

纯铁触媒合成磨料级金刚石及表征^{*}

秦杰明^{1)2)†} 张莹¹⁾ 曹建明¹⁾ 田立飞¹⁾

1) (长春理工大学材料科学与工程学院, 长春 130022)

2) (内蒙古民族大学物理学院, 通辽 028000)

(2010年5月21日收到; 2010年8月9日收到修改稿)

本文报道了高温高压下纯铁触媒与石墨体系合成磨料级金刚石的过程, 并给出了 P - T 相图. 在此基础上, 通过调整工艺参数, 控制再结晶石墨量与金刚石生长速度, 合成出无色透明的金刚石样品, 解决了纯铁触媒合成的金刚石透明度较差及包裹体较多的问题. 采用穆斯堡尔谱仪和傅里叶红外光谱仪等测试手段, 对金刚石样品内部包裹体以及氮元素含量进行了表征, 在揭示包裹体形成机理的基础上提出了减少包裹体的方法, 同时阐明了纯铁触媒合成的金刚石样品颜色变浅的原因.

关键词: 铁触媒, 金刚石, 生长速度, 高温高压

PACS: 81.05.ug, 81.05.Uf, 81.10.-h, 81.40.Vw

1. 引言

金刚石作为一种极限功能材料, 广泛应用于精密仪器加工和半导体激光器散热片等领域^[1-4]. 人工合成磨料级金刚石大多是在触媒的参与下, 通过高温高压在热力学稳定区域形成的. 因此, 触媒是金刚石成核与生长的先决条件, 触媒的参与也极大降低了金刚石合成的温度和压力条件, 使磨料级金刚石工业化生产成为现实.

目前出版物所报道的优质磨料级金刚石的合成与研究, 大多是采用 Co 基和 Ni 基触媒的结果^[5-8], 而对于纯铁触媒合成优质磨料级金刚石的报道较少. 其原因在于纯铁触媒溶碳能力强, 导致金刚石成核及生长速度过快而使金刚石质量下降. 另外, 纯铁触媒合成金刚石所需的压力和温度较高, 不利于工业化生产等. 然而, Jia 等^[9,10]在宝石级金刚石合成中对各种金属触媒的研究证实, 高温高压条件下 Ni, Mn, Co 都极易进入金刚石中, 相对而言, 铁则不容易进入到金刚石中. 而且同 Co 基和 Ni 基触媒相比, 铁触媒具有资源丰富、价格便宜、对环境无毒无害, 生产工艺件相对简单等优点. 近年来, 随着六面顶压机顶锤的重新设计以及粉末工艺和间接加热技术的使用, 金刚石工业化生产的压力和

温度已达到 6 GPa, 1800℃ 以上, 这为纯铁触媒合成优质磨料级金刚石提供了条件. 因此, 如能在合成工艺上控制金刚石成核及生长速度等问题, 纯铁触媒将有可能成为合成磨料级金刚石的理想材料之一.

本文采用纯铁触媒进行了磨料级金刚石的合成与研究, 重点考察了纯铁触媒与石墨体系合成金刚石的生长特性, 合成出无色透明的磨料级金刚石, 并对其进行了表征.

2. 实验

2.1. 样品制备

实验采用中国式六面顶压机, 所用触媒为羰基铁粉 (CIP), 纯度为 99%, 粒度小于 20 μm . 石墨为市售鳞片状粉体石墨, 纯度为 99%, 粒度小于 20 μm . 将羰基铁粉和石墨按重量比 4:6 在星型混料机中均匀混合后预压成样品, 然后将样品放入 300℃ 真空烘箱中 10 h, 实验时取出组装在叶蜡石合成腔体内.

2.2. 合成工艺

采用一次升温升压工艺^[11], 研究纯铁触媒合成

^{*} 吉林省科技发展计划 (批准号: 20080510) 和内蒙古自然科学基金 (批准号: 2010MS0105) 资助的课题.

[†] E-mail: qjmgh@sohu.com

金刚石所需的温度和压力条件.

采用一次升温二次升压工艺合成优质磨料级金刚石,如图1所示.图中 P_1 为台阶压力, P_2 为合成终压, T 为合成温度, Δt 为台阶暂停时间.

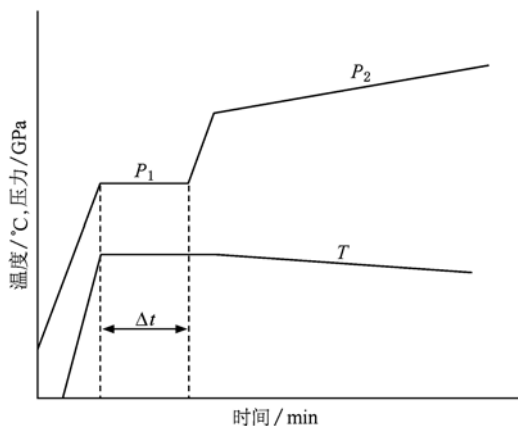


图1 合成工艺曲线

2.3. 样品表征

采用光学显微镜观测金刚石样品形貌及内部包裹体分布状态.

采用 OXFORD MS-500 型穆斯堡尔谱仪(放射源为 $^{57}\text{Co}/\text{Pd}$),表征铁在金刚石样品中的化学环境.

采用傅里叶红外光谱仪对金刚石样品内部的氮元素含量进行标定.

3. 结果与讨论

3.1. 纯铁触媒合成金刚石的 P - T 相图

实验采用一次升温升压工艺,在 5.4—6 GPa,

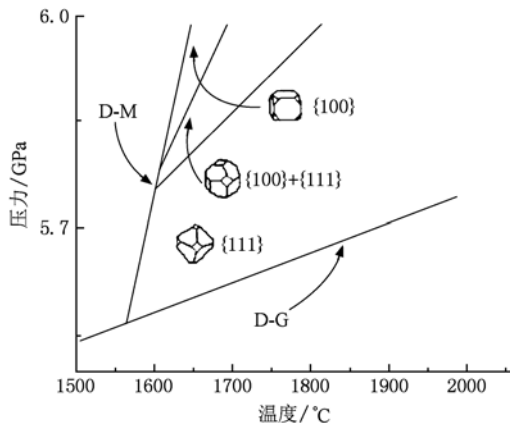


图2 纯铁粉末触媒合成金刚石的 P - T 相图

1500—2000℃以及合成时间 10 min 的条件下,对纯铁触媒合成金刚石的温度和压力条件进行了研究.

图2为纯铁触媒合成金刚石的 P - T 相图.从图中可以看出,纯铁触媒合成金刚石的区域在 P - T 相图上呈现出一个“V”字形区域,是由金刚石-石墨(D-G)的相平衡线和金刚石-触媒(D-M)的共晶线所夹而成.纯铁触媒合成金刚石的最低生长压力和温度分别为 5.5 GPa 和 1550℃左右.另外,从图中还可以看出,金刚石的六面体和六-八面体的合成区间较窄,而八面体的合成区间较宽.

3.2. 金刚石的生长速度

图3为 5.7 GPa, 1650℃以及合成时间 10 min 条件下合成的金刚石样品照片.从图中可以看出,在较短的合成时间内,金刚石样品的粒度已达到 0.4—0.5 mm 左右,说明金刚石的生长速度较快.另外,从图中还可以看出,金刚石样品中含有较多的灰黑色包裹体,透明度较差.

由热力学关系可知,化学势 μ 与摩尔熵 s 和摩尔体积 v 之间有如下关系^[12]:

$$d\mu = -sdT + vdP, \quad (1)$$

$$d\Delta\mu = -\Delta sdT + \Delta vdP. \quad (2)$$

近似正则溶液的平衡条件附近:

$$\begin{aligned} \Delta\mu &= \mu_i^g - \mu_i^d = RT \ln(X_g/X_d) \\ &= \Delta v(P - P_e), \end{aligned} \quad (3)$$

$$\begin{aligned} \Delta X/X_d &= (\Delta v/RT)(P - P_e), \quad (4) \\ \Delta X &= X_d - X_g, X_g, X_d \text{ 分别为石墨和金刚石在金属溶液中的溶解度.} \end{aligned}$$

由上式可知,磨料级金刚石生长驱动力同过剩压成正比,生长速度同过剩溶解度成正比,而过剩溶解度的大小取决于石墨在金属溶液中溶解度的高低.通过比较 Fe-C, Co-C, Ni-C 相图^[9,10]可知,Fe,

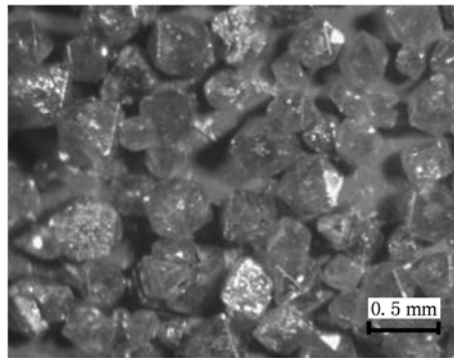


图3 5.7 GPa, 1650℃以及合成时间 10 min 条件下合成的金刚石样品照片

Co 和 Ni 与碳都有确定的共熔点,其碳的溶解度分别为 4.2%、2.6%、2.2%。也就是说,在高温高压下纯铁触媒的过剩溶解度大于 Co 和 Ni 触媒,因而纯铁触媒合成金刚石的生长速度较快。

3.3. 高质量金刚石的合成

在石墨与触媒体系合成金刚石的过程中,将石墨和触媒在较低的压力(P_1)和较高的温度(T)下处理一段时间(Δt),体系中会有部分石墨转变为再结晶石墨,而再结晶石墨的成核压力比未结晶的石墨成核压力高,这样就把石墨和金刚石的平衡线转化成了较宽的带,当石墨和触媒体系的压力升至终压(P_2)时,未结晶石墨成核,而再结晶石墨成为了金

刚石生长所需的碳素源^[13]。基于上述的认识,实验中采用图 1 的工艺曲线,在台阶压力(P_1)为 4 GPa、终压(P_2)为 5.9 GPa、温度(T)为 1850℃及合成时间 20 min 的条件下,通过调整台阶暂停时间(Δt),考察再结晶石墨对金刚石生长速度和质量的影響。

图 4 为不同台阶暂停时间(Δt)合成的金刚石样品照片。从图 4 中可以看出,随着台阶暂停时间(Δt)的增长,金刚石样品的平均粒径以及内部包裹体逐渐下降,同时金刚石样品的透明度逐渐增加,颜色也由浅黄色转变为无色。其中台阶暂停时间(Δt)为 600 s 条件下合成出的样品约有 70% 为优质晶体。这一结果表明,通过增长台阶暂停时间(Δt),可以有效控制金刚石生长速度,提高晶体质量。

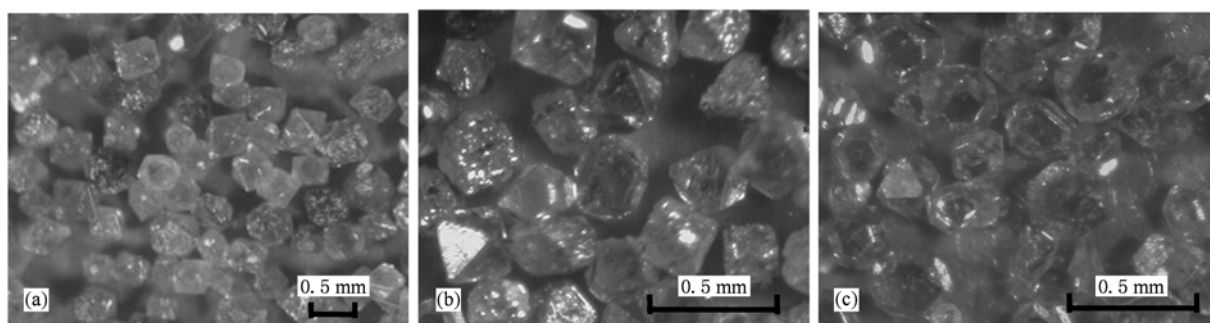


图 4 1850℃、5.9 GPa 的条件下,不同台阶暂停时间(Δt)合成的金刚石样品照片 (a) 120 s; (b) 300 s; (c) 600 s

3.4. 包裹体的形成机理

根据光学显微镜观测,在 5.7 GPa、1650℃条件下合成的金刚石样品内部含有较多的包裹体,包裹体呈灰黑色雾状分布。为了弄清包裹体的成分,对其进行了穆斯堡尔谱检测。

图 5(a) 和 (b) 分别为初始的纯铁触媒和金刚石样品的穆斯堡尔谱。从图 5(a) 中可以看出,初始

纯铁触媒为 α -Fe。从图 5(b) 中可以看出,金刚石样品中含有 α -Fe 和 Fe_3C 成分,其中 α -Fe 的含量为 11.4%, Fe_3C 的含量为 88.6%。该结果表明,用纯铁触媒合成的金刚石内部形成了 Fe_3C 包裹体。

然而,从 5.7 GPa 下 Fe-C 相图可知, Fe_3C 的热力学稳定区在 1330—1415℃ 范围内,体系只有超出 Fe_3C 的稳定区,金刚石才能成核生长。由此可以说明,在本实验的压力和温度条件下,金刚石成核与

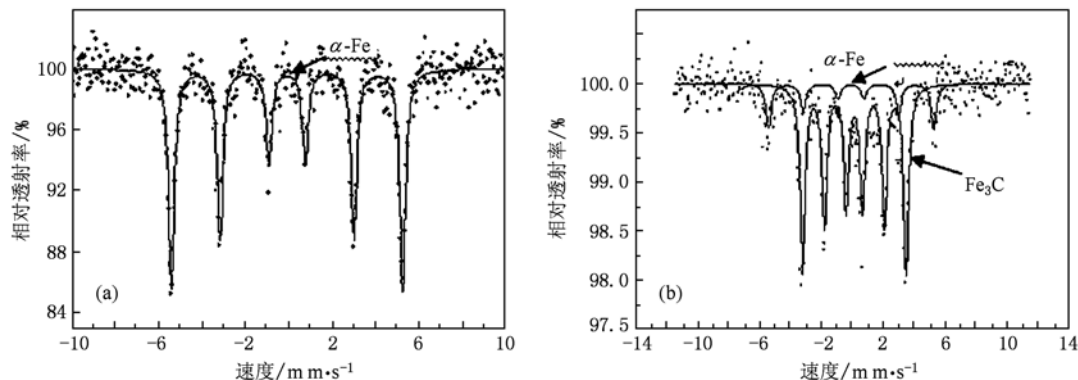


图 5 初始纯铁触媒和金刚石样品的穆斯堡尔谱 (a) 纯铁触媒; (b) 金刚石

生长的前期 Fe_3C 已分解, 金刚石样品中的 Fe_3C 不是来源于初期的合成体系, 而是在金刚石生长及降温过程中形成的. 根据溶剂理论可知, 金刚石的生长速度与脱媒时间成反比. 由于高温高压下铁与碳相互作用较强, 导致金刚石生长所需的脱媒时间增长. 因此, 在生长速率一定的前提下, 铁触媒容易以杂质形式进入到金刚石中, 降温时金刚石内部的铁与碳化合生成 Fe_3C 而形成包裹体.

根据以上的分析及图 4 的实验结果可以推断, 增长台阶暂停时间 (Δt), 降低金刚石生长速度, 使金刚石获得充足的脱媒时间是减少金刚石内部包裹体的有效方法.

3.5. 金刚石中氮含量的检测

以往采用传统触媒合成的金刚石大多呈黄色^[6], 其着色原因为金刚石中大约含有几百 ppm (10^{-6}) 左右的氮并占据格位所至. 而纯铁触媒合成的金刚石样品呈浅黄色或无色. 文献[14]中曾使用 Ti(Al) 作为除氮剂合成出无色宝石级金刚石. 为了证实氮含量对磨料级金刚石颜色的影响, 对纯铁触媒合成的浅黄色和无色金刚石样品进行了红外光谱的检测.

图 6(a) 为浅黄色样品的红外光谱, 图中 1130 和 2030 cm^{-1} 处为 C-N 的特征峰. 图 6(b) 为无色样品的红外光谱. 从图中只观察到 2030 cm^{-1} 处 C-N 特征峰. 通过采用 Kanda^[15] 氮含量计算公式可知, 浅黄色和无色金刚石氮含量分别为 8.6×10^{-4} 和 5.4×10^{-5} 左右. 这一结果表明, 纯铁触媒合成的金刚石颜色变浅的原因是金刚石样品中氮含量较低

所致.

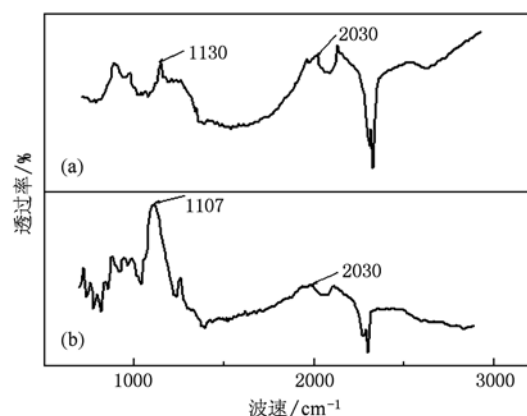


图 6 金刚石样品的红外光谱 (a) 浅黄色金刚石; (b) 无色金刚石

4. 结 论

在 5.4—6 GPa, 1500—2000℃ 条件下, 研究了纯铁触媒与石墨体系合成金刚石的温度及压力范围, 并给出了 P - T 相图. 在此基础上, 通过调整工艺参数, 合成出了优质磨料级金刚石. 研究表明, 该体系在恒定的压力和温度条件下, 金刚石的生长速度与再结晶石墨量成反比, 证实了再结晶石墨可有效地降低晶体生长速度, 增长脱媒时间, 降低金刚石中包裹体含量. 采用穆斯堡尔谱仪和傅里叶红外光谱仪等测试手段, 对金刚石样品内部包裹体以及氮含量进行了表征, 在揭示包裹体形成机理的基础上提出了减少包裹体的方法, 同时阐明了纯铁触媒合成的金刚石样品颜色变浅的原因.

- [1] Koizumi S, Kamo M, Sato Y, Ozaki H, Inuzuka T 1997 *Appl. Phys. Lett.* **71** 1065
- [2] Sakaguchi I, Gamo M N, Kikuchi Y, Yasu E, Haneda H, Suzuki T, Ando T 1999 *Phys. Rev. B* **60** 2139
- [3] Koizumi S, Watanabe K, Hasegawa M, Kanda H 2001 *Science* **292** 1899
- [4] Nesladek M, Semicond P 2005 *Sci. Technol.* **20** 19
- [5] Gheeraert E, Casanova N, Tajani A, Deneuville A, Bustarret E, Garrido J A, Nebel C E, Stutzmann M 2002 *Diamond Relat. Mater.* **11** 289
- [6] Zhou L, Jia X P, Ma H A, Zheng Y J, Li Y T 2009 *Chin. Phys. B* **18** 4665
- [7] Kalish R, Reznik A, Uzan Saguy C, Cytermann C 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 757
- [8] Zhou L, Jia X P, Ma H A, Zh Y J, Li Y T 2009 *Chin. Phys. B* **18** 333
- [9] Jia X, Kagi S H, Hayakawa S, Li W, Gohshi Y, Wakatsuki M 1995 *Warsaw* 565
- [10] Jia X, Hayakawa S, Li W, Gohshi Y, Wakatsuki M 1999 *Diamond Relat. Mater.* **8** 1895
- [11] Qin J M, Ma H A, Chen L X, Tian Y, Zang C Y, Ren G Z, Guan Q F, Jia X 2006 *Diamond Relat. Mater.* **15** 1369
- [12] Strong H M, Hanneman R E 1967 *J. Chem. Phys.* **46** 3668
- [13] Cardew P T, Davey R J 1985 *Diamond Relat. Mater.* **39** 415

- [14] Burns R C, Hansen J O, Spits R A, Sibanda M, Welbourn C M, Welch D L, Welch D L 1999 *Diamond Relat. Mater.* **18** 1433
- [15] Kanda H, Akaishi M, Yamaoka S 1999 *Diamond Relat. Mater.* **8** 1441

Synthesis and characterization of the grinding compound level diamond by pure Fe catalyst^{*}

Qin Jie-Ming^{1)2)†} Ying Zhang¹⁾ Cao Jian-Ming¹⁾ Tian Li-Fei¹⁾

1) (College of Materials Science and Engineering, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022, China)

2) (Physical College, Inner Mongolia University for the Nationalities, Tongliao 028000, China)

(Received 21 May 2010; revised manuscript received 19 August 2010)

Abstract

The synthesis process of grinding compound level diamond by the pure Fe catalyst-graphite system under high temperature and high pressure was reported, and the P - T phase diagram was given. On this basis, the colorless and transparent grinding compound level diamond was synthesized through the adjustment of technical parameters. By controlling the growth speed of recrystallization of graphite and diamond, and the problem of diamond being opaque and presence of inclusions when synthesized by the pure Fe catalyst was solved. According to the analysis of Mössbauer and Fourier infrared spectroscopy, the inclusions and content of nitrogen element were characterized. Based on clarifying the formation mechanism of inclusions, the solutions to reducing inclusions were achieved. It also demonstrated the reason why the color of diamond synthesized by the pure Fe catalyst turned tinted.

Keywords: Fe catalyst, diamond, growth speed, high temperature and high pressure

PACS: 81.05.ug, 81.05.Uf, 81.10.-h, 81.40.Vw

^{*} Project supported by the Development Program of Science Technology of Jilin Province in China (Grant No. 20080510), the Natural Science Foundation of Inner Mongolia, China (Grant No. 2010MS0105).

[†] E-mail: qjmqh@sohu.com