

52-56

超高压金刚石研究的新进展

胡继良

(地矿部探矿工程研究所, 北京周口店·102405)

TQ164.8

从金刚石单晶的生长、同位素金刚石及非金属触媒三个方面对目前金刚石研究状况作了介绍。

关键词 人造金刚石, 超高压, 新进展

远景, 单晶



超硬材料

虽然近年来人造金刚石气相法合成的科研取得重大进展^[1],但其工业化生产及用途尚有较大距离。静态超高压法仍是人造金刚石等超硬材料合成的主流,尤其是在人工金刚石单晶合成方面具有较大优势。目前,世界各地的高压物理和材料合成专家正在这一领域不断探索,力图进一步解明人造金刚石生长机理,开发人造金刚石的新品种,扩大它的应用领域。本文是将这些进展,即研究热点问题作一个综述。

1 人造金刚石单晶的生长

人造金刚石的大单晶生长的研究仍是目前世界金刚石研究的重点。但研究的方向主要趋向于实用化,如半导体和光学金刚石的研究。

角谷等^[2]进行了用温差法合成 Ib 型金刚石单晶的高纯度化试验。他们在金刚石生长的环境中添加具有较强去 N 效果的 Ti(式 1),可将 N 浓度降至 0.1ppm 以下(图 1)。通过试验还求得了模拟反应常数 K(式 2)。



$$K = 1/[\text{N}][\text{Ti}] = 6 \times 10^9 \quad (2)$$

其中:K——模拟反应常数;[N]——晶体中的 N 浓度;[Ti]——溶媒中的 Ti 浓度。

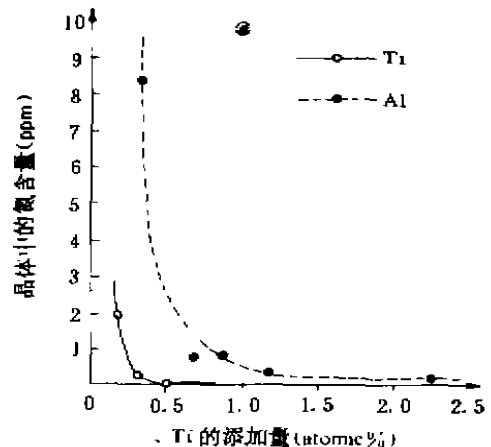


图 1 Ti 添加量和晶体中含 N 量的关系

更进一步,对合成原料进行了除 B 的高纯度化处理,成功地合成出含杂质浓度 0.1ppm 以下的良好的 Ia 型单晶金刚石。同天然 Ia 金刚石相比,具有不仅纯度高而且畸变少的优点,可望应用于光学窗口材料及半导体衬底材料等。

神田对金刚石的颜色和合成温度的关系作了深入探讨^[3],通过在温差法(图 2)金刚石晶体的生长中分阶段地控制生长腔中的温度,得到了从内到外具有不同颜色的金刚石晶体,分析了温度对 N、B、Ni 等影响金刚石颜色的杂质元素的浓度及分布。研究表明 B 浓度不随温度变化,而 N 随温度下降而浓度增加。N 和 B 在影响金刚石颜色上存在补偿

本文 1994 年 12 月收到,王梅编辑。

关系。一般说,黄色是由于N,蓝色是由于B,它们在金刚石中的含量变化导致金刚石颜色的变化。控制它们的浓度可以合成出黄色、蓝色或无色金刚石。

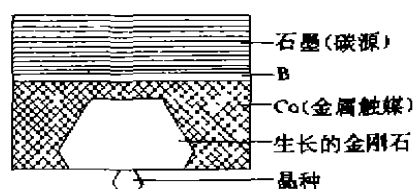


图2 温差法试验的原料构成

溶媒 Ni^{2+} 对金刚石颜色也有较大的影响,(图3)在Ni中加入少量的Ti或Zr等N吸收剂可以使金刚石颜色由右向左变化,即Ti1%时为黄绿色,2%时为绿色,3%时为茶色。

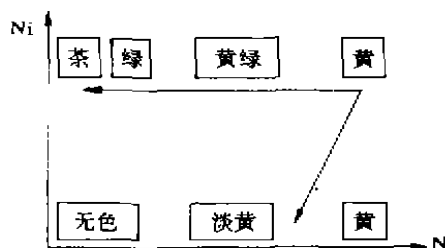


图3 Ni-N 的金刚石的颜色配置(模式图)

这些研究都为金刚石的光学材料的应用研究十分有益。

2 同位素纯的金刚石

1990年秋在第十三次国际高压会议,GE公司报道:成功地合成出 C^{12} 含量 99.93% 以上的 3ct II a 型金刚石单晶。其后又合成出含 C^{13} 99% 的大单晶金刚石^{[5][6][7]}。

通常的天然碳素中 C^{13} 含量为 1.07%。GE公司采用 C^{12} 或 C^{13} 纯度高(99.9%)的甲烷,利用CVD法制得同位素纯度高的金刚石膜,然后将其破碎成微粒,作为原料,在高压下用温差法生长出高同位素纯的 C^{12} 或 C^{13} 金刚石单晶体。它们的热导率比通常的天然 Ia 型金刚石至少高 40%(表1)。关于 C^{11} 的金刚石的详细的物性报告还没有见到,现在

所知的是平均单位体积所含的原子数比普通金刚石多,因而,人们期望它的硬度是否会更高一些。

表1 各种试样的热特性值

试样	热扩散率 cm^2/s	热传导率 W/cmK
0.07% C^{13}	18.5	33.2
0.5% C^{13}	14.5	26.0
1.0% C^{13}	12.4	22.3
天然金刚石	12.2	21.9
铜	1.25	4.0

3 新型非金属触媒的研究

人造金刚石合成的非金属触媒的研究一直受到人们的重视,其一是为了得到新型的人造金刚石材料,其二是为了研究天然金刚石的起源。

天然金刚石的研究在地球科学的研究中具有重要地位^{[8][9]}。天然金刚石的一部分生长于地球形成的早期的深部岩层中。由于金刚石具有稳定的物理化学特性,因此可以较好地保持其本身及封存于其内部的其它矿物杂质在形成时化学特征(地球形成初期的信息),为今天研究地球的形成,进化过程提供了对象。地质学家们希望通过人造金刚石的合成来推断天然金刚石的生长机理和外部环境。显然用金属触媒进行金刚石合成是达不到这一目的的。

另一方面,人造金刚石研究专家们也期望通过非金属触媒的开发,得到不含金属杂质、良好的光学或半导体等新用途的金刚石。

最近,日本学者赤石等^{[10][11][12][13]}成功地采用碱、碱土金属的碳酸盐、硫酸盐、氢氧化物等无机物为触媒,合成出金刚石,引起较大的反响。

实验是在改良后的FB型belt高压装置上进行的。将20vol%的 CaCO_3 粉末(纯度:99.99%)加入到光谱纯石墨粉中,然后再加入少量的丙酮,在玛瑙研钵内混合。将混合物置于120℃烘干炉内使其干燥。取出后,包入

用铝箔制成的容器内,以 200MPa 的压力成型。将成型后的合成原料按图 4 装好,在压机中经 6.5~7.7GPa,1700~2150℃20min 的合成。取出后,用王水处理,即得到合成样品。对合成样品进行了 X 线衍射分析(图 5)结果表明,在上述无机物存在条件下,合成中的石墨完全转化为金刚石。按照上述同样的试验,已确定以下 11 种无机化合物具有触媒功能。

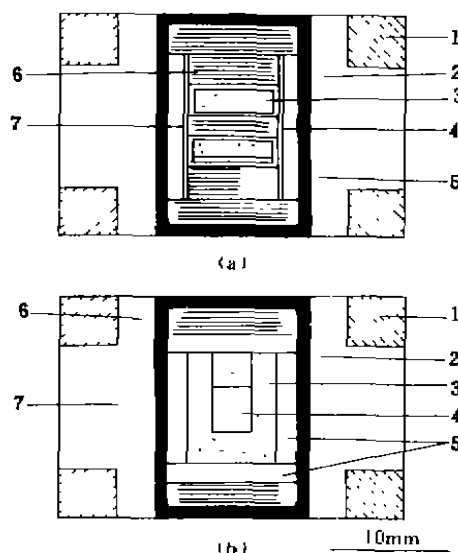


图 4 金刚石合成的原料构成

(a) 1—钽环;2—石墨加热器;3—试样;4、5—Mo 箔;6、7—NaCl-20wt% 成形体

(b) 1—钢环;2—石墨加热器;3—高纯度石墨;4—非金属触媒;5—hBN 成形体;6、7—NaCl-20wt% 成形体

碳酸盐: Li_2CO_3 、 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 MgCO_3 、 CaCO_3 、 SrCO_3 ;

氢氧化物: $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$;

硫酸盐: Na_2SO_4 、 MgSO_4 、 CaSO_4 、 $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ 。

实验表明:所合成的金刚石晶体粒度大约 20 μm 左右,为无色透明或半透明。而所合成的金刚石表面形态受以下几种因素的影响:①催化剂的种类;②合成温度,如石墨- Na_2SO_4 体系中随温度升高,金刚石晶体由立方体(1700℃)、立方—八面体过渡形(1800℃和 1900℃)变为八面体(2000℃);③组装方式,如图 4a 和图 4b 的组装方式,即使触媒同

为 CaCO_3 ,所得的金刚石晶体形状和大小显然不同(图 6)。

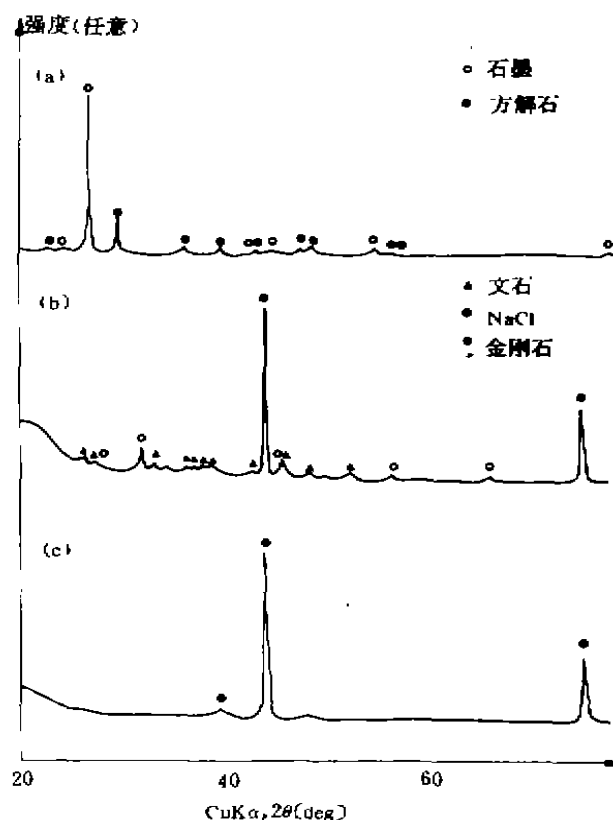


图 5 C- CaCO_3 系的 X 线衍射

(a) 原料; (b) 高温高压处理试样, 7.7GPa, 2150℃; (c) 热王水处理试样

由于这些无机触媒在地幔中的富含 H 及 C 的地幔流体及金伯利岩中大量存在,因此,有马等以天然金伯利岩为溶媒,成功地合成出金刚石^[6]。实验是在 7.7GPa, 1800~2200℃下进行的,得到了金刚石{111}面发达的无色透明、最大直径 100 μm 的八面体金刚石,同时也得到了含有黑色包裹物的不透明金刚石。从这个试验可以确认金刚石能够从富含水及二氧化碳的 Si 酸盐融体中结晶出来,可以认为天然金刚石的一部分是从上地幔中金伯利岩质的液相中生成的。

赤石等还进一步将上述无机材料(MgCO_3 、 CaCO_3 等)用作烧结助剂,合成出具有优良性能的金金刚石烧结体(PCD)^{[14][15]}。合成

在 7.7GPa, 2000~2450℃ 条件下, 保温保压 30min, 获得这种新型 PCD 材料。烧结体中均质分布的微细的 $MgCO_3$, 经热处理转换为 MgO 。将样品加热到 1400℃ (真空中) 没有发

现石墨化和裂隙产生, 并具有高的硬度和绝缘性(表 2)。对 Si-Al 等合金及硬质合金 (WC-6wt%) 的切削试验表明具有良好的切削性能, 可望用于高硬高陶瓷的切削工具。



图 6 合成金刚石的 SEM 像

(a) $CaCO_3$ 图 4(a)的原料构成; (b) $CaCO_3$ 图 4(b)的原料构成; (c) $MgSO_4$ 图 4(c)的原料构成; (d) $Mg(OH)_2$ 图 4(d)的原料构成

表 2 耐热金刚石烧结体和普通烧结体的比较

	耐热金刚石烧结体	普通烧结体
合成条件	7.7GPa, 2150℃ 以上 30min	8GPa, 1500℃, 30min
烧结助剂, 剂量	$MgCO_3$, $CaCO_3$, SiO_2 , 约 5vol%	Co, Fe-Ni-Co 等, 约 10vol%
硬度(加重: 19.6N)	70GPa 以上	70GPa
热处理后的硬度	70GPa 以上(1200℃, 30min 热处理后)	测定不可能(1GPa 以下, 900℃, 30min 热处理后)
热处理后的金刚石有无石墨化和裂隙	没有石墨化和裂隙(1200、1400℃, 各 30min 真空热处理)	相当量的金刚石石墨化产生无故的裂隙(900℃, 30min 真空热处理)
热处理后的烧结助剂的变化	MgO , CaO , SiO_2	Co, Fe-Ni-Co
电阻率	绝缘体 ($10^{15}\Omega \cdot cm$)	导电材料 ($\sim 10^{-5}\Omega \cdot cm$)

值得一提的是, 我国的一些科学工作者 也在模拟天然金刚石的人工合成方面做过有

益的工作。不同的是以 CaCO_3 为碳源(非触媒)并加 Si 粉以形成一种 Si 酸盐环境,以 Ni 为触媒合成出金刚石^[17]。这是从另一个角度对天然金刚石的形成条件进行的探讨。

4 结束语

从我国条件来看,目前在人造金刚石研究方面与世界先进水平相比还有一段差距。但我国的高压科学工作者已注意到追踪国际先进水平,特别是有可能早日投入实际应用的技术。近日有报道^[18]说,我国的一些金刚石研究机构已开始着手于非金属触媒的研究工作。地矿部探矿工程研究所也报道了在人造卡邦金刚石研究方面的新成果^[19]。他们利用新型凹形对顶砧的研制,拥有压力可达 77kb 以上的超高压装置,在 77kb 以上高压、1500℃左右的高温和金属触媒存在条件下,用石墨一次转化为结构类似天然卡邦金刚石的人造聚晶金刚石,这一成果达到了世界先进水平。

参考文献

- 1 広瀬洋一. 材料科学. 1991, 28(3), 123~132.
- 2 佐藤周一, 角谷均, 多田靖. New Diamond. 1994, 10(1), 28~29.
- 3 神田久生. New Diamond. 1993, 9(4), 18~19.
- 4 神田久生. New Diamond. 1994, 10(1), 6~12.
- 5 宫城明雄. New Diamond. 1992, 8(2), 38~39.
- 6 T. R. Anthong et al. Patent, Dos. 4, 038, 1989, 190.
- 7 T. R. Anthong et al. Physical Review B. 1990, 42(2), 1104~1111.
- 8 有马真. New Diamond. 1993, 9(1), 4~8.
- 9 北村雅夫, 下林典正. New Diamond. 1993, 9(3), 8~13.
- 10 M. Akaishi, H. Kanda and S. Yamaoka. Crystal Growth 1990, 104, 578~581.
- 11 M. Akaishi, H. Kanda and S. Yamaoka. Jan. J. APPI phys. 1990, 29, 1172~1174.
- 12 M. Akaishi. Science. 1993, 259, 1592.
- 13 M. Akaishi. Diamond and Related Materials. 1993, 2, 183~189.
- 14 山冈信夫, 赤石宽. New Diamond. 1992, 8(2), 12~18.
- 15 赤石宽等. New Diamond. 1993, 9(4), 20~21.
- 16 梶大和, 卢照田. 地质科学. 1985, 3, 259~266.
- 17 福长修. セテシックス. 1992, 27(3), 215~218.
- 18 孙江. 超硬材料. 1994, 3, 24~32.
- 19 叶玉屏, 胡继良, 张传林, 骆长城, 刘华先. 第八届全国探矿工程学术会议论文集. 河北廊坊探矿工程专业委员会秘书处. 1994, 19~23.

New Developments in the Research of Diamond Synthetized at Ultrahigh Pressure

Hu Jiliang

This paper outlines the state-of-the-art of synthetic diamond research in regard to growth of diamond single crystal isotopic diamond and nonmetal catalyst.

Key Words: synthetic diamond, ultrahigh pressure, new development

(上接第 61 页)

提升冲抓锥到达孔口时,首先将铁钩钩到冲抓锥上,拉紧钢丝绳随卷扬上提。当铁钩钩到平台上时,再轻轻松卷扬,让铺设在平台上的小板车移到冲抓锥下方,松开卷扬,锥叶张开,卸荷。完毕后,移走小板车,进行下一回次的冲抓。

3 几点体会

(1)用冲抓锥后,使正、反循环都棘手的

大卵石层变得异常简单。

(2)成孔速度快,成本投资少,操作简便,搬迁拆卸方便。

(3)可以捞取掉入孔内的工具、钻头等。

但也存在弊病,当与钻机长时间配合使用时,一是钢丝绳磨损较为严重;二是天车易毁坏;三是冲抓过程中钻塔的晃动,导致钻塔变形。其单独使用时,30m 以下冲抓效果欠佳,抓取坚硬岩石效果较差。