

人造金刚石晶体生长机制的探讨

沈 主 同

(中国科学院物理研究所)

自然界中常见到的碳可分为金刚石晶型碳(如立方和六方金刚石)和非金刚石晶型碳(如石墨和无定形碳)等两种。人造金刚石就是通过外界条件如压力、温度等的变化,使非金刚石晶型碳转变成金刚石晶型碳。

人造金刚石的具体方法多达十余种,按晶体生长的特点可归纳为直接法、熔剂-触媒法*和外延法等三种¹⁾。前两种方法是在金刚石稳定区实现的,后一种方法是在金刚石亚稳区进行的。图1^{1), 2)}表示碳的P-T相图和三种方法人造金刚石的实验范围。

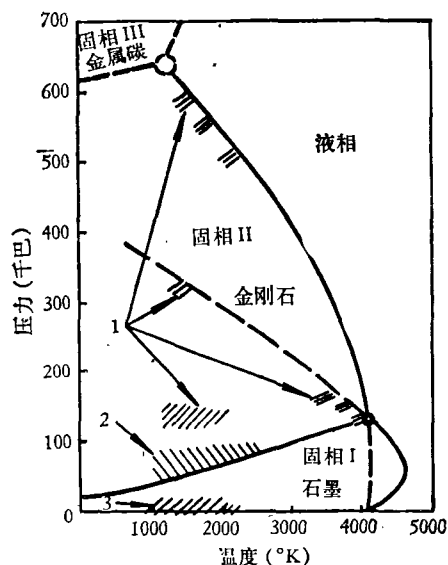


图1 碳的P—T(压力—温度)相图和三种方法人造金刚石的实验范围

1——直接法; 2——熔剂-触媒法; 3——外延法

人造金刚石在实验室获得成功的可靠报导¹⁾,至今已有一十七年的历史,磨料级人造金刚石早已投入生产,优质大颗粒(多晶体和单晶体)金刚石正在研制,人造金刚石晶体生长机制仍处于探讨中。由于目前达到的技术水平,既不能在超高压高温下直接观察或显示人造金刚石晶体的生长过程,也不能在较窄的或较宽的压力、温度范围内进行较长时间的精确控制这个

过程,更由于对已积累的大量有关人造金刚石试验的资料,尚缺运用唯物辩证法去分析,所以至今还没有一个较完善的观点能较统一的解释实验中出现的种种现象及其本质。

“唯物辩证法认为外因是变化的条件,内因是变化的根据,外因通过内因而起作用。”“为要暴露事物发展过程中的矛盾在其总体上、在其相互联结上的特殊性,就是说暴露事物发展过程的本质,就必须暴露过程中矛盾各方面的特殊性,否则暴露过程的本质成为不可能,这也是我们作研究工作时必须十分注意的。”²⁾因此,分析人造金刚石晶体生长过程中的外因和内因,揭露该过程中矛盾各方面的特殊性,是探讨问题时必须十分注意的。

非金刚石晶型碳转变成金刚石晶型碳这一相变过程中,压力、温度等是变化的条件,碳原子及其集团的运动和相互作用等是相变的根据。压力、温度等外因是通过碳原子及其集团的运动和相互作用等内因而起作用的。因此,人造金刚石晶体生长过程既具有一般相变的生核和长大过程,遵守一般相变的共性规律,又具有特殊相变的生核和长大过程,表现出特殊相变的个性规律。研究人造金刚石晶体生长机制就是要了解在金刚石晶体的生核和长大过程中碳原子及其集团是怎样运动和相互作用的,这些运动和相互作用是通过那些微观过程实现的。

一、直接法

直接法人造金刚石是利用瞬时静态超高压高温技术、动态冲击波技术以及静、动态混合超高压高温技术

* 1972年12月20日收到。

1) 在有金属或合金参与下人造金刚石这一方法,在国际上称为间接法、溶剂法、固相转变法、催化剂法、金属催化剂法、催溶法等多种,本文考虑到是熔剂——触媒复合效应,故有此称。
2) 毛泽东,《毛泽东选集》1至4卷本,人民出版社(1969),277,286。

等,使碳质原料从固态或熔化成液态直接转变成金刚石。

国际上,对这样的转变有两种看法。一种认为在超高压高温下石墨晶格无需解体^[4],强调石墨中含有一定量的菱形石墨,在它的C轴压缩大约61.5%,侧向移动约0.25 Å,就可以得到金刚石结构^[5],这就是通称的直接法固相转变机制。另一种认为,在超高压高温下碳质原料熔化,石墨晶格解体,其碳原子间断键,然后在金刚石稳定区冷凝析出金刚石^[6],这就是通称的重结晶机制,属典型熔剂机制,但这两种看法比较简略,也缺乏相互渗透。

根据原子结构学说和量子力学的计算结果^[7],孤立的碳原子有六个电子,其中四个电子的主量子数是2,在基态填充了1S和2S轨道(每个轨道有正反自旋的一对电子),剩下的两个电子在2P壳层,形成的电子层结构是 $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1$,有两个没有成对的电子。在一定条件下碳原子的一个2S电子可以激发到 $2p_z$ 轨道,形成 $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$,并且可能组成比较重要的杂化轨道,例如 sp^1 型(直线型)、 sp^2 型(正三角形)和 sp^3 型(四面体型)等。在六方石墨晶型中,碳原子杂化成 sp^2 型,原来的 $2p_z$ 轨道若保持不变,则 $sp_x p_x$ 三个轨道组成的杂化轨道分布在一个平面上,互成 120° 角,且完全等价。每个碳原子以三个价电子和相邻的三个原子形成共价结合,每个碳原子的 $2p_z$ 轨道上的电子不能固定属于某一个共价键,而在平面六角环网上自由运动,因此在平面网上形成金属键。这样,共价键和金属键(σ 键+ π 键)作用的结果,使得碳原子间最近距离为 1.42 \AA ,即同苯分子内碳原子间最近距离一样,从而在平面上形成六角环网状结构。显然 π 键比 σ 键弱得多,容易发生断裂或松弛。由这样平面层组成的三维晶体,平面层的间距为 3.35 \AA ,排列属AB型,层间是以范德瓦耳力结合的,类似分子晶体。由于范德瓦耳力较弱,许多石墨晶体中含有菱形石墨结构区,其平面层排列属ABC型。在金刚石晶型中碳原子杂化成 sp^3 型,原来2S和2P的四个电子都成为未配对的电子,电子云分布集中在一个四面体的四个顶角方向,形成四个共价键。这四个键彼此等角($109^\circ 28'$)且等价,组成具有饱和性和方向性的强键,其键距为 1.54 \AA ,同有机化合物如甲烷中碳原子的单键距离一样。所组成的晶体可具有闪锌矿和纤锌矿等两种晶体结构,前者属ABC型排列。

利用爆炸冲击波压缩石墨的实验表明^[8],在180千巴(温度相当于 500°K)以上时,石墨块的密度开始接近金刚石的密度。对于较松的石墨块在约300千巴就具有金刚石的密度。而对于较密的石墨块则在400(温度相当于 800°K)——600千巴才能达到金刚石的密度。较密的石墨块在600(温度相当于 1300°K)——700千巴范围突然超过在同样压力条件下金刚石密度

的15%左右,而较松的石墨块在500千巴时就发生类似情况。在爆炸冲击波约300千巴、温度 1400°K 和几微秒就使石墨样品部分转变成微粉金刚石^[9]。利用静态超高压高温技术在125千巴、 3000°K (直流瞬时放电加热)和10毫秒左右的情况下也获得石墨直接转变为金刚石的结果^[10]。实验表明,以交流电作长时间加热,在115—175千巴和 $1500\text{—}2500^\circ\text{K}$ 的范围内绝大部分碳质原料(包括许多含碳化合物的热介)均能至少部分直接转变成金刚石,这种转变在 1500°K 时需要1小时,而在 2500°K 时只要几分钟。用高精制的天然石墨单晶体和定向石墨等作原料,比用光谱纯石墨更易在较短时间和较低温度下生成较多的金刚石。这种转变开始于130千巴和 1000°C 。所得到的金刚石经X衍射分析证实为六方金刚石^[11],属纤锌矿的结构类型。在动态冲击波作用下得到的微粉金刚石中以及陨石上的金刚石都发现有同样类似的结构。

从石墨、金刚石的晶体结构和碳原子集团的电子结构以及一些实验现象,对直接转变的模型及生核率和长大速度等问题作一些探讨。

1. 直接转变的一种典型模型

(1) 立方金刚石

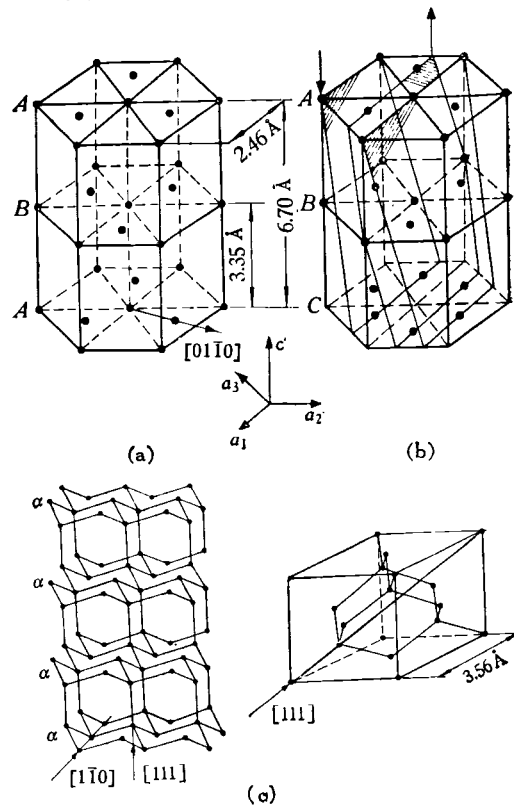


图2 石墨直接转变成立方金刚石的一种典型晶体学关系:
 (111)立方金刚石|| (0001)石墨, [111]立方金刚石
 || [000]石墨或 [110]立方金刚石 || [2110]石墨

在一定超高压下石墨等样品不仅有宏观均匀压缩,而且还有微观的不均匀压缩。多晶体石墨等样品中某些部位层间距缩短,即C轴压缩,例如从 3.35 \AA 压缩到接近 2.06 \AA 。由于层键较弱,压缩固体介质产生的切变应力不仅使得石墨等原材料的晶粒碎裂细化,而且发生微观切变如滑移等使晶体出现堆垛层错。图2(a)表示,例如当A层(0001)面按 $[0110]$ 方向(或 $[1\bar{1}00]$ 和 $[\bar{1}010]$ 方向)滑移一个最短碳原子距离($\sim 1.42 \text{ \AA}$),就形成图2(b)表示的ABC型排列。虽然一般六方石墨中含有的菱形石墨是这种排列,但含量不多。所以在直接转变中主要靠超高压作用产生堆垛层错形成ABC排列的。

在一般情况下石墨晶体的晶格振动使得六角环上各碳原子并不在一个理想平面上。例如在某些条件下六角环上单、偶数碳原子按相反方向振动而偏离理想平面,因为这样振动的稳定性大。在有机化合物分子中单键碳原子的自由旋转运动,引起碳原子上结合的原子或原子集团的相对位置的改变,产生若干种不同的空间排列形式。在各种排列形式中,分子空间结构虽然相同,但各种排列形式的稳定性并不同。例如环己烷中六个键角保持为正四面体形式就有椅式和船式两种排列。船式中氢原子过于拥挤,排斥力大,特别是两端碳的竖键上氢原子,所以它比椅式大54卡/克分子,椅式则很稳定。这就可以理解六角环上碳原子的振动方式正好是椅式类型。

在一定超高压下压缩过程中某些部位的六角环上的碳原子按 $[0001]$ 方向相对振动的振幅减小,但振动频率增大。而微观切变有使得六角环上碳原子按 $[0001]$ 方向增大偏离(0001)面的倾向。图2(b)表示,例如相邻(0332)面即 $(011\ 2/3)$ 面(或 $(3\bar{3}02)$ 面即 $(110\ 2/3)$ 面和 (3032) 面即 $(\bar{1}01\ 2/3)$ 面)上碳原子按 $[0001]$ 方向相对位移。如果这种位移不足以引起 π 键 $\rightarrow\sigma$ 键的转变,那么就不可能发生 $SP^2 + 2P_z^2 \rightarrow SP^3$ 型杂化轨道。这就要求有一定温度加大碳原子相对振动的振幅激发这种转变。显然,采用直接加热方式,外加电场对于净化某些部位石墨层间等处的杂质和加速破坏 π 键是有利的,因而也就有利于激发 $SP^2 + 2P_z^2 \rightarrow SP^3$ 型的转变。

在金刚石晶胚出现时,体积收缩,释放潜热。除了晶胚中一些原子作位置的适当调整外,可能产生界面附近碳质原料的微观切变和一些碳原子的相对位移和增强热振动,也可能产生界面附近碳质原料的熔融,这些变化如果还处在金刚石稳定区,则有利于金刚石晶胚的生长,否则就有利于石墨的生长。

至于在金刚石稳定区碳质原料中的无定形碳,将视偏离相界(例如石墨和金刚石、液相和金刚石等的 $P-T$ 相界)的情况,可以从 S^2P^2 或 SP^1 型杂化直接激发成 SP^3 型杂化状态,而在一般情况下通过 SP^2 型激发

成 SP^3 型杂化状态。至于石墨在熔融时并不一定都断键成一个一个原子,可以出现近程有序结构。例如三维、二维以至一维的原子集团。值得考虑的是这种二维的碳原子集团,由于 π 键被破坏, σ 键的键距并不保持原来的 1.42 \AA ,易于向 1.54 \AA 变化,键角也易于向椅式排列的正四面体的角度转变,因为这样的转变具有较大的稳定性,这种情况在熔剂-触媒法中也具有类似的过程。

(2) 六方金刚石

关于单晶或定向石墨转变成六方金刚石晶体学的二维几何模型在文献[11]中已作描述。此处提出一个三维模型。

在一定超高压高温作用下,高精制的单晶石墨和定向石墨中碳原子集团运动和相互作用的一些微观过程类似于文献[1]中所叙述的,但具有一些特点。首先在压缩方向垂直于石墨晶体的(0001)面时,各层间距离易于均匀压缩,其次微观切变(滑移和孪生等)引起的堆垛层错和碳原子的相对位移易于发生如图3(a)所示的变化。图3表示,例如B层滑移成图3(b)的AAA型排列,相对位移的碳原子是在图3(b)所示的(0332)面,即(0112/3)面(或(3302)面即(1102/3)面和(3032)

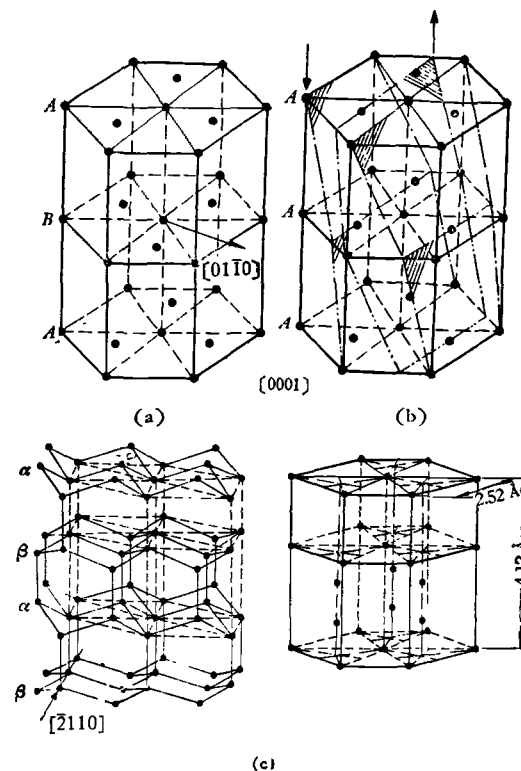


图3 石墨直接转变。成六方金刚石的晶体学关系:
 (0001) 立方金刚石 || (0001) 石墨 || $[0001]$ 立方金刚石
 || $[0001]$ 石墨, 或 $[\bar{2}110]$ 立方金刚石 || $[\bar{2}110]$ 石墨

面即(1012/3)面和(0334)面,即(0114/3)面(或(3304)面即(1104/3)面和(3034)面,即(1014/3)面)的交替面上。如上面(1)中曾指出的,这些变化加上适当的温度就能激发碳原子集团 $SP^2 + 2P_1^2 \rightarrow SP^3$ 的转变。最后就形成如图3(c)所示的属纤锌矿类型结构的六方金刚石。

从上述两种模型来看,压力(包括加载方式)、温度(包括加热方式)、时间、碳质原料、杂质等外因是通过压缩、切变和热振动等状态来影响碳原子集团的运动和相互作用的,以激发 $SP^2 + 2P_1^2 \rightarrow SP^3$ 型杂化。正是六角环上碳原子和相邻六角环上碳原子振动的稳定性等问题,立方金刚石在[111]方向各椅式原子集团的排列属 $\alpha\alpha$ 型(见图),而六方金刚石在[0001]方向的排列属 $\alpha\beta$ 型。

2. 直接转变的生核率和长大速度等问题

金刚石的生核和长大问题的理论计算是比较复杂的,下面作些简化以便定性探讨一些有关问题。

从热力学观点出发,石墨等碳质原料转变成金刚石的推动力是这种相变系统本身自由能的降低,当金刚石和石墨等碳质原料在相变系统中所处状态的自由能的变化小于零时,金刚石是稳定相,石墨等碳质原料向金刚石转变是可能的。当这种变化大于零时,金刚石是亚稳相,金刚石在石墨等碳质原料中自发成核是不可能的。当这种变化等于零时,两相处于平衡。

从动力学观点出发,石墨等碳质原料转变成金刚石能否实现,还取决于这种相变的速率。在金刚石生核率和长大速度同时处在极大值的情况下,石墨等碳质原料转变成金刚石的相变速率最大。若其极大值不在同一情况下发生,则这种相变速率小。

如果在一定超高压下金刚石晶胚和石墨等碳质原料理想地混合在一起,那么含有 n 个碳原子(或集团,如四面体式原子集团或椅式原子集团等)所组成金刚石晶胚的浓度为:

$$C_n = C_0 \exp(-\Delta G_n/kT), \quad (1)$$

式中 ΔG_n 为生成含有 n 个碳原子(或集团)所组成的一个金刚石晶胚引起系统自由能的变化, k 为玻耳兹曼常数, T 为绝对温度。 ΔG_n 可写成:

$$\Delta G_n = \Delta G_v + \Delta G_s + \Delta G_g, \quad (2)$$

式中:

ΔG_v 为相应的体自由能变化。当 n 个碳原子(或集团)从石墨结构转变为金刚石结构时,由于结合能和振动熵发生变化(有序程度不同时,还有排列几何熵的变化),两相就有单位体积自由能的变化 Δg_v 。每个碳原子(或集团)在金刚石晶胚中占的体积为 v , 则含有 n 个碳原子(或集团)的金刚石晶胚对系统自由能变化的贡献为 $\Delta G_v = nv \Delta g_v$ 。

ΔG_s 为相应的表面自由能变化。当金刚石晶胚出

现时,它和母相间出现界面,从而引起系统自由能的升高,其数量与界面面积的表面能 σ 成正比。界面面积一般与 $n^{2/3}$ 成正比。考虑到金刚石晶胚有一定形状,则可用 $\Sigma S\sigma$ 表示晶胚的几何因素和各侧面的表面能的乘积。这样,两相界面的出现导致系统自由能升高可为 $\Delta G_s = n^{2/3} \Sigma S\sigma$ 。

ΔG_g 为相应的形变能的变化。金刚石晶胚的出现,不仅微观结构的变化,而且还有体积和形状的变化。当这种出现是在固态石墨中发生的,就必然引起弹性形变,从而引起系统自由能的变化。它是和金刚石晶胚体积成正比,所以 $\Delta G_g = \epsilon nv$ 。 ϵ 是比例系数,与金刚石晶胚形成时体积、形状的变化,两相的弹性模量和共格程度(匹配度)等有关。当这种出现是在液态中发生的,则 $\Delta G_g = 0$ 。

因此(2)式可写成

$$\Delta G_n = nv \Delta g_v + n^{2/3} \Sigma S\sigma + \epsilon nv \quad (3)$$

从(3)式的极值条件可求出 n 的临界值 n^* 和相应的 ΔG_n 的临界值 ΔG_n^* :

$$n^* = \frac{8}{27} \left[\frac{\Sigma S\sigma}{-(\Delta g_v + \epsilon)v} \right]^3 \quad (4)$$

$$\Delta G_n^* = \frac{4}{27} \frac{(\Sigma S\sigma)^3}{[(\Delta g_v + \epsilon)v]^2} \quad (5)$$

从(4)、(5)式可见,当金刚石晶胚达到临界值 n^* 时,若再增加一个碳原子(或一个原分集团),就具备金刚石晶体的生核条件,因为 ΔG_n^* 是一个金刚石晶胚所引起系统自由能上涨的极大值,在 $n > n^*$ 时, $\frac{\partial \Delta G_n}{\partial n} < 0$, 转变可以自发进行。

一个碳原子(或一个原子集团)穿过相界到金刚石晶胚上去,必须有一定能量克服这个运动中的势垒。若势垒高度为 u , 则一个碳原子(或一个原子集团)在某一个方向上越过相界的平均振动频率为:

$$\nu = \alpha \nu_0 \exp(-u/kT), \quad (6)$$

式中 α 为比例系数, ν_0 为碳原子(或集团)的基本振动频率,在金刚石稳定区和 $n > n^*$ 时,单位体积内在单位时间内生成金刚石晶核的数目,即生核率受该系统中能量涨落(起伏)的几率因子 $\exp(-\Delta G_n^*/kT)$ 和该系统中碳原子(或集团)扩散的几率因子 $\exp(-u/kT)$ 等因素所控制。在均匀生核时,金刚石晶体的生核率为:

$$N = N_0 \exp[-(\Delta G_n^* + u)/kT], \quad (7)$$

式中 N_0 为一比例系数,与金刚石晶核表面上的碳原子(或集团)数、母相单位体积中碳原子(或集团)数,碳原子(或集团)的振动频率等有关。

如果把金刚石晶核长大过程理想化,只看成是石墨和金刚石两相界面的移动。在金刚石稳定区这种运动是有利于金刚石长大的(图4)。由(6)式可知一个碳原子(或集团)从石墨相到金刚石相的越界振动频率为

$$\nu_{石-金} = \alpha \nu_0 \exp(-u/kT),$$

考虑到一个碳原子(或集团)从石墨相到金刚石相时发生体积的变化为 Δv ,那么一个碳原子(或集团)从金刚石相越界到石墨相所需的激活能为 $u + \Delta v \Delta g_v$,其越界振动频率为

$$\nu_{\text{金-石}} = \alpha \nu_0 \exp[-(u + \Delta v \Delta g_v)/kT].$$

若一个碳原子(或集团)振动一次运动的距离为 λ ,那么相界上有一层碳原子(或集团)从石墨相到金刚石相时,金刚石的长为 λ ,则金刚石的长大速度为

$$L = \lambda \nu = \lambda(\nu_{\text{石-金}} - \nu_{\text{金-石}})$$

$$= \lambda \alpha \nu_0 \exp(-u/kT) [1 - \exp(-\Delta v \Delta g_v/kT)] \quad (8)$$

式中 Δv 和 Δg_v 在金刚石稳定区均小于零。

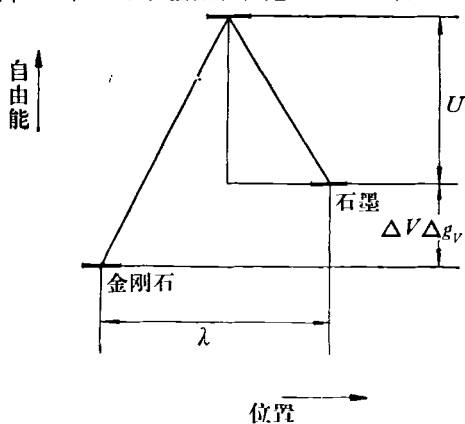


图4 在金刚石稳定区碳原子(或集团)在石墨相和金刚石相的自由能以及越界激活能

众所周知, Δg_v 是压力、温度的函数,在一定温度下, $(\frac{\partial \Delta g_v}{\partial P})_T = \Delta v$.当温度一定时, $d(\Delta g_v) =$

$\Delta v dP$.在平衡线上的压力为 P_0 (或 $P_0 = f(T)$)时,则 $\Delta g_v = \Delta v(P - P_0) = \Delta v[\bar{P} - f(T)]$.把此式代入(4)、(5)、(7)、(8)中就可讨论金刚石生核和长大条件、生核率和长大速度等与压力、温度的关系。

显然,在一定超高压高温下金刚石的三维和二维晶核的临界值取决于过压度和过冷度(过饱和度).在过压度、过冷度小的情况下,金刚石三维晶核的临界值要求大些.因为在这种情况下,虽然碳原子及其集团的扩散能力增强,但生成金刚石三维晶核要求的能量涨落(起伏)也提高,所以生成的三维晶核较少.在理想情况只生成一个这样的晶核,这是生长优质大颗粒单晶体金刚石的必要条件.在过压度、过冷度太大时,虽然生核要求的能量涨落不大,但由于碳原子及其集团的扩散能力很弱,所以生成的这种晶核也少,甚至难以出现.在适当的过压度、过冷度时,可以生成较多的金刚石三维晶核,并可能相互交叉形成多晶体金刚石.这是生长大颗粒多晶体金刚石的必要条件.至于磨料级金刚石的生核区则在上述交接处.在相同的过压度和过冷度,金刚石二维晶核所要求的能量涨落比三维

晶核要小,其临界值也要小.这意味着,当过压度、过冷度很小时,正好适于生成金刚石三维晶核,而对于二维的则足有余,因此可以采用金刚石晶种的办法在生成这种二维晶核的条件下,生长优质大颗粒单晶体金刚石.这说明金刚石晶核长大的条件取决于其表面接受碳原子及其集团的位置,理想的位置是金刚石晶核表面上的三面角部位,因为此处自由能下降,表面能又不增高,这就是一个理想的二维晶核.如果金刚石晶核接受碳原子及其集团的数目大于离开的,则三面角部位不断运动而长大,在没有铺满一层以前不长新的晶层.这样的过程不断重复,直到金刚石晶体同周围处于动平衡为止。

二、熔剂-触媒法

熔剂-触媒法人造金刚石是利用比直接法低得多的压力,例如45—50千巴(静态高压高温技术),通过碳质原料和某些金属及其合金的反应生长金刚石。

显然,这些金属和合金能降低碳质原料转变成金刚石所需要的压力、温度并增加相变速率.大约有两种看法试图解释这种效应.一种认为在金刚石稳定区碳质原料溶进熔融金属或合金成过饱和溶液而析出金刚石^[5,6,13],这就是通称溶剂学说.另一种认为是催化效应^[14-20],这种看法的支持者,有的提出所用金属和合金降低两相界面的表面能,碳原子通过金属或合金薄膜生长金刚石;有的提出石墨无须断键(这就是在金属或合金参与下的固相转变学说),在金属或合金原子进入石墨晶格,使晶格形变而扭成金刚石;有的提出先形成中间化合物,然后分解析出金刚石.这些看法各自反映对所作实验的概略解释,特别在各持己见的情况下,既不能分清这些看法的合理部分和局限性,也不能注意到目前人造金刚石三种方法在机制上必有内在联系和特殊性,所以还难以进一步深入地解决问题的本质。

在有金属或合金参与下人造金刚石的大量实验资料中可以得出,试样中金刚石晶体的生长状况同熔剂-触媒、碳质原料、杂质等类型,压力、温度、时间等控制,样品装配、加热方式、容器几何尺寸比等因素均密切相关,所以,只用某一种看法或某一种看法中的某一设想是难以全面地解释各种实验现象和揭露现象的本质,从而更难以客观地指导实际工作.因此,有必要在各种生产和实验宏观现象的基础上,综合各种看法的合理部分,考虑到几种方法在机制上的内在联系和特殊性,对熔剂-触媒与碳质原料反应的模型和生核率等问题作一些探讨。

1. 熔剂-触媒与碳质原料反应的一种典型模型

在静态超高压高温(约低于120千巴)作用下,碳质

原料、熔剂-触媒等均发生宏观压缩、微观压缩、微观切变以及它们的原子及其集团的热振动(包括晶格振动、热缺陷和熔化)等过程。石墨等碳质原料中碳原子集团的运动同直接法中所讨论的情况类似,但尚未达到 π 键转成 σ 键,不足以激发 $SP^2 + 2P_z^2$ 转为 SP^3 型杂化。因此将视压力、温度条件以借助各种熔剂-触媒原子集团的激发效应。

所用熔剂-触媒金属第 VIII 族金属和铬(Cr)、锰(Mn)、钽(Ta)等,大多呈立方密堆结构(即面心立方结构),点阵常数约 3.60 \AA ,最近原子间距约 2.50 \AA ,少数呈体心立方和六方密堆结构,个别结构比较复杂。但在一定静态超高压高温下这类金属趋向于立方密堆结构,并且在碳原子进入点阵间隙时往往使密堆结构相区扩大。这类金属是由狭而密的 d 带和宽而松的 s 带交迭组成的复杂价带, d 层电子数一般为 $5-8$,个别为 4 和 3 , d 带空穴易引起这些金属原子的 dSP 杂化状态,或形成配位多面体^[11]。在形成间隙固溶体、间隙相和中间化合物时,碳原子及其集团的电子云的偏离和给予金属 d 带一些电子。这样在静态超高压高温下这类金属熔融(或和碳质原料共熔)后是碳的良好熔剂,但又不同碳形成稳定化合物或只部分形成稳定化合物,在 d 带空穴激发下才发生重要的变化。所以熔剂-触媒金属的几何结构是保证同石墨等碳质原料共熔后发生反应生成金刚石的必要条件;而熔剂-触媒金属的电子结构才是保证激发非金刚石晶型碳原子及其集团发生 $S^2P^2 \rightarrow SP^3$ 和 $SP^2 + 2P_z^2 \rightarrow SP^3$ 型杂化,生成金刚石的充分条件。至于由 $1B$ 族的铜(Cu)、银(Ag)、金(Au)之一同 IV_A-VI_A 族的钛(Ti)、锆(Zr)、铪(Hf)、钒(V)、铌(Nb)、钼(Mo)、钨(W)和硅(Si)等或它们的碳化物之一(其中Si和Cu)组合的熔剂-触媒合金,由于 $1B$ 族金属的 d 带价电子填满,不和碳成碳化物,而 IV_A-VI_A 族金属的 d 带有 $2-5$ 价电子易和碳形成高熔点碳化物,所以两者共熔后不仅在几何结构上,而且在电子结构上都类似 VIII 族金属,这就具有激发能力。不难理解,在同样压力、温度等条件下,不同的熔剂-触媒具有一定差异的几何结构和电子结构,因此它们与碳质原料共熔状况、溶解度相互扩散能力和激发效应等也就有所差异。这些必然影响金刚石的生核和长大以及排杂能力,从而影响金刚石的生长状况。

在熔剂-触媒熔化或熔剂-触媒同石墨等碳质原料共熔前后,它们的原子及其集团相互扩散,并在合适的部位发生相互作用。

碳质原料的碳原子及其集团通过某些缺陷如空位、空位集团、熔融孔隙等进入熔剂-触媒。在熔剂-触媒 d 带空穴和加热电场作用下,一些碳原子及其集团离化后更易在熔剂-触媒中运动和相互作用。某些碳原子和以六角环组成的二维碳原子集团进入熔剂

-触媒熔体中的近程有序结构密排面上的间隙部位,或进入熔体与未熔体的过渡部位,形成间隙式固溶体。当然还有些碳原子及其二维和三维的集团在熔体中运动着,在压力、温度、浓度等起伏下,熔剂-触媒原子及其集团发生 dSP 杂化,或形成配位多面体,出现如图5所示的典型间隙相,从而激发碳原子(S^2P^2)及其集团($SP^2 + 2P_z^2$)转变成金刚石晶型的碳原子及其原子集团(SP^3)。若这种间隙相和一些熔剂-触媒的点阵结构类似于金刚石时,就成为金刚石生长的基底和金刚石晶胚、晶核及其长大的非碳杂质源。若这种间隙相含碳量达到一定值并在适合条件下分解时,这些碳原子及其集团具有 SP^3 型杂化状态。

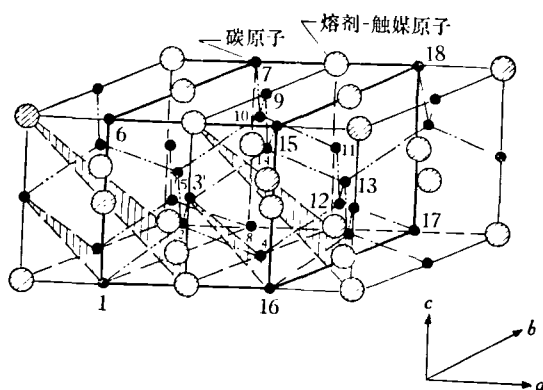


图5 碳质原料和熔剂-触媒原子及其集团组成的间隙相

在上一变化的同时,熔剂-触媒原子及其集团沿着宏观缺陷和微观缺陷(如石墨晶界、层间、网络等方面的缺陷)进入在熔体中的具有 SP^2 型杂化状态的三维碳原子集团和碳质原料,由于熔剂-触媒的密排面同石墨晶体(0001)面的浸润度大,所以熔剂-触媒原子在六角环中部间隙存在,形成一种间隙式固溶体。在压力、温度、浓度等起伏下,熔剂-触媒原子及其集团发生 dSP 杂化,或形成配位多面体,促使一部分石墨晶体由 AB 型排列切变成 ABC 型,六角环碳原子的椅式振动加剧,从而激发成 SP^3 型杂化状态。金刚石晶胚和晶核的出现,体积收缩释放潜热,除了金刚石晶胚中碳原子及其集团的位置作适当调整外,晶胚和晶核的周界产生裂隙和一些缺陷,熔剂-触媒(包括从金刚石中扩散出的熔剂-触媒)和某些中间化合物(如碳基、碳基氢、碳基亚硝酰等)就迅速在这种周界处聚集,形成了所谓“金属薄膜”,这样的薄膜有利于降低两相表面能,成了输送碳源到晶胚或晶核长大的介质。在压力、温度、浓度等作用下,这种“薄膜”在非均匀介质中扩散,这就是通称的“活动金属膜”。

上述的两种典型变化在实际上往往是混合发生的,但视压力、温度等条件有所侧重,并且生核、长大的速率也有所不同。例如具有 S^2P^2 的碳原子和 SP^2 型

要激发成具有 SP^3 型,在间隙相分解或通过石墨化再转成 SP^3 型,显然要比 $SP^2 + 2P_i^2$ 激发成 SP^3 型要慢。

凡是未受激发作用的碳原子及其集团(包括通过熔剂-触媒到金刚石晶胚晶核表面还没受到激发作用的)或受激发作用后因条件变化失去激发效应的碳原子及其集团就发生石墨的生核和长大。

在金刚石实际上停止生长的条件下,熔体中的碳到较冷部位(包括金刚石周围和表面)生长石墨,并在一些熔剂-触媒的表层反向激发作用下,促进石墨的生核和长大。在冷却速度大于金刚石晶体里熔剂-触媒等杂质的排出能力,则晶体里含有较多的杂质。在过饱和状态时,杂质要脱溶。脱溶相与金刚石晶体某些部位保持共格关系。这种晶体在金刚石亚稳区加热时往往比较容易碳化和石墨化。这与某些熔剂-触媒起反向激发作用有关。

2. 溶剂-触媒与碳质原料反应的生核率问题

在讨论直接转变生核和长大问题的基础上,考虑到在约120千巴以下的压力条件下,石墨等碳质原料不能自发生核,只有借助熔剂-触媒效应才能生核、长大。若把熔剂-触媒及其与碳形成的间隙相作为杂质进行非均匀生核处理,则有助于问题的探讨。

如果金刚石(I)和这种杂质(II)间的表面能 σ_{I-II} 同石墨等碳质原料(III)和熔剂-触媒之间的表面能 σ_{III-II} 两者之差 δ 小于 σ_{III-I} , 那么有利于促进金刚石的生核。

在这种杂质为基底金刚石生核的情况下,生核功为

$$\Delta G_i = \Delta g_v n v + n^{2/3} (\Sigma S_{I-II} \delta + \Sigma S_{III-I} \sigma_{III-I}) + \epsilon n v \quad (9)$$

式中 $n^{2/3} S_{I-II}$ 和 $n^{2/3} S_{III-I}$ 分别表示金刚石晶胚和杂质之间以及石墨等碳质原料和金刚石晶胚之间各表面面积。

若基底为平面,金刚石晶胚具有半径为 R 的局部球体(图6),则接触角(浸润角)和各表面张力在平衡时的近似关系为

$$\begin{aligned} \sigma_{III-II} &= \sigma_{I-II} + \sigma_{III-I} \cos \theta, \\ \cos \theta &= -\frac{\delta}{\sigma_{III-I}}, \end{aligned} \quad (10)$$

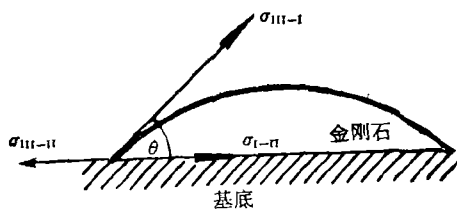


图6 在基底上生长金刚石

在近似计算金刚石晶胚各表面面积和体积之后,代入

(9)式可得

$$\begin{aligned} \Delta G_i &= \left[\frac{\pi R^3}{3} (\Delta g_v + \epsilon) + \pi R^2 \sigma_{III-I} \right] \\ &\times \left[\frac{1}{4} (2 + \cos \theta) (1 - \cos \theta)^2 \right], \end{aligned}$$

$$\text{或} \quad \Delta G_i = \left[\frac{\pi R^3}{3} (\Delta g_v + \epsilon) + \pi R^2 \sigma_{III-I} \right] f(\theta) \quad (11)$$

根据极值条件从式(11)可得出这种金刚石晶胚的临界半径和相应的生核功为

$$R^* = -\frac{2\sigma_{III-I}}{\Delta g_v + \epsilon} \quad (12)$$

$$\Delta G_i^* = \frac{16\pi\sigma_{III-I}}{3(\Delta g_v + \epsilon)^2} f(\theta) = \Delta G_R^* f(\theta) \quad (13)$$

式中 ΔG_R^* 是在没有基底情况下,在石墨等碳质原料内生成具有临界半径 R 的金刚石晶胚所需要的能量涨落, $f(\theta)$ 与 δ 有关,在0和1之间。当 $\delta = -\sigma_{III-I}$ 时, $f(\theta) = 0$; 当 $\delta = \sigma_{III-I}$ 时, $f(\theta) = 1$ 。因此, $\Delta G_i^* \leq \Delta G_R^*$, 并且 θ 越小, ΔG_i^* 越小。这就是说,若金刚石晶核在一些基底上形成,其所需要的生核功往往小于最多等于在石墨等碳质原料中自发均匀生核情况的生核功。由于石墨(0001)面和金刚石(111)面以及熔剂-触媒金属或合金的密排面之间的表面张力较小,所以这是有利于金刚石晶体生核的部位,也是熔剂-触媒能加速石墨等碳质原料转变成金刚石的原因。

如同推导(7)式一样,用类似的动力学方法可得出在基底表面上金刚石晶体的生核率为

$$N_i = N_0 \exp[-(\Delta G_i^* + u)/kT] \quad (14)$$

式中 N_0 为一比例系数,与金刚石晶核和石墨等碳质原料接触的碳原子(或集团)数,石墨等碳质原料和基底单位面积接触的碳原子(或集团)数,碳原子(或集团)的振动频率,金刚石晶核和基底表面的接触角等有关。

至于生长速度用(8)式就足以说明问题。直接转变生核问题的讨论也适用于熔剂-触媒法人造金刚石晶体生长中的有关问题。只是在其它情况相同时,要求的过压度和过冷度应小些。

四、外延法

外延法人造金刚石是在金刚石亚稳区利用热解或电解某些含碳物质时析出的碳原子及其集团,在金刚石晶种或某些起基底作用的物质上进行外延生长金刚石。

实验表明^[22],不用熔剂-触媒金属或合金包裹的金刚石晶种必须在反应前和反应过程中加以净化处理,有些气体如甲烷、乙烷等热解时可以外延生长金刚石,而苯热解时则不行。实验也表明^[23],在金刚石晶种表面上生长出的球状金刚石数目与该表面上的位错密度是一个数量级,在用直流电源电解时只在正极处

的基底上外延生长金刚石。

外延法尚处在初始探索阶段,但一些实验现象表明:

1. 金刚石晶种表面上的碳原子和缺陷在通常情况下吸附着一些不利杂质,只有通过净化处理或加熔剂-触媒金属和合金,才能使得受激发作用的碳原子及其集团在晶种表面位错等缺陷进行优先外延生长,这些缺陷如同二维晶核。

2. 只有某些物质析出的碳原子及其集团是处于激发状态(SP^3)或是易于受晶种表面碳原子及其集团等激发成 SP^3 型,这样在晶种上才能外延生长金刚石。

3. 常压高温冶炼法中把玻璃态碳和第IV_A、V_A、VI_A族的难熔金属以及锇(Os)、铱(Ir)、铂(Pt)等一种或多种金属,放在铝、锂、锡或锌的合金块上,用氧化铍坩锅在氩气等惰性气氛中进行高温反应,生核的基底是这些金属的碳化物(间隙相),这些碳化物分解时得到的受激发作用的碳原子及其集团就成为碳源。

五、结 语

虽然人造金刚石晶体的生长机制是个复杂问题,但下列几点是值得重视的。

1. 三种方法人造金刚石都具有金刚石的生核和长大过程。直接法以自发生核为主,熔剂-触媒法和外延法以非自发生核为主,这种非自发生核,既可以是反应过程前就存在的,也可以是反应过程中形成的,或是这两种情况综合而成的。将视过压度、过冷度和浓度起伏等情况不同或金刚石晶胚在晶核和基底上外延以及晶核并吞长大成单晶体,或晶核、晶粒聚集长大成多晶体。

2. 碳质原料、熔剂-触媒、杂质等类型,压力、温度、时间等控制,样品装配、加热方式、容器几何尺寸比等状况,都通过碳原子及其集团的运动和相互作用来影响金刚石的生核和长大的。只有 SP^3 型碳原子及其集团才是金刚石生核和长大的碳源。在金刚石稳定区当压力高于约120千巴时,在压力、温度、适当时间的条件下就使碳质原料中的碳原子及其集团激发成 SP^3 型杂化状态;当压力低于约120千巴时,除了压力、温度、时间外还需要具有一定的几何和电子结构的熔剂-触媒增强这种激发效应。至于在金刚石亚稳区则需要通过热解和电解等途径才能获得这种碳源。

3. 直接法中碳质原料在固态或熔融成液态以及过渡状态时均能生核和长大。石墨中的碳原子集团经过压缩、切变、热振动等发生层距缩短、堆垛层错。 π 键 $\rightarrow\sigma$ 键,从而激发成 SP^3 型杂化状态。非 SP^3 型碳原子及其集团在一般情况下在金刚石稳定区先形成亚稳相,即 SP^2 型杂化状态,再转变成 SP^3 型杂化状态。在熔融时,具有 SP^2 型的近程有序结构的碳原子集团

(三维和二维的)在冷到金刚石稳定区生核和长大过程中具有重要作用。

4. 熔剂-触媒法中碳质原料中碳原子及其集团的运动和相互作用具有直接法中的类似情况,但还不足以激发成 SP^3 型杂化状态。因此需要一些物质的熔剂-触媒复合作用来增强激发效应。在熔剂-触媒熔融或和碳质原料共熔时,碳质原料和熔剂-触媒的原子及其集团发生相互扩散,形成间隙相从而激发成 SP^3 型杂化状态。

5. 外延法主要是把碳质原料中具有 SP^3 型和反应中形成的含有 SP^3 型碳原子及其集团分解出来作碳源,也可以把易于受晶种或反应物激发的一些非 SP^3 型碳原子及其集团分解出来,然后再激发成 SP^3 型。

吉林大学唐敖庆同志对本文曾提出宝贵意见,特此致谢。

参 考 文 献

- [1] Bundy, F. P., *Science*, **137** (1962), 1057.
- [2] Bundy, F. P., *J. Chem. Phys.*, **38** (1963), 631.
- [3] Bundy, F. P. et al., *Nature*, **176** (1955), 51.
- [4] Lonsdale, K. et al., *Miner. Magazine*, **32** (1959), 185.
- [5] Giardini, A. A. and Tydings, J. E., *Amer. Miner.*, **47** (1962), 1393.
- [6] Dickenson, S. K., AD717691.
- [7] Киреев, В. А., *Курс физической химии*, Государственное научно-техническое издательство химической литературы (1956).
- [8] Alder, B. J. and Christian, R. H., *Phys. Rev. Letters*, **7** (1961), 367.
- [9] DeCarli, P. S. and Jamieson, J. C., *Science*, **133** (1961), 1821.
- [10] Wentorf, R. H. Jr., *Advances in Chem. Phys.*, Edited by Prigogine, I., (London-New York-Sydney), 365.
- [11] Bundy, F. P. and Kasper, J. S., *J. Chem. Phys.*, **46** (1967), 3437.
- [12] 谢希德、方俊鑫,《固体物理学》(下册),上海科学技术出版社,(1962),374.
- [13] Литвин, Ю. А., *Изв. АН СССР, Неорг. Матер.*, **4** (1968), 175.
- [14] Bovenkerk, H. P. et al., *Nature*, **184** (1959), 1094.
- [15] Strong, H. M., *J. Chem. Phys.*, **39** (1963), 2057.
- [16] 若槻雅男,《炭素》, **57** (1969), 204.
- [17] Cannon, P., *J. Amer. Chem. Soc.*, **84** (1962), 4253.
- [18] Milledge, H. J., *Science Progress*, **51** (1963), 540.
- [19] Верещагин, Л. Ф. и др., *ДАН СССР*, **162** (1965), 1027.
- [20] Бокий, Г. Б. и Волков, А. И., *Кристаллография*, **14** (1969), 147.
- [21] Orgel, L. E., *An Introduction to Transition-metal Chemistry, Ligand-field Theory*, (Methuen, 1961).
- [22] Eversole, W. G., USP, 3,030,187; 3,030,188.
- [23] Дерягин, В. В. и др., *ДАН СССР*, **190** (1970), 86.