

文章编号: 1007-8827(2009)02-0102-07

正二十面体金刚石的形成及其计算机模拟

余志明^{1, 2}, 魏秋平¹, 叶浚¹, A. Flodström³

(1. 中南大学 材料科学与工程学院, 湖南 长沙 410083;

2. 粉末冶金国家重点实验室, 湖南 长沙 410083;

3. Royal Institute of Technology, Vahallavägen 79, SE-10044, Stockholm, Sweden)

摘要: 采用热丝化学气相沉积 (HFCVD) 法, 以甲烷和氢气为反应气体, 在 YG13 (WC-13% Co) 硬质合金基体上制备了金刚石膜。膜中存在大量五重对称结构的正二十面体金刚石晶粒 (DC)。当尺寸较小时晶粒为较完整的正二十面体形状, 尺寸达微米级后晶粒为带有“沟槽”或“凹坑”的变种正二十面体形状。研究了 DC 的形成机制, 并进行了计算机模拟。结果表明: 对于四面体立方结构来说, DC 的 {111} 孪晶面与正常 {111} 孪晶面相比存在 2.87° 的差异, 孪晶面两侧原子几何位置失配, 使其成为畸变孪晶面, 这种畸变孪晶面导致 DC 晶粒存在“凹坑”和“沟槽”; DC 的晶核是正十二面体烷 (C₂₀H₂₀)。

关键词: 化学气相沉积; 金刚石; 正二十面体晶粒; 十二面体烷; 计算机模拟

中图分类号: O 613.71; TQ 163

文献标识码: A

1 前言

自然界中, 正四面体、正八面体和立方体形状的晶体屡见不鲜, 而五重对称的正二十面体晶体外形则很少发现。但在人工晶体中, 一些最密立方堆积结构的金属和化合物中则经常观察到正二十面体结构^[1-12]。

近年来, 正二十面体结构的金刚石晶粒 (DC) 不断被报道^[13-19]。有研究者认为, 正二十面体晶粒是由孪晶所致, 故也称为多重孪晶 (MTP) 粒子。DC 成核机理和生长过程仍然处在研究和发展中, 对于正二十面体晶体的结构、点阵畸变、点阵缺陷、表面重构与表面弛豫等均有待于作进一步研究。

本文在实验观察的基础上, 根据五种柏拉图体中正十二面体与正二十面体二者之间的几何套构关系, 从热力学和晶体学角度对 DC 晶体生长进行合理推论, 得到 DC 的晶核为正十二面体烷 (Dodecahedrane, C₂₀H₂₀) 的推测。最终, 通过对称性操作和原子势场几何优化对 DC 的形成进行了计算机模拟, 证明了形成 DC 的晶核为 C₂₀H₂₀, 研究并讨论了 DC 多种形态变种的原因。

2 实验

图 1 是实验所用设备: 超高真空热丝化学气相沉积 (HFCVD) 系统。沉积室由不锈钢腔体构成, 配备涡轮分子泵组, 极限真空度可达 10⁻⁶ Pa。其中包括真空系统及真空监测控制系统、气体流量控制系统、气体取样分析系统、混气室、反应室、混合气体裂解热丝及其电源系统、基体控温监测设备、偏压系统等。反应气体的流量由质量流量计进行控制, 反应室压强由 CMLA-21S08 型薄膜电容式真空计监测控制, 灯丝温度用光学高温计测定, 基体温度由 K 型热电偶监控。反应气体为纯度均为 5 mol/L 的 H₂ 和 CH₄, 基体 YG13 (WC-Co13%) 硬质合金作为基体, HFCVD 金刚石沉积工艺参数见表 1。样品采用 Dmax-2500VB X 射线衍射仪 (XRD) 进行分析测试 (Cu-K α = 0.154 nm) 和 Sirion200 场发射扫描电镜 (FESEM) 进行形貌观察。

通过观察 DC 晶体表面形貌、分析 DC 晶体学特征, 推测出 DC 的每个表面为金刚石 {111} 面, 其五重旋转对称由正十二面体晶核引入, DC 的 20 个表面为金刚石 {111} 面沿正十二面体晶核的 20 个顶点生长而成。使用 Material Studio Modeling 中的

收稿日期: 2008-05-10; 修回日期: 2008-12-30

基金项目: 粉末冶金国家重点实验室开放基金 (2008112048); 湖南省研究生创新基金 (1343-7423600005); 中南大学优秀博士论文扶持基金 (2008yb015); 中南大学贵重仪器开放共享基金 (ZKJ2008001)。

通讯作者: 魏秋平, Tel: +86-731-8830335, Email: qpweicsu@gmail.com

作者简介: 余志明 (1956-), 男, 湖南桃源人, 瑞典皇家工学院博士, 教授, 博士生导师, 主要从事热化学气相沉积金刚石膜的研究。

Email: zhiming@mail.csu.edu.cn

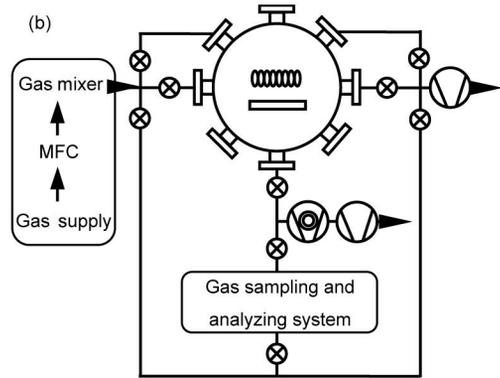
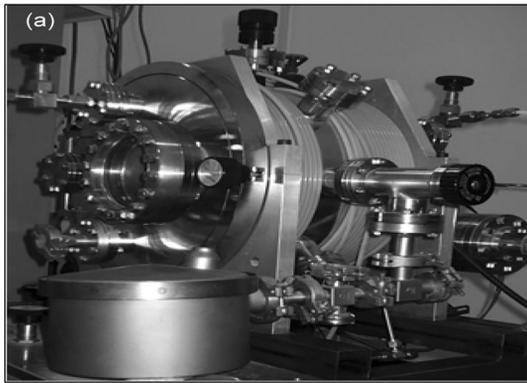


图 1 HFCVD system (a) photo of the HFCVD reactor and (b) the schematic of the system

表 1 金刚石薄膜的沉积参数

Table 1 The parameters of diamond thin film deposition

Technology	Parameter
Filament temperature $t/$	2300 \pm 100
Spacing between sample& filament d/mm	9 \pm 1
Substrate temperature $t/$	600 ~ 900
CH ₄ /H ₂ (volume percent)	1 ~ 5
Total gas flow $q_v/mL \cdot min^{-1}$	10 ~ 100
Gas pressure p/Pa	(7 ~ 70) $\times 10^2$
Reaction time t/min	30 & 90

Visualizer 模块进行建模,使用 Bonding 工具进行成键的几何计算,通过 Forcite 模块中 COM PASS 原子势场的计算和几何优化得到了能量最小的 20 面体结构。所用优化方法为共轭梯度法,优化所设定的收敛公差为: 能量 (1×10^{-4} kcal/mol); 力 (0.05 kcal/(mol \cdot nm) $^{-1}$); 位移 (5×10^{-4} nm)。通过 COM PASS 势场的计算,内部碳原子势场为: sp^3 杂化,并且周围有 4 个碳原子。表面碳原子势场为: sp^3 杂化,周围有 3 个碳原子及一个 H 原子。表面 H 原子势场为: 非极性 H 原子。所有的原子电荷由势场模型来进行指定,能量计算中对于静电力和范德华力使用基于原子的加合方法,所用非键合能均使用为完整势场进行计算。

3 实验结果

沉积金刚石样品的 XRD 衍射结果如图 2 所示,在 $2\theta = 43.8^\circ, 75.3^\circ, 91.5^\circ$ 和 119.5° 处出现衍射峰,符合四面体立方堆积 (tetrahedral cubic packing, TCP) 结构金刚石的衍射规律。SEM 观察发现当甲烷/氢气体积比为 3% ~ 3.3%, 总气体流量为 20mL /m in ~ 25mL /m in, 沉积压强为 3 kPa, 基体温

度为 740 ~ 780 ,并垂直于基体表面进气时,最容易得到具有五重对称结构的 DC 晶粒 (图 3)。由图中估算可知,金刚石多晶薄膜中 DC 晶粒约占 30%。

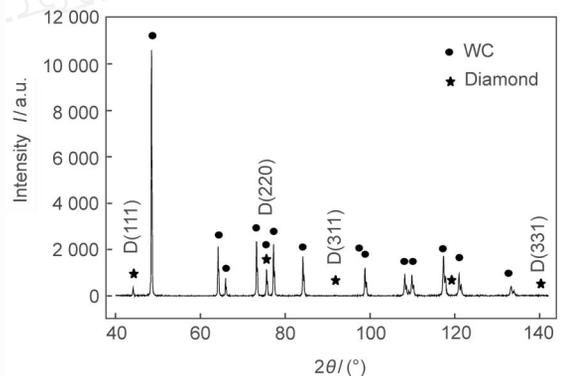


图 2 金刚石样品的 XRD 分析
Fig 2 XRD pattern of the diamond films

当沉积时间为 30min 时,单个晶粒呈现出较为完整的二十面体结构,尺寸约为 200 nm (见图 4a); 沉积时间为 90min 时,尺寸较大的 DC 颗粒并不是与图 7a 一样的完整正二十面体结构,而是带有缺陷的变种正二十面体结构。晶粒在每个五重对称中心处存在一个“凹坑”或正二十面体的每条棱处存在一条“沟槽”(见图 4b, c)。该现象与 Mani 等^[20]的报道结果完全一致。

4 讨论

理论研究结果表明, TCP 金刚石晶体的 {111} 面的表面自由能最小,晶体的平衡形状 (同样体积下总表面自由能最低的晶体形状) 为 8 个 {111} 面

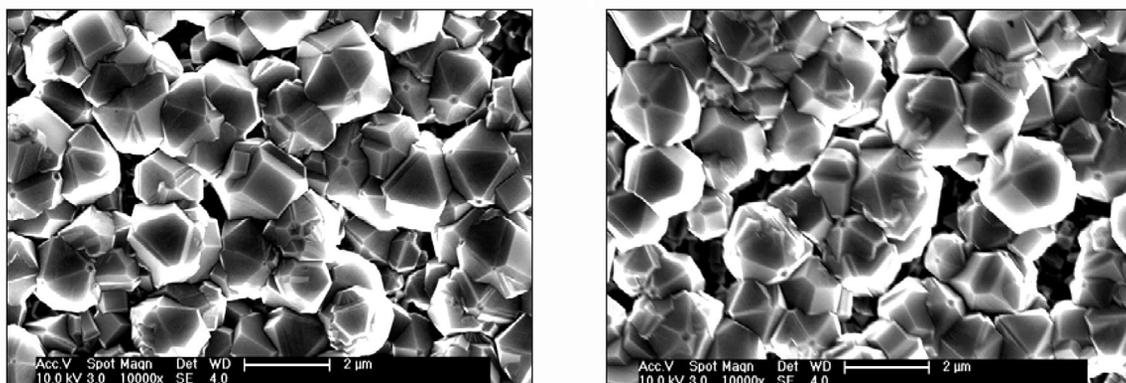


图 3 金刚石薄膜的场发射 SEM 照片
Fig 3 SEM images of the diamond films

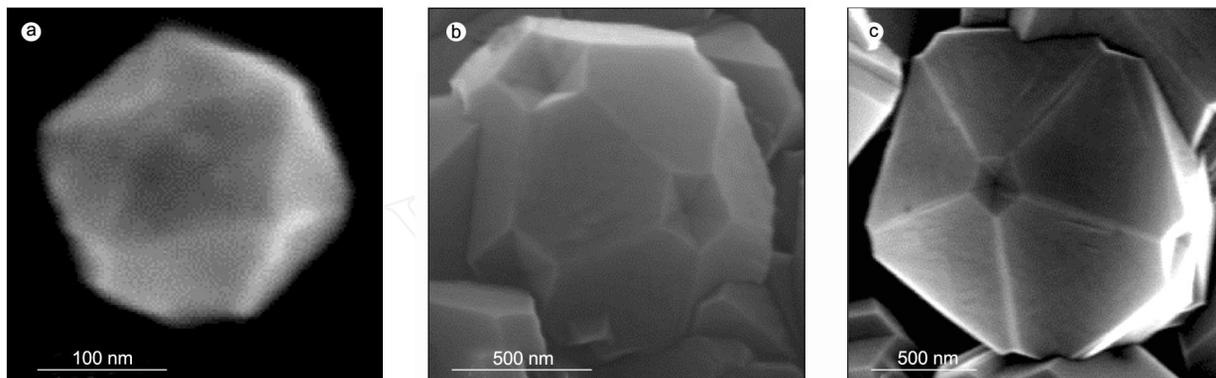


图 4 不同沉积时间的 DC 的场发射 SEM 照片 (a) 30m in, 完整的 DC 颗粒 (b) ~ (c) 90m in, 带有“沟槽”和“凹坑”的 DC 颗粒
Fig 4 SEM images of deposited diamond films under different reaction time (a) 30m in, perfect DC (b) 90m in, DC with dimples or grooves

围成的正八面体^[21]。不难证明,正十二面体时的比表面积比正八面体少约 10%。从热力学观点看,当金刚石晶体呈正二十面体形状且每个表面均为 {111} 时,可以最大限度地满足晶体生长的 Gibbs 条件,即满足 $\gamma A_i = m \ln$ (式中 γ 为表面自由能, A_i 为该表面的面积)。这表明晶体存在长大为正二十面体的内在趋势。只要存在适当的晶核和生长动力学条件,金刚石晶体就会长大成为正二十面体形状。

这里面临的首要问题是:形成 DC 的晶核是什么?

Paquette 等^[22-24] 从上世纪 70 年代以来对这种空间高度对称的分子进行了大量研究,详细报道了正十二面体烷的合成方法及结构特点:20 个碳原子位于正十二面体的顶点,30 条 C—C 键围成 12 个正五边形,每个碳原子除与相邻的三个 C 原子键合形成三根 C—C 键外,还有一根键与氢结合形成 C—H 键,如图 5 所示。Engler^[25] 和 Allinger^[26] 等人分别用 Engler-Schleyer 力场和 Allinger 力场估算了十二

面体烷的张力,指出了 C₂₀H₂₀ 晶核能够稳定存在。Gallucci 等人^[27] 通过 X 射线衍射分析发现, C₂₀H₂₀ 分子具有 I_h 对称性,其中 C—C 键长 (d_0) 为 0.154 nm, C—C—C 键角 (图 5 中的 ϕ 角) 为 108°。通过计算可知, C₂₀H₂₀ 中 H—C—C 键角 (图 5 中的 θ 角) 为 110.91°, 两相邻的 C—H 键的夹角 $\langle 111 \rangle$ (图 5a 中的 $\angle C_1OC_2$) 为 41.81°。

众所周知,金刚石 {111} 表面上的 1 个碳原子与 3 个晶内碳原子和 1 个表面氢原子键合。显然, C₂₀H₂₀ 中的 C—H 键与金刚石 {111} 表面上的 C—H 键完全一样,即 1 个碳原子分别与 3 个碳原子和 1 个氢原子键合。C—H 键所指的方向与 TCP 金刚石晶体的 $\langle 111 \rangle$ 方向相当,即 C—H 键所指的方向与金刚石 {111} 面垂直。在满足金刚石生长的热力学和动力学条件时,首先 C—H 键被打断,一个活性含碳基团 (CH₃) 取代氢原子形成 C—C 结合,晶核开始长大。长大的过程中,一个 C—H 键发展成为一个与之垂直的 {111} 面。因此, C₂₀H₂₀ 晶核必然发展

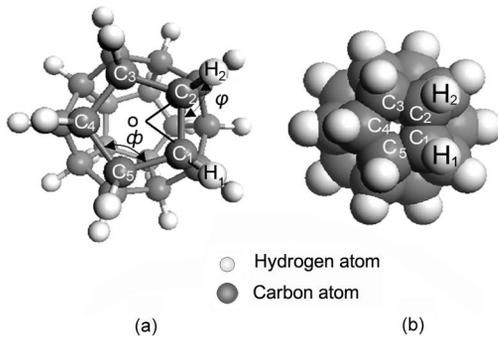


图 5 正十二面体烷 (C₂₀H₂₀) 的结构示意图

(a) C₂₀H₂₀ 的球棍模型的透视图 (b) C₂₀H₂₀ 的球体模型投影图

Fig 5 Schematic diagram of C₂₀H₂₀'s structure

(a) Ball-stick model of C₂₀H₂₀ (b) Ball model of C₂₀H₂₀

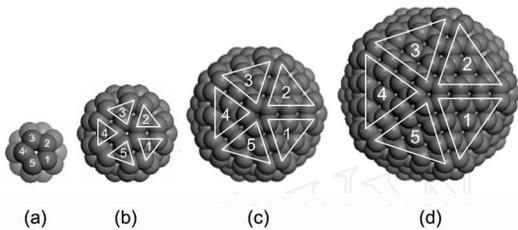


图 6 计算机模拟 DC 长大过程中球体模型的投影图, 为了简洁起见, 图中省略了与每个表面碳原子相连的氢原子

Fig 6 Ball model of DC growth by MSM modeling program simulating. Surface H atoms are not given for brevity

成为由 20 个 {111} 面围成的正二十面体 (icosahedron)。图 6 是计算机模拟 C₂₀H₂₀ 晶核生长成正二十面体的过程。(a) C₂₀H₂₀ 晶核 (所标注的碳原子、氢原子与图 5 相对应); (b) 第一步生长完成后, TCP 金刚石成为 100 个碳原子组成的微粒, 其中各三角形标明的 3 个碳原子位于同一 {111} 面上, 如三角形 1 标明的 3 个碳原子位于 {111}₁ 面上, 三角形 2 标明的 3 个碳原子位于 {111}₂ 面上, 等等; (c) 第二步生长完成后, TCP 金刚石成为 280 个碳原子组成的微粒, 各三角形标明的 6 个碳原子位于同一 {111} 面上; (d) 第三步生长完成后, TCP 金刚石成为 600 个碳原子组成的微粒, 各三角形标明的 10 个碳原子位于同一 {111} 面上。从中可以发现, 随着长大的进行, C₂₀H₂₀ 中的每一个 C—H 键所指的方向均发展成为了一个与之对应的 {111} 表面, 如 C₁—H₁ 发展为 {111}₁ 面, C₂—H₂ 发展为 {111}₂ 面。

由立体几何可知, 正二十面体在三维空间由 20 个完全相同的等腰四面体组成, 这种等腰四面体与正四面体相比, 前者的高度比后者缩短了约 7.44%,

该四面体由 3 个等腰三角形和 1 个正三角形组成。图 7(a) 是正二十面体几何示意图, o 点为正二十面体的中心, 四面体 oABC 与三个四面体 oABF、oBCE 和 oACD 相接, 界面分别为 oAB、oBC 和 oAC; oh₁ 和 oh₂ 分别为四面体 oABC 和 oACD 的高, m 为 AC 的中点。图 7(b) 为正二十面体中两个以面相接的等腰四面体的二维投影图, B_m 和 D_m 分别为 ACB 和 ACD 的投影, h₁m₂ 为二面角 (111), 其值为 $\arccos(-\frac{\sqrt{5}}{3}) = 138.19^\circ$ 。从而可知, 在正二十面体中, 等腰三角形均是两相邻四面体的界面, 而正三角形为表面, 即正二十面体具有 30 个等腰三角形界面和 20 个正三角形表面, 其二面角 (111) = 138.19°。

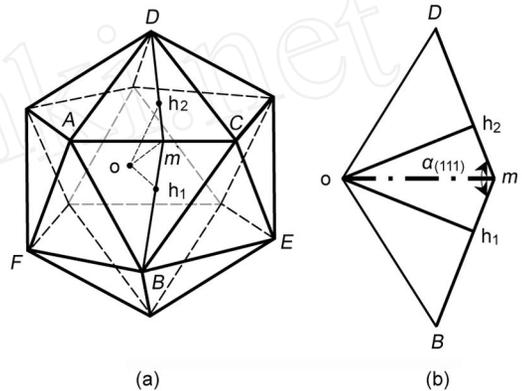


图 7 正二十面体几何示意图

Fig 7 Geometrically schematic diagram of icosahedron

另一方面, 对于立方结构的晶体来说, 正四面体晶粒的表面就是晶体学上的 {111} 面, 图 8(a) 是正常孪晶结构示意图。正四面体 oABC 和 oACD 分别为正常晶粒, 两正四面体以面 oAC 相接, oAC 即为孪晶面 {111}_T; 两 {111} 面 ABC 和 ACD 确定的二面角 (111) = 2arccos(1/3) = 141.06°。图 8(b) 为 TCP 结构金刚石正常孪晶的 {110} 面晶体结构示意图, om 为孪晶面 {111}_T。

从以上分析可知: TCP 晶体正常孪晶的二面角 (111) = 141.06°, 而正二十面体的二面角 (111) = 138.19°, 二者存在 2.87° 的差异。可见, TCP 晶体只通过正常孪晶不可能形成正二十面体晶粒; 亦即, 若 TCP 晶体形成正二十面体晶粒, 则必然产生晶体点阵的失配。在保持晶体结构不变情况下, 这种由二面角差异导致的点阵中原子位置的失配只能集中在二十面体的 30 个孪晶面处, 从而使孪晶面成为畸变孪晶面 (distorted twin plane, DTP)。图 9 为计算

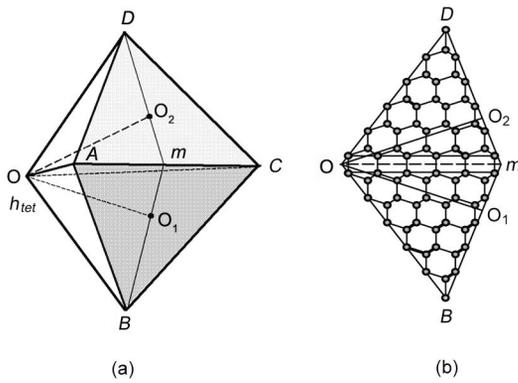


图 8 (a)正常 TCP 孪晶结构示意图
(b) TCP 晶体的孪晶面的晶体结构

Fig 8 (a) Schematic diagram of normal twinning structure in TCP
(b) Crystalline structure of normal twinning in TCP

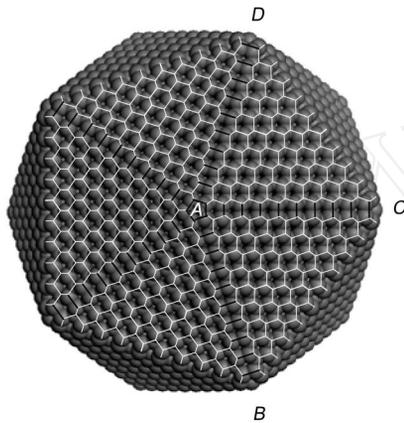


图 9 计算机模拟的由 7700 个 C 原子组成的 DC 纳米颗粒
Fig 9 DC nanoparticle, simulated by MS Modeling program, contain 7700 carbon atoms

机模拟给出的 7700 个碳原子组成的 DC 的纳米颗粒,图中可见 DC 五重孪晶结构,AB、AC 和 AD 均

与孪晶所在位置对应。计算结果同时表明,表面上孪晶面两端的原子间距比中心位置相应的原子间距增长了 7.81%。图 10 给出了 DTP 的晶体结构,对照图 7a 可知, $\{111\}_{II}$ 和 $\{111\}_{I2}$ 的二面角应为 138.19° 。与图 8b 所示的正常孪晶相比, DC 的二面角小 2.87° 。由此可以理解,穿过 DTP 的 C—C 键必须拉长和弯曲才能保证正二十面体的宏观完整性。

通过数学推理可知,不同层数的完整 DC 晶粒的碳原子数为 20, 80, 180, ..., $n = 20 \sum_{k=1}^n k^2$, 表 2 列出了计算机模拟碳原子数由 20 个至 7700 个的完整 DC 晶粒沿图 7 中的 αA 方向每层 C—C 键的键长,并根据表中的数据画出了键长的变化曲线,如图 11 所示。从图中可以看出, $\{111\}$ 孪晶界面处 C—C 键的键长发生了明显的伸缩变化,即由中心层至表面层是逐渐增长。

显然, DTP 是一种比理想的孪晶面能量更高的二维缺陷。晶体在生长过程中必然尽可能减少这种畸变孪晶面,因而形成图 3 和图 4b、图 4c 所示的带有缺陷的 DC 晶粒形状。图 12 给出了计算机模拟的这些存在缺陷的 DC 晶粒。

5 结论

在试验观察 CVD 金刚石二十面体晶粒的基础上,从形核长大的角度出发,研究了 DC 的形成机制,并进行了计算机模拟,得到以下结论:

- 1) DC 的晶核为正十二面体烷 ($C_{20}H_{20}$), 其 C—H 键垂直于 DC 的 $\{111\}$ 表面, $C_{20}H_{20}$ 中 20 个 C—H 键发展成 DC 的 20 个 $\{111\}$ 表面。

表 2 不同碳原子数的完整 DC 晶粒 $\{111\}$ 孪晶界面处 C—C 键的键长数据表

Table 2 The numeric value of the C—C bond length between $\{111\}_{II}$ DTP in DC

Atom cluster	Bond length / nm									
	一	二	三	四	五	六	七	八	九	十
$C_{20}H_{20}$	0.155									
$C_{100}H_{80}$	0.153	0.156								
$C_{280}H_{120}$	0.150	0.155	0.156							
$C_{600}H_{200}$	0.149	0.153	0.155	0.155						
$C_{1100}H_{300}$	0.148	0.152	0.154	0.155	0.155					
$C_{1820}H_{420}$	0.147	0.151	0.153	0.154	0.155	0.155				
$C_{2800}H_{560}$	0.146	0.150	0.152	0.153	0.154	0.155	0.155			
$C_{4080}H_{720}$	0.146	0.150	0.151	0.153	0.154	0.155	0.155	0.155		
$C_{5700}H_{900}$	0.145	0.149	0.151	0.152	0.153	0.154	0.155	0.155	0.154	
$C_{7700}H_{1100}$	0.145	0.148	0.150	0.152	0.153	0.153	0.154	0.154	0.154	0.154

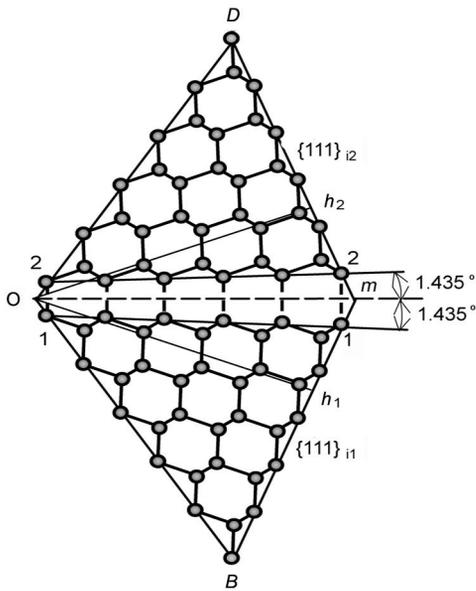


图 10 DC 畸变孪晶面的晶体结构示意图，
om 为畸变孪晶面 {111} DTP

Fig 10 Crystalline structure of {111} DTP in DC,
the line om indicates the DTP

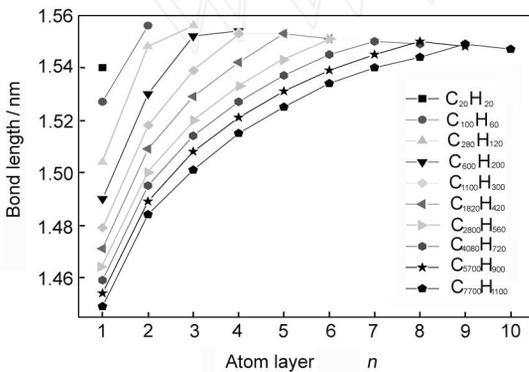


图 11 不同碳原子数的完整 DC 晶粒 {111} 孪晶界面处
C—C 键的键长变化曲线

Fig 11 The vary curve of the C—C bond length between
{111} DTP in DC

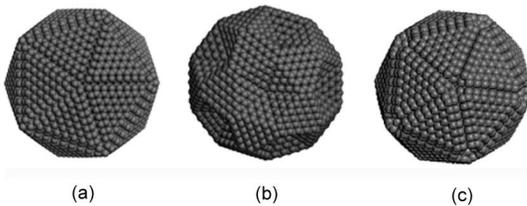


图 12 计算机模拟的各种变异的 DC 晶粒 (a)带“沟槽”的 DC
(b)带“凹坑”的 DC (c)同时带“凹坑”和“沟槽”的 DC
Fig 12 Three sub-types of the DC with were simulated by
MSM modeling program DC with grooves (b) DC with
dimples (c) DC with dimples & grooves

2) DC 的二面角与正常孪晶二面角之间存在 2.87° 的差异,使得 DC 晶粒的孪晶面成为高能的畸变孪晶面,DC 晶粒孪晶界处产生“凹坑”或“沟槽”以尽可能地减小畸变孪晶面。

参考文献

[1] Singh A, Ranganathan S. A transmission electron microscopic study of icosahedral twins-II A rapidly solidified Al-Cu-Fe alloy [J]. Acta Metall Mater, 1995, 43 (9): 3553-3562

[2] Srirastava A, Ranganathan S. Quasicrystals, crystals and multiple twins in rapidly solidified Al-Cr-Si, Al-Mn-Si and Al-Mn-Cr-Si alloys[J]. Acta Mater, 1996, 44: 2935-2946

[3] Kreiner G, Schöppers M J. A new description of Samson's Cd₃Cu₄ and a model of icosahedral i-CdCu [J]. Alloys and Compounds, 1997, 259: 83-114.

[4] Lu D L, Tanaka K Mechanism for the formation of Au-Cu alloy multiply twinned particles formed in the region of UPD of Cu²⁺ in perchloric acid solution[J]. Surf Sci, 1998, 409: 283-289.

[5] Ponkrat U, Nicula R, Jianu A, et al Quasicrystals under pressure: a comparison between Ti-Zr-Ni and Al-Cu-Fe icosahedral phases[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 1999, 250-252: 844-848.

[6] Hasegawa M, Tsai A P, Kondo T, et al In situ X-ray powder diffraction study on stability of icosahedral Al-Pd-Mn high quality single quasicrystal under high pressure up to 70 GPa[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 1999, 250-252: 849-854.

[7] Khare V, Tiwari R S, Srivastava O N. Stabilization of icosahedral phase in Si substituted version of Al₆₅Cu₂₀Cr₁₅ alloy [J]. Materials Science and Engineering, 2001, A304-306: 839-843.

[8] Li Q, Shao M W, Zhang S Y, et al Preparation of multiply twinned palladium particles with five-fold symmetry via a convenient solution route [J]. J Crystal Growth, 2002, 243: 327-330.

[9] Hofmeister H, Nepijko S A, Ievlev D N, et al Composition and lattice structure of fivefold twinned nanorods of silver [J]. J Crystal Growth, 2002, 234: 773-781.

[10] Mohr C, Hofmeister H, Claus P. The influence of real structure of gold catalysts in the partial hydrogenation of acrolein [J]. Journal of Catalysis, 2003, 213: 86-94.

[11] Buffat P A. Electron diffraction and HRTEM studies of multiply-twinned structures and dynamical events in metal nanoparticles: facts and artifacts [J]. Materials Chemistry and Physics, 2003, 81: 368-375.

[12] Rellinghaus B, Dimitrova O, Stappert S. Destabilization of icosahedral structures in FePt multiply twinned particles [J]. J Crystal Growth, 2004, 262: 612-619.

[13] Matsumoto S, Matsui Y J. Electron microscopic observation of diamond particles grown from the vapor phase Mater [J]. Sci, 1983, 18(6): 1785-1793.

[14] Sunkara M K, Angus J C. Nucleation of diamond crystals [J]. Carbon, 1990, 28(6): 745-746.

- [15] Wild Ch, Herres N, Koidl P. Texture formation in polycrystalline diamond films[J]. *J Appl Phys*, 1990, 68: 973-978.
- [16] Nistor L, Buschmann V, Ralchenko V, et al. Microstructural characterization of diamond films deposited on c-BN crystals[J]. *Diamond Relat Mater*, 2000, 9: 269-273.
- [17] Bühler J, Prior Y. Study of morphological behavior of single diamond crystals[J]. *J Crystal Growth*, 2000, 209: 779-788.
- [18] Oku T, Hiraga K. Atomic structures and stability of hexagonal BN, diamond and Au multiply-twinned nanoparticles with five-fold symmetry[J]. *Diamond Relat Mater*, 2000, 10: 1398-1403.
- [19] Sawada H, Ichinose H. Atomic structure of fivefold twin center in diamond film[J]. *Diamond Relat Mater*, 2005, 14: 109-112.
- [20] Mani R C, Sunkara M K. Kinetic faceting of multiply twinned diamond crystals during vapor phase synthesis[J]. *Diamond Relat Mater*, 2003, 12: 324-329.
- [21] 余志明, 尹登峰. 一种晶体表面自由能的计算方法[J]. *物理学报*, 2005, 54(8): 3822-3830.
(Yu Z M, Yin D F. A theoretical method to calculate the surface free energies of crystals[J]. *Acta Phys Sin*, 2005, 54(8): 3822-3830.)
- [22] Temanshy R J, Balogh D W, Paquette L A. Dodecahedrane[J]. *J Am Chem Soc*, 1982, 104: 4503-4504.
- [23] Paquette L A, Temanshy R J, Balogh D W, et al. Total synthesis of dodecahedrane[J]. *Am Chem Soc*, 1983, 105: 5446-5450.
- [24] Paquette L A. Dodecahedranes and allied spherical molecules[J]. *Chem Rev*, 1989, 89: 1051-1065.
- [25] Allinger N L, Tribble M T, Miller M A, et al. Conformational analysis LXIX. An improved force field for the calculation of the structures and energies of hydrocarbons[J]. *J Am Chem Soc*, 1971, 93: 1637-1648.
- [26] Engler E M, Andose J D, Schleyer P R J. Critical evaluation of molecular mechanics[J]. *Am Chem Soc*, 1973, 95: 8005-8025.
- [27] Gallucci J C, Doecke C W, Paquette L A. X-ray structure analysis of the pentagonal dodecahedrane hydrocarbon (CH)₂₀[J]. *J Am Chem Soc*, 1986, 108: 1343-1345.

Formation of an icosahedral diamond crystal and its computer simulation

YU Zhi-ming^{1,2}, WEI Qiu-ping¹, YE Jun¹, Å. Flodström³

(1. School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China;

2. State Key Laboratory for Powder Metallurgy, Changsha 410083, China;

3. Royal Institute of Technology, Vahallavägen 79, SE-10044, Stockholm, Sweden)

Abstract: Icosahedral diamond crystals (ICs) were found in chemical vapour deposited diamond by a field emission scanning electron microscope, using YG13 (cemented tungsten carbide containing 13% of Co) as a substrate. It is found that the nanometer sized ICs are in the shape of a nearly perfect icosahedron and the micrometer sized ICs are in the shape of a icosahedron with dimples or grooves. A simulation on atomic scale is performed by assuming a nucleation-growth model in order to elaborate the mechanism of IC formation. Results show that the nucleus of ICs is dodecahedrane, C₂₀H₂₀. For the tetrahedral cubic packing, the dihedral angle of {111} facets of ICs is 2.87° larger than that of the normal {111} twin plane. The geometric position of the bilateral atoms on the {111} twin plane of ICs is mismatched, resulting in a distorted twin plane (DTP) in ICs. The high energy of DTP induces the dimples or grooves that occurred in ICs.

Keywords: CVD; Diamond; Icosahedron; C₂₀H₂₀; Computer simulation

Foundation item: Open Fund of State Key Laboratory of Powder Metallurgy (2008112048); Innovation Foundation for Postgraduate of Hunan Province of China (1343-74236000005); Excellent Doctor Degree Thesis Support Foundation of Central South University (2008yb015); Open Fund for Valuable Instrument of Central South University (No. ZKJ2008001).

Corresponding author: WEI Qiu-ping, Tel: +86-731-8830335, E-mail: qpweicsu@gmail.com

Author introduction: YU Zhi-ming (1956-), male, Ph.D. of Royal Institute of Technology, Sweden, Professor, engaged in the research on CVD diamond film. E-mail: zhiming@mail.csu.edu.cn