

金刚石合成中的结构转化

高 谦

(中国科学院上海硅酸盐研究所)

1981 年 6 月 1 日收到

提 要

本文以具普遍意义的 CCMCC 结构作为基本研究对象,提出了通过过渡金属原子和石墨网面间建立类似 $\sigma-\pi$ 电子授受配键的外层电子间联系,形成作为金刚石结晶基元的双层椅子形网面组,从而实现石墨-金刚石结构转化的微观模型。

在以过渡金属或其合金作为溶剂-催化剂的人造金刚石过程中,一些实验事实是不容忽视的。所用碳质原料的种类和结构对金刚石合成过程的进行有直接的影响,并非所有含碳物质在适合金刚石热力学稳定的压力和温度下都能转变为金刚石。事实上,石墨化程度愈高的碳质原料愈容易转变为金刚石。此外,在适当的温度和压力下,由石墨通过溶剂-催化剂的作用转变为金刚石晶体的成核速度是相当快的。而按照动力学研究的结果,均匀成核的速度是微小的^[1,2],非均匀成核的速度虽然达到可接受的值^[2],但实验却表明,金刚石的生成通常不取决于外界非均匀核的存在^[3]。随着研究的深入,近几年来,比较多的研究者^[4-9]从讨论“溶解”在熔融过渡金属中的石墨结构的原子集团向金刚石结构的原子集团转化着手,研究人造金刚石的形成机理。本文从金刚石合成的主要实验事实和规律出发,根据石墨和过渡金属的电子结构特点,用统计的观点讨论了石墨向金刚石结构转化的微观模型和机理。

在人造金刚石的合成条件下,用作溶剂-催化剂的过渡金属处于熔融状态,由于石墨具有层间距较大、层间分子以微弱的范德华键联系的结构特点,因此在超高压作用下,金属原子将进入石墨层间。与此同时,由于碳源石墨的晶体结构中本身存在的缺陷、高温下晶格振动的加剧以及金属原子进入石墨层间的作用,使石墨中的碳原子和碳原子集团(以成叠石墨网面的形式)通过熔融孔隙、空位和空位集团等缺陷分散到熔融金属中。石墨在熔融金属中的分散,增加了石墨和金属的接触面积,反过来使更多的金属原子进入石墨层间。在高温、超高压条件下,通过这种相互促进的作用,界面附近的石墨和熔融金属相互分散形成正电性的胶体溶液^[10]。

在通常的合成条件下,碳在熔融金属中的分散形式应该是既有原子状态,也有原子集团状态,而它们各自的统计权重以及各种大小的原子集团的统计权重则既取决于所用过渡金属的种类及碳源石墨的晶体结构和结晶完整性,也取决于所处温度、压力的高低。根据本文开始所述的实验事实,可以认为,在溶剂-催化剂作用下石墨向金刚石转化的过程中,多层石墨网面结构的原子集团充当主要转化角色,因而是研究转化机理的主要对象。

同样,对于金属原子向碳原子集团的石墨层间分散,金属原子进入的多少既取决于过渡金属的种类,也取决于所处压力、温度等条件。通常,在合成过程中,温度总是不宜过高到使金属过分熔融(实验表明,当金属过分熔融时,往往没有金刚石形成),也就是使熔融金属仍保持一定的近程有序状态。这样,当进入层间时,金属原子就在一个石墨层间的某一有限范围内处于密排状态,而不是以单个原子的形式散布在石墨层间。由于“同一个石墨网两面的空间都为金属原子所占据,即两个原子彼此共用一个 π 轨道,从能量上讲是不太有利的”^[5],因此,当一个石墨层间的某个有限范围内插入密排的金属原子后,相邻的上下两个层间在此同一范围内同时也存在插入的金属原子的几率是小的。而除了受这一能量因素的制约之外,金属原子进入某一石墨层间的某一范围是随机的。因此,在和已有密排金属原子插入的层间相隔一个层间的另一层间的同一范围内,可能有插入的金属原子,也可能没有插入的金属原子,其几率决定于进入石墨层间的金属原子的多少,即与金属种类及所处压力、温度等条件有关。在一般的合成条件下,要形成填有金属原子的石墨层间和空着的石墨层间相轮流交替的夹心结构^[5]的几率是比较小的。为此,在探讨结构转化的微观机理时,我们提出以具普遍意义的 CCMCC (C 为碳, M 为金属) 结构作为基本研究对象,它存在于原子集团的某一个范围内,而并不考虑在这之外的层间中哪些层间有插入的金属原子存在。由于前述能量因素对金属原子同时插入相邻层间的制约,所以对于插入密排金属原子来说,形成 CCMCC 结构的几率是很大的。

实验发现,在金刚石合成过程中能起溶剂-催化剂作用的金属和合金可分为两大类。第一类溶剂-催化剂是周期表第 VIII 类的 Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt 以及 Mn, Cr 或 Ta 等十二种金属及其合金^[11]。这些金属都具有在次外电子层中既有 d 带电子、又有 d 带空穴的电子结构特点,它们不与碳生成高熔点的碳化物。另一类溶剂-催化剂是二元体系(合金或混合物),其一个组分是 IVB, VB, VIB 族的过渡元素: Ti, Zr, Hf, V, Nb, Mo 或 W, 另一组分是 IB 族的元素: Cu, Ag 或 Au^[12] (此外还有 Si-Cu)。在这些元素中,前者的次外层 d 带电子比第 VIII 类元素少,同碳生成高熔点的碳化物;而后者次外电子层的 d 带是满带,没有空穴存在,不与碳作用。因此当这些组分元素单独使用时,除了 Nb 在温度低于 2000℃ 的条件下能催化形成少量金刚石外,其中任何一种元素至少在温度低于 2000℃ 时对金刚石形成都不起溶剂-催化剂作用。而当这两类元素在熔融合金中共存时,过渡元素作为电子接受体, IB 族元素作电子给予体,通过电子授受形成类似上述第一类溶剂-催化剂的电子结构,因此能起溶剂-催化剂作用。此外, Wakatsuki 等^[13] 又发现,在以直流电直接加热时,用纯 Cu 作溶剂-催化剂,也可以得到很少量的金刚石晶体。究其原因, Wakatsuki 等人认为可能是由于在直流电场的作用下, Cu 的电子结构变成和 Ni 相类似的缘故。因此可知,正是具有上述在次外电子层中既有 d 带电子、又有 d 带空穴,不与碳生成高熔点的碳化物这一电子结构特点使过渡金属原子(或在一定条件下电子结构与其相类似的其它原子)可以通过和碳原子外层电子间的相互作用而使石墨结构在较低的压力、温度下转化为金刚石结构。

在石墨和熔融过渡金属相互分散而形成的正电性胶体溶液中,插入在石墨层间的金属原子趋向于占据使胶粒能量较低的位置。根据过渡金属原子和石墨网面的电子结构特点可知,在超高压作用下,当过渡金属原子处于垂直对准上下层碳原子的中点位置(图 1)

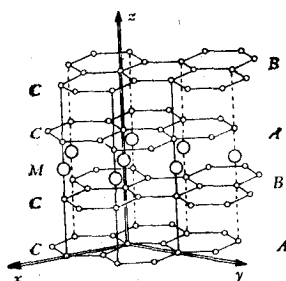


图1 过渡金属原子于石墨层间所占的位置

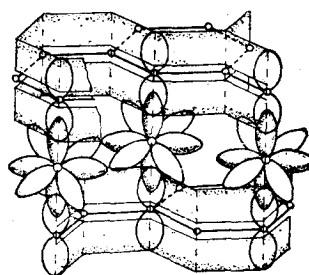


图2 石墨层间的过渡金属原子和石墨网面的电子间联系

时,它和石墨网面的电子云将产生最大交迭,因此过渡金属原子在石墨层间有尽量占据或接近这一位置的趋向(这一位置和章元龙等人^[8]描述的位置是相同的)。对于某些最常用的过渡金属(如 Fe, Co, Ni)来说,由于它们的原子大小和石墨网面具有很好的几何对应关系,因此这些密排的金属原子可以在石墨层间的一个较大范围内同时都处于上述位置;而对另一些原子半径稍大的过渡金属(如 Mn, Rh, Pt 等)来说,几何对应关系没有这样好,密排的金属原子同时处于或接近这一位置的范围就要小得多。

当过渡金属原子占据上述如图 1 所示的位置时,由于在超高压的作用下,石墨的层间距缩短^[4],过渡金属原子的空的 d 轨道(d_{xy})可以和石墨网面上的有电子的 π 轨道重叠,而它的有电子的 d 轨道(d_{xz})和碳原子的 p_z 方向的空反键轨道 π^* 重叠,彼此间电子共有,从而建立了类似 $\sigma-\pi$ 电子授受配键的外层电子间联系(图 2)。在这样一种外层电子间的相互作用下,石墨网面上的 π 键受到削弱,因而平面上的 C—C 键键长增加,加上由于金属原子的 d 电子部分进入碳原子的反键轨道而引起金属原子对垂直对应的碳原子的吸引,使石墨环形成折皱,实现 C 的 sp^2 键向 sp^3 键的转化。在石墨环形成折皱, C 的 sp^2 键转化为 sp^3 键后,碳原子 p_z 方向的 sp^3 杂化电子和过渡金属原子的 d 电子相斥,促使已完成催化使命的金属原子离开。在金属原子离开的同时,上下两层对准的碳原子以已形成的 sp^3 键相连,而这两层相连的椅子形的碳原子和两面的两层碳原子之间,由于层间的范德华键已显著削弱而彼此分离,同时在和原先相连但未被转化的石墨网面之间,由于结构的迥异,在晶格振动的作用下也发生分离,从而形成金刚石结构的双层椅子形网面组,这样就完成了石墨结构向金刚石结构的催化转化过程。实际上,这个催化转化过程是瞬时完成的。

经过结构转化从碳原子集团上游离下来的双层椅子形网面组,作为金刚石结晶基元,在平面上的大小只有统计平均意义,主要受温度、压力和溶剂-催化剂种类的影响。从上述转化机理假设可知,一般说来,温度愈低、压力愈高、所用过渡金属的密排面和石墨网面的几何结构对应愈好,则结晶基元的统计平均尺寸就愈大;反之,就愈小。金刚石结晶基元的大小不仅直接影响到金刚石晶体的成核和生长速度,同时也直接影响到金刚石晶体的生长形态等结晶习性。

在人造金刚石实验中常常发现,即使在金刚石的热力学稳定区内,压力不达到一定值时,仍然得不到金刚石。这时,压力的继续提高就不仅是为了改变石墨和金刚石相的自由能差,而主要是为了借以克服转化过程中的动力学障碍。超高压不仅对于金属原子插入

- [7] A. A. Удоев, Я. А. Калашников, и В. Е. Свинтицких, *Ж. физ. химии*, **53**(1979), 2549.
- [8] 章元龙、李达明, 新型无机材料, **8**(2) (1980), 10.
- [9] 高濂、薛志麟, 新型无机材料, **9**(1) (1981), 82.
- [10] 高濂, 科学通报, **27**(1982), 21.
- [11] H. P. Bovenkerk, F. P. Bundy, H. T. Hall, H. M. Strong and R. H. Wentorf, Jr., *Nature*, **184** (1959), 1094.
- [12] M. Wakatsuki, *Japan J. Appl. Phys.*, **5**(1966), 337.
- [13] M. Wakatsuki, K. Ichinose and T. Aoki, Proc. 4th High Pressure Conf. Japan, (1975), p. 413.
- [14] С. С. Кабалнина, Л. Ф. Верещагин, *ДАН СССР*, **131**(1960), 300.
- [15] B. J. Alder, R. H. Christian, *Phys. Rev. Lett.*, **7**(1961), 367.
- [16] 邵丙璜、汪金通, 物理, **8**(1979), 205.

STRUCTURE TRANSFORMATION IN DIAMOND SYNTHESIS

GAO LIAN

(Shanghai Institute of Ceramics, Academia Sinica)

ABSTRACT

The structural unit CCMCC, being of general significance, is regarded as a basic object of research. We suggest a microscopic model of the structure transformation of graphite-to-diamond, that is, the puckered dimers of diamond as crystallized units would be formed by the connections of the outer electrons between atoms of the transition metal and netplanes of graphite, similar to the σ - π coordinate bonding.