

人造金刚石

沈主同

(中国科学院物理研究所)

金刚石具有超硬、耐高温、高热导、抗腐蚀、抗辐照、透红外和半导体等特性,是发展现代工业、现代国防和尖端科学技术等方面不可缺少的一种重要材料。人造金刚石是固体物理学中超高压、高温下物质相变和人造新材料等方面研究的一个重要对象。

金刚石在工业上用途很广,可作优等磨料、磨具、切割片、孕镶钻头、表镶钻头、玻璃刀、砂轮修正笔、拉丝模、高精度的车刀、硬度计的压硬头、航行仪表用抗震支承轴等。

用金刚石研磨和抛光有很好的效果,并且质量高。

用作切割片,切割贵重、硬脆的半导体材料时,原材料损耗少,切割成品光洁度高。

金刚石砂轮的磨削能力很强,以磨削硬质合金进行对比,比碳化硅砂轮高一万倍,磨削质量也高。

金刚石车刀既能加工坚硬的金属和合金,又能加工如橡胶、塑料、赛璐珞等非金属材料。加工金属时,精度和光洁度高,使用寿命也长,一把金刚石车刀的使用寿命大约是高速工具钢的 250 倍,是硬质合金的 58 倍。

地质勘探和采掘用的金刚石钻头具有钻进效率高、井眼直、设备磨损小、岩心质量好、节省大量优质钢材、改善劳动条件等优点。

在电子工业中用的各种金属丝的抽制,除了金刚石拉丝模是不能达到细、圆、表面光滑和直径均匀等要求的。

II_A 类型的金刚石由于其热导率高,近来用做固体微波器件及莱塞器件的散热片取得很好的效果。

II_B 类型的金刚石具有禁带宽、耐高温、高热导、抗辐射、耐腐蚀、高强度等特点。近几年来用这类金刚石制成了粒子计数器、整流器、三极管和温度计等。金刚石三极管能在 600℃ 条件下工作。金刚石温度计在氧化气氛中可测量 -168℃ 到 450℃,在非氧化气氛中是 -198℃ 到 650℃。这种温度计的特点是随温度变化而迅速反应。

此外,金刚石还可以作红外窗口和静态超高压的压砧等用。

一般金刚石是从天然矿开采出来的。人造金刚石

的研究,经过较长期的艰苦探索,在静态超高压技术有了一定发展的基础上,本世纪五十年代和六十年代在一些国家先后取得了一定的成果。

我国人造金刚石的研究也在六十年代取得了较快的进展,这是毛主席革命路线的伟大胜利。

目前,人造金刚石的方法多达十余种,归纳起来有熔剂-触媒法(间接法)、直接法和外延法三种。前两种是在金刚石稳定区内进行的,后一种是在金刚石亚稳区内进行的,其中以熔剂-触媒法为最通用。图 1 表示

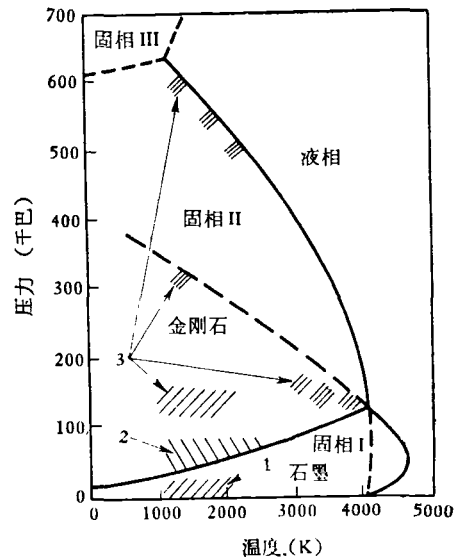


图 1 碳的 P-T 相图与三种人造金刚石方法的实验范围

1——外延法; 2——熔剂触媒法; 3——直接法

了碳的压力、温度相图和这三种方法的实验范围。磨料级人造金刚石的工业产量已接近天然金刚石的开采量,其有待解决的问题是增大粗粒比和提高质量。大颗粒多晶体金刚石正在研制,其关键在于解决强度、耐磨性和热稳定性等问题。大颗粒单晶体金刚石至今仍在实验室阶段。人造金刚石晶体的生长机制也正在探索中,出现了若干唯象观点^[1],可望在静态超高压、高温技术进一步发展和人造金刚石晶体生长机制深入研究的基础上,优质大颗粒多晶体和单晶体金刚石将

有新的进展。

一、熔剂-触媒法人造金刚石

熔剂-触媒法是人类历史上首次可靠地获得人造金刚石晶体的方法,是当前生产磨料级金刚石的主要方法,也是目前研究优质大颗粒金刚石的重要方法。这种方法的特点是在金刚石稳定区利用静态超高压、高温技术,通过非金刚石晶型碳同熔剂-触媒的反应得到金刚石。

1. 静态超高压高温技术

静态超高压、高温设备是由容器、油压机系统、加热系统和测试、控制系统等组成。可用于人造金刚石研究和生产的容器有几十种具体结构,归纳起来有:对顶压砧-压缸式容器(图2),多压砧式容器^[3](图3、4、5)和滑块型多压砧式容器(图6)三种。压砧和外箍一般用硬质合金或高强度合金钢制成。所能承受的压力按设计能力达100千巴(实际只在70千巴左右工作),

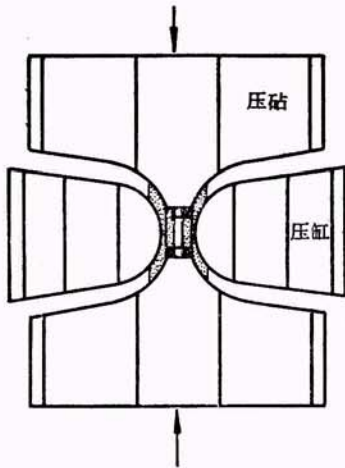


图2 典型的对顶压砧-压缸式容器

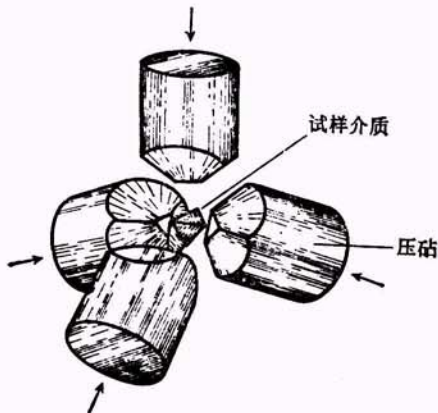


图3 四面体多压砧式容器的示意图

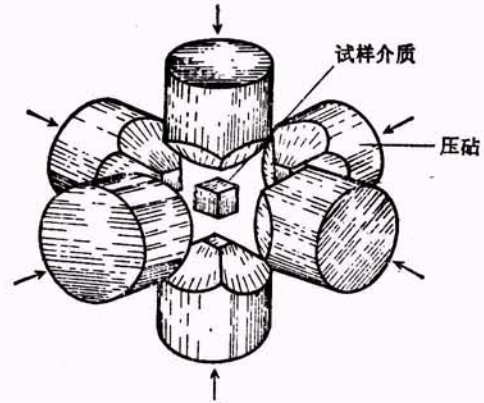


图4 六面体多压砧式容器的示意图

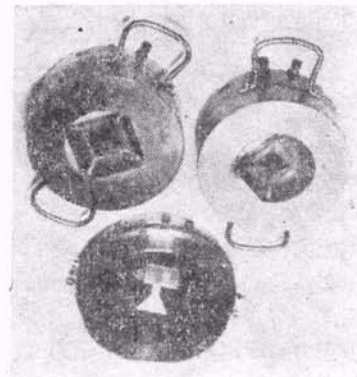


图5 一种紧装型六面体多压砧式容器

温度可达2500℃。在较低压力、温度的情况下,保温时间可达几小时甚至几天。

容器中所用的介质是固体材料,它起着传压、密封、耐高温、热绝缘、电绝缘、支承压砧等作用。

静态超高压的产生要求介质在容器内具有较好的流动性,即具有较小的切变强度,以保证传压性能较好。同时,介质在封垫处应该具有较大的内、外摩擦系数,即具有较大的切变强度,以保证密封性能较好。

除了介质的切变强度外,还要考虑适当的压缩性能,否则产生高压要受到较大的影响。

在实际工作中一般采用叶蜡石作介质,并且采用涂料、夹层等办法(例如在多压砧式容器的叶蜡石介质棱边涂铁红粉,在对顶压砧-压缸式容器的叶蜡石锥套中夹金属套等)以增加封垫的密封性能和压缩行程。

人造金刚石研究和生产中所用的温度约为1200℃—2500℃,甚至更高。这要求介质在超高压下有较高的熔点,以保持试样的原有形状和压力;同时应有较好的热绝缘性能,以使压砧等容器组件避免受高温作用而降低强度。实际工作表明,叶蜡石在常压下的熔点为1400℃,但在静态超高压、高温的作用下可以转变成熔点较高的物质,在50千巴左右加热到2700℃还不熔化。

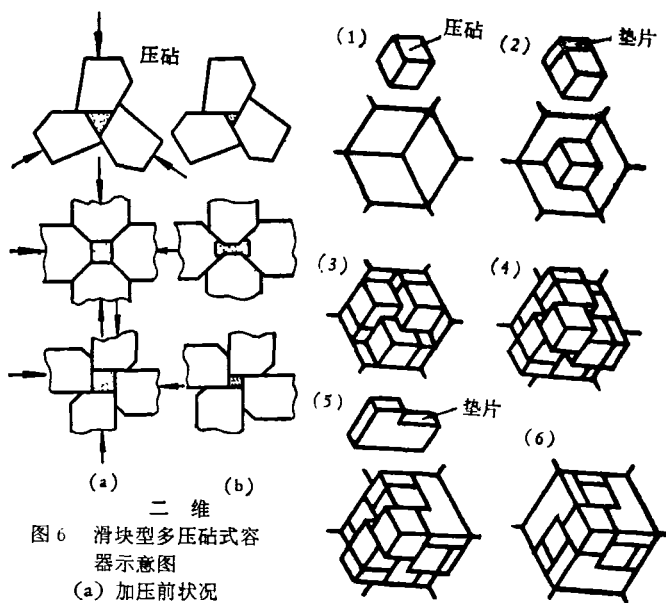


图6 滑块型多压砧式容器示意图

(a) 加压前状况
(b) 加压后状况
(1)—(5) 为装配成(6)的几个重要步骤

三 维

容器中压力、温度的标定和控制对于人造金刚石的研究和生产,尤其对于大颗粒金刚石的研究是个很重要的问题。

容器中压力的标定,一般采用压力-负荷标定法,即在室温下测出容器中一些金属元素如铋、铊、钡等的相变压力同油压机所消耗的吨位或油压的相应关系。

容器中温度的标定一般采用温度-功率标定法,即在静态超高压下测出容器中试样上热电偶的毫伏数同加热元件所消耗的功率之间的关系。

温度标定的方法还有用金属熔点和热噪声等变化来进行的,但金属熔点随压力有较大的变化,热噪声在实际运用方面还有不少具体困难。

实验中压力、温度是通过油缸压力表和功率表进行控制的。显然,在静态超高压、高温下由于介质、试样等发生一系列的物理化学变化,试样中的压力、温度也发生一系列的相互有影响的变化。在人造金刚石晶体生长过程中同时测量和控制压力、温度的一种方法,就是利用一对温差热电偶如 Pt-Pt10% Rh 测量温度,另一对温差热电偶如 Fe-Pt10% Rh 测量压力, Pt10% Rh 丝共用。由于在静态超高压、高温下 Fe 的相变使 Fe-Pt10% Rh 的温差电动势发生跳跃,这样比较两对温差热电偶的电动势,就可以较精确地测出并相应加以控制压力、温度。

2. 熔剂-触媒法人造金刚石工艺过程中的一些问题

(1) 磨料级金刚石 原则上可以通过 1. 选择合适熔剂-触媒、碳质材料及其装料方式; 2. 选择

合适的压力、温度和时间及其控制程序; 3. 掺入有利杂质和除去有害杂质等途径来解决增大粗粒比和提高质量。在一般现有的工艺基础上采用第 2 种途径有下面两个具体方案。

先加压、加热到所用熔剂-触媒生成金刚石的最低压力、温度,保温几分钟到十几分钟,降温升压或保温升压至所选的压力,并速加热至压力相应的平衡温度(生成金刚石区的内侧),保温几分钟,随即降温、降压。也可以降温到生成金刚石区的最低限附近,保温一段时间,再降至室温和常压。

先加压到所用熔剂-触媒生成金刚石最低压力以下,升温至所选压力相应的平衡温度以上,保温少许时间,速升压至选定压力,降温到生成金刚石的高温区,保温 5 分钟左右,随即降温、降压。也可以降温到上述方案中的最后所涉及的温度。

(2) 大颗粒多晶体金刚石 可以通过 1. 用细粒、微粒金刚石烧结或加少量添加剂烧结; 2. 用碳质材料加熔剂-触媒直接生长; 3. 用细粒、微粒金刚石加较多的结合剂烧结等途径来得到大颗粒多晶体金刚石。前两种比后一种得到的晶体质量要好些,但条件要求高些。第 1 种途径有如下的一种工艺^{[4][11]}。

细粒、微粒金刚石经过净化处理,先用有机溶剂,再用乙醇清洗,干燥后放在 500℃ 左右和达 10^{-5} 托甚至更高的真空度炉子中处理(也有用正离子轰击处理的),以清除金刚石表面的气体或固体薄膜,排气时用氩气进行保护。处理过的金刚石同少量硼、硅、铍等混合,装入钼或钨-钢管中(下端封住),抽真空达 10^{-5} 托以上,然后用电子束焊接器把管上端封住。

试样在静态超高压 60—65 千巴和高温 1800—1900℃ 下约 1 小时保温,就可以得到质量较好的大颗粒多晶体金刚石。

值得指出,金刚石粉料最好含 0.5% 左右的硼,烧结应在还原气氛(最好在惰性气氛)中进行,所用压力尽可能高些,才能得到质量相当于或高于优质天然单晶体和多晶体的金刚石。

(3) 大颗粒单晶体金刚石 在一般生长工艺的基础上经过一些改进可以得 2—3 毫米的单晶体金刚石,但更大一些的优质单晶体金刚石却是十几年来人们探索的一个重要对象。有一种方案是近几年来进行实验的^{[6][11]}。这种方案的基本思路是模拟生长水晶的温差法,就是在金刚石稳定区的压力、温度条件下试样中部高温区供碳,低温区利用晶种接受碳而长大(图 7)。

根据图 8 可见,当压力为 57 千巴时, Ni-C 系统

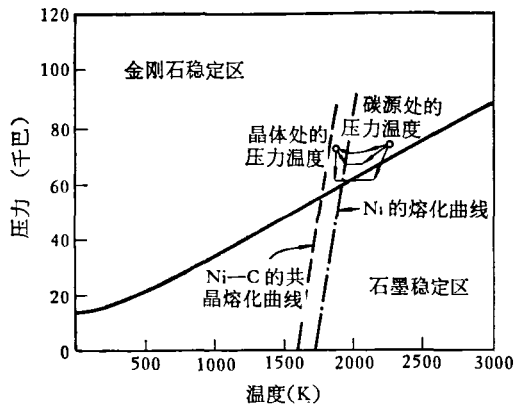


图7 Ni-C的部分P-T相图

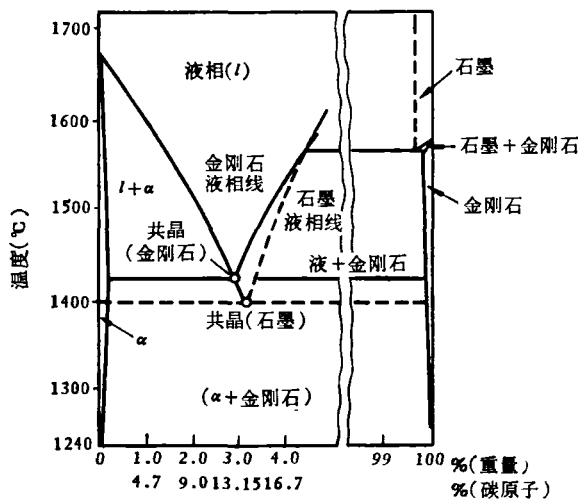


图8 57千巴下的Ni-C相图

中金刚石的溶解和结晶温度只间隔60°C左右。实际技术上遇到的困难是，还不能采用任意高的温度进行这种方法的大单晶金刚石的生长工作。

试样采用间接加热方式，用陶瓷管、片绝缘，分上下两部分。试样端部置放晶种，中部用细粒金刚石作碳源，晶种和碳源之间放有熔剂-触媒如Ni、Fe等。实验中使端部和中部保持一定的温差，中部最高，端部最低，但都处于金刚石稳定区。加压约55—60千巴，加热使中部达1450°C，晶种区为1420°C。熔剂-触媒熔化，中部金刚石溶解，晶种也要溶解一些。经过约一小时的平衡，下端晶床只剩下少数晶核，不再继续溶解，而接受从中部运输来的碳缓慢长大。压力、温度是用上述的双热电偶进行测量和控制的。据报道，用一周的时间可以长出5—6毫米近一克拉的优质单晶体金刚石。目前这种方法只停留在实验室阶段。

二、直接法人造金刚石

直接法人造金刚石，是利用静态超高压高温技术、

动态冲击波技术和静动态混合技术等，使碳质材料直接转变成金刚石。直接法中，目前主要采用静压、爆炸和静压液中放电三种技术。

1. 静压直接法

熔剂-触媒法所用的容器经过改进，可以在较小体积里获得短时的、相当铁的两相变压力和石墨熔点的温度(图9)。

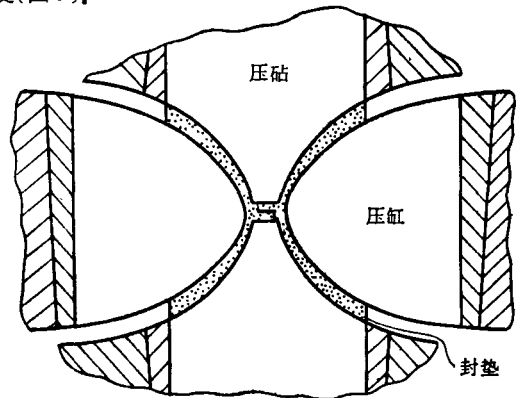


图9 改进的对顶-压缸式容器

利用这种技术，在略低于铁的两相变压力下和温度3000°K左右，石墨直接转变为金刚石。实验表明，各种碳质材料都能直接转变成金刚石，许多含碳化合物在约150千巴下进行热解也能生成金刚石。高精制的单晶石墨和焦化石墨在其C轴平行于压缩方向时，所用压力、温度约130千巴和1000°C时，可以得到六角(六方)金刚石，其结构属纤维维矿类型^[1]。

目前使用这种技术所得到的晶体很小，尺寸为微米数量级。如果能克服时间短、空间小以及绝热材料等方面的问题，有可能在三相点以上的压力、温度下直接由熔融碳经过缓冷的方法得到优质大颗粒单晶体金刚石，或经过骤冷的方法得到优质大颗粒多晶体金刚石。当然这有待进一步发展静态超高压、高温技术才能达到。

2. 爆炸直接法

这种技术是利用烈性炸药引爆后产生的冲击波直接作用或通过金属飞片高速碰撞石墨等板状试样，而产生金刚石的。

所用烈性炸药有梯恩梯、黑索金、爆炸胶、硝化甘醇等十多种，其中常用的有40%梯恩梯加60%黑索金(含有约1%的石蜡)。这种炸药的爆速在8千米/秒左右，在高阻抗材料中可以得到约300千巴的压力。若用冲击阻抗为 $3-5 \times 10^6$ 达因·秒/厘米²的金属片，在平面波发生器引爆下，以3.2—6.5千米/秒的速度碰撞石墨试样或试样容器的某个平面，那么在0.1—10微秒内产生瞬时压力约200—2000千巴。

在爆炸冲击波压缩下,部分石墨转变成金刚石,发生体积收缩,导致金刚石的温度比石墨高。当压力迅速衰减到常压时,金刚石晶体的温度仍然较高,使金刚石晶体发生反向转变,即石墨化。解决这个问题的办法是在原料中混入冷却剂。冷却剂的冲击阻抗、比热及使用量,以同金刚石之间的热平衡温度在石墨化温度之下为原则。一般选用具有较高的热导率又不易碎裂的金属(如铁、铜、镍等及其合金)作为冷却剂,其中以铸铁为较理想(但晶体质量并不理想)。

原料可以用鳞片石墨或几十微米的石墨球以铸铁浇铸成型,也可以用石墨粉同铁、铜、铝等金属(粉或粒状)混合压制成型。

爆炸装置如图 10 所示。用放在炸药上的平面波发生器引爆。试样回收率达 90% 以上。在回收试样中任意取样,经硝酸、王水、氢氟酸、氧化铅、醋酸、碱等较复杂和较长时间的处理,可得到平均粒度为 10 微米左右、少数为几十微米的金刚石,其转化率可达 50% 以上。

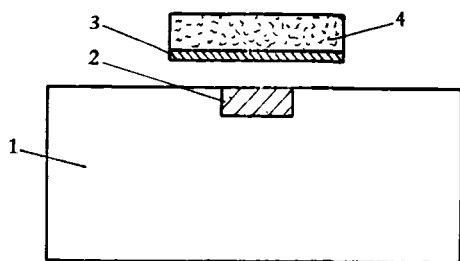


图 10 一种爆炸装置的示意图

1——铸在铁盘中的铅块,直径约 660 毫米,铅块上平面与铁盘平齐; 2——试样,用占 3.15% 重的 10—25 微米厚的鳞片石墨与共析钢铸成,直径约 229 毫米,厚为 25.4 毫米,密度为 7.0 克/厘米³; 3——飞片,用低碳钢制成,直径为 254 毫米,厚约 1.5 毫米,其冲击阻抗约 3×10^4 达因·秒/厘米² 左右; 4——梯恩梯和黑索金的混合炸药,重约 10.9 公斤,直径 254 毫米,厚 127 毫米,密度 1.7 克/厘米³。2 和 3 的距离约 38 毫米,用木块在飞片边缘部位作支承。

试样经过分析表明,这种方法生成的金刚石大部分在受压的表层,稍远处往往没有金刚石。

利用爆炸方法还可以把微粒金刚石进行二次或多次烧结成多晶体。由于冲击波的疏密波和反射波等作用,多晶体里的微裂缝较多和内应力较大,这是影响质量的重要因素之一。

3. 静压液中放电法

这种方法的工作原理如图 11 所示。在一定电压下,击穿间隙 3 和电极间隙,发生脉冲放电。在电极间隙的液体中产生冲击波,所产生的压力、温度与放电能量有关。在放电能量为 6 千焦耳时,瞬时压力约 200 千巴,温度 4000℃。这样在电极间隙从电极上熔落的

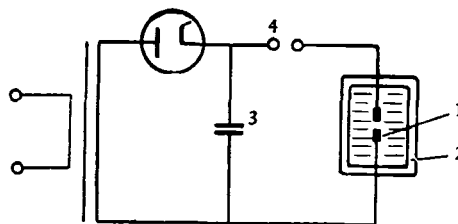


图 11 静压液中放电装置的线路图

1——一对用碳和石墨制成的电极,中间有间隙; 2——液压电容器,液体用煤油、四氯化碳,液压约几千巴(指放电前所加的液压); 3——电容器,经整流装置充电; 4——空气中的辅助放电间隙。

微粒碳质材料直接转变为金刚石并受液体冷却。如果在液体和电极中混入如 Fe、Co、Ni 等金属,则生成金刚石的压力、温度可降到 100 千巴和 2000℃ 以下。生成的金刚石约几十微米,最大达 0.5 毫米。

除了上述几种,还有用激光的光压和温度,在静压容器中通过电容放电使镍铬丝爆炸增压生热等方法,使碳质材料转变成金刚石。

三、外延法人造金刚石

外延法人造金刚石,是在金刚石亚稳区,利用含碳的气态、液态和气液态的物质还原或热解时产生的碳原子及其集团,在金刚石或具有类似结构的晶体(包括形成的碳化物具有类似结构)上进行外延生长^[9-11]。

以气态含碳物质作碳源的方法,是把甲烷、乙烷、丙烷、丙酮等含碳气体在 1000℃ 左右和分压在 0.1—1 毫米水银柱高的范围内通过金刚石晶种,几小时后便可以观察到晶种重量增加。由于晶种表面常有石墨沉淀,妨碍金刚石的生长,因此不仅晶种在通过气体前,而且在长大过程中都要进行净化处理。

以液态含碳物质作碳源的方法,是利用温差和电解原理,使碳质材料在高温区熔进金属及其合金中,而在低温区放出碳原子及其集团和使含碳物质的液体电解出的碳离子等,在晶种上外延生长。前者所用金属如铅、铜、铝、铋、金、银、铋、锡、锗等及其合金,在高温约 1600℃ 熔融,低温区的温度约 1250℃,金刚石的长大速度约 2.5 毫米/每天。后者所用的液体有几种,如氟氯烷等,电极上覆盖着氟化碳、金刚石粉、硅、锗、碳化硅等(作基底),用交流电源或脉冲直流电源进行电解。当用脉冲直流电源时,只在正极处外延生长金刚石,其尺寸为微米数量级。

从气、液态含碳物质中获得碳原子及其集团的方法,是用高压氙灯作热源,用稍低于常压的含碳气体(如甲烷)充入灯内,焦点处放置有晶种的石英容器,热解反应得到的碳通过熔剂-触媒金属到晶种表面外延长大。曾得到直径为 10—50 微米、长 2 毫米的晶须和

直径约 0.1 毫米的球状金刚石。长大速度平均每小时 10 微米,最大曾达每小时 100—400 微米。

除上述几种外,还有常压高温冶炼金刚石的方
法^[12],其观点为金刚石是引入石墨晶格中的固溶杂质的结果。所用碳源是玻璃态碳,所用金属可从第 IV_B、V_B、VI_B 族和 Os、Ir、Pt 等选择一种或多种,放在铝、锂合金块上,用氧化铍坩埚在氩气等惰性气氛中进行冶炼。温度约 1400—1800°C,保温半小时以上,得出的金刚石晶体的尺寸在 0.1—0.5 毫米,冷却时间一般在几小时以上。

结 语

人造金刚石的成功是超高压、高温技术和固体物理学发展的必然结果,而人造金刚石的不断发展又促进超高压、高温技术、超高压、高温下物质相变和人造新材料的研究。

在磨料级人造金刚石的生产中,由于静压液中放电法的进一步完善,可以达到实现自动化、费用低、晶体尺寸在微米至几百微米数量级等要求,因此可以代替目前的其它生产磨料级金刚石的方法。

在大颗粒多晶体金刚石的研制中,目前采用的静压、爆炸技术各具有一定的优缺点。从晶体质量角度来看,由于静压技术产生的压力、温度、时间和多晶体的形状等控制方面具有一定优越性,所以前者比后者得到的晶体质量和重复率要好得多。但在提高压力方面后者容易得多。

在大颗粒单晶体金刚石的研制中,晶种法是值得重视的。若能解决在静态高压高温条件下测出晶种生长状况的讯号,则这种方法将获得新的进展。

近十几年来,在人造金刚石研究的同时,还获得了同金刚石硬度差不多而热稳定性较高的立方氮化硼、能在氢氟酸中长期加热仍不受腐蚀的重水晶等几十种新材料。通过超高压高温下物质相变的研究,利用超高压,特别是静态超高压技术,可以为我国国民经济建

设和国防建设制造出所需要的超硬、高强度、硬超导、耐高温、耐腐蚀、特种光学和电学性能等的新材料开辟一条新途径。

参 考 文 献

- [1] «全国第二届晶体生长学术会议论文详细摘要集» 下集,中国物理学会,(1964),213—225.
- [2] Lonsdale, K. et al., *Miner. Magazine*, **32** (1959), 185.
Milledge, H. J., *Science Progress*, **51** (1963), 540.
Giardini, A. H. and Tydings, J. E., *Amer. Miner.*, **47** (1962), 1393
Strong, H. M., *J. Chem. Phys.*, **39** (1963), 2057.
Верещагин, Л. Ф. и др., *ДАН СССР*, **162** (1965), 1027
Литвин, Ю. А., *Изв. АН СССР, Неорг. Матер.*, **4** (1968), 175.
Бокний, Г. Б. и Волков, А. И., *Кристаллография*, **14** (1969), 147.
- [3] 何寿安、李家璠、成向荣、王文君、沈主同, «静态超高压高温技术», «中国科学院物理研究所 1963 年工作报告»。
- [4] Stromberg, D., Stephens, D. R., *FP*, 2,022,859.
- [5] Hall, H. T., *Science*, **169** (1970), 868.
J. Amer. Ceram. Soc. and Ceram. ABS., **54** (1971), 27.
- [6] Wentorf, R. H. Jr., *J. Phys. Chem.*, **75** (1971), 1833.
- [7] Strong, H. M., Chrenko, R. M., *J. Phys. Chem.*, **75** (1971), 1838.
- [8] Bundy, F. P. and Kasper, J. S., *J. Chem. Phys.*, **46** (1967), 3437.
- [9] Eversole, W. G., *USP*, 3,030,187; 3,030,188.
- [10] Brinkman, J. A. et al., *USP*, 3,142,539; 3,175,885.
- [11] Дерягин, Б. В. и др., *ДАН СССР*, **190** (1970) 86.
- [12] Fullman, E. W., *FP*, 2,025,100; *DOS*, 1,959,769.
- [8] Dopouy, G., *Microscopic Electronique*, Grenoble, **1** (1970), 129.
- [9] Ozasa, S. et al., *Microscopic Electronique*, Grenoble, **1** (1970), 123.
- [10] Septier, A., *Proc. Fifth European Cong. on EM.*, (1972), 104.
- [11] Worsham, R. E. et al., *28th Annual EMSA Meeting*, (1970), 354.
- [12] Strojnik, A., *Proc. Fifth Annual Scanning Electron Microscope Symposium*, Illinois, (1972), 215.
- [13] Rus, P. J. et al., *Proc. Fifth European Cong. on EM.*, (1972), 40.
- [14] Heerschap, M., Cat, R. De, *Proc. Fifth European Cong. on EM.*, (1972), 170.
- [15] English, C. A., et al., *Proc. Fifth European Cong. on EM.*, (1972), 172.
- [16] Hoppe, W., *Proc. Fifth European Cong. EM.*, (1972), 612.
- [17] Thon, F., Siegel, B. M., *Microscopic Electronique, Grenoble*, **1** (1970), 13.
- [18] Stroke, G. W., *New Scientist*, **51** (1971), 671, *Proc. Fourth Annual Scanning Electron Microscope Symposium*, (1971), 57.
Optik, **35-1** (1972), 50. **35-5** (1972), 1.

(上接 163 页)