристалічну структуру та відповідні значення параметрів кристалічної ґратки за кімнатної температури та атмосферного тиску (RTAP).

Таблиця 1. Параметри ґратки алмазу, Fe₃C і γ -(Fe,Ni)

	Просторова група	Параметри ґратки, нм	
		за НРНТ	за RTAP
Алмаз	O_A^7 -Fd3m	$a = 0,35729$	$a = 0,35668$
Fe ₃ C	<i>Pbnm</i>	$a = 0,46474$ $b = 0,52400$ $c = 0,68798$	$a = 0,45144$ $b = 0,50787$ $c = 0,67287$
γ -(Fe,Ni)	<i>Fm3m</i>	$a = 0,36281$	$a = 0,35711$

Структури валентних електронів і середню густину ковалентних електронів загальних площин в алмазі, Fe₃C і γ -(Fe,Ni) було визначено за допомогою методу різниці довжин зв'язків на основі ЕЕТ разом із методами, описаними в [16, 26, 27] (детальні розрахунки не приведено). У табл. 2 наведено середні значення густини ковалентних електронів для відповідних спільних площин у алмазі, Fe₃C та γ -(Fe,Ni).

Крім того, з дотриманням визначення, наведеного в [17], було розраховано відносну різницю електронної густини (REDD) інтерфейсів Fe₃C/алмаз і Fe₃C/ γ -(Fe,Ni) (див. табл. 3 і 4 відповідно).

Таблиця 2. Середня густина ковалентних електронів площин в алмазі, графіті, Fe₃C та γ -(Fe,Ni)

Загальна площа (hkl)	$\Sigma_{nc}^{(hkl)}$	$S_{(hkl)}$, нм ²	$\rho_{(hkl)}$
D(100)	0,29776	0,12766	2,33252
D(111)	0,43212	0,11055	3,90870
D(110)	7,27064	0,18053	40,27318
Fe ₃ C(100)	1,36762	0,36050	3,79368
Fe ₃ C(010)	0,91638	0,31973	2,86611
Fe ₃ C(004)	7,52996	0,24352	30,92132
Fe ₃ C(001)	1,64628	0,24352	6,76035
γ -(Fe,Ni)(100)	2,59168	0,13163	19,68896
γ -(Fe,Ni)(111)	3,82272	0,11400	33,53385
γ -(Fe,Ni)(110)	1,29776	0,18615	6,97141

Таблиця 3. Різниця відносної електронної густини інтерфейсів Fe₃C/алмаз, %

	Fe ₃ C(100)	Fe ₃ C(010)	Fe ₃ C(004)	Fe ₃ C(001)
D(100)	47,7	20,5	171,9	97,4
D(111)	3,0	30,8	155,1	53,5
D(110)	165,6	173,4	26,3	142,5

Таблиця 4. Різниця відносної електронної густини інтерфейсів Fe₃C/γ-(Fe,Ni), %

	Fe ₃ C(100)	Fe ₃ C(010)	Fe ₃ C(004)	Fe ₃ C(001)
γ-(Fe,Ni)(100)	135,4	149,2	44,4	97,8
γ-(Fe,Ni)(111)	159,3	168,5	8,1	132,9
γ-(Fe,Ni)(110)	59,0	83,5	126,4	3,1

Джерело вуглецю для росту кристалів алмазу є похідним від перетворення фази джерела вуглецю. Крім того, чим менше значення різниць відносної електронної густини у інтерфейсах між оголеними площинами алмазу та відповідними площинами джерела вуглецю, тим більше схожі валентні електронної структури двох суміжних площин і тим меншою є рушійна сила для перетворення атомів вуглецю з фази джерела вуглецю в алмазну структуру [26].

Як зазначено в табл. 3, REDD Fe₃C(100)/D(111) становить менше 10 %, що свідчить про те, що їхня електронна густина є неперервною в першому порядку наближення. У структурі Fe₃C електрони третього шару атомів Fe поглинають електрони зовнішнього шару вуглецю, таким способом перебудовують електронну орбіту вуглецю, щоб створити основу електронної структури для перетворення алмазу. Атоми вуглецю з новою електронною орбітою відокремлюються від інтерфейсу Fe₃C/алмаз і зазнають трансформації в структуру алмазу. Отже, виходячи з виду валентної електронної структури, можна дійти висновку, що джерело вуглецю для росту алмазу під час НРНТ може виникнути в результаті розкладання Fe₃C.

Крім того, REDD для γ-(Fe,Ni)(111)/Fe₃C(004) і γ-(Fe,Ni)(110)/Fe₃C(001) менше ніж 10 %, що вказує на те, що їхня електронна густина також є неперервною у першому порядку наближення. На основі аналізу VES можна припустити, що γ-(Fe,Ni) може каталізувати розкладання Fe₃C.

ВИСНОВКИ

За допомогою TEM та EBSD-аналізу в поєднанні з FESEM було виявлено Fe₃C і γ-(Fe,Ni) на поверхні інтерфейсу металеві плівки, яка безпосередньо контактувала з вирощеним алмазом. На основі аналізу VES інтерфейсу Fe₃C/алмаз і γ-(Fe,Ni)/Fe₃C можна зробити висновок, що перетворення алмазу відбувається на інтерфейсі металеві плівка/алмаз. Процес вирощування алмазу з використанням каталізатора системи Fe–Ni–C за НРНТ можна описати таким способом.

Спочатку вуглець дифундує з графіту та реагує з металевими елементами з каталізатора з утворенням карбіду (карбіду I). Через початкову нестачу вуглецю під час синтезу алмазу металеві елементи з навколишнього каталізатора швидко отримують атоми вуглецю, присутні в карбіді I, що приводить до його перетворення на твердий розчин [γ-(Fe,Ni)]. Під час протікання безпе-

рервних реакцій з'являється розплавлена плівка, яка швидко кристалізується у вигляді плівки твердого розчину. Коли вміст вуглецю в плівці твердого розчину збільшується, атоми вуглецю реагують з металевими елементами і знову утворюють карбіди (карбід II). Збагачення атомів вуглецю в карбіді II приводить до зародження алмазу в певний момент. Крім того, атоми вуглецю, що розщеплюються з карбіду II, осідають на інтерфейсі Fe_3C /алмаз і слугують прямим джерелом вуглецю для росту алмазу. Після розщеплення атомів вуглецю з карбіду II, атоми Fe та Ni знову переходять у твердий розчин.

Під час процесу росту алмазу γ -(Fe,Ni) сприяє розкладанню карбідів типу Fe_3C і діє як каталітична фаза.

ФІНАНСУВАННЯ

Ця робота була підтримана Національним фондом природничих наук Китаю за грантами № 50972084 і 51002090 і Фондом природничих наук провінції Шаньдун Китаю за грантом № ZR2010EM050.

КОНФЛІКТ ІНТЕРЕСІВ

Автори заявляють, що вони не мають конфлікту інтересів.

Bin Tian, Wenyang Wang, Yong Xu, Zhenxing Liu, Ruichao Ge
School of Materials Science & Engineering,
Shandong Jianzhu University, Jinan, P.R. China
Investigation of diamond/metallic film interface and valence
electron structure analysis of diamond growth

The diamond/metallic film interface has been studied using transmission electron microscopy and electron backscatter diffraction. This interface is significant in the graphite/diamond transition procedure, where a metallic film from the Fe–Ni–C system covers the diamond during its growth at high pressure and high temperature. It is revealed that the metallic film interface consists of γ -(Fe,Ni) and orthorhombic Fe_3C , with γ -(Fe,Ni) present in tetragonal shapes whose exposed surfaces are likely to be (001) crystal surfaces. Furthermore, the valence electron structures of Fe_3C , γ -(Fe,Ni), and diamond were calculated, and the relative electron density differences of diamond growth interfaces were analyzed using the empirical electron theory of solid and molecules. It is found that the relative electron density differences of Fe_3C /diamond interfaces are continuous at the first order of approximation, indicating that the carbon atoms decomposing from Fe_3C can be transformed into diamond structure. Additionally, the relative electron density differences of γ -(Fe,Ni)/ Fe_3C interfaces were found to be continuous. Therefore, it is suggested that carbon atoms for diamond growth may come from the decomposition of Fe_3C , while γ -(Fe,Ni) serves as a catalytic phase to promote the decomposition of Fe_3C .

Keywords: diamond/film interface, diamond growth, valence electron structure.

1. Zhang Y., Wang X., Jia X., et al. A review on detonation synthesis nanodiamond and its applications. *J. Nanomater.* 2017. Vol. 2017, art. 8571031.
2. Huang Z., Shimizu K. Diamond chemical vapor deposition: a review of recent progress. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 2016. Vol. 20, no. 4. P. 227–240.
3. Ehrlich S.N., Field J.E. High-pressure synthesis of diamond. *Rep. Progr. Phys.* 2003. Vol. 66, no. 6, art. 859.
4. Derry T.E., Hunt C.R., Field J.E. The synthesis and growth of diamond crystals. *Rev. Mod. Phys.* 1998. Vol. 70, no. 1, art. 65.
5. Collins A.T., Herschbach D.R. Unusual surface chemistry of diamond during synthesis from the vapor phase. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 2001. Vol. 98, no. 3. P. 895–898.
6. Deane S.C., Mitchell B.S. The growth of diamond by chemical vapour deposition: the effect of a thin metal film on diamond morphology. *Diam. Relat. Mater.* 1994. Vol. 3, nos. 2–5. P. 428–432.

7. Ozawa M., Ohfuji H., Hirao N., Kondo T. Growth mechanism of mantle-derived polycrystalline diamonds in the presence of a molten metallic film. *Earth Planet. Sci. Lett.* 2010. Vol. 300, nos. 1–2. P. 69–75.
8. Wang J., Xu B., Liu L., et al. In situ observation of a gold-encapsulated diamond growth process in a laser-heated diamond anvil cell. *Nat. Commun.* 2019. Vol. 10, no. 1. P. 1–9.
9. Kanda H., Seki T., Kusaba K., et al. Direct observation of graphite/diamond interface reaction at high pressure and high temperature. *Condens. Matter Phys.* 2004. Vol. 16, no. 33, art. S3319.
10. Zhu Q., Huang H., Li J., et al. The role of Ni in diamond/Cu–Ni alloy composites synthesized by high-pressure high-temperature method with multi-source carbon. *Mater. Charact.* 2021. Vol. 173, art. 110967.
11. Pettifor D.G. *Empirical Electron Theory for Solids and Molecules*. Oxford University Press, 1996.
12. Heine V. Empirical electron theory of solids. *Adv. Phys.* 1971. Vol. 20, no. 1. P. 27–137.
13. Ross R.B. *Empirical Electron Theory of Solids and Molecules: A tribute to John Pople*. Springer, 2007.
14. Pettifor D.G. The empirical electron theory: A status report. *Rep. Prog. Phys.* 1989. Vol. 52, no. 9. P. 1181–1225.
15. Soler J.M., Artacho E., Gale J.D., García A., Junquera J., Ordejón P., Sánchez-Portal D. The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation. *J. Phys. Condens. Matter.* 2002. Vol. 14, no. 11. P. 2745–2779.
16. Liu Z.L., Li Z.L. *Properties and Valence Electron Structure of Interfaces*. Beijing: Science Press, 2002.
17. Yu R.H. Crustal movement in China. *Chin. Sci. Bull.* 1978. Vol. 23. P. 217–220.
18. Cheng K.J., Cheng S.Y. On the theoretical basis of materials science. *Mater. Sci. Eng.* 1998. Vol. 1. P. 2–8.
19. Cheng Y. Enhanced Thomas–Fermi–Dirac theory. *Phys. Rev. Lett.* 1987. Vol. 58, no. 8. P. 760–763.
20. Perdew J.P., Zunger A. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Phys. Rev. B Condens. Matter Mater. Phys.* 1981. Vol. 23, no. 10. P. 5048–5079.
21. Chen L., Wang C.Z. Calculation of bulk properties of materials using Thomas–Fermi–Dirac density functional. *J. Chem. Theory Comput.* 2007. Vol. 3, no. 3. P. 1028–1037.
22. Marante A.L., Ruiz F.G. Continuous wavelet transform analysis of the Thomas–Fermi–Dirac functionals for many-electron atoms and molecules. *J. Chem. Theory Comput.* 2009. Vol. 5, no. 11. P. 3057–3065.
23. Burke K., Werschnik J., Gross E.K.U. Improved exchange–correlation functionals for accurate predictions of electronic properties in materials. *J. Phys. Condens. Matter.* 2006. Vol. 18, no. 15. P. S3039–S3052.
24. Yang P. *The Technology and Applications of EBSD*. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2007.
25. Li L., Xu B. Research progress of plateau meteorology in China. *Chin. Sci. Bull.* 2008. Vol. 53. P. 937–942.
26. Liu Z.L., Li Z.L., Huang Q. Land surface emissivity retrieval from satellite data. *Sci. China Earth Sci.* 2007. Vol. 50. P. 664–671.
27. Zhang R.L. *The Empirical Electron Theory in Solids and Molecules*. Changchun: Jilin University Press, 1993.

Надійшла до редакції 15.06.23

Після доопрацювання 15.06.23

Прийнята до опублікування 22.06.23