

金刚石合成中某些现象的分析与研究^①

张建安 刘树桢

(长沙矿冶研究院, 长沙 410012)

摘 要 采用 SEM 和 EPA 技术对 NiFeMn 触媒合金在金刚石合成中的一些现象作了研究并探讨了触媒合金在高压合成下的作用机理。研究表明, 经高温高压合成后 NiFeMn 触媒片表面存在局部成份起伏, Fe 原子在金属/石墨界面及金属/金刚石界面富集; 这种成份(浓度)起伏对金刚石晶体的形核与生长都有一定影响。

关键词 成份起伏 金刚石 触媒合金 合成机理

静压法合成的金刚石晶体外都包裹着一层几微米至几十微米厚的触媒金属膜, 这层金属膜在金刚石晶体生长过程中起重要作用。文献^[1]指出在高温高压条件下参与合成的触媒合金熔体组织为铸态。金刚石伸向碳片之生长部分有薄层(金属膜), 此薄层是薄化了的基体(γ), 文献^[2]罗列的金属膜的显微结构也表明, 每一完整金属膜均可分为三个亚层, 其中紧邻石墨和金刚石的二个亚层含碳量较高(>50%), 中间层成份则与触媒基体组成一致。Hao Zhaoyin 等^[3]发现在包裹金刚石晶体的金属触媒中存在树枝状, 板片状及球状三种形态的再结晶石墨, 它们与金刚石生长关系密切, 认为在石墨/金刚石相变过程中石墨可能首先再结晶成球状石墨然后在触媒合金和高温高压的共同作用下转变成金刚石。

本文研究表明, 包裹金刚石晶体的触媒金属膜存在成份(浓度)起伏, 这种起伏影响金刚石的形核与生长, 对该问题的深入研究可揭示金刚石合成中触媒合金的某种作用机制。

1 实验与讨论

1.1 实验

采用 NiFeMn 触媒合金和 T641 碳片, 合

成块组方式为常规触媒碳片交替叠装, 在反应腔两端采取保温措施以减少腔内温度梯度。组装后的合成块置于 130~150℃干燥箱内保存待用。实验所用高压合成装置为国产 6×6 MN 六面顶液压机。经高温高压合成后的合成棒砸开成薄片, 用钢丝刷刷去触媒表面未转变石墨, 再用硫酸清洗表面, 制成电镜样品。样品的电镜分析在日产 JSM-35C 扫描电镜上进行。

1.2 合成片的电镜分析

触媒合金片上金刚石晶体生长情况之扫描电镜照片如图 1 所示, 在已生成的金刚石晶体外都包裹着一层金属薄膜且有的金属膜不完整, 金刚石晶体已突破金属膜裸露出来。此外触媒合成片上还存在一些连聚晶(Fig. 1 点 3, 4), 这些连聚晶的存在不利于粗颗粒高强度金刚石单晶的生长, 故在金刚石合成时要尽量避免。图 2 为触媒合成片上一不完整金属膜的二次电子像, 金刚石晶体的(111)面裸露且面上有腐蚀坑。观察其他不完整金属膜也发现这种裸露的晶面多为(111)面。这一现象表明, 相对于其他晶面, 金刚石晶体的(111)面生长较快, 当生长条件(如过压度或浓度起伏等)满足时择优生长, 形成不完整金属膜。对图 2 中各点作探针分析发现, 金属膜的成份与触媒基体

① 收稿日期: 1995-03-25; 修回日期: 1995-07-18

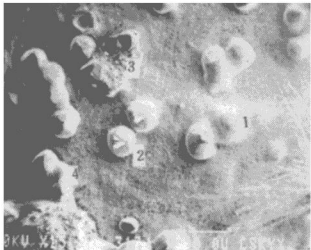


图 1 触媒合成片上金刚石晶体的生长形貌

1—带有完整金属膜的金刚石晶体；
2 带有不完整金属膜的金刚石晶体；
3—聚晶；4—连晶

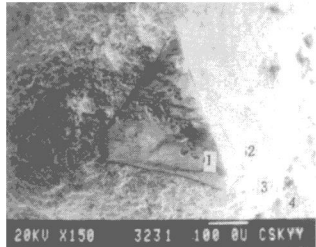


图 2 不完整金属膜 SEM 像，
裸露晶面为(111)面

不同(见表 1)，点 1 处为金刚石晶面。Fe 元素在金属膜中富集，即合成片上存在成份起伏。

表 1 图 2 中各点金属膜的成份分析

位置	成份(%)		
	Ni	Fe	Mn
1	/	/	/
2	58.57	24.53	16.16
3	61.92	22.60	14.53
4	62.92	20.01	15.43

图 3 是触媒合成片上生长的金刚石晶体脱落后遗留的金刚石生长坑，生长坑内壁即为金

刚石/金属界面，界面不同部位成份组成列于表 2 中。结果表明，与石墨/金属一侧(图 2)的金属膜相比，金刚石/金属一侧界面上 Fe 元素富集更显著，成份(浓度)起伏幅度超过 30%。



图 3 触媒合成片上残留的金刚石晶体生长坑

表 2 图 3 中各点的成份分析

位置	成份		
	Ni	Fe	Mn
1	58.06	26.47	15.02
2	57.46	26.44	15.49
3	66.67	20.90	12.12
4	63.87	20.11	15.43

1.3 讨论

在触媒合成片上生长的金刚石晶体包裹着一层金属膜且膜中 Fe 元素富集，即有成份起伏。我们认为包裹晶体的触媒金属膜是在形核阶段形成，触媒合金的成份起伏对金刚石晶体形核与生长起积极作用。

1.3.1 金刚石形核

在高温高压作用下，石墨碳原子或原子团受触媒原子 d 带空穴和加热电场的交互作用而成离子状态进入触媒有序点阵中，形成各种组分的间隙固溶体或间隙相^[4]。图 4 为碳原子占据触媒金属有序点阵间隙位置示意图。碳原子一般处于触媒 $F.C.C$ 晶格的八面体间隙中。一旦金属-碳体系的能量状态有利于金刚石形核，溶解于触媒金属中的碳原子或原子团就要激发转变成 sp^3 杂化状态，C—C 之间趋于共价

键连结，形成金刚石结构雏型。与此同时金属触媒原子反方向从已形成的金刚石结构框架中析出形成金属膜，金刚石形核过程随之结束，这是一个非自发形核过程。

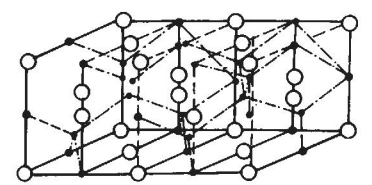


图4 碳原子进入触媒点阵
间隙位置示意图
●- 碳原子；○- 触媒原子

1.3.2 晶体生长

形核阶段形成的金属膜在随后的金刚石晶体生长过程中起二种作用：一方面它降低金刚石/石墨界面能，使系统自由能状态有利于金刚石晶体生长；另一方面它又作为一种营养物质为金刚石晶体生长提供碳源，即碳原子通过金属膜迁移扩散并以非直接方式沉积在金刚石生长面。

图5是一个正在生长的金刚石晶体的金属膜部分腐蚀后的扫描电镜照片，晶体生长面上存在许多小台阶。金刚石晶体生长的非直接模式就是活化的碳原子透过金属膜在这种多层原子台阶上沉积，使得原子台阶产生扫过 界面的横向运动，生长晶面依此模式向前推进。故这种晶体表面的小台阶可称为生长台阶，覆盖其上的金属膜我们也称其为“生长膜”。晶体中的螺位错在表面的露头或孪晶界等均可成为生长台阶。图5说明金刚石晶体生长模式为溶液横向生长。

1.3.3 成份起伏

NiFeMn 触媒合金片经高温高压合成后 Fe 元素在金刚石生长部位富集，并且金属生长膜内侧(金刚石/金属界面)富集更为显著。进一步研究发现在合成片上聚晶处(图1，点3处)Fe元素富集达到极大值，其成份波幅超过

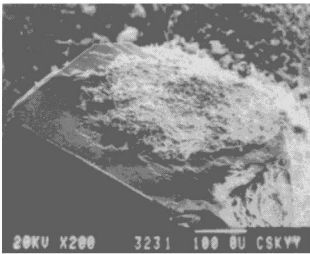


图5 金刚石晶体表面存在生长台阶

50%，而聚晶在合成粗颗粒金刚石单晶时是要尽量避免的。

根据上述实验现象，我们认为参与合成的触媒合金成份起伏的成因及其作用在于：(1) 形核阶段碳原子或原子团在触媒合金中溶解形成间隙固溶体，由于 Fe 原子与 C 原子间的亲和力大于其他原子，导致 Fe 原子在合成片表面局部偏聚，造成成份起伏。反过来 Fe 原子的富集又促进了 C 原子或原子团在触媒合金中某一部位的熔解，致使合金片上出现结构及能量起伏，这种起伏促使金刚石晶体非自发形核；(2) 晶体生长阶段，间隙固溶体中触媒金属原子反方向析出，并在金刚石晶体表面形成富铁生长膜，使得更多的 C 原子在生长膜中熔解(活化)，为碳原子的迁移扩散创造了条件，也为金刚石晶体生长提供了充足的碳源。

由此可见，一方面金刚石合成中触媒合金成份起伏促进了金刚石晶体的形核，有利于石墨/金刚石相变的进行；另一方面 Fe 元素的富集有可能形成聚晶，影响大单晶生长。今后在触媒成份设计时要充分考虑这两方面的因素。

2 结论

(1) 包裹金刚石晶体的触媒金属膜是在形核阶段形成的，且在晶体生长过程中起生长介

质的作用, 故我们称这一金属膜为“生长膜”。

(2) 金刚石合成中触媒合金存在成份起伏, 一些亲C元素(如Fe元素等)在生长膜中富集。这种偏析始于石墨与触媒交互作用时, 它促使金刚石晶粒非自发形核, 但也易产生聚晶。

参考文献

- 1 孙江, 张永兴. 人工晶体, 1984, 13(3): 195~199.
- 2 上海硅酸盐所人造金刚石小组. 人造金刚石, 1974, (4): 12-17.
- 3 Hao zhaoyin *et al.* Journal of Crystal Growth, 1994, (135): 370-372.
- 4 沈主同. 物理, 1973, 6(4): 243-250.

ANALYSIS OF THE PHENOMENA OF CATALYST IN DIAMOND SYNTHESIS

Zhang Jianan, Liu Shuzhen

Changsha Research Institute of Mining and Metallurgy, Changsha 410012

ABSTRACT Some phenomena of NiFeMn catalyst occurred during the growth of synthetic diamond from liquid-metal catalyst, have been studied by means of SEM and EPA methods, and the mechanism of the catalyst in diamond synthesis has been brought forward in this paper. The results showed that a local composition gradient might be observed in catalyst surface during diamond growth at high temperature and pressure, and Fe element accumulated in metal/graphite and metal/diamond boundaries. This composition segregation plays an important part in diamond crystal nucleation and growth process and benefits the carbon atoms migration in metal-catalyst as well.

Key words Ni-base catalyst diamond synthesis composition gradient

(编辑 朱忠国)