

人工合成金刚石研究进展*

陈乾旺[†] 娄正松 王强 陈昶乐

(中国科学技术大学结构分析重点实验室和化学与材料学院 合肥 230026)

摘要 1796年英国科学家 S. Tennant 的精确燃烧实验,首次揭示金刚石是由纯碳构成的宝石,从此人类开始了漫长的人工合成金刚石的探索.金刚石通常只能在极端条件下形成,因此,合成技术的突破是人类合成水平提高的一个重要标志,文章对这一领域一些重要工作做了简单回顾,也讨论了作者在合成金刚石方面的工作.我们在 440℃ 的低温条件下,用碱金属(Li, Na, K)还原超临界 CO₂,得到透明、大尺寸的金刚石晶体,首次实现了金刚石燃烧实验的逆过程,即把低能、直线型 CO₂ 分子变成了碳-碳四面体连接的金刚石,开辟了人工合成金刚石的新途径.也讨论了它与天然金刚石起源之间的可能联系.

关键词 金刚石, CO₂, 化学还原, 电子金刚石

Recent progress in diamond synthesis

CHEN Qian-Wang[†] LOU Zheng-Shong WANG Qiang CHEN Chang-Le

(Structure Research Laboratory and School of Materials and Chemistry, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

Abstract Recent advances in diamond synthesis are reviewed. Artificial diamonds synthesized under high pressure and high temperature has led to wide usage of such diamonds in industry. Low temperature coating of diamonds has been studied for some time and chemical vapor deposition has been developed. In our group dense carbon dioxide is reduced by alkali metals (Li, Na, K) to produce colourless large diamond crystals at 800 atm and 400 °C. Diamonds readily burn in air, forming carbon dioxide. This is the first time that the reverse conversion of carbon dioxide to diamond has been realized. Carbonates are important candidates as potential hosts for carbon in the Earth's mantle and crust, It is known that the mantle in the past has been strongly reducing, based on the thermodynamic analyses of diamond inclusions. It is suggested that diamond within the Earth could be produced from carbon dioxide wherever carbon dioxide exists and conditions (eg. temperature, pressure, and reducing environment) are satisfied.

Key words diamond, carbon dioxide, reverse conversion, electronic diamond

1 碳-碳四面体连接赋予它优异的性能

从各种测量角度来说,金刚石是“最大和最好的”。除了作为宝石装饰品外,金刚石广泛应用于精密仪器、磨料、切割工具、钻探、航天和军事等工业领域.如金刚石的导热性很好,在常温下,它的导热率是铜的五倍,因此它被用作微波器件和固体激光器的散热片以及能够在高温(500—700℃)、高频、高

功率或强辐射条件下稳定工作的大规模集成电路;金刚石晶体的电子亲和势小,是理想的场发射阴极材料;同时金刚石又是一种宽带隙半导体($E_g = 5.5\text{eV}$),击穿电压(10^7V)和饱和电流($2.7 \times 10^7\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$)都远远高于 Si, GaAs, InP 等常用的半导体

* 国家自然科学基金(批准号 20125103)资助项目

2004-08-10 收到初稿 2004-11-24 修回

[†] 通讯联系人. Email: zqw@ustc.edu.cn

材料(表1),结合其优异的高温性能,在微电子领域,基于金刚石的集成电路是现有硅基集成电路强有力的竞争者;用金刚石制造的对顶砧(DAC)是高压物理、高压化学研究不可缺少的手段;还用于冷阴极场发射器件和激光窗口材料或其他透镜材料,或用于光学保护涂层;目前它已用作半导体热阱、热敏电阻及高灵敏温度计;它从深紫外到远红外全透明,做可应用于巡航导弹红外探测器的窗口;它耐磨性能好,故可用于太空梭中的铰链、轴承等活动连接部位。

表1 金刚石的主要性能^[1]

性能	数值	单位
硬度	10 000	kg/mm ²
强度,伸张	>1.2	GPa
强度,耐压	>110	GPa
声速	18 000	m/s
密度	3.52	g/cm ³
杨氏模数	1.22	GPa
泊松比	0.2	无量纲
热膨胀系数	0.0000011	K
热导	20.0	W/cm·K
热震参数	30 000 000	W/m
德拜温度	2 200	K
折射率(在591 nm)	2.41	无量纲
透光性(从纳米到远红外)	225	无量纲
损失角正切值(40 Hz)	0.0006	无量纲
介电常数	5.7	无量纲
击穿强度	10 000 000	V/cm
电子迁移率	2 200	cm ² /V·s
空穴迁移率	1 600	cm ² /V·s
电子饱和速率	27 000 000	cm/s
空穴饱和速率	10 000 000	cm/s
功函数	小,且是负值	在[111]面
能隙	5.45	eV
电阻率	10 ¹³ —10 ¹⁶	Ohm·cm

金刚石的所有优良性质,都得益于它的不同凡响的特殊结构,即中心碳原子以4个sp³杂化轨道与4个邻近的碳原子成键(键长0.154 nm,键角109°28'),形成4个σ键,金刚石许多优异性能来源于碳-碳四面体结构。金刚石晶体属于立方晶系、Fd3m[227]空间群,晶格常数0.3566 nm。

2 大自然赐予人类的礼物——钻石

金刚石是一种矿物,早在公元前1000年,人们就发现并知道金刚石很硬;“金刚石”的英文名diamond,源于阿拉伯字“almas”(“最坚硬的”)或希腊字“Adamas”(“无敌的”),意即钻石(学名金刚石)是“无敌的、不可征服的”。长期以来,它无论是在科学家还是在普通老百姓心目中都占据着重要地位,看过电影《泰坦尼克号》的人一定都不会忘记影片中美丽的“海洋之心”,它晶莹剔透的色泽、超大的质量和悠久的历史,使它成了当之无愧的王者。长期以来,人们都热衷于收藏各式各样的钻石,因为精美华丽的钻石不仅是富贵的象征,更是权利和地位的象征,所以,钻石的价值早已超出了它的实际价格。科学研究揭示,由碳元素组成的金刚石,竟与自然界最软的物质石墨同宗同祖,只是结构即原子排列不同。30亿年前,在地壳下面150千米或更深的地幔中,处在高温高压岩浆中的碳,被锤炼成一种特殊结构的、呈八面体等外形的晶体。火山爆发时,它们夹在岩浆中,上升到接近地表时冷却,形成含有少量钻石的原生矿床——金伯利岩。自然界中天然钻石少之又少,大颗粒钻石更是凤毛麟角。一般说来,人们从1吨金刚石砂矿中,只能得到0.5克拉钻石,所以它们远不能满足人们日益增长的需求。

尽管美丽的钻石是大自然对人类的恩赐,但是它一直填不满人们的欲望。历史上,在这个美丽石头背后所展开的殊死争夺,说起来惊心动魄,有些情节甚至令人发指!

印度是世界上最早发现钻石的国家,公元前3000年时,印度人已经发现并认识到钻石的某些性质。早期的名贵钻石,大都来自印度。重199.6克拉的“奥洛夫”钻石,原来镶嵌在印度一座神庙的神像眼睛中。一个法国士兵发现这个秘密后,冒着被杀头的危险,盗走这颗价值连城的钻石。为了把钻石安全带出境外,这位法国兵士不惜切开自己腿上的肌肉,将钻石藏在其中。即使这样,他还是在印度的一条河旁被杀,钻石神秘失踪。

3 充满激情和创新的金刚石人工合成的漫长里程

由于金刚石具有上述优异性能和用途,加之在

自然界中储量极少,开采极为困难,从古到今,金刚石一直被称为“贵族材料”。人们很早就尝试以人工合成来补充天然储量的不足。自从1796年发现金刚石是由纯碳元素组成的晶体后,人类在人工合成金刚石方面才开始了有目标的漫长而艰苦的探索。但直到20世纪中叶,由Simon和Berman通过实验和推测获得了石墨-金刚石平衡相图,才使人工合成成为可能。

据说,1953年瑞士的一个研究组曾经合成了钻石,但没有发表有关结果。1954年12月8日,美国GE(通用电器)公司宣布H. Tracy Hall等人成功地合成了金刚石,158年的苦苦探索终于结出了成功的果实,从此人工合成金刚石的产量逐渐超过了天然金刚石的产量。工业化合成金刚石需要1400℃的高温 and 5万—10万个大气压的超高压条件(图1),由于合成条件限制,此种方法很难生长大晶体,尽管国外有些报道,但由于条件苛刻未能商业化生产。对于尖端技术上(如巡航导弹的红外探测器窗口)所用的金刚石,就要求它的尺寸较大,而且高温高压方法成本高,设备复杂,尤其是产品颗粒尺寸小、颜色黄,也很难制成宝石级金刚石。

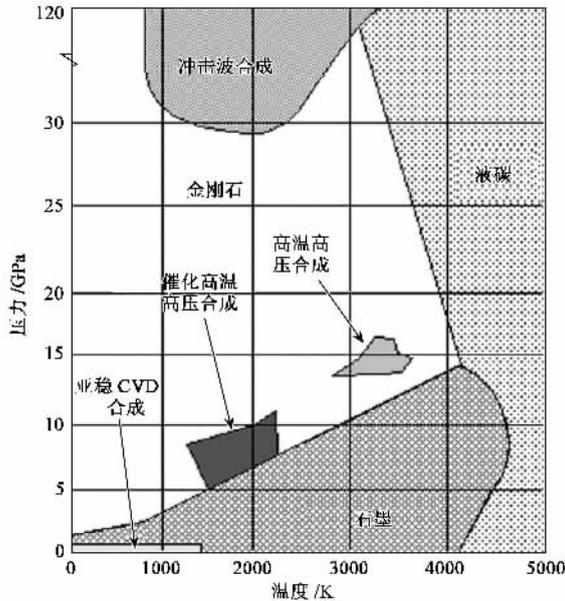


图1 金刚石和石墨的温度-压力相图^[2]

目前,人类已掌握了多种金刚石的合成方法,按其原理来分,基本上可以分为高温高压和亚稳态生长两类,本文分四个部分进行讨论:

3.1 高温高压法(HPHT)合成金刚石

1796年S. Tennant将金刚石燃烧成CO₂,证明金刚石是由碳组成的。后来又知道天然金刚石是碳

在深层地幔经高温高压转变而来的,因此人们一直想通过碳的另一同素异形体石墨来合成金刚石。从热力学角度看,在室温常压下,石墨是碳的稳定相,金刚石是碳的不稳定相;而且金刚石与石墨之间存在着巨大的能量势垒。要将石墨转化为金刚石,必须克服这个能量势垒。根据热力学数据以及天然金刚石存在的事实,人们开始模仿大自然的高温高压条件将石墨转化为金刚石的研究,即所谓的高温高压(HPHT)技术。

早期合成金刚石的想法始于1832年法国的Cagniard及后来英国的Hanney和Henry Moissan。但直到1953年,瑞典的Liander等才通过HPHT技术首次成功合成了金刚石^[3],接着美国GE公司的Bundy等人就利用此法得到了人造金刚石^[4]。他们把石墨与金属催化剂相混合,通常使用Fe、Ni、Co等金属作催化剂,在约1300—1500K和6—8GPa的压强下得到了金刚石。并于20世纪60年代将HPHT金刚石应用于工具加工领域。

不用催化剂得到金刚石的实验在1961年获得成功。用爆炸的冲击波提供高压和高温条件,估计压强为30GPa,温度约1500K,得到的金刚石尺寸为10μm^[5]。1963年又在静压下得到了金刚石,压强为13GPa,温度高于3300K,历时数秒钟得到的金刚石尺寸为20—50μm。

目前使用HPHT生长技术,一般只能合成小颗粒的金刚石,在合成大颗粒金刚石单晶方面,主要使用晶种法,在较高压力和较高温度下(6000MPa,1800K),几天时间内使晶种长成粒度为几个毫米,重达几个克拉的宝石级人造金刚石,较长时间的高温高压使得生产成本昂贵,设备要求苛刻,而且HPHT金刚石由于使用了金属催化剂,使得金刚石中残留有微量的金属粒子,因此要想完全代替天然金刚石还有相当长的距离;而且用目前的技术生产的HTHP金刚石的尺寸只能从数微米到几个毫米,这也限制了金刚石的大规模应用。

3.2 低压法合成金刚石

3.2.1 简单热分解化学气相沉积法

在20世纪50年代末,用简单热分解化学气相沉积法合成金刚石分别在前苏联科学院物理化学研究所和美国联合碳化物公司获得成功。具体做法是,直接把含碳的气体,比如CBr₄、Cl₄、CCl₄、CH₄或CO或简单的金属有机化合物,在约900—1500K时进行分解。由于气相的温度与衬底的温度相同,金刚石的生长速率很低,约0.01μmh⁻¹,而且通常有石墨同

时沉积。

3.2.2 激活低压金刚石生长

1958年,美国 Eversole 等采用循环反应法,第一个在大气压下利用碳氢化合物成功地合成了金刚石薄膜^[6]。随后,苏联的 Derjagin 等也用热解方法制备出了金刚石薄膜^[7]。这项创新成果一直没有引起人们的重视,甚至受到嘲笑,因为人们普遍受到“高温高压合成金刚石”框框的限制。直到20世纪80年代初,日本科学家 Setaka 和 Matsumoto 等人发表一系列金刚合成研究论文,他们分别采用热丝活化技术、直流放电和微波等离子体技术,在非金刚石基体上得到了每小时数微米的金刚石生长速率,从而使低压气相生长金刚石薄膜技术取得了突破性的进展^[8,9]。正是这些等离子体增强化学气相沉积(CVD)技术及其后来相关技术的发展,为金刚石薄膜的生长提供了基础,并使之商业化应用成为可能。

CVD 是通过含有碳元素的挥发性化合物与其他气相物质的化学反应,产生非挥发性的固相物质,并使之以原子态沉积在置于适当位置的衬底上,从而形成所要求的材料。CVD 法目前已成功地发展了许多种,如热丝 CVD 法、直流电弧等离子体 CVD 法、射频等离子体 CVD 法、微波等离子体 CVD 法、电子回旋共振 CVD 法、化学运输反应法、激光激发法、燃烧火焰法等^[10-16]。激活 CVD 法一般用来生长薄膜,现在已发展成生长厚膜和单晶金刚石外延膜技术,在多晶膜中,金刚石晶粒尺寸可达 100—300 μm 。2002 年,瑞典科学家 Isberg 等人用等离子体 CVD 技术在金刚石基底上外延生长了金刚石单晶,它有很高的电荷迁移率,展现出碳芯片的前景^[17]。金刚石芯片首先要求晶体是扁平状的单晶,普通的 CVD 金刚石薄膜是由很多晶粒组成的,晶界对电子的散射决定了这种材料不能用作芯片。金刚石的结晶习性是八面体、四面体、十二面体或它们的聚形也经常出现,天然金刚石通常在 111 面上生长,100 面很少见,而在合成金刚石中经常能见到立方面。但扁平状的金刚石很少见,它是金刚石的例外外形,只是在非洲的天然金刚石矿中有很少的这种金刚石,但它仍不能作芯片用,因为天然金刚石总是含有大量杂质,而芯片用金刚石要求很纯。因此,目前的制备方法是在金刚石单晶上用 CVD 技术外延生长。金刚石芯片能使计算机在接近 1000 $^{\circ}\text{C}$ 的高温条件下工作,而硅芯片在高于 150 $^{\circ}\text{C}$ 就会瘫痪,由于绝好的导热性能,使得金刚石器件可以做得更小,集成度进一步提高。目前金刚石晶体管和发光二极管

已在实验室实现,但离工业化还有一段时间,要解决的问题很多,其中包括片状金刚石的生长和掺杂问题。

表 2 几种半导体室温性能的比较^[1]

	硅	碳化硅-4H	氮化镓	金刚石
能隙	1.1	3.2	3.44	5.5eV
最大击穿强度	0.3	3	5	20MV/cm
电子迁移率	1450	900	2000	4500 cm^2/Vs
空穴迁移率	480	120	200	3800 cm^2/Vs
热导	1.5	5	1.3	24W/cm·K

3.3 水热、溶剂热等其他合成技术

1996 年, Ting-zhong Zhao、Rustum Roy 等人用玻璃碳为原料,镍作催化剂,在金刚石晶种存在的条件下,通过水热方法合成出了平均粒径为 0.25 μm 的金刚石。1998 年,钱逸泰院士和李亚栋博士以 CCl_4 为碳源成功地合成了纳米金刚石。2001 年, Yury Gogotsi 等人用 SiC 作碳源,在 1000 $^{\circ}\text{C}$ 也合成了金刚石。这些合成的一个共同特征是在选择碳源上,要求碳原子必须采取 sp^3 杂化,与金刚石中的碳一样,这样向金刚石的转化会容易一些。事实上,CVD 低压合成金刚石工艺中碳源的选择也是遵循这一原则的,该工艺中碳源一般是 CH_4 ,其中碳原子是 sp^3 杂化的, CH_4 分子是四面体结构,与金刚石中碳-碳四面体连接很类似,如果将 CH_4 中的 4 个氢原子拿掉,让剩下的骨架在三维空间重复,就得到了金刚石结构^[18-20]。

3.4 两百多年后的“逆袭”

本实验室用自己研制的高压反应釜进行实验,用安全无毒的二氧化碳作原料,使用金属钠作为还原剂,在 440 $^{\circ}\text{C}$ 和 800 个大气压的条件下,经过 12h 的化学反应,成功地将 CO_2 还原成了金刚石^[21]。我们用碳酸镁代替 CO_2 ,也成功地合成了金刚石,晶粒尺寸增加到 0.51mm,在灯光下闪闪发光^[22]。碳酸镁为固体反应物,容易操作,它的成功使用一方面使工艺更加简化,另一方面为探索天然金刚石的起源提供了更多有价值的信息,因碳酸镁是地球内部非常普通的矿物。金刚石合成新工艺的探索是一项艰难的工作,两个多世纪以来,也曾有过几项新技术被报道,但难以重复而没有工业化,有的工艺甚至没有后续的进一步研究结果报道。还原 CO_2 合成金刚石有比较好的重复性,用碱金属 Li、K 代替 Na 也取得了

成功^[23]。图2显示出了该工艺合成的小金刚石晶体,呈八面体外形,是典型的金刚石结晶习性,尺寸约 $10\mu\text{m}$ 。实验中发现尺寸增大,八面体外形消失。X射线粉末衍射(图3)及拉曼光谱(图4)的结果都证实产物为立方金刚石。该立方金属金刚石的拉曼光谱特征峰的波数为 1331.8cm^{-1} ,其半高宽为 4.7cm^{-1} ,与天然金刚石的拉曼光谱半高宽(2.5cm^{-1})很接近,表明金刚石结晶得很好。

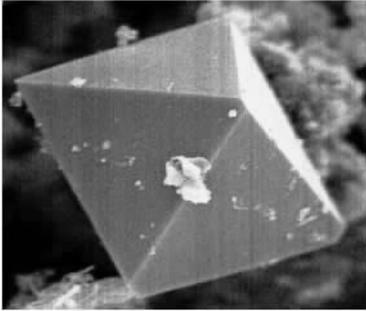


图2 我们采用新工艺合成的金刚石,尺寸约 $10\mu\text{m}$ ^[21]

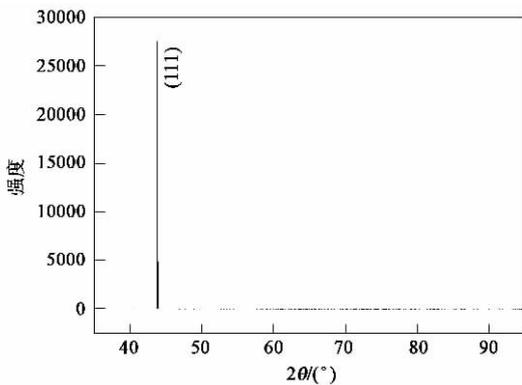


图3 一颗金刚石小单晶的X射线衍射图[43.95° 处的衍射峰是立方金刚石的(111),衍射峰很强,摇摆曲线的半高宽为 0.06° ,表明晶体结晶性很好,小单晶是从合成的样品中挑出的]

1796年,英国科学家 Smithson Tennant 通过燃烧金刚石产生二氧化碳的著名实验,第一次认识到金刚石是由纯碳构成的宝石。2002年,我们研究组选用二氧化碳作为碳源,碱金属作为还原剂,在 440°C 的温度条件下将二氧化碳还原成金刚石,该研究是在两个多世纪以后首次实现从二氧化碳到金刚石的逆转变。它是一个全新的金刚石合成方法。

二氧化碳是低能分子和各种有机物彻底燃烧的产物,即工业废气;从化学角度分析,二氧化碳是直线型、非极性分子,它是如何被还原并形成碳-碳四面体连接的大尺寸金刚石的,其转变机理有重要的基础研究价值。

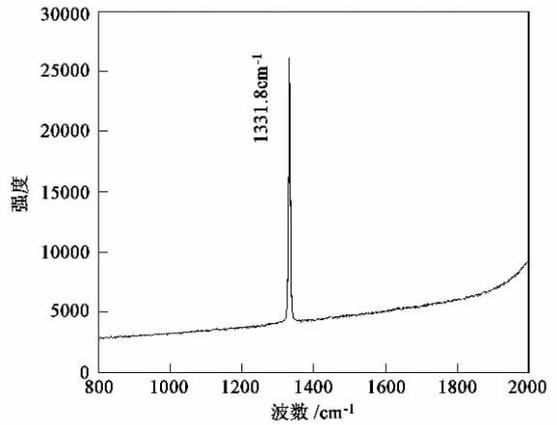


图4 金刚石小单晶的拉曼光谱, 1331.8cm^{-1} 是立方金刚石的特征峰

4 天然金刚石起源初探

人工合成金刚石始终没能挑战天然宝石金刚石产业,根本原因是人类还没有真正了解天然金刚石的形成机理。长期以来人们的认识是:碳在地幔层,约 150km 以下经高温高压被锤炼成了金刚石,然后通过火山爆发由岩浆带出地面(如金伯利岩中的金刚石)。该理论基于三个事实,一是碳同位素分析发现构成金刚石的碳都是古老的碳;二是金刚石的包裹体中含有来自地幔的矿物;三是人们已经实现了由石墨经高温高压转变成金刚石,而这种条件在地球内部是存在的。但该理论还不能解释很多问题,如碳同位素分析显示巴西金刚石是地壳起源的。另一个问题是金刚石在高温岩浆里向地表运动过程中,压力释放,高温为什么没有使金刚石消失或石墨化。惟一的假设是这种从地下向地表的输运过程非常快,而实际情况是岩浆在接近地表几公里时才以极快的速度喷发。地球里有大量 CO_2 和碳酸盐,并且地球内部是还原性的(远古时还原性更强),我们认为天然金刚石很有可能是通过 CO_2 在地球内部的还原而形成的,根据我们合成金刚石的压力和温度条件,推断天然金刚石在地表以下 30km 左右就能形成。具体细节如形成的地点、如何解释包裹体和同位素分析结果等问题将在其他文章中讨论。

5 结语

CO_2 在地球上的储量极其丰富,它是许多工业生产排放的废气, CO_2 排入空气后,会引起“温室效

应”导致全球气候变暖,世界各国投入大量人力、物力进行治理。CO₂ 无毒,利用 CO₂ 作为碳源合成无机和有机产物是科学家追求的目标。用 CO₂ 为原料合成金刚石具有极高的经济效益和社会效益,国家应致力于将它培育成国际性的大产业。最近 本实验室已能控制生长双晶金刚石,呈六角扁平外形,它是电子金刚石的绝好材料,此前人工从未合成过。

参 考 文 献

[1] Spear K E , Dismukes J P. Synthetic Diamond-Emerging CVD Science and Technology. Spear and Dismukes , Wiley , NY , 1994
 [2] Bundy F P. J. Geophys. Res. , 1980 , 85 , B12 : 6930
 [3] Liander H *et al.* Ark Kemi , 1960 , 16 : 139
 [4] Bundy F P , Hall H T , Strong H M *et al.* Nature , 1955 , 176 : 51
 [5] Greiner N R , Phillips D S , Johnson J D , Volk F. Nature , 1988 , 333 : 440
 [6] Eversole W G. U S Patents : 3030187 , 3030188 , 1962
 [7] Deryagin B V *et al.* J. Crystal Growth , 1968 , 2 : 380
 [8] Matsumoto S , Sato Y , Kamo M *et al.* J Appl. Phys. (part 20) , 1982 , 21 : 1281

[9] Matsumoto S *et al.* J. Mater. Sci. , 1982 , 17 : 3106
 [10] Angus J C , Will H A , Stanko W S. J Appl. Phys. , 1968 , 39 : 2915
 [11] Kamo M *et al.* J. Crstal Growth , 1983 , 25 : 642
 [12] Hirose Y *et al.* J. Appl. Phys. , 1986 , 25 : 1519
 [13] Landstrass M I , Ravi K V. Appl. Phys. Lett. , 1989 , 55 : 1391
 [14] Kurihara K , Sasaki K , Kawarada M *et al.* Appl. Phys. Lett. , 1988 , 52 : 437
 [15] Burkhard G , Dan K , Tanabe Y *et al.* Jpn J. Appl. Phys. , 1994 , 33 : 5875
 [16] Roy R , Cherian K A , Cheng J P *et al.* Innov. Mater. Res. , 1996 (1) : 65
 [17] Isberg J *et al.* Science , 2002 : 297 : 1670
 [18] Zhao T Z , Rustum R , Cherian K A *et al.* Nature , 1997 , 385 : 513
 [19] Li Y , Qian Y , Liao H *et al.* Science , 1998 , 281 : 246
 [20] Gogotsi Y *et al.* Nature , 2001 , 411 : 283
 [21] Lou Z S , Chen Q W , Zhang Y F *et al.* J. Am. Chem. Soc. , 2003 , 125 : 9302
 [22] Lou Z S , Chen Q W , Wang W *et al.* Angew. chem. Int. Ed , 2003 : 42 : 4501
 [23] Lou Z S , Chen Q W , Zhang Y F *et al.* J. Phys. Chem. B , 2004 , 108 : 4239

BSOE 北京晨辉日升光电技术有限公司
 BEIJING SUNRISE OPTOELECTRONICS CO., LTD.
 ——专业激光及光电产品代理商

德国 Radiant Dyes 公司

连续可调谐环型腔激光器

调谐范围: 570-610nm (R6G, 可选其它染料), 700-970nm (Ti:Sa);
 线宽: 1MHz; 频率漂移: 100MHz/小时; 扫描范围: 30GHz;
 模式: TEM₀₀。

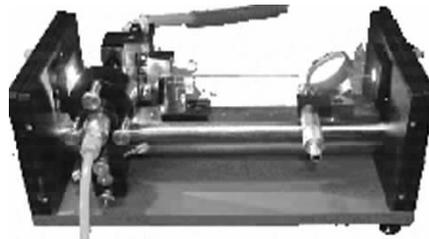
驻波染料激光器

调谐范围 560-650nm (可选其它染料), 线宽: <200GHz (单双折射滤光片), <40GHz (多双折射滤光片)。

荷兰 Avantes 公司

AvaSpec 系列微小型光纤光谱仪

波长范围 200nm-1100nm-2200nm, 分辨率 0.04-20nm, 还有多种光源、光纤探头及附件, 是性价比高的在线检测和科学分析用微小型光谱仪。可应用于颜色测量、吸收率测量、发光测量、LED 测量、薄膜厚度测量、镀膜过程监控、氧含量测量、宝石成分检测、喇曼光谱、无损血液成分分析、颜色混合及匹配等领域。



欲了解我公司产品详细信息, 请参阅我公司网站: www.bjlaser.com

公司地址: 中国北京市朝阳区望京新城 A5 区 422 楼 806 室 邮编: 100102
 电话: 010-84718152 传真: 010-64740680 电子邮件: zzw512@vip.sina.com