

金刚石合成中的成核问题

高 濂

(中国科学院上海硅酸盐研究所)

1981 年 6 月 17 日收到

提 要

本文基于溶剂-催化剂作用下金刚石合成中的胶体观点和结构转化模型,提出了作为金刚石结晶基元的双层椅子形网面组的相互聚结是金刚石成核的主要方式的观点。由实验得到金刚石成核数与温度的定性关系曲线以及金刚石成核与压力的关系,并据此讨论了所述成核理论对金刚石合成实践的指导作用。

一、引 言

对于溶剂-催化剂作用下金刚石合成过程中成核问题的研究,不仅在研究人造金刚石形成机理的理论工作中是必不可少的,而且对实际的金刚石合成过程,诸如合成组装的设计、确定温度与压力的高低以及选择适当的溶剂-催化剂等方面都具有重要的指导意义。研究结果表明,从碳在熔融金属的溶液中均匀形成金刚石临界晶核的几率是很小的^[1,2],实际观察到的成核速度远远超过均匀成核的速度。金刚石非均匀成核的动力学研究结果^[2]表明,这个过程的几率达到可接受的大小,但却没有解决成核过程中异物表面的来源问题。Cannon 等人^[3]以实验表明,金刚石的生成通常不取决于外界非均匀核的存在。随着人们对人造金刚石形成机理的研究的不断深入,基于认为石墨微粒可直接转化为金刚石的观点,Федосеев 等人^[4]指出了由金刚石结构的微观集团聚结的方式成核和生长的可能性。更有甚者,有的研究者^[5]认为,金刚石晶核的形成取决于 M—C 熔体中石墨集团的大小,即只有当大小相当于或超过金刚石临界晶核尺寸的石墨集团直接转化为金刚石结构时才能成核。本文基于溶剂-催化剂作用下金刚石合成中的胶体观点^[6]和结构转化模型^[7],提出了以作为金刚石结晶基元的双层椅子形网面组的相互聚结来达到金刚石晶核的临界尺寸是金刚石成核的主要方式的观点,并根据关于金刚石成核数与温度、压力关系的实验结果对此作了讨论。

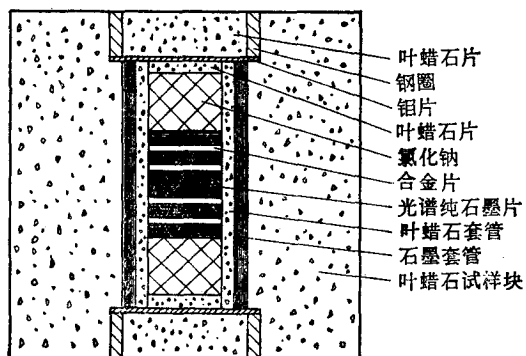


图 1

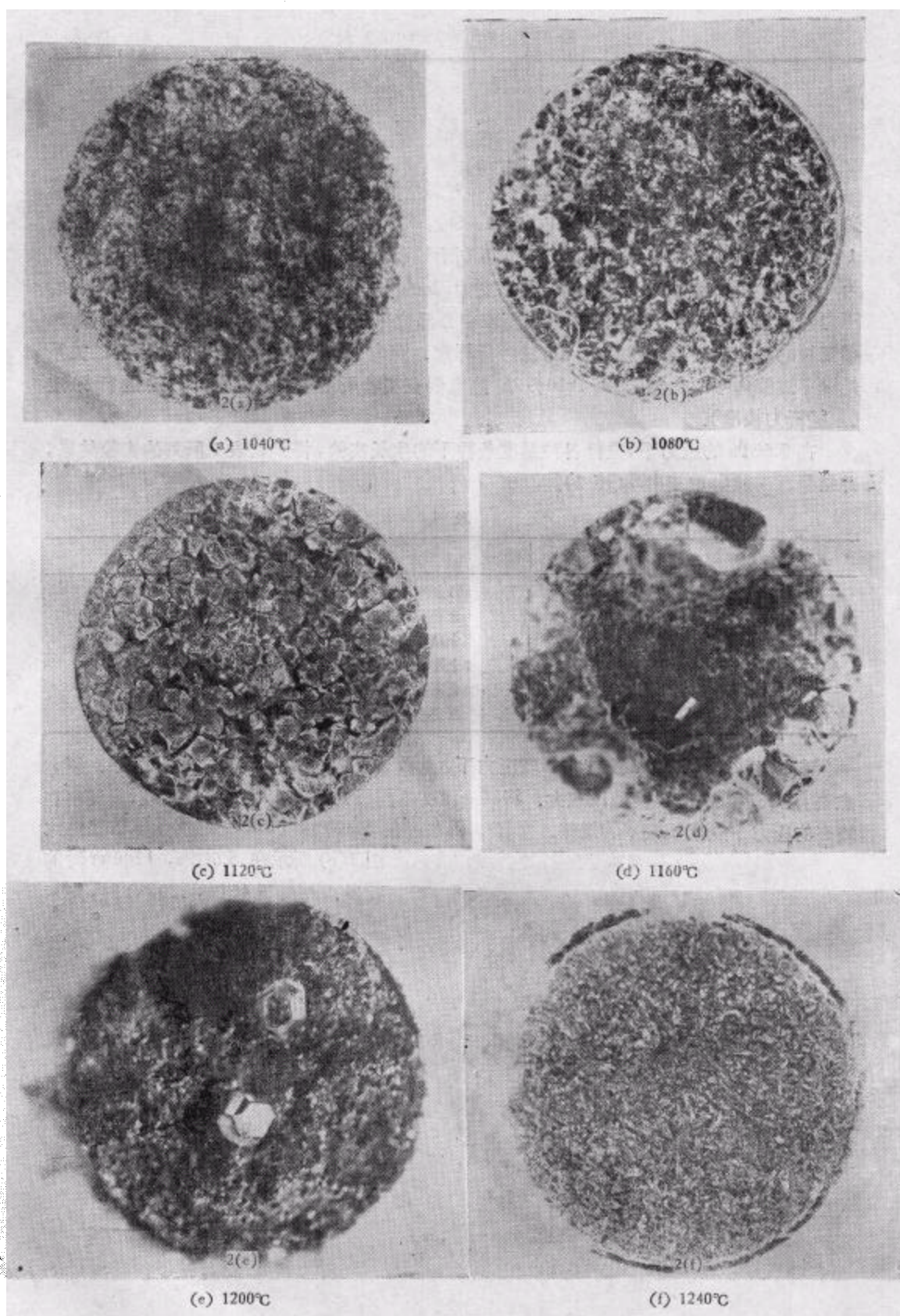


图2 在 5.6 GPa、压力、各种温度条件下的实验结果

二、实验部分

金刚石合成实验在 1000 吨单向加载四对斜滑面式立方体超高压高温装置中进行,以光谱纯石墨为碳源,用合金 $\text{Ni}_{40}\text{-Fe}_{30}\text{-Mn}_{30}\text{-Sb}_{0.5}$ 作溶剂-催化剂,试样块的组装结构如图 1 所示. 采用横片结构与间接加热方式以利于过程中压力、温度的相对稳定. 合成时间为一小时. 所有实验都观察中间一片厚度为 2mm 的石墨片上的实验结果. 腔内中部的压力与压机载荷间的关系,采用在高压腔中心部位以氯化银为传压介质测定 Bi, Tl 及 Ba 相变时的电阻突变点的常温测压方法进行标定. 腔内中心处实际温度与加热功率的关系是以穿过腔体中心位置的 Pt-Pt10%Rh 热电偶在实验所用压力下测定的方法进行标定(未经压力校准).

在 5.6GPa 的压力下,进行各种温度条件下的生长实验,得到如表 1 所列的实验结果,此结果在实验中重复出现(图 2).

表 1

合 成 温 度	实 验 结 果
(a) 1040	合金未经熔化,石墨无变化可见
(b) 1080	金刚石成核极多,晶体很细小
(c) 1120	金刚石成核很多,晶体小
(d) 1160	金刚石成核不很多,晶体较大(大的约 1mm 左右)
(e) 1200	金刚石成核少,晶体大(一般为 1mm 左右)
(f) 1240	未见金刚石成核,有再生石墨生成

在 5.4GPa, 5.8GPa 及其它一些压力下,也做了同样的实验,得到类似的结果. 压力愈高,生长金刚石的温度范围愈大. 将同一温度不同压力下的实验结果相比较,表现出在较高的压力下成核数较多的规律. 如图 3 所示,在 5.8GPa, 1200℃ 时的成核数显然比

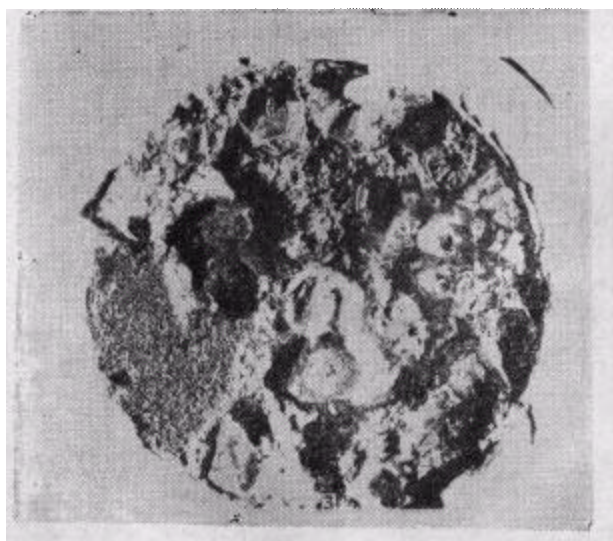


图 3

图 2(e) 所示在 5.6GPa, 1200℃ 时的要多. 而在 5.4GPa, 1200℃ 时,则未见有金刚石成核.

根据实验结果,可有金刚石成核数与温度的定性关系曲线(图 4). 由

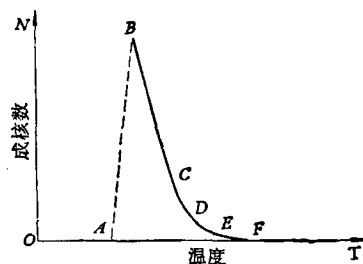


图 4

图 4 中曲线可见,温度对成核数的影响是十分明显的。对于不同的压力和不同的溶剂-催化剂,曲线 BF 的形状和位置都有所不同。一般说来,在较高的压力下,曲线的曲率半径也较大。

图 4 所示的金刚石成核数与温度的关系曲线和通常由热力学得出的描述晶体成核率与温度的关系曲线^[8]不同,在峰值 B 左面有一突变处,而实际上这一突变的斜率要比图中虚线 AB 的斜率更大。缩短合成时间为半小时,进行同样的实验,在较低的合成温度下,出现了金刚石环状生长区(图 5)。在温度略高的外环区域内,长满了金刚石(与图 2(b)所示相似),而在温度略低的中央部位,则与图 2(a)所示一样看不到石墨有什么变化。这一结果为图 4 所示曲线在 AB 间存在的突变提供了有说服力的实验证据。从分析腔体组

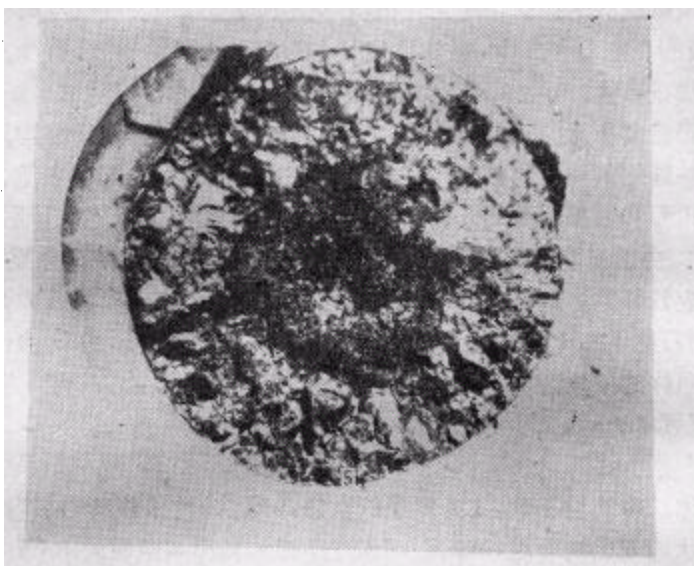


图 5

装结构可知,腔体内的径向温度将随合成时间增加而减小,也就是腔体中心温度将随合成时间增加而愈来愈接近靠近发热体的圆片外缘部位的温度,因此在合成时间为一小时的一百多次实验中,从未出现过所述金刚石环状生长区的情况,而在缩短合成时间后,就出现了这一实验结果。

三、讨 论

按照金刚石合成中的胶体观点和结构转化模型,在高温、超高压条件下,碳源石墨和熔融过渡金属相互分散,石墨以碳的原子和原子集团的形式分散在熔融金属中,而过渡金属原子同时也插入到石墨网面间,形成以插入有金属原子的石墨结构的原子集团(吸附或插入有金属离子)如胶粒、熔融过渡金属为分散介质的正电性胶体溶液^[6]。通过插入石墨层间的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的联系,使石墨网面产生折皱, $C-C$ 间的 sp^2 键转变为 sp^3 键,形成金刚石结构的双层椅子形网面组^[7](图 6)。从胶粒上游离到熔融金属中的双层网面组,具有巨大的表面能,由于其金刚

石结构特点所决定,这些双层网面组中一般不易吸附或插入有金属离子,则在其周围也不

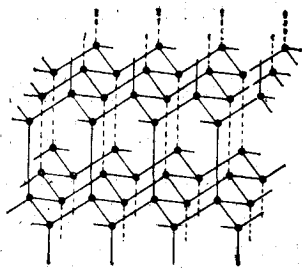


图 6

存在使之相对稳定的双电层,因此在高温下剧烈的热运动中,这些双层网面组相互碰撞而迅速聚结,形成更大的金刚石结构的原子集团(在聚结过程中,由于能量因素,有使聚结成的微粒表面积最小的趋势,因此,这种更大的金刚石结构的原子集团各向的线度应该比较接近)。由此可以认为在溶剂-催化剂作用下石墨向金刚石转化的过程中,这种金刚石结构的双层网面组的相互聚结达到晶核的临界尺寸是金刚石成核的主要方式。由于双层网面组在熔融金属中有

通过碰撞迅速聚结成核的倾向,使之在浓度不很小时难以在温度梯度的作用下向远处迁移,因此在一般的金刚石合成中,晶体往往长在石墨和金属的界面,很少发现有长在深入金属内部的金刚石晶体。

作为金刚石结晶基元的双层网面组,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。一般说来,在合成条件下,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^[7]。由于温度对熔融金属原子的近程有序状态的影响十分显著,因而对于采用几何结构对应较好的溶剂-催化剂来说,它对结晶基元大小的影响也尤为突出。

显然,金刚石结晶基元的浓度直接影响到晶体的成核速度。同样,金刚石结晶基元的大小也影响到晶体的成核速度。在结晶基元比较大的情况下,成核速度也比较大。按照碰撞理论,碰撞频率为

$$Z_i = \sqrt{2} \pi n d^2 \bar{U}_s,$$

式中 n 为单位体积中的粒子数, d 为粒子的直径, $\bar{U}_s$ 为粒子移动的平均速度。对于可近似地看作圆盘状的双层网面组,其网面间相互碰撞的频率与网面大小(直径)的平方成正比。因此在其它因素大致相同时,决定金刚石成核速度的双层网面组的聚结速度将随其统计平均尺寸的增大而迅速增加。

在本文所述的合成实验中发现,随着温度的不断降低,金刚石成核数将不断增加,而当温度继续降低到低于某一值时,就没有金刚石成核,同时可看出所用合金未经熔化。由此可知,使金刚石成核最多的温度(即图 4 所示曲线最大值 B 点的温度)非常接近于所用合金与碳的低共熔点。在曲线上 B 点的左面,所用合金没有熔融,金属原子未能向石墨层间扩散以实现结构转化,因此就没有金刚石形成。在金属熔融并与石墨相互分散形成正电性胶体溶液的情况下,高压与低温对形成金刚石有利。从热力学角度来说,高压与低温增加石墨-金刚石相变化的自由能差,即增加相变的推动力。从过程的动力学方面而言,高压有利于石墨和熔融金属的相互分散,也有利于石墨-金刚石的结构转化。因此高压和低温将增加熔融金属中金刚石结构的双层网面组的浓度。同时,熔融金属在较高的压力和较低的温度下保持较好的近程有序,因此也将增大双层网面组的统计平均大小。由此可以认为,在高压与低温下,金刚石成核与生长速度的增加是由于增加了熔融金属中双层网面组的浓度及其统计平均大小所致。

所述金刚石成核机理与图 4 所示的定性曲线对于溶剂-催化剂作用下合成金刚石(有

人称之为薄膜法合成金刚石)的成核过程具有普遍性,因此对于实际合成过程的组装设计、温度与压力控制等方面有一定的指导意义。例如,在以生产为目的的粗颗粒金刚石合成过程中,实践证明,在腔体中间插入一根金属圆棒,由于其匀热作用可以得到良好的效果。从图4来看,合成粗颗粒金刚石的过程希望温度控制在CD所示的适中的范围内,以使成核数不致太多,亦不太少。因此采取措施减小腔体内温差对于尽量使腔体各部位都获最佳合成效果来说是必需的。腔体中间插入金属圆棒,一方面减小轴向温差,以达到上述目的,同时又可通过调节圆棒直径以按照需要调整径向温差来保证得到一定大小和一定质量的晶体,因此是十分行之有效的。同样,对于合成大颗粒金刚石而言,设计组装结构时应考虑腔体内部需有适当大的温差。在合成时,使腔体低温部位处于图4中DE所示的较高的温度范围内,则腔体低温部位将少量成核,而腔体高温部位不成核,这样可以减少成核数,有利于大颗粒金刚石的形成。综上所述,深入研究金刚石合成中的成核过程,了解和掌握成核规律和机理,可以使人们在探索金刚石合成奥秘的进程中减少盲目性,这不仅具有重要的理论意义,同时也具有重要的实际意义。

感谢章元龙研究员和薛志麟同志的指导,以及杨正泉同志和华东化工学院吴树森副教授对本文提出的宝贵意见。文中照片由周学林同志协助摄制,在此一并致谢。

参 考 文 献

- [1] R. A. Munson, *Carbon*, 5(1967), 471.
- [2] Д. В. Федосеев, Б. В. Дерягин, *ДАН СССР*, 238(1978), 91.
- [3] P. Cannon, E. T. Conlin, *J. Am. Chem. Soc.*, 86(1964), 4540.
- [4] Д. В. Федосеев, Н. Ф. Кирова, С. П. Внуков, Т. Я. Бочарникова и Б. В. Дерягин, *ДАН СССР*, 246(1979), 665.
- [5] Н. Н. Шипков, Я. А. Калашников, В. И. Шевяков, Б. К. Дымов, В. И. Костиков и Б. М. Шуленгин, *Цветные металлы*, (1980), 10: 68.
- [6] 高 濂, 科学通报, 27(1982), 21.
- [7] 高 濂, 物理学报, 本刊本期.
- [8] 第一机械工业部磨料、磨具、磨削研究所, 中国科学, (1) (1973), 21.

ON THE NUCLEATION OF SYNTHETIC DIAMOND

GAO LIAN

(Shanghai Institute of Ceramics, Academia Sinica)

ABSTRACT

Based on the colloid aspects and the model of the structure transformations in diamond synthesis under the action of a solvent-catalyst, it is suggested that the coalescence of the puckered dimers of diamond as crystallized units is the main way of diamond nucleation. From experiments, a curve representing the qualitative relationship between the number of diamond nuclei and the temperature as well as the relationship between the diamond nucleation and the pressure are obtained. The roles of the above mentioned nucleation mechanism on directing the practice of diamond synthesis are discussed.