

超高压下生长多晶金刚石中触媒金属 Ni 的扩散及分布

程月英 陈景章 陈良辰

(中国科学院物理研究所)

1980 年 2 月 5 日收到

提 要

在 77 kb 高压下,丝状触媒生长的多晶金刚石样品中,经常出现两层组织。本文利用电子探针研究了样品中触媒金属 Ni 的分布,用相变生长的强迫扩散方程,解释金属偏析峰的出现,并讨论了金属偏析带的存在原因,同时,分析了两层组织和 P, T 生长区的相关性。

我们曾对丝状触媒生长的多晶金刚石样品,用扫描电子显微镜作了形貌观察和成分分析^[1]。归纳为几种典型组织和结构,如辐射状组织、致密组织、粗粒组织、两层组织及边缘的骨架结构、三角生长台阶等等。从实验看来,在 77 kb 高压下生长多晶金刚石,两层组织是样品中经常出现的现象。为此,我们利用电子探针,深入地研究了样品中触媒金属 Ni 的分布。

实 验 技 术

实验装置参见文献[1]。压力达 77 kb 左右,温度为 1600—2000°C,样品装配,组装方式及加压、加温方式也相同,只是这里专门讨论 Ni 丝扩散现象。加压后再加温时,电压、电流变化的典型曲线如图 1 所示。

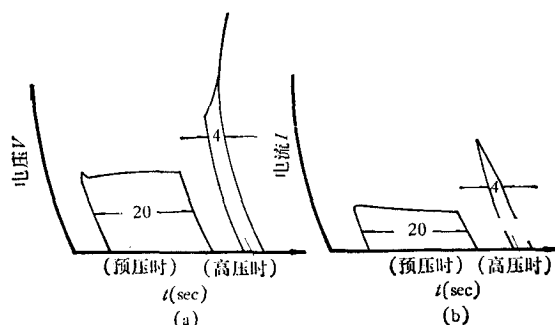


图 1 加压后再加温时,电压、电流的变化

一般说来,在电压、电流变化大时,表示生长温度区间适宜,样品中金刚石生长较好。否则,触媒金属 Ni 扩散不开,只能长成细柱状金刚石或不生长。当然,若压力低了也不能快速生长。

扫描和探针分析

由于在长满的多晶金刚石样品中总是出现两层组织,因而我们用扫描电子显微镜和

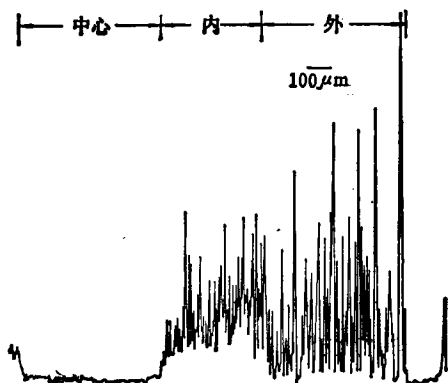
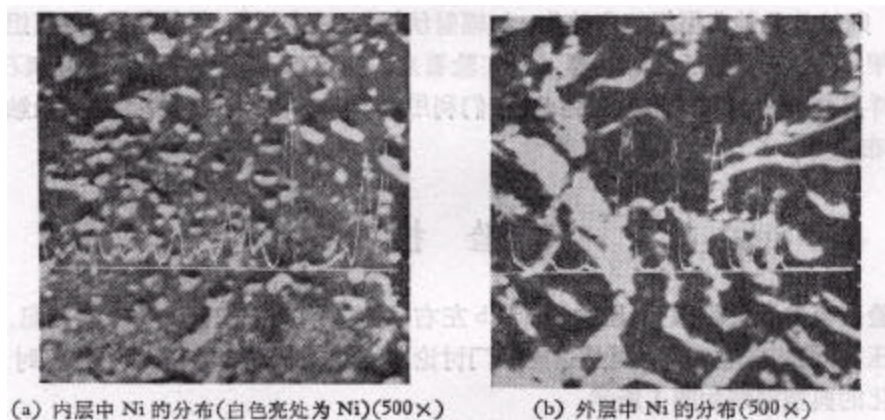


图2 样品 No.1 中,触媒金属 Ni 在横断面上的分布(电子探针分析)

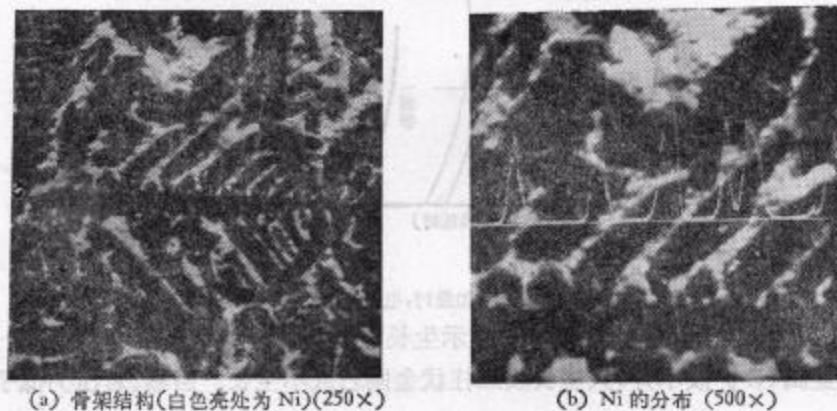
电子探针分析了一些两层样品。触媒金属 Ni 在样品横断面上分布的典型曲线见图 2。可以看到,中心部分的 Ni 已完全扩散了,倒是有 Mo 存在。我们认为它是由上、下端的 Mo 片中扩散进来的。内层金刚石是快速生长的致密组织层,晶界不明显,金属 Ni 是包含在金刚石之中,且在金刚石团块整体中有扩散的偏析峰,峰值在两层交界处。外层金刚石是粗粒组织的疏松层, Ni 已从颗粒金刚石中脱溶而集中于晶粒边界,晶界上也有 Mo 管扩散进来的 Mo。在两层组织的交界处,有时还有 Ni 的偏析带,其 Ni 含量一般低于外层晶界处的含量。个别样品



(a) 内层中 Ni 的分布(白色亮处为 Ni)(500×)

(b) 外层中 Ni 的分布(500×)

图3 内、外层金刚石中 Ni 的分布(扫描电子显微镜线成分分析)



(a) 骨架结构(白色亮处为 Ni)(250×)

(b) Ni 的分布 (500×)

图4 骨架结构中 Ni 的分布(扫描电子显微镜)

中, 出现 Mo 的偏析带, 我们认为它除了由 Mo 管扩散进来以外, 还有的是从端部 Mo 片中沿微裂缝扩散进来的, 而这些微裂缝往往是由于相变时体积收缩所形成的。

内、外层金刚石的扫描电子显微镜成分分析见图 3。从图 3 可以看到, 内层金刚石的 Ni 是包含在整体中, 而外层金刚石中的 Ni 已从晶粒中脱溶出来集中于晶界, 外层骨架结构间金属的分布情况也相似 (见图 4)。

解 释 和 讨 论

1. 生长多晶金刚石中的触媒金属分布是一种相变生长的扩散现象。它是在一定压力、温度条件下形成的, 假设 Ni 为溶质, 石墨为溶剂, 随着 Ni 的扩散, 伴随着石墨转为金刚石的相变, 也即金刚石以速度 $V_{P,T}$ 快速生长, 为简单起见, 用 Ni 丝作触媒来生长多晶金刚石, 就可以按一维的方法来处理。假设 $C_{(x,t)}$ 为 Ni 的浓度, D 为 Ni 在石墨中的扩散系数, 则自由扩散方程为

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2},$$

但生长金刚石包含着相变过程, 我们知道, 晶体生长的扩散为受迫扩散, 它满足的方程为

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - V_{P,T} \frac{\partial C}{\partial x},$$

式中 $V_{P,T}$ 为生长速度, 它和压力、温度有关。此方程经变换, 令

$$C_{(x,t)} = e^{\frac{V}{2D}x - \frac{V^2}{4D}t} C_{(x,t)}^*,$$

即可化为 $C_{(x,t)}^*$ 的自由扩散方程, 从而解出 Ni 丝向外无限扩散的浓度分布, $C_{(x,t)}$ 为^[2]

$$C_{(x,t)} = \frac{M}{\sqrt{\pi D t}} e^{-\frac{(x-Vt)^2}{4Dt}},$$

式中 M 为 Ni 的总量。它的物理图象如图 5 所示。从图 5 中看到, 浓度最大值的位置, 以速度 $V_{P,T}$ 向 x 方向移动。如果以 $D = 1 \times 10^{-4}$ (cm^2/sec), $V = 2 \times 10^{-2}$ (cm/sec) 来估计, 在 4—5 sec 内, 峰值移到两层金刚石的交界处左右。我们看到, 这和实验中内层金刚石上 Ni 的平均分布相一致。但在图 2 中, 外层金刚石上 Ni 的分布, 已完全不同了。我们认为, 这是生长区 (P, T) 发生变化之故。在迅速生长的内层金刚石形成之后, 由于相变伴随而来的体积收缩, 压力迅速下降, 致使生长区变化, 所以外层以颗粒状组织出现。实验中有时扩散不开, 生长不大, 以致外层没有转化, 仍是石墨 (温度过高或过低, 压力过低), 都说明生长区已不适宜。由于压力下降, 生长速度 $V_{P,T}$ 发生变化, 外层近似单晶生长区, 而脱溶

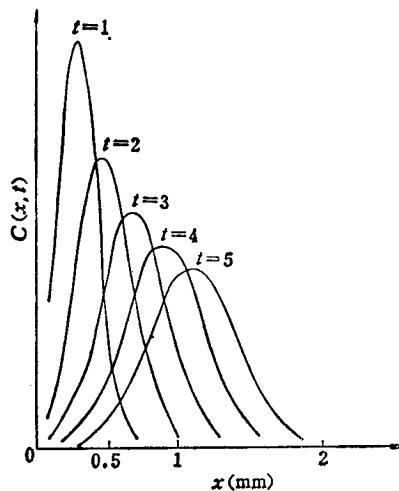
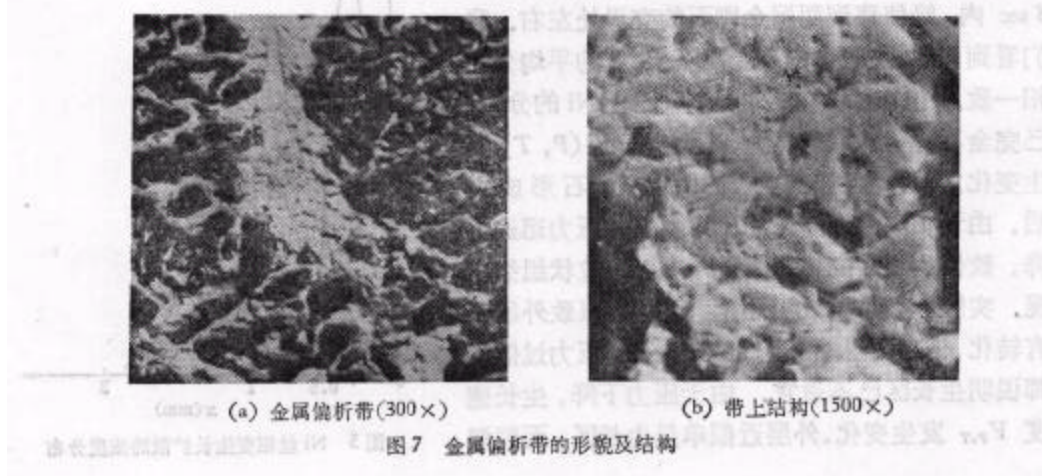
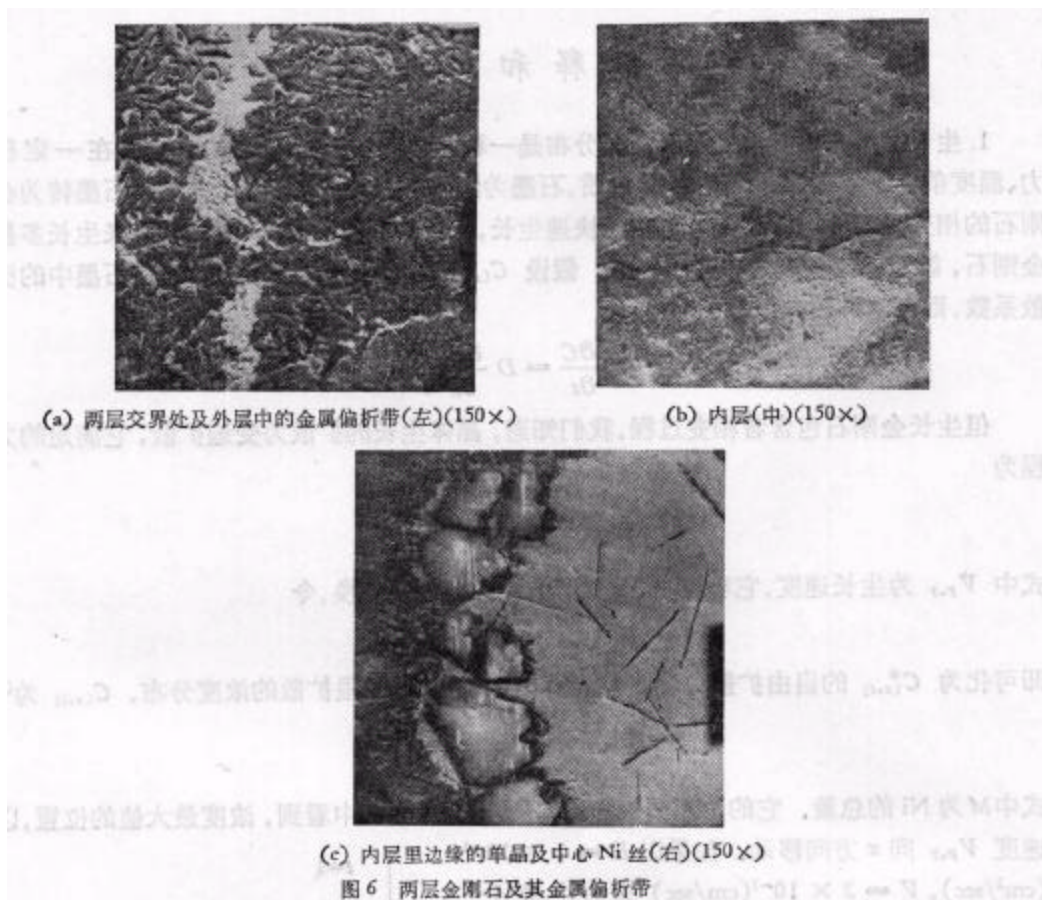


图 5 Ni 丝相变生长扩散的浓度分布

的 Ni 集中于晶粒边界。

2. 关于金属偏析带,有时也能出现。在个别样品中,我们发现它不在两层交界处,如图 6。且有带结构,如图 7。而从电子探针的成分分析来看, Ni 的扩散偏析峰却落在两层交界处,如图 8。所以,上述的分析是可行的,即扩散偏析峰是由相变生长扩散形成的,而金属偏析带是由相变伴随的体积收缩及扩散生长速度的变化所形成,有时二者合二而一,



有时也不一定在同处,如图 6 所示。这个样品中,在靠近 Ni 丝的附近,还有大颗粒单晶出现,这也是个有趣的生长现象,因为在靠近中心部分的金刚石中, Ni 平均含量反而是较低的,在压力下降时,有可能利于单晶长大。这也说明,在非平衡的实际生长过程中,问题还是相当复杂的。此外,例如样品中的压力梯度和温度梯度及其与相变生长速度的关系,也都有待进一步探讨。

3. 在中心的 Ni 丝,经扩散后,往往不再存在金属 Ni,取而代之的是白色粉状物质,这种物质在生长金刚石和石墨的交界处及 Ni 丝刚刚生长的金刚石表面也有出现,类似白霜。它们有特殊的 X 光谱线,由于量少,还难于确定结构,有待进一步研究。

结 语

1. 以 Ni 丝作触媒生长多晶金刚石的实验中,两层组织及其触媒金属分布,和 P , T 生长区相关,生长过程中的相变使体积收缩是个不利因素,也是人工生长多晶金刚石质量提高的障碍。

2. 只有大大提高压力,以提高生长速度,扩大内层致密组织的区域,从而得到致密的性能较好的大颗粒生长多晶金刚石。

本工作得到徐济安、胡欣德、赵有祥等同志的帮助。孙帼显、杨奕娟同志协助磨制样品,扫描电子显微镜和电子探针分析得到清华大学扫描电子显微镜组的王运辉等同志和半导体研究所电子探针组的李成基、葛玉如等同志的热情帮助,谨致谢意。

参 考 文 献

- [1] 程月英等,科学通报, 4(1979), 156.
- [2] Б. И. 鲍尔塔克斯著,薛士鏊译,半导体中的扩散,科学出版社(1964)。

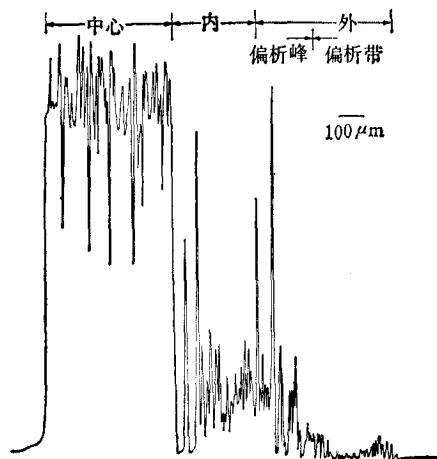


图 8 样品 No.2 中,触媒金属 Ni 的分布
(电子探针)

THE DIFFUSION AND DISTRIBUTION OF CATALYST METAL NICKEL IN POLYCRYSTAL DIAMOND GROWN UNDER ULTRA HIGH PRESSURE

CHENG YUE-YING CHEN JING-ZHANG CHEN LIANG-CHEN

(Institute of Physics, Academia Sinica)

ABSTRACT

Under the pressure of 77 kb, double layer structure always appears in the polycrystalline diamond grown with wireform catalyst. The distribution of catalyst metal nickel in specimen has been investigated.

The appearance of partial precipitate peak of catalyst metal has been explained by means of the forced diffusion equation of phase transformation growth. The cause of the presence of metal partial precipitated zone, the relationship between the double layer structure and the P - T growth region have also been discussed.