

关于金刚石结晶中五次对称轴的研究

物理学院 杨锐喆 00104076

在上一次的电子显微镜实验中,我们观察到了金刚石样品的表面有很少的具有五次对称轴的结构出现,经过查阅相关论文,找到了一些解释这一现象的方法。主要的图形和数据来自参考文献[1]。

化学气相沉积(CVD)金刚石的主要晶体缺陷为孪晶、层错和位错。这些缺陷可以存在于晶内或者晶界;缺陷密度、杂质含量与化学气相沉积的沉积条件有很大关系;一般缺陷密度和杂质含量随甲烷浓度的增加而增加;杂质的存在也直接影响金刚石晶体缺陷的形成;这些原因直接导致了 CVD 金刚石的五次孪晶的产生[1]。

金刚石晶粒孪晶现象一般出现在同一条件下连续沉积一定时间之后,孪晶的产生取决于气相中活性分子浓度和生长表面的活性位数目,当活性分子浓度大于活性位数目时,晶粒沿纵向和横向同时生长,形成孪晶的几率增大。金刚石的孪晶缺陷会因不同的生长面而不同。金刚石晶粒长大过程中(100)面方向长大时产生的缺陷较少,而(111)面方向长大时产生密度很高的微孪晶缺陷[2]。

金刚石晶体内存在大量的显微孪晶,主要分布在{111}晶面上,并可在晶体表面观察到。(100)面和(111)面不同,(100)面很光洁平整,没有条纹和台阶。这说明(100)面的缺陷比(111)面少。晶体缺陷和晶体取向之间的关系是由不同生长面的特性造成,生长面是(111)面时,表面形核相对容易些,在{111}面上原子排列次序为 ABCABC;形成孪晶后,原子排列次序为 ABCABACBA,形成孪晶面仅需要将 C--A 旋转 60° 。在{100}面上原子排列次序为 ABABAB,形成孪晶的排列次序为 ABABBABA,形成孪晶晶面需要 A 层原子平移才行,所需的能量较高;更因金刚石为共价晶体,C-C 键合力极强,因而在{100}面上晶核生长时,难以形成层错和孪晶。

下面通过具体计算解释五次对称轴的形成:

考虑金刚石晶体的晶面{111}和{11-1},它们是五次孪晶一个瓣的两个晶面,其夹角为

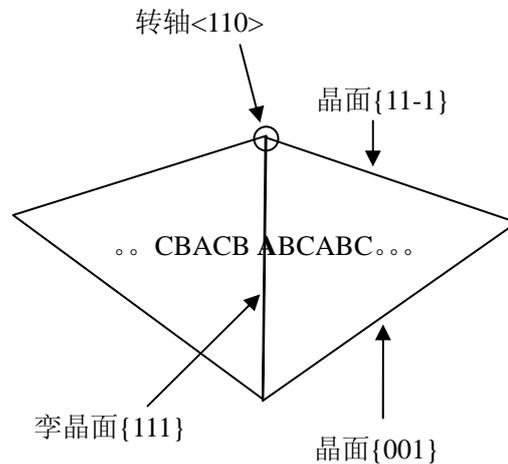
$$\cos \theta = \frac{1 \times 1 + 1 \times 1 + 1 \times (-1)}{\sqrt{(1^2 + 1^2 + 1^2)(1^2 + 1^2 + 1^2)}} = \frac{1}{3} \quad (1)$$

$$\theta = \arccos\left(\frac{1}{3}\right) \approx 70.5^\circ \quad (2)$$

可以注意到这里的 70.5° 度和形成五次对称轴所需要 72° 度十分接近。

孪晶是一种特殊的堆垛层错现象。对于一个正常的金刚石晶体,其堆积方式是六角密积

中的 ABCABC 式重复结构，其原胞是面心立方的布拉伐格子。下面考虑孪晶的形成：在面心立方的布拉伐格子中， $\{111\}$ 晶面族可以看成堆积面。如图一所示，左边的堆积情况是 ABCABC，而右边成关于 $\{111\}$ 面对称的分布，堆积情况是 CBACBA，总的排列是对称分布的 CBACBABCABC，中间的 A 代表孪晶界面。这样的话，两个孪晶瓣就连接起来了，以类似的方式，选取其他的堆积面即可得到五次孪晶。



图一：两个孪晶排列方式

五重孪晶是高次孪晶。一般金刚石、氮化硼、硅、锗和金等面心立方晶体都有可能形成五重孪晶。金刚石的五重孪晶团块是由 5 个“瓣”组成，每一个瓣相当于五重孪晶中的一个孪晶片体；两个瓣之间的界面便是五重孪晶界。金刚石的五重孪晶的孪晶面是 $\{111\}$ 面，以 $\langle 110 \rangle$ 为五重孪晶旋转轴。

5 个孪晶瓣绕公共的 $\langle 110 \rangle$ 五重孪晶旋转轴旋转排列而成。每次旋转 70.5° ，因此总共旋转了 352.5° ，留下 7.5° 的“缺口”或者“错配度”。五重孪晶排列示意图如图二。这个 7.5° 错配不一定集中在两个孪晶瓣之间。D. Dornignac 等[3] 用高分辨率透射电子显微镜观察到 1 个五重孪晶中心，发现其五部分的角度分别是： 70.5° ， 71° ， 73° ， 71.5° 和 74.5° 。为了弥补 7.5° 错配，五重孪晶颗粒在生长时一般在孪晶界形成许多堆垛层错、位错。B. E. Williams 等[3] 在研究中观察到 CVD 金刚石的五重孪晶中心在生长过程中会发生变形；五重孪晶的 7.5° 错配不是通过弹性变形来弥补，而是通过一系列位错来弥补，这些沿着孪晶界的位错可以被看作一个低角晶界和一个孪晶界重叠而成。

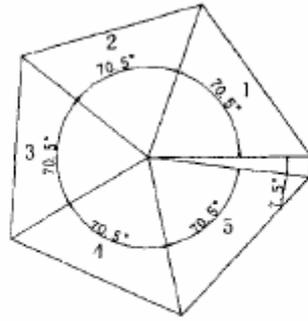


图 2 五重孪晶排列示意图

Fig. 2 schematic diagram of five-fold twin

摘自 参考文献[1] FIG.2

参考文献

[1] 黄元盛, 罗承萍, 邱万奇 化学气相沉积金刚石薄膜的晶体缺陷和杂质 中国表面工程 2004, 64 (1):5-9

[2] 袁逸, 杨保雄, 白元强, 等 微波等离子体 CVD 金刚石薄膜的显微结构 [J]. 北京科技大学学报, 1994, 16(3): 245-249.

[3] Dorignac D, Serin V, Delclos S, et al. *HREM and EXELFS investigation of local structure in thin CVD diamond films* [J]. *Diamond and Related Materials*, 1997, 6: 758-762.