

# 金刚石的性质与用途

张广云 李植华 吴建中

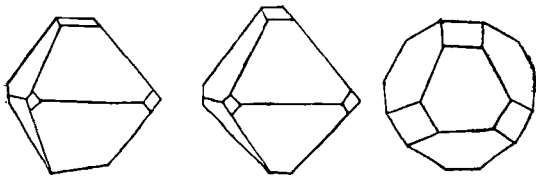
(第一机械工业部郑州磨料磨具磨削研究所)

金刚石晶体光怪陆离,美丽夺目,硬度极大,从远古就引起人们极大的注目。由于它还具有比热低、导热性好、机械强度大、抗腐蚀性能好、半导体性能和高温稳定性等优良性能,在生产技术和科学研究各方面有着广泛的用途。

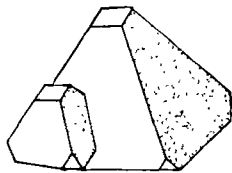
## 金刚石的主要性质

根据金刚石的晶体形态,金刚石可分为单晶体、连生体和聚晶体。单晶体和连生体又可进一步分为平面单晶体、圆形单晶体,及平行连生体、不规则连生体等种类。

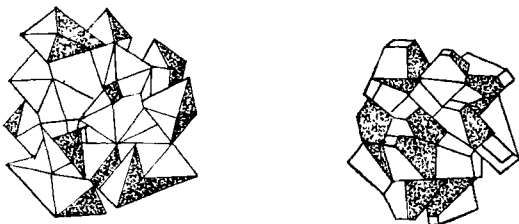
在天然金刚石中,最常见的金刚石晶体形状为八面体,除此以外,还有凸八面体、凸十二面体、凸六面体



a. 立方八面体单晶



b. 立方八面体平行连生



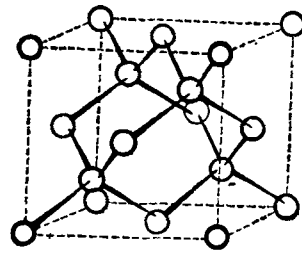
c. 聚晶

图1 人造金刚石晶体的几种形态

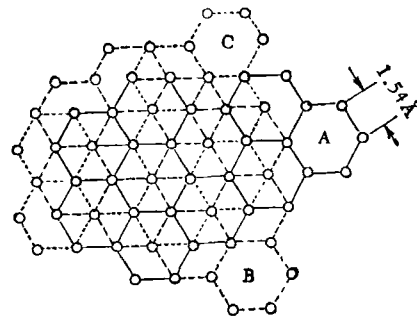
及其聚形等。

人造金刚石比天然金刚石具有较明晰的晶稜及顶角,晶面较平整。

金刚石的结晶构造属于等轴晶系,它的单位晶胞尺寸  $a_0 = 3.56688 \pm 0.00009 \text{ \AA}$  (25℃), 原子位置为:  $(000)$ 、 $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}0)$ 、 $(0\frac{1}{2}\frac{1}{2})$ 、 $(\frac{1}{2}0\frac{1}{2})$ 、 $(\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4})$ 、 $(\frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4})$ 、 $(\frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4})$ 、 $(\frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{3}{4})$ 。原子之间最近距离为  $1.54450 \pm 0.00005 \text{ \AA}$  (25℃)。其原子分布如图2所示。



a. 金刚石晶格立体图



b. 俯视图投影图: 实线(A层)表示第一层;虚线(B层)表示第二层;点划线(C层)表示第三层

图2 金刚石晶体结构示意图

在结晶学上,把分布有原子的面叫做面网。面网的单位表面上的原子数量叫做面网密度。由于晶体面网间距不同,在外力作用下,它们最容易沿着面网间距最大的结晶面间劈开,这就叫解理。对于金刚石来讲,(111)面间距最大,金刚石晶体最容易平行此面劈开。

金刚石实测平均比重为  $3.52 \text{ 克} \cdot \text{厘米}^{-3}$  (无杂

质、结晶完整的晶体)。一般来讲,金刚石的比重随其自身的杂质含量而异,也就是随其颜色不同而异。无色及绿色金刚石比重较低,青蓝色、玫瑰色其次,橙黄色金刚石的比重较高。

人造金刚石比重,随着所用的催溶剂类型不同而异。同一种催溶剂合成出来的金刚石,由于压力、温度的改变,以及保温时间长短不同,其色泽和比重也不相同。

金刚石为地球上最硬的物质。硬度是决定金刚石在工业上具有特殊作用的重要性质。金刚石的硬度值参看表1。

表1 金刚石和有关物质的硬度值

物质名称	分子式	莫氏硬度 (MOHS)	克氏硬度 (KNOOP)	莫-吴氏硬度 (MOHS-WOODDELL)
滑石	$Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$	1	—	1
食盐	NaCl	2	32	2
方解石	$CaCO_3$	3	135	3
萤石	$CaF_2$	4	163	4
磷灰石	$Ca_5F(PO_4)_3$	5	430	5
长石	$KAlSi_3O_8$	6	560	6
石英	$SiO_2$	7	820	7
黄玉	$Al_2[F \cdot OH]_2SiO_4$	8	1340	8
刚玉	$Al_2O_3$	9	2100	9
立方氮化硼	BN	9+	4500—4800	19
金刚石	C	10	7000	42.5

金刚石各个晶面上的硬度不同:(111)的硬度 > (110)的硬度 > (100)的硬度。

物质的硬度取决于它们原子之间键合方向和键强。金刚石和立方氮化硼具有最强的对称键。图3例举了几种物质的莫氏-吴氏硬度与单位体积键能的对

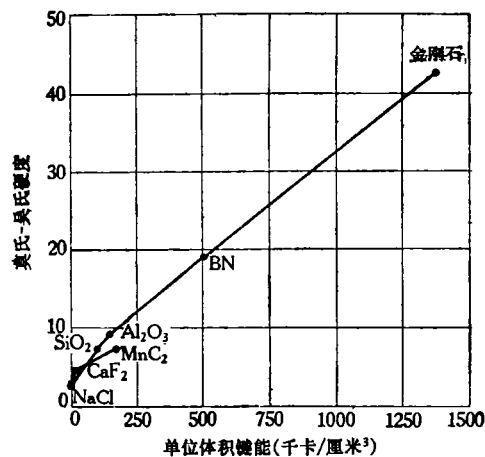


图3 几种物质的硬度与键能的关系

应关系。

金刚石的弹性模量,在所有物质中最高,压缩系数最小。

由弹性模量可以计算出金刚石的压缩系数为  $1.7 \times 10^{-7}$  厘米<sup>2</sup>·千克<sup>-1</sup>。

金刚石断裂临界拉伸应力为  $4 \times 10^{10}$  达因·厘米<sup>-2</sup>。在1600℃以下,直到上述应力为止,不发生塑性流动。

人造金刚石的抗破碎强度,决定所选用的催溶剂材料、合成压力、温度和保温时间。同时,不同晶体形态的金刚石又具有不同的抗破碎强度。人造金刚石抗破碎强度在  $4000 \text{kg/cm}^2 \sim 50000 \text{kg/cm}^2$ 。

金刚石的热传导系数  $\lambda = 0.35$  卡·厘米<sup>-1</sup>·秒<sup>-1</sup>·度<sup>-1</sup>。它的重量热容量  $C = 0.12$  卡·克<sup>-1</sup>·度<sup>-1</sup>,而其体积热容量为  $C_v = 0.42$  卡·厘米<sup>-3</sup>·度<sup>-1</sup>。金刚石温度传导系数  $a = 0.83$  厘米<sup>2</sup>·秒<sup>-1</sup>。金刚石和某些材料导热性对比见表2。

表2 金刚石和某些材料导热性对比

材料名称	导热性 (卡·厘米 <sup>-1</sup> ·度 <sup>-1</sup> )	比热容 (卡·克 <sup>-1</sup> ·度 <sup>-1</sup> )
金刚石	0.35	0.12
碳化硅	0.037	4.4
刚玉	0.047	0.2
陶器	0.009	0.2
硬质合金 BK8	0.14	0.04

铜是人们早已熟悉的,是导热性较佳的物质之一。但随着温度的升高,在40K以后,它的导热性能远远落后于天然金刚石和人造金刚石。尤其是人造金刚石,它比天然金刚石还要优良。图4是铜、天然金刚石和人造金刚石的导热性与温度的关系图。

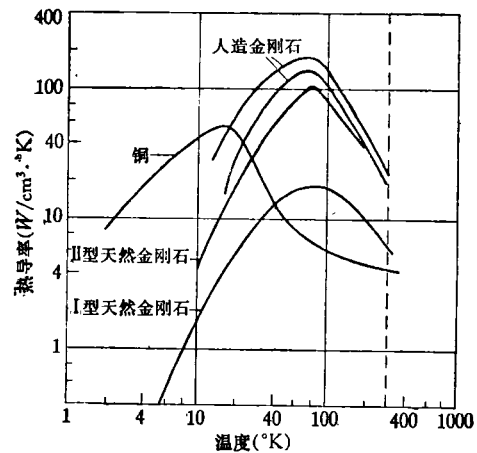


图4 铜、天然金刚石和人造金刚石的导热性与温度的关系

金刚石线膨胀系数随温度不同而异, 下面列举几个温度范围的值:

在 20°C,  $\alpha = (0.8 \pm 0.1) \times 10^{-6} \text{度}^{-1}$ ;

在 -100°C,  $\alpha = (0.4 \pm 0.1) \times 10^{-6} \text{度}^{-1}$ ;

在 100—900°C,  $\alpha = 1.5—4.8 \times 10^{-6} \text{度}^{-1}$ ;

在 -150—950°C, 服从 Grüneisen 定律。

金刚石的熔化温度  $T = 3700 \pm 100 \text{°C}$ 。

金刚石的折射系数随着入射光波长不同而异。Hg 绿光 ( $\lambda = 5.461 \text{Å}$ ),  $\mu = 2.4237$ ; He 红光 ( $\lambda = 6.563 \text{Å}$ ),  $\mu = 2.4099$ ; 紫外线 ( $\lambda = 2.265 \text{Å}$ ),  $\mu = 2.7151$ 。

在紫外线, 阴极射线和伦琴射线作用下, 金刚石有的能闪出红色光, 有的不闪光。

用不同催溶剂合成出来的人造金刚石, 在荧光显微镜下观察, 有的具有荧光现象, 有的不具有; 有的较强, 有的较弱。对于具有荧光的金刚石, 一般来讲, 完整单晶体金刚石荧光比较弱, 而条状, 树枝状晶体则较强。荧光的产生主要由于金刚石中的杂质, 并通过晶体内部缺陷反映出来。

金刚石的化学成份是碳。天然金刚石主要杂质元素有氮(最高含量为 0.2%), 铝(最高含量为 20ppm)。

人造金刚石顺磁共振分析, 同样发现含有氮杂质。人造金刚石中的杂质还与使用的金属或合金催溶剂有关。一般说来, 用 Ni-Cr-Fe 合金催溶剂合成出来的金刚石, 其杂质主要是 Ni, Cr, Fe; 而用 Ni-Mn 合金催溶剂合成出来的金刚石, 其杂质主要是 Ni, Mn。

就某一种合金催溶剂而论, 改变其组份, 所合成的金刚石所含的杂质也有差异。

金刚石在纯氧中, 720—800°C 可燃烧。在空气中不断加热至 850—1000°C 时即可燃烧。在真空中, 800—1700°C 时仅在结晶表面的薄层有石墨化, 内部无变化。在惰性气体中, 约 1700°C 以上时, 整个晶体迅速发生石墨化, 最后成为石墨粉末。人造金刚石晶体碳化温度在 740—838°C 之间, 一般来讲, 人造金刚石碳化温度与催溶剂成份、合成压力及温度关系不大, 而主要取决于晶体的完整程度。完整晶体碳化温度高, 非完整晶体碳化温度低。

酸和碱对金刚石不起作用, 金刚石可溶于熔融的钠硝石、钾硝石和碳酸钠中。

金刚石的抗磁性  $\chi_i, \text{°C} = 0.49 \times 10^{-6}$  欧姆·厘米。

I 型金刚石及大部分 IIa 型金刚石, 其电阻  $> 10^{14}$  欧姆·厘米(20°C)。IIb 型金刚石的电阻为  $10—10^{13}$  欧姆·厘米(20°C)。当温度提高到 600°C 时, IIb 型金刚石的比电阻提高, 当温度降低到 -150°C 时, 它的比电阻也提高。I 型及大部分 IIa 型金刚石均为绝缘体, 而 IIb 型金刚石则为半导体。IIb 型半导体金刚石主要性质列于表 3。

表 3 IIb 型金刚石的主要性质

载流子浓度(室温)(厘米 <sup>3</sup> )	$8 \times 10^{13}$
禁带宽度(电子伏特)	5.4—5.6
受主激活能 $\Delta E_A$ (电子伏特)	0.38
20°C 以下的空穴迁移率(厘米 <sup>2</sup> /秒)	1550—150
最大光导性(毫微米)	224, 228, 640, 890
电子有效质量和空穴有效质量之比( $M_p, M_n$ )	0.25
移动空穴对温度的依赖关系	$\tau^{-2.8}$

## 金刚石的主要用途

随着人们对金刚石性质的认识日愈深刻, 金刚石在冶金、地质钻探、机械、光学仪器加工、电子工业和空间技术等方面有着广泛的应用, 在经济建设和国防工业中起着重大的作用。

金刚石经加工后可做成车刀和钻孔器, 用于机械加工, 特别是汽车和航空生产上, 用来最后加工发动机的重要零件——连杆、活塞、活门等的表面。用金刚石车刀能完善地加工橡胶、塑料、赛璐珞和人造树脂。金刚石车刀切工效能很高, 一把好的高速钢车刀在加工了 8 公里的切屑长度后就变钝了, 而一把金刚石车刀则可以加工 1968 公里。用金刚石车刀精车铝、铜、铅、黄铜零件和切端面, 得到的加工精度为 0.5 微米, 粗糙度约 0.025 微米; 而普通车刀所保证的精度不高于 12.7 微米, 粗糙度不低于 0.7 微米。

金刚石的另一个用途是可做成修正工具, 用来修正砂轮。砂轮工作时间一久, 其加工表面就会发生改变, 使加工效能恶化, 因此需要不断地琢磨。金刚石修正工具用来研磨和加工砂轮, 能制取准确而光洁的加工面, 可以大大提高生产效率(图 5)。

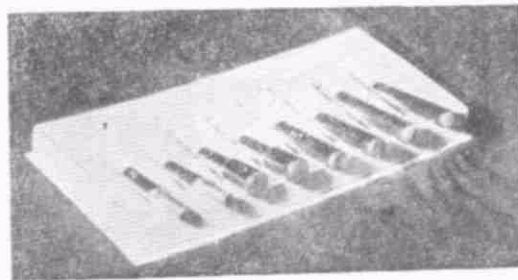


图 5 金刚石修正笔

在电气工业中, 金刚石拉丝模有着极为重要的意义。用它可以拉制特别细的金属丝——电解铜丝、磷青铜丝、镍丝、碳化物丝、铬钢丝等。一个金刚石拉丝模相当于 250 个硬质合金拉丝模的寿命, 而且控制精度和表面光洁度很高, 公差甚至可以在 1—2 微米范围以内。

用金刚石做成的钻探用钻头, 在鉴别地质性质、寻找矿产、查明矿藏的含量与分布状况中得到愈来愈普

遍的应用。同时,还用于开采液体和气体矿物(石油、天然气)以及爆破用的打井与钻孔。金刚石钻头的钻进速度比常用的钢粒钻进法提高50—100%,能节省大量的优质钢材,成本可降低35—40%;井孔直、取心率高;在凿进最坚硬岩层时,它比一般常用钻头具有特别的效能。

用细颗粒金刚石制成的砂轮为磨削硬质合金的特殊工具。它除刃磨车刀外,还可以加工硬质合金拉刀、铰刀、铣刀、钻头、整体硬质合金滚刀、多种量具、测量头、模具、夹具以及其它硬质合金零件。采用金刚石砂轮加工硬质合金刀具,避免了用碳化硅砂轮加工易产生裂纹、崩口、光洁度和精度不高,刀具寿命缩短的缺点,从而使硬质合金刀具的寿命可提高60%。金刚石砂轮的磨削能力比碳化硅砂轮高一万倍。这种砂轮还可以加工铸铁、各种难加工钢材,硬质合金与钢的复合材料、铜、铝等。

用金刚石制成的油石珩磨汽车发动机气缸时,使用寿命胜过300块普通油石,而且加工的表面光洁度由7—8级提高到9—10级,气缸的椭圆度和锥度从0.03毫米减少到0.015—0.02毫米。

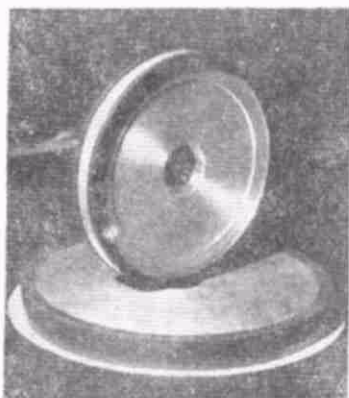


图6 金刚石砂轮

在光学玻璃行业,金刚石制品日异得到广泛的利用,可用于从下料到切割、铣磨、套料、磨边等各种工序,综合生产效率提高数倍至数十倍。

金刚石切割锯片在切割半导体材料——锗、硅、砷化镓等,由于切割缝隙小,切割宽度可减少到0.2—0.15毫米,从而减少了贵重材料在加工中的损失大约20%。同时由于切片平行度和表面光洁度高,可以省略研磨抛光工序,因而可以使生产率提高三倍。图7是金刚石内割锯片照片。

金刚石磨具在加工宝石、玛瑙、高铝陶瓷、石料、混凝土等材料时也有很好的效果。

金刚石还可用来作硬度计压头、表面光洁度测量仪的测头、高压腔的压头、留声机唱针;牙科上应用它来制造人造牙齿和鄂骨;玻璃上雕刻花纹和坚硬物品

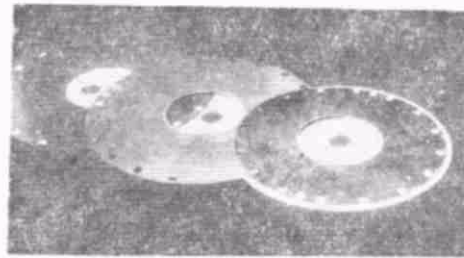


图7 金刚石内割锯片

上题词,以及精密光学仪器上刻划精细的刻度;可作为要求速度特别准确的航海表、宇宙飞行表中的支点宝石。金刚石微粉做成的研磨膏和抛光粉还可以用于研磨或抛光半导体、宝石轴承、光学玻璃等材料。

IIa型金刚石具有良好的导热性,在1/3室温时达到最大值,随着温度升高急剧下降,室温时为铜的5倍,在200℃时为铜的3倍。主要用作固体微波器件及固体塞塞器件的散热片。在结激光二极管、CW硅雪崩二极管、碰撞雪崩渡越时间二极管和其它器件上都镶有散热片。这些散热片,以前均采用铜,效果都不理想。二极管有效工作时,要求功率密度为 $10^7$ 瓦·厘米<sup>-2</sup>或更高,并使温差保持在200℃以下。当用铜作散热片时,二极管最大面积不超过 $10^{-4}$ 厘米<sup>2</sup>,它能逸散掉的功率是10瓦。若用金刚石散热片,对于同样的功率密度,二极管面积可以增大到 $10^{-3}$ 厘米<sup>2</sup>,所能逸散的功率达100瓦,从而使微波功率提高10倍。半导体激光器通常由砷化镓制得。镶在铜上的砷化镓面结型激光器为了正常工作,要求用液体氮冷却到-132℃,而金刚石散热片能使它在-68℃下正常工作,大大简化了工作条件。金刚石散热片还可以用于高功率晶体管、集成电路、可变电抗二极管或其它半导体开关器件等。

IIb型金刚石有着很宽的禁带,具有半导体性能,它的比电阻低,等于50—1200欧姆·厘米。这种金刚石能耐高温,有优良的热耗散性,机械强度以及抗腐蚀性能,可以在艰巨的条件下工作,主要用来做整流器、三极管和半导体金刚石电阻温度计。P型半导体金刚石,在30万电子伏特的最大能量下,每平方米注入 $10^{20}$ 个磷离子,可以制造出p-n结金刚石整流器。由于金刚石具有宽的禁带,所以用这种材料制造的半导体器件可在非常高的温度下工作。优良的热耗散特性可使这种器件担任艰巨的工作而性能不变。如果锗三极管在75℃下工作,硅三极管在125℃下工作,那么金刚石三极管则能在600℃下工作。在金刚石内掺入痕量的其它元素,可以制成半导体金刚石电阻温度计,它的电阻精确地随温度成正比变化。金刚石温度计使用范围,在氧化气氛中为-168℃~+450℃,在非氧化气氛中为-198℃~+650℃,而锗和硅只能利用到-15℃,比一般温度计的测量范围要大得多。

由于半导体金刚石有矫波能力,又能经受最大的热波动而无损伤,因此,为其应用于宇宙航行开辟了前景。半导体金刚石的电阻对于热的变化反应极其灵敏,可以立即记录下 $1/5000^{\circ}\text{C}$ 温度变化,因而还可以用于医学、电子计算机等方面。自然界中还能见到一种金刚石,核辐射能使它产生小的电流,能用来检测核

辐射。这种金刚石可制造很小的计数器,作放射线能量的探测器,用来检测 $\alpha$ 、 $\beta$ 粒子和 $\gamma$ 射线,用于医学、地球物理和核研究工作中。

随着人们对金刚石的性能不断、深入地认识。随着工业的飞速发展,金刚石的用途也愈来愈广泛,在工业生产和科学研究中将起着更大的作用。

(上接 286 页)

素是必需加以考虑的,例如材料制取的难易、成本等等。从现有的材料来看,要全面满足要求还有较大差距,因此目前都只能说处于研究探索阶段,还很难加以抉择。

总之光存储技术本身还处于幼年时期,对光存储材料的研制工作也处于初期阶段,要获得较为理想的存储材料尚有待于今后进一步努力。

#### 参 考 文 献

[1] Matick, Richard E., *Proc. of the IEEE*, **60-3** (1972), 266—289.  
 [2] Tufte, O. N., and Chen, D., *IEEE Spectrum*, **10-2** (1973), 26—32.  
 [3] Rambery, E. G., *ECA Rev.*, **33-1** (1972), 5—53.  
 [4] Credelle, T. L., and Spong, F. W., *Ibid.*, **33-1** (1972), 206—226.  
 [5] 西村保郎、田中正男,《エレクトロニク・セラミクス》, **4-3** (1973), 23—28.  
 [6] 小林重昭、栗原恭子,《电子展望》, **10-2** (1973), 106—107.  
 [7] Maloney, W. T., and Thaxter, J. B., *Appl. Opt.*, **11-12** (1972), 2993—2994.  
 [8] 作花济夫,《材料科学》, **8-4-5** (1971), 17—28.  
 [9] Megla, G. K., *1972 IEEE International Con-*

*vention Digest*, 196—197.

[10] Burt, J., et al., *Appl. Opt.*, **12-6** (1973) 1213—1219.  
 [11] 《电子材料》, **12-8** (1973), 6—7.  
 [12] Ohno, K., and Hirano, M., *Jap. J. Appl. Phys.*, **12-2** (1973) 317—318.  
 [13] Amodei, J. J. and Staebler, D. L., *ECA Rev.*, **33-1** (1972), 1—93.  
 [14] Amodei, J. J., and Staebler, D. L., *IEEE Journal of Quantum Electronics*, **9-6** (1973) 703—709.  
 [15] Phillips, W., et al., *ECA Rev.*, **33-1** (1972), 94—109.  
 [16] Francombe, M. H., *Thin Solid Films*, **13-2** (1972), 413—433.  
 [17] Margerum, J. D., et al., *Appl. Phys. Letters*, **19-7** (1971), 216—218.  
 [18] Poisson, F., *Optics Comm.*, **6-1** (1972), 43—44.  
 [19] Feinleif, J., and Oliver, D. S., *Appl. Opt.*, **11-12** (1972), 2752—2759.  
 [20] Lapidus, Gerald. *IEEE Spectrum*, **10-1** (1973), 44—52.  
 [21] Terao, M., et al., *Proc. 4th Conf. Solid State Devices* (1972), 233—238.  
 [22] Sakuma, Hiraku. et al., *Proc. 3rd Conf. Solid State Devices* (1971), 76—84.