

Влияние упаковки на воспроизводство сингонии кристалла кубического углерода

С.А. Неустроев

Национальный исследовательский университет «МИЭТ»

Influence of Packing on Reproduction of Singonia of c-C Crystal

S.A. Neoustroev

National Research University of Electronic Technology, Moscow

Рассмотрены особенности структуры алмаза и взаимодействие его с атомами углерода газовой фазы. Выявлена причина последовательности роста трехслойной структуры кристалла кубического углерода c-C. Показано, что процесс образования слоев кристалла кубического углерода самопроизвольный.

Ключевые слова: кубический углерод; гексагональная анаморфоза; тетраэдрические и гептаэдрические лунки; выбор атомами места в структуре c-C.

The specific features of the diamond structure and its interaction with the gas phase carbon atoms have been considered. The cause of the sequence of the c-C crystal three-layer structure has been revealed. It has been shown that the process of forming the layers of the carbon cubic crystal is spontaneous.

Keywords: c-C; hexagonal anamorphose; tetrahedron and heptahedron configuration holes; «selection» place for atoms outward medium on layer.

Введение. Воспроизводство сингонии кубического углерода (кубическая модификация алмаза c-C) наслаиванием атомов углерода из газовой фазы представляет значительный интерес. Эксперименты по осаждению алмаза из газовой фазы, содержащей летучие соединения углерода, начались еще в 1960-х гг. В.Г. Эверсол проводил опыты с использованием метана. В результате вес исходного порошка (1 г) увеличился на 600 мг. Под руководством академика Б.В. Дерягина на поверхности алмаза с применением метана выращены нитевидные кристаллы алмаза. Данные эксперименты описаны в работе [1]. В публикациях последних лет [2–4] указывается о необходимости сообщения атомам газовой фазы более значительной энергии, включая ускорение и возбуждение. Для этого в реакторе возбуждается разряд постоянного или переменного тока ВЧ- и СВЧ-диапазона и их комбинация.

Несмотря на очевидный успех в получении монокристаллических образований углерода со структурой алмаза, объемные монокристаллы и алмазные пленки в промышленном масштабе не выращиваются. Причиной является неполнота информации об особенностях структуры алмаза и о взаимодействии его с атомами углерода газовой фазы – компонентами химической реакции.

Для осуществления синтеза, т.е. образования свободными атомами молекулярных связей с атомами поверхности, необходимо кроме сообщения им дополнительной энергии учитывать топографию атомов и особенности строения субстрата и, как следствие, наличие потенциального барьера над поверхностью осаждения. Потенциальный барьер топологически неоднороден: по нормали над атомами он имеет одно значение, между атомами – другое, необходимо учитывать и роль второй координационной сферы. Влияние барьера проявляется в жестком сохранении сингонии наращиваемых слоев, или селекции, – каждый атом, приближающийся к поверхности, «выбирает» подготовленное ему место в кристаллической решетке. Этот выбор является следствием неоднородного распределения потенциала над поверхностью кристалла и проявляется в последовательности формирования слоев кристалла кубической модификации углерода *c*-C.

Особенности структуры *c*-C. Кристалл *c*-C в гексагональной анаморфозе представляет собой трехслойную структуру из сомкнутых атомов углерода, расположенных на плоскостях ... $A_{-1}, B_{-1}, C_{-1}, A$ (рис.1).

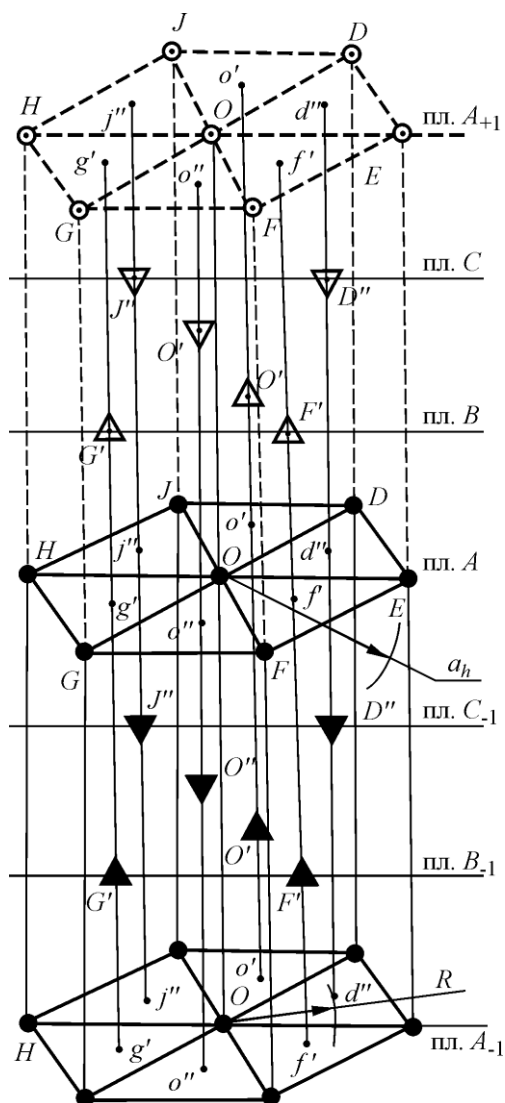


Рис.1. Расположение атомов в призме кристалла *c*-C и в построенной на его базовой плоскости *A* гипотетической призме (штриховые линии)

Атомы базовых плоскостей A_{-1} и A , обозначенные на рис.1 кружками черного цвета, вместе с атомами на двух промежуточных плоскостях B_{-1} и C_{-1} (по три атома на каждой) образуют геометрическое тело – гексагональную призму. На рис.1 она представлена составной частью кристалла *c*-C, а ее базовая плоскость A – гексагоном $DEFGHJ$, выходящим на поверхность.

Длина стороны гексагона a_h и высота c_h рассматриваемой призмы вычисляются по значению постоянной пространственной гранецентрированной кубической ячейки $a = 2,826195716 \cdot 10^{-10}$ м [5]. Радиус описанной окружности гексагона и расстояния между атомами совпадают: $a_h = a / \sqrt{2} = 1,9984220156 \cdot 10^{-10}$ м. Высота призмы равна сумме расстояний между плоскостями $\dots A_{-1} B_{-1} + B_{-1} C_{-1} + C_{-1} A = c_h$, т.е. тройной высоте правильного тетраэдра, вершиной которого является угол гексагона, а основание лежит на плоскости B_{-1} (или C_{-1}) [6]. Высота $H = a_h \cdot \cos \alpha$ ($\cos \alpha = \sqrt{2/3} = 1,631704858$). Соответственно, $c_h = 3H = 4,895114574 \cdot 10^{-10}$ м. Радиус окружности ортоцентров равносторонних треугольников гексагона равен двум третям их высоты: $R = 2/3 \cdot a_h \cos 30^\circ = 1,15378957 \cdot 10^{-10}$ м.

Гексагоны базовых плоскостей A_{-1} и A призмы разделены большими диагоналями на шесть равносторонних треугольников. Через их ортоцентры f', g', o' , а также d'', j'', o''

проведены вертикали $f' - f'$, $g' - g'$, $o' - o'$, $d'' - d''$, $j'' - j''$ и $o'' - o''$. Точки встреч вертикалей с плоскостями B_{-1} и C_{-1} совпадают с центрами атомов, находящихся на этих плоскостях.

На рис.1 на вертикалях треугольники черного цвета обозначают положение атомов на промежуточных плоскостях призмы: F'_{\blacktriangle} , G'_{\blacktriangle} , O'_{\blacktriangle} – на плоскости B_{-1} ; D''_{\blacktriangledown} , J''_{\blacktriangledown} , O''_{\blacktriangledown} – на плоскости C_{-1} . Атомы всех плоскостей разнесены в пространстве призмы так, что создается плотнейшая упаковка $\approx 74,05\%$ объема призмы. Она обеспечивается тесным соприкосновением сфер атомов рассматриваемой призмы и сфер атомов соседних призм.

Стадии образования гипотетической призмы c-C. Гипотетическая призма из сфер атомов углерода (см. рис.1) аналогична призме кристалла. Например, у них равны расстояния от точек f' , g' , o' и d'' , j'' , o'' до центров атомов F'_{\blacktriangle} , G'_{\blacktriangle} , O'_{\blacktriangle} и D''_{\blacktriangledown} , J''_{\blacktriangledown} , O''_{\blacktriangledown} гексагона плоскости A_{+1} . Рост кристалла c-C происходит при поступлении атомов углерода из внешней среды. При этом учитываются выявленные различия в расположении атомов на дне лунок с тетраэдрической и гектаэдрической конфигурацией. Они выражаются в последовательности образования наращиваемых слоев призмы. При этом остаются неизменными расстояния между плоскостями призмы.

Процесс роста кристалла c-C состоит из нескольких стадий. На рис.2,*a* приведена базовая плоскость A призмы и показано расположение центров атомов в гексагоне, а также положение ортоцентров треугольников f' , g' , o' и d'' , j'' , o'' . Центры поверхностных атомов кристалла (изображены окружностями) находятся на плоскости A . В действительности это полусферы, выступающие над этой плоскостью. Промежутки между полусферами атомов имеют очертания криволинейных треугольников. В границах гексагона их шесть, у трех острие направлено вверх, у трех оставшихся – вниз. Это лунки, их дном являются атомы, расположенные в глубине кристалла на плоскостях B_{-1} и C_{-1} . В случае атомов, находящихся на плоскости C_{-1} , образуются тетраэдрические лунки d'' , j'' , o'' . Дном этих лунок являются центры атомов D''_{\blacktriangledown} , J''_{\blacktriangledown} , O''_{\blacktriangledown} , которые расположены на вертикалях, проходящих через центры криволинейных треугольников. Атомы F'_{\blacktriangle} , G'_{\blacktriangle} , O'_{\blacktriangle} лежат на плоскости B_{-1} , а их центры совпадают с центрами косоугольных треугольников и являются дном гектаэдрических лунок. Соответственно, величина потенциала над ними в два раза меньше, чем у атомов тетраэдрических лунок.

Пространство влияния зарядов атомов D''_{\blacktriangledown} , J''_{\blacktriangledown} , O''_{\blacktriangledown} ограничено створом сфер атомов гексагона плоскости A . Для зарядов атомов F'_{\blacktriangle} , G'_{\blacktriangle} , O'_{\blacktriangle} , находящихся на плоскости B_{-1} , пространство влияния уменьшается створом атомов, находящихся на плоскости C_{-1} , и атомов гексагона плоскости A . Этот створ имеет вид криволинейного шестиугольника и является выходом гектаэдрической лунки. Размер створа можно представить в виде вписанной в криволинейный шестиугольник окружности радиусом $0,1827 \cdot 10^{-10}$ м.

Второй слой атомов (плоскость B) (рис.2,*б*) заполняет лунки с острием вверх f' , g' , o' (сплошные окружности). Центры сфер этих атомов находятся на плоскости B . Сферы атомов плоскости гексагона A (штриховые окружности) проведены в центре и углах гексагона. Из рисунка видно, что контуры лунок d'' и j'' преобразовались в криволинейные шестиугольники. Можно представить, что контур лунки o'' также стал криволинейным шестиугольником. В действительности это выходы гектаэдрических лунок. Их дном являются атомы призмы кристалла D''_{\blacktriangledown} , J''_{\blacktriangledown} и O''_{\blacktriangledown} , лежащие ниже, но на той же вертикали. При этом центр и углы гексагона O , D , J , H , G , F , E оказались центрами тетраэдрических лунок.

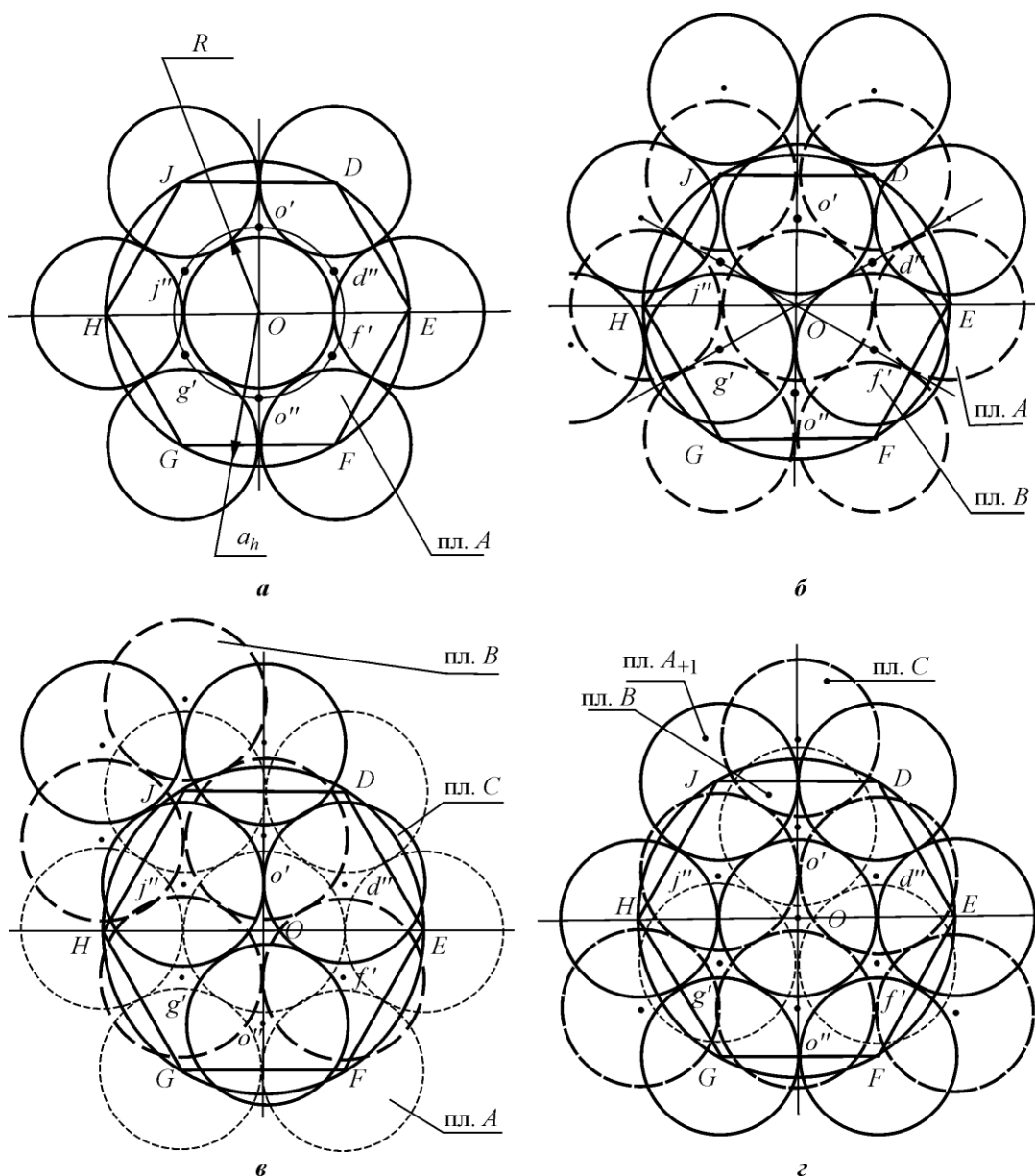


Рис.2. Последовательность стадий образования гипотетической призмы: а – исходное расположение атомов на плоскости А; б – заполнение атомами лунок плоскости А; в – заполнение атомами лунок плоскости В; г – заполнение атомами гексаэдрических лунок

На рис.2,в изображены третий слой атомов с центрами d'' , j'' , o'' на плоскости С (сплошные окружности) и второй, нижележащий слой (штриховые окружности). Третий слой призмы размещается в гексаэдрических лунках, центры которых находятся на вертикалях $d'' - d''$, $j'' - j''$, $o'' - o''$. При этом тетраэдрические лунки центра и углов гексагона преобразовались в гексаэдрические, также образовались тетраэдрические лунки с расположением на вертикалях $f' - f'$, $g' - g'$, $o' - o'$.

На рис.2,г изображен четвертый слой атомов, который размещается в гексаэдрических лунках, образованных третьим слоем атомов, т.е в центре и углах гексагона O, D, E, F, G, H, J . Его конфигурация совпадает с расположением атомов на рис.1,а и лунок. Одновременно между атомами этого слоя произошло преобразование гексаэдрических лунок f', g', o' , расположенных на вертикалях $f' - f'$, $g' - g'$, $o' - o'$, в гексаэ-

рические (их глубина равна $c_h \cdot 2/3$). Образовались также тетраэдрические лунки d'', j'', o'' , расположенные на вертикалях $d'' - d'', j'' - j'', o'' - o''$ (их глубина равна $c_h/3$). Четвертый слой атомов с центрами на плоскости A_{+1} завершает образование призмы.

Базовая плоскость A (рис.2,а) отличается от плоскости A_{+1} : тетраэдрические лунки с острием вверх и центрами f', g', o' имеют вид криволинейных шестиугольников. Причиной изменения конфигурации является влияние донных атомов, расположенных на плоскости B . Изменились и лунки, они стали гептаэдрическими. Глубина этих лунок больше, чем глубина тетраэдрических лунок. Влияние (отталкивание) донных атомов лунок f', g', o' на атомы углерода окружающего пространства проявляется в меньшей степени.

На каждой стадии роста на поверхности, открытой для атомов окружающего пространства, присутствует два вида лунок – тетраэдрические и гептаэдрические. Если открыта поверхность слоя A , то три тетраэдрические лунки находятся на вертикалях $d'' - d'', j'' - j'', o'' - o''$ (их глубина равна $c_h/3$), три гептаэдрические лунки находятся на вертикалях $f' - f', g' - g', o' - o'$ (их глубина равна $c_h \cdot 2/3$). При открытой поверхности B тетраэдрические лунки находятся на вертикалях (ребра призмы и ее ось) $D-D, J-J, H-H, G-G, F-F, E-E, O-O$ (их глубина равна $c_h/3$), гептаэдрические лунки находятся на вертикалях $d'' - d'', j'' - j'', o'' - o''$ (их глубина равна $c_h \cdot 2/3$). Слой атомов на плоскости C формирует тетраэдрические лунки на вертикалях $f' - f', g' - g', o' - o'$ (их глубина равна $c_h/3$), гептаэдрические лунки находятся на вертикалях $D-D, J-J, H-H, G-G, F-F, E-E$ и оси кристалла $O-O$ (их глубина равна $c_h \cdot 2/3$). Слой атомов плоскости A_{+1} воспроизводит расположение атомов плоскости A .

Лунки на плоскости A_{+1} с острием вверх оказались гептаэдрическими. Они отличаются от тетраэдрических лунок меньшим значением потенциального барьера от донных атомов. Это и определяет их выбор свободными атомами окружающей среды.

Заключение. Формирование призмы c -С можно назвать самопроизвольным процессом. Нельзя исключать этот процесс применительно ко всему кристаллу c -С. Если представить, что в пространстве окружающей среды находятся атомы углерода, имеющие кинетическую энергию, достаточную только для преодоления потенциального барьера над гептаэдрическими лунками, то эти лунки и будут заполняться. В формирующемся слое снова образуются гептаэдрические лунки и они заполняются, т.е. происходит рост кристалла.

Литература

1. Рич В.И., Черненко М.Б. Неоконченная история искусственных алмазов. – М.: Наука, 1976. – 136 с.
2. Исследование технологий формирования наноструктурированных эмиссионных сред для высоко-точной радиочастотной электроники / В.А. Беспалов, Э.А. Ильичев, Е.П. Кириленко и др. // Изв. вузов. Электроника. – 2014. – № 4(108). – С. 27–35.
3. Твердотельный автоэмиссионный диод / В.А. Беспалов, Э.А. Ильичев, А.Е. Кулешов и др. // Письма в ЖТФ. – 2013. – Т. 39. – Вып.4. – С. 46–50.
4. Линник С.А., Гайдайчук А.В. Синтез алмазных пленок в сильноточном тлеющем разряде переменного тока // Письма в ЖТФ. – 2012. – Т. 38. – Вып.6. – С. 9–14.
5. Неустроев С.А. Уточнение параметров ячейки кристалла кубического углерода // Изв. вузов. Электроника. – 2014. – № 6 (110). – С. 86–87.
6. Неустроев С.А. Тетраэдрические связи кубического углерода // Изв. вузов. Электроника. – 2010. – №4 (84). – С. 86–88.

Статья поступила 11 ноября 2015 г.

Неустроев Степан Архипович – доктор технических наук, профессор кафедры материалов функциональной электроники МИЭТ. *Область научных интересов:* электротехнология в микроэлектронном производстве. **E-mail:** doloto@list.ru