評　述

人造金刚石晶体的生长机制

沈　主　同
（中国科学院物理研究所）

一、引　言

金刚石晶体具有某些优异的性能，是近代科学技术上引人注目的一种重要原材料，是固体物理学超高压高温下物质相变与新材料合成等研究工作中值得重视的一个对象.

自然界中常见到的碳可分为金刚石晶型碳（如立方金刚石和六方金刚石）和非金刚石晶型碳（如无定形碳和石墨）等两类. 人造金刚石就是通过改变压力、温度等条件，使非金刚石晶型碳转变成金刚石晶型碳.

目前，人造金刚石的具体方法多达十余种，归纳起来，大约有直接法、熔剂-触媒法（间接法）和外延法等*三种. 前两种方法是在金刚石稳定区实现的，后一种方法是在金刚石亚稳区进行的. 图1[1,2]表示了碳的压力、温度相图和这三种方法的实验范围. 本文从相变的观点出发，以人造金刚石十多年来已报道的实验、生产中的宏观现象为基础，考虑到超高压高温技术的一些特点，对这三种方法人造金刚石晶体生核、长大等过程中碳原子及其集团的运动和相互作用以及实现这种运动和相互作用的微观过程等进行了探讨.

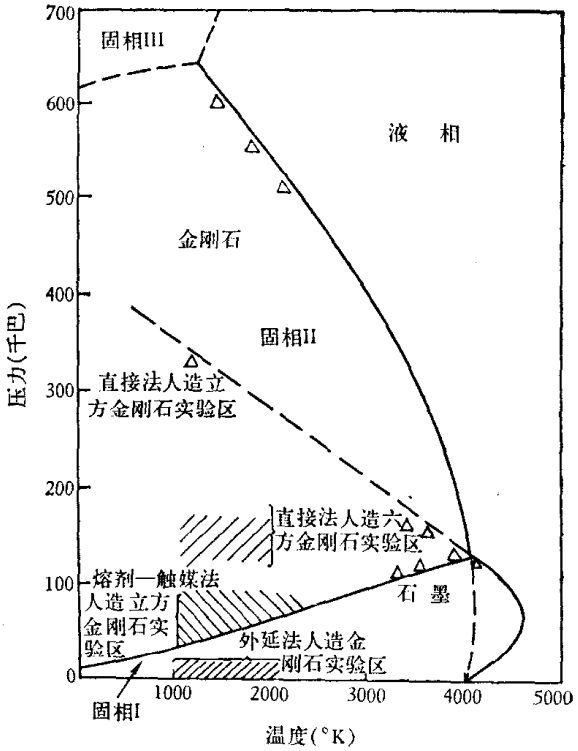


图1　碳的压力、温度相图与三种方法人造金刚石的实验范围

人造金刚石在实验室中获得成功的可靠报道已有十多年的历史[3]. 磨料级人造金刚石早已投入工业生产，得到迅速发展. 优质大粒度的多晶体、单晶体金刚石正在试制和研究中，有一定进展. 人造金刚石晶体的生长机制正在探索中，出现若干唯象观点. 由于目前所达到的技术水平，既不能在超高压高温条件下直接观察和显示人造金刚石晶体的生长过程，也不能在较窄的或较宽的压力、温度范围内进行较长时间地、精确地控制这个过程，所以至今还没有一个较统一、较完善的唯象观点能阐明人造金刚石晶体的生长过程中的种种现象.

“唯物辩证法认为外因是变化的条件，内因是变化的根据，外因通过内因而起作用.”“为要

* 按人造金刚石晶体生长特点分类可分为这三种. 按人造金刚石的技术分类可分成静压法、动压法（爆炸、电火花、高速碰撞等）、低压法（气相、熔炼等）等几种.

暴露事物发展过程中的矛盾在其总体上、在其相互联结上的特殊性，就是说暴露事物发展过程的本质，就必须暴露过程中矛盾各方面的特殊性，否则暴露过程的本质成为不可能，这也是我们作研究工作时必须十分注意的."

人造金刚石晶体的生长过程，实质上就是非金刚石晶型碳 ⟶ 金刚石晶型碳相变的生核和长大过程. 在这种过程中压力、温度等是相变的条件，碳原子及其集团的运动和相互作用等是相变的根据，压力、温度等外因是通过碳原子及其集团的运动和相互作用等内因而起作用的. 因此，人造金刚石晶体的生长过程既具有一般相变的生核和长大过程，遵守一般相变的共性规律；又具有特殊相变的生核和长大过程，表现出特殊相变的个性规律. 研究人造金刚石晶体的生长机制就是要弄清在金刚石晶体的生核和长大过程中 (1) 碳原子及其集团是怎样运动和相互作用的，(2) 这些碳原子及其集团的运动和相互作用是通过那些微观过程来实现的. 下面按直接法、熔剂-触媒法和外延法等分别进行有关的探讨.

二、直 接 法

直接法人造金刚石是利用瞬时静态超高压高温技术、动态冲击波技术以及动、静态超高压高温混合技术等，使石墨等碳质材料从固态或熔化成液态直接转变成金刚石. 下面主要探讨石墨从固态直接转变成金刚石的一些问题.

根据石墨和金刚石晶体几何学的特征，Lonsdale 等人[4,5] 认为石墨转变成金刚石不需要断键；DeCarli 等人[6] 根据爆炸试验中获得金刚石提出，自然界存在一种菱形石墨，如果使这种石墨的 C 轴压缩大约 61.5%，并使其侧向移动约 0.25 Å 就是金刚石结构.

Bridgman[7] 利用静态对顶压砧式超高压容器在室温和约 400 千巴的条件下* 压缩石墨样品，并没有得到金刚石. Alder 等人[8] 利用爆炸冲击波压缩石墨块的实验表明，在 180 千巴（温度相当于 500°K）以上时，石墨块的密度就开始向金刚石的密度转变；对于较松的石墨块在约 300 千巴就可达到金刚石的密度，而对于较密的石墨块则在 400—600 千巴才完成这种密度的转变；较密的石墨块在 600—700 千巴突然超过在同样压力条件下金刚石密度的 15% 左右，而较松的石墨块在 500 千巴时就发生类似的情况. DeCarli 等人[9] 利用爆炸冲击波约 300 千巴、1,400°K 和几微秒使石墨试样部分转变成微粉金刚石. Bundy 等人[1,2,10] 利用静态超高压高温技术，在 125 千巴、3,000°K 和 10 毫秒左右的情况下也获得类似的结果. 实验表明：绝大部分碳质材料均能转变成金刚石，这种转变在 2,500°K 时只要几分钟，而在 1,500°K 时就需要 1 小时. 用高精制的天然石墨单晶体和定向石墨**等作原料，在其 C 轴平行于对顶压砧——压缸式容器的压缩方向时，比用光谱纯石墨等更易在较短时间和较低保温时间内生成金刚石. 这种转变开始于 130 千巴和 1,000℃. 所得到的金刚石经过 X 光衍射分析证实为六方金刚石[11]，具有纤维锌矿的结构类型，其 $a = 2.52$ Å，$c = 4.12$ Å. 在动态冲击波（爆炸、放电、高速碰撞等）作用下所得到的金刚石中以及陨石上的金刚石都发现有同样类似的结构.

上述实验可以引起我们考虑下面几个问题：

(一) 室温下压力达 400 千巴（虽有较大的误差，但仍然超过直接法人造金刚石所用的静态压力）压缩石墨的实验说明在所用压力范围内温度是促使 $SP^2 + 2P^1_2 \longrightarrow SP^3$ 型杂化的一

---

* 此压力数值系当时压力标准外推的，后来发现有较大的误差.

** 某些气体如甲烷、乙烷、乙炔等，在高温分解成碳定向地沉积在石墨基层（基底）上，称为焦化石墨. 把它从基层上分开来成定向石墨（也称热解石墨）.

个不可缺少的重要因素．在一定压力、温度下石墨晶体中不仅可以产生晶格缺陷，而且可以发生这些晶格缺陷的运动和相互作用．一定温度引起的晶格振动，使得石墨晶体中六角环上碳原子有规律地相对运动，并同邻近层六角环上的碳原子发生有规律地相互作用．

（二）较松的石墨块比较密的更易压缩到金刚石的密度，除了表明在冲击波作用下前者产生的温度比后者高些外，还表明在冲击波作用下前者比后者更易于发生某些晶格缺陷和晶格振动，从而更易于激发某些部位的碳原子形成 $SP^2 + 2P_z^1 \longrightarrow SP^3$ 型杂化．

（三）在远低于把石墨块压缩到金刚石密度的压力（例如只要 100 多千巴）和远高于把石墨块压缩到金刚石密度的温度（例如 3,000°K）作用下石墨样品中有部分石墨转变成金刚石．这种转变在压力低些的情况下要求温度较高；而在压力高些的情况下要求温度则低些．这些更说明，在超高压高温作用下石墨样品不仅有宏观压缩（均匀压缩），而且还有微观压缩（不均匀压缩）；特别目前所采用的超高压高温技术中广泛以固体作介质，压缩过程中必然产生切变应力，因此就有微观切变如滑移、孪生等过程的发生．这些变化不仅使石墨晶粒碎裂细化，而且还因碳质材料的状况不同使产生晶格缺陷的具体方式也有所不同，这就是出现立方和六方金刚石结构的一个根本原因．

根据上述几个问题，石墨从固态直接转变成金刚石——立方和六方金刚石的机制分别如下：

1. 在一定的静态和动态超高压高温的作用下，多晶体石墨样品中某些部位优先发生：层的间距缩短，例如有时可从 3.35 Å $\longrightarrow$ 2.06 Å；层的排列类型改变，由 AB 变为 ABC；六角环上碳原子单、偶数相对偏离理想平面，例如偏离 ~0.26 Å；各层上的碳原子有规则地作用，由 π 键 $\longrightarrow \sigma$ 键、$SP^2 + 2P_z^1 \longrightarrow SP^3$ 的转变；具有金刚石结构的碳原子的间距适当进行调整，例如相对于邻近某一碳原子在（111）面上按成键的水平方向移动 ~0.03 Å．这些碳原子集团的运动和相互作用是通过下列微观方式来综合实现的：

（1）石墨晶体中层键较弱，在一定的宏观压缩过程中 C 轴压缩为主，并且可能在某些部位的 C 轴比较更近于 2.06 Å；在超高压高温作用下引起的切变应力使得石墨等原材料的晶粒碎裂细化，并且发生堆垛层错．图 2(a) 表示，例如当 A 层(0001)面按[01$\bar{1}$0]方向（或[1$\bar{1}$00]和[$\bar{1}$010]方向）滑移一个最短碳原子距离（~1.42 Å），就形成 ABC 排列．虽然菱形石墨也具有这种类型的排列，但一般六方石墨中含菱形石墨结构区是少的，主要是靠超高压高温作用产生堆垛层错而形成 ABC 排列的．

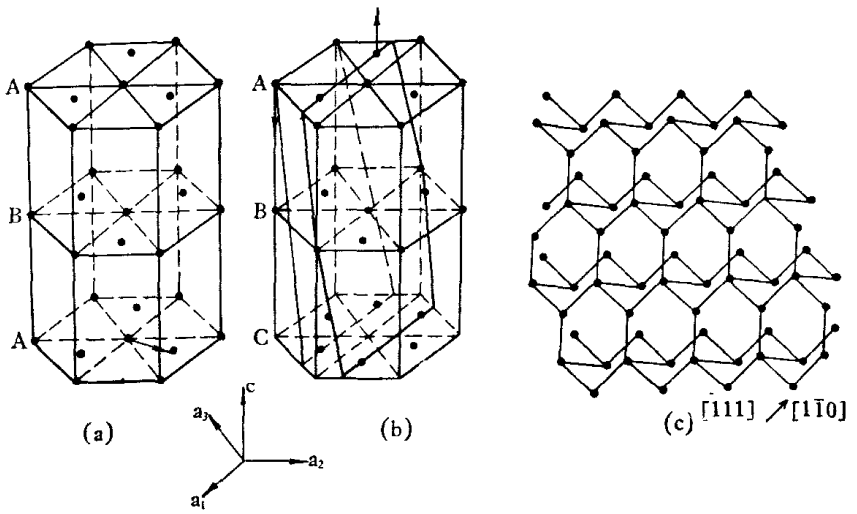


图 2　石墨直接转变成立方金刚石的晶体学关系

$(111)_{六方金刚石} \| (0001)_{石墨}$　$[111]_{六方金刚石} \| [0001]_{石墨}$　或　$[1\bar{1}0]_{六方金刚石} \| [\bar{2}110]_{石墨}$

（2）石墨晶体中六角环上碳原子单、偶数在 [0001] 方向相对振动．在一定的宏观压缩过程中，某些部位的微观切变使得一些碳原子可能更为偏离（0001）面．图 2(b) 表示，例如由于

微观切变的作用，相邻{03$\bar{3}$2}面上(如图 2(b)所示的面)的碳原子按[0001]方向相对位移. 如果这种位移不足以引起 π 键 $\longrightarrow$ σ 键转变，从而不可能发生 $SP^2 + 2P_z^1 \longrightarrow SP^3$ 型杂化轨道，那么就要求有较高的温度通过晶格缺陷和晶格振动等作用促使 π 键 $\longrightarrow$ σ 键转变，并发生 $SP^2 + 2P_z^1 \longrightarrow SP^3$ 的变化. 如果这种位移足以引起 π 键$\longrightarrow$ σ 键转变，那么只需要较低的温度就足以发生 $SP^2 + 2P_z^1 \longrightarrow SP^3$ 的变化，这时所要求的压力将是很高的.

(3) 在碳原子集团发生 $SP^2 + 2P_z^1 \longrightarrow SP^3$ 的变化同时要释放出较大的潜热. 杂化成 SP^3 和释放潜热可以使得金刚石晶胚的碳原子作适当的位置调整，其中包括移动 ~0.03 Å. 由于石墨和金刚石的克原子体积不同，加上变化中潜热的释放，可能使得变化周围还未发生转变的石墨又重复上述的变化. 当金刚石晶胚达到临界尺寸就可能生核和长大. 显然，在释放潜热时，若温度高于金刚石的稳定范围，则金刚石晶体就石墨化，因此在实验中导出和控制释放潜热是个值得注意的问题. 在变化时体积收缩和潜热释放引起的某些缺陷也可能阻止上述变化的继续，使得一些金刚石晶胚、晶核不能连续长大.

2. 在一定静态和动态超高压高温的作用下，高精制的单晶石墨和定向石墨样品中碳原子集团的运动和相互作用的微观过程类似于 1. 中所述，但具有一些特点. 首先，在压缩方向垂直于石墨晶体的 (0001) 面时，C 轴更易于压缩. 其次，微观切变引起的堆垛层错发生在如图 3(a) 所示的 B 层，形成 AAA 型排列，相对位移的碳原子是在如图 3(b) 所示的 (03$\bar{3}$2) 和 (0$\bar{3}\bar{3}$4) 的交替面上，例如一个面上的碳原子按 [0001] 方向，另一个面上的碳原子按 (000$\bar{1}$) 方向. 变化结果成图 3(c) 表示的属纤维锌矿类型结构的六方金刚石.

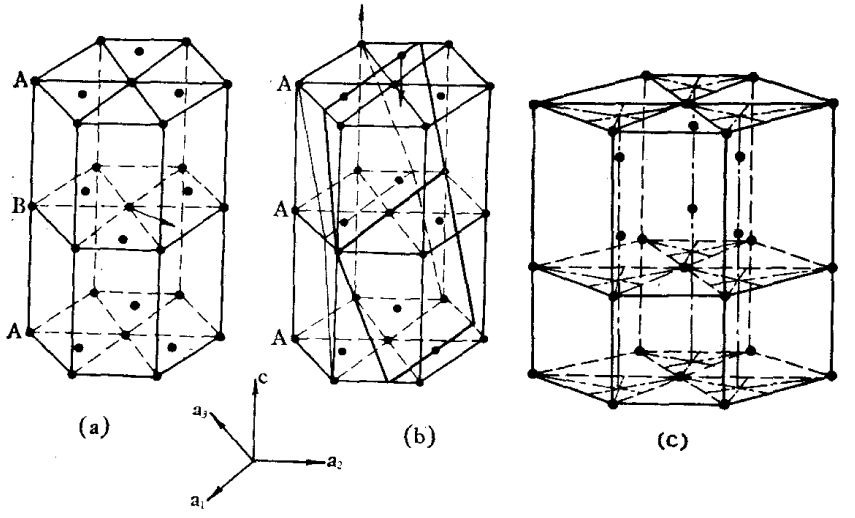


图 3 石墨直接转变成六方金刚石的晶体学关系之一

$(0001)_{六方金刚石} \| (0001)_{石墨}$ $[0001]_{六方金墨石} \| [0001]_{石墨}$

或 $[\bar{2}110]_{六方金刚石} \| [\bar{2}110]_{石墨}$

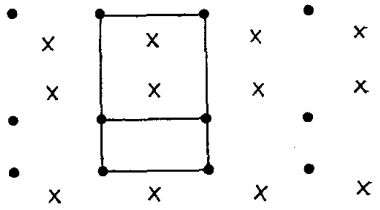


图 4 石墨直接转变成六方金刚石的晶体学关系之二

$(10\bar{1}0)_{六方金刚石} \| (0001)_{石墨}$

$[10\bar{1}0]_{六方金刚石} \| [0001]_{石墨}$

或 $[\bar{1}2\bar{1}0]_{六方金刚石} \| [\bar{1}2\bar{1}0]_{石墨}$

如果不考虑到由于微观切变引起的堆垛层错，那么高精制的单晶石墨和定向石墨转变成六方金刚石的晶体学关系就如图 4 所示. 从图上可以看出这种关系是出乎一般意料之外的. 图中表示在 (0001) 面上碳原子排列的情况，在发生转变时需要有一半碳原子组成六方金刚石的 (10$\bar{1}$0) 面，另一半碳原子 (打 × 的) 要移动约 0.73 Å 的距离才进入六方金刚石的某些位置[11]. 这种转变方案只考虑了二维几何模型. 如果考虑到三维几何模型，则一部分碳原子要作较大的位移.

三、熔剂-触媒法

熔剂-触媒法人造金刚石是利用比直接法低得多的压力，例如50千巴，通过碳质材料和某些金属或合金的反应生长金刚石.

显然，这些金属和合金能降低直接法所需要的压力、温度并增加相变速率. 有两种唯象观点试图解释这种效应. 一种认为是溶剂效应[6,12]，其支持者提出在一定的超高压高温条件下碳质材料溶进所用的熔融金属或合金成过饱和溶液而结晶出金刚石. 另一种认为是催化剂（也有称为触媒）效应[4,5,13-18]，其支持者，有的提出所用金属和合金降低同金刚石接触的表面能，碳原子通过金属和合金薄膜生长金刚石，有的提出所用金属和合金的原子进入石墨晶体中使晶格发生形变而成金刚石，有的提出所用金属和合金同碳质材料先形成碳的中间化合物，然后分解析出金刚石. 这些唯象观点各自反映对局部实验现象的一些宏观设想，缺乏一些较微观的统一阐述，因此还难于较完善地阐明这种效应的本质.

从熔剂-触媒法人造金刚石十多年来已报道的实验和生产资料中可以归纳出，试样中金刚石晶体的生长状况同熔剂-触媒、碳质材料、杂质、压力、温度、时间、样品装配、加热方式和超高压高温容器（简称为容器）的几何因素等外界条件密切有关.

（一）熔剂-触媒、碳质材料和杂质等类型的影响

至今所用的具有熔剂-触媒效应的金属和合金可以分成两大类. 一是第VIII族的Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Pt，第VII_A族的Mn，第VI_A族的Cr，第V_A族的Ta等十二种金属及其合金或含有其中之一金属元素的合金；另一是第I_B族的Cu、Ag、Au等之一同第IV_A族Ti、Zr、Hf，第V_A族的V、Nb，第VI_A族的Mo、W，第IV_A族的Si等八种元素或其碳化物等之一的组合（其中Si只和Cu），它们单独使用时除Nb在较高的压力、温度条件下能少量生成金刚石外均不具有熔剂-触媒效应. 实验表明，这些金属和合金只有在熔融后才能生成金刚石，而有些元素如铅、锑、砷、铜等和化合物如AgCl、CuCl、CdO、ZnO等都能有溶解碳质材料的能力，但没有熔剂-触媒效应. 试样中所生成的金刚石往往处在熔剂-触媒已熔部位及其附近，远处则很少发现. 金刚石晶体表面往往可以观察到包有金属光泽的薄膜，薄膜内层印有金刚石的表面特征线纹. 在金刚石晶体生长速率较高的情况下，晶体中含有较多的金属、碳质材料、碳化物等杂质. 不同熔剂-触媒影响着生成金刚石的压力、温度和时间，也影响着生成金刚石晶体生长的习性. 硅铜生成的金刚石呈四面体，锰比镍、钴更有利于生成八面体，镍-铬有利于生成八面体双晶，铌铜生成的金刚石往往呈粒度均匀的八面体，镍中加Cr_3C_2生成的金刚石出现枝蔓状的晶体.

所用碳质材料如石墨、无定形碳、煤、沥青、木碳、石蜡等都能生长出金刚石. 实验表明，纯度较高、结晶良好、密度较大的石墨比其它的更易于生长金刚石. 用高温达3,000—3,500℃处理制成的石墨比2,500℃以下处理制成的石墨所生长的金刚石晶态要完整些. 用高精制的天然单晶石墨和定向石墨作原料，用镍、锰和铁作熔剂-触媒，容器的压缩方向平行所用石墨的C轴，发现所生成金刚石晶体的{111}面平行于石墨的(0001)面.

试样中往往含有金属和非金属等杂质. 一些非金属杂质如氧、氢、水蒸气、硫化物等对生成金刚石是不利的，往往影响生成金刚石的数量和质量. 有些杂质如Al、B、$CaSi_2$等有利于提高晶体的质量. 掺氮到一定浓度可以改善金刚石晶体的力学性能. 有时发现金刚石晶体中杂质分布，在八面体的四次对称轴、六面体的二次和三次对称轴方向呈线状排列.

（二）压力、温度和时间等控制的影响

生成金刚石的压力、温度和时间取决于所用的熔剂-触媒．熔剂-触媒法人造金刚石的压力、温度范围见图5，具有V字形特征，简称为V形区．在V形区里金刚石晶体的产量一般随压力增高而增加，但质量下降；在较高的压力和适当的温度条件下试样可生成多晶体金刚石．当压力一定时，试样中金刚石的数量随温度从V形区下限（低温）到上限（高温）具有高斯分布特征；金刚石晶体的形态在低温区为黑、暗色的六面体，在高温区为浅色（甚至透明）的八面体，在平衡线附近有时发现具有三角形腐蚀坑的八面体和菱形十二面体．在低温区生成的六面体有时在{100}面上出现单生或双生螺旋线纹．在保温时间短、降温速度快的情况下，试样中出现较多的骸晶如纤维状、骨架式和枝蔓状晶体．

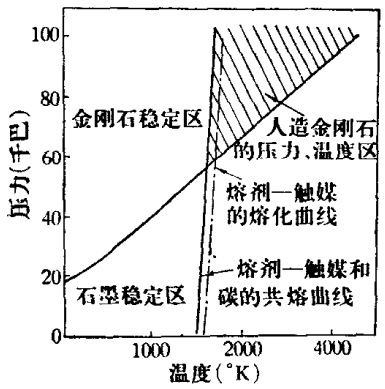


图5　熔剂-触媒法人造金刚石的压力、温度范围

（三）样品装配、加热方式和容器几何因素等影响

样品装配方案有好多种，如用片、管、丝、块、粉、粒等熔剂-触媒同碳质材料混合组成．实验得出，粗粒和异形熔剂-触媒有利于增大磨料级人造金刚石的粗粒比和改善晶体形态，并可能得到1—3毫米的单晶体，管、丝（粗）等熔剂-触媒也有利于生长1—3毫米的单晶体，细粉状的原料则要求比一般情况高些的压力才能生成金刚石．在样品装配时为了防止外来杂质进入反应区，在试样外加保护管，这对于提高质量有好处，但有时适得其反．

采用电加热的方式可有直接、间接和混合加热等几种．实际工作表明，直接比间接加热要求生成金刚石的时间短些，当用交流电源直接加热时，熔剂-触媒片两面接触的碳质材料中都有金刚石；当用直流电源时，处在正极部位的石墨几乎全转变成金刚石，而负极一侧则很少甚至不发生反应．

容器大小、试样尺寸比（试样同容器的尺寸比和试样纵横尺寸比）等生长金刚石也是有影响的．较大的容器和适当的试样尺寸比不仅可以提高实验的重复率，而且还可以增大晶体尺寸和改善晶体形态．

上述实验现象提醒我们重视下面几个问题：

1．所用熔剂-触媒金属在高温时大多呈面心立方结构，点阵常数为3.50 Å左右，最近原子间距为2.50 Å左右．它们在超高压高温下熔融后是碳的良好溶剂，但又不同碳形成稳定的化合物．有些元素和化合物虽然也能溶解碳，但析出的是石墨不是金刚石．这一事实说明，熔剂-触媒的几何结构是保证它们在同碳质材料共熔后发生反应生成金刚石的必要条件；熔剂-触媒的电子结构才是保证激发非金刚石晶型碳原子及其集团发生 $S^2P^2 \longrightarrow SP^3$、$SP^2 + 2P^1_Z \longrightarrow SP^3$ 型变化生成金刚石的充分条件．值得提出，第一类熔剂-触媒具有由狭而密的d带和宽而松的S带交迭组成的复杂价带，d带有空穴，容易发生原子的dSP杂化状态，第二类熔剂-触媒中第 IV_A—VI_A 族元素的d带有2—5价电子，同碳生成高熔点的碳化物，而 I_B 族元素的d带价电子填满，不同碳发生作用，前者的价电子比第VIII族的少，后者的就多，两者混合共熔发生电子交换就组成了类似第VIII族元素的电子结构．这种电子结构的元素和合金在一定的超高压高温下能够促进激发非金刚石晶型碳原子及其集团发生 $S^2P^2 \longrightarrow SP^3$、$SP^2 + 2P^1_Z \longrightarrow SP^3$ 等重要变化．显然，不同的熔剂-触媒具有一定差异的几何和电子结构，因此在熔融

状态时它们同碳质材料的溶解度相互扩散的能力和起激发效应的能力也有所不同．这必然影响到金刚石晶体的生核、长大和排杂等能力，从而影响晶体的生长状况．

经过较高温度处理制成的石墨由于含非金属杂质较少和石墨化程度高，所以不易降低熔剂-触媒效应和可能易于以碳原子集团参与金刚石晶体的生核和长大等过程，从而比一般石墨和无定形碳等更易于生成金刚石．在超高压下熔剂-触媒处在适当的熔融状态时具有近程有序排列结构特点，其{111}面同石墨(0001)的浸润度大，因此激发作用就发生在这些部位．这样可以理解用高精制天然单晶石墨和定向石墨作碳质材料生成的一些金刚石(111)面平行于原来石墨的(0001)面，在界面上几乎所有的金刚石具有同一方向．当然一些杂质的不利影响往往超过这种结构上的作用，所以实验现象往往显得复杂．

2. 在V形区里，当温度一定时，随着压力的上升(过压度增大)，由于宏观压缩引起的微观压缩、微观切变区增大和近程有序排列结构增强以及扩散、排杂能力减弱，试样中金刚石晶体的生核、长大速率增大，数量增多，质量下降，晶形变差，颜色变深，有时生成暗黑色的多晶体金刚石．在一定的压力下随着温度的增高(过冷度的下降)，试样中金刚石晶体的生长状况有五种．第一种属低温下限区，此处熔剂-触媒的近程有序排列结构的特点较强，但扩散、排杂和释放出受激发的碳原子及其集团等能力差，加上试样轴向、横向的温度均有一定梯度，反应区只在试样局部发生，因此金刚石晶体的数量、质量都差．由于有些熔剂-触媒原子参与{100}面的共生，也由于{100}面网点密度大，这样在较低压力和低温下限的条件下{100}面的法线生长速度小，所生成的晶体往往呈深色、含杂质高的畸形六面体．在{100}面上的螺旋位错和其它缺陷一样可作金刚石晶体生长基底，在释放受激发的碳原子及其集团很少的情况下螺旋位错是有利于生长的，因此出现螺旋生长台阶．第二种属低温区，此处熔剂-触媒熔化后的近程有序排列结构程度比第一种弱些，其它方面比第一种有所改善，因此试样中金刚石晶体数量、质量比第一种均有所提高，晶体呈较浅色的六—八面体(也有时出现深一些的颜色)．第三种属中温区，此处生核和长大速率很高，试样中金刚石的数量比前两种多，但晶体呈骸晶如骨架式、纤维状和枝蔓晶体等．当生核率和长大率同时处在极大值时，可以生成局部或整个试样由细粒晶体组成的多晶体金刚石．第四种属高温区，此处同第二种类似，但具有温度高引起的一些特点，如排杂能力可以大于生长能力，因此晶体颜色要浅得多，质量比第二种要高．第五种属高温上限区，此处近程有序排列结构很弱，扩散、排杂能力强，生成金刚石晶胚的能力略大于分解能力．试样中的晶体出现浅色、透明的八面体和六—八面体．在压力、温度不能控制准确时，容易出现熔蚀坑和菱形十二面体．图6表示这五种区域的划分．上述是指一般较理想的情况，实际上因为熔剂-触媒、工艺的不同和试样中等压、等温区的变化等，试样中往往同时出现几种不同颜色的晶态．

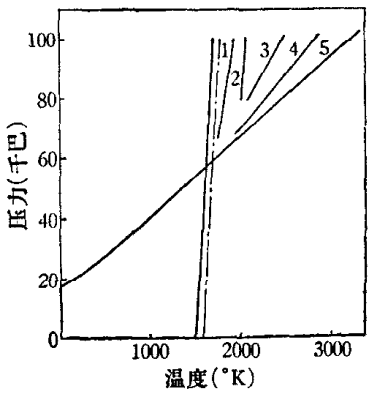


图6　熔剂-触媒法人造金刚石晶体生长状况的分区图

在一定压力、温度下加长保温时间一般来说是有利于熔剂-触媒、碳、杂质等原子及其集团的运动和相互作用，因此可能增大粗粒比和改善晶体质量等．但是保温时间的加长由于压力、温度的不稳定机率也增大，其中加热过程中介质、原料等膨胀、收缩，特别是生成金刚石时体积的收缩等均对压力有较大的影响，所以在边界压力、温度区生成金刚石晶体的状况并不理想．在较高压力下保温时间短且速降的工艺，由于生核、长大速率

和潜热导出较快，所以试样中金刚石晶体的数量较多，质量则差.

3. 直流效应实验说明在正负极附近的碳质材料和熔剂-触媒等发生了变化. 在正负极达到一定电位差时，在直流电场作用下正极一侧的碳质材料、熔剂-触媒等原子及其集团可能放出部分外层电子，离子化后的原子及其集团更容易在超高压高温下进行相互扩散和相互作用. 由于熔剂-触媒原子及其集团的 d 带仍具有原来的空穴，仍然激发非金刚石晶型的碳原子及其集团成 SP^3 型杂化. 而在负极则不具备这样有利于生成金刚石的条件，特别是熔剂-触媒原子及其集团可以夺取电子使 d 带填满形成和铜一样的电子结构，从而失去激发作用. 这是一种情况. 还有一种情况，就是中间化合物的作用. 试样中原有的和装配时引进的一些非金属杂质如氧、氢、水蒸气等在超高压高温作用下能同熔剂-触媒、碳质材料等反应成羰基如 $Ni(CO)_4$、$Co_2(CO)_8$、$Fe(CO)_5$、$Mn(CO)_{10}$、$Cr(CO)_6$ 等，羰基氢如 $Fe(CO)_4H_2$、$Co(CO)_4H$ 等，羰基亚硝酰基如 $Co(CO)_3NO$、$Fe(CO)_2(NO)_2$ 等. 这些中间化合物一方面清除了反应区的一些不利的杂质，起了净化作用，另一方面夺取了一部分能起激发作用的熔剂-触媒. 这些中间化合物本身并不一定起激发作用，但可能引起晶格缺陷的增加. 值得提出的是这些中间化合物具有一定的流动性，有利于传递压力、温度，促进扩散作用，具有一定的电离性，如 $[Fe(CO)_4]^{-2}$ 等在直流电场作用下向正极运动，而 H^+ 向负极运动，具有一定的分解能力，可以分解成碳和熔剂-触媒原子及其集团，成了输送这些原子及其集团的介质. 显然这些变化有利于在正极一侧而不利于在负极一侧生长金刚石. 上述变化在交流电源直接加热过程中也发生，但具有瞬时特点.

试样加保护管的实验现象表明，保护管一方面可以阻止管外的杂质进入反应区，另一方面也阻止试样反应区的原有的一些杂质排出. 因此在研究优质大颗粒金刚石晶体的实验中应当重视选择有利于排出有害杂质的保护管材料和净化试样中所有原料等工作. 至于杂质通过什么形式在试样中活动，可能就是通过上述中间化合物和 CO、CO_2 等进行的.

容器和试样的尺寸比选择得合适，有利于保证试样形状的重复性和具有较大的等压、等温区，这就为严格控制工艺创造条件，从而可能控制金刚石晶体的生核、长大速率，生长优质大颗粒金刚石晶体. 当然试样中的压力、温度梯度在实际工作中可以适当加以利用，例如温度梯度可用来进行输送碳原子及其集团.

根据以上几个问题的分析讨论，熔剂-触媒法人造金刚石晶体的生长机制有以下一些内容：

（1）在超高压高温作用下碳质材料、熔剂-触媒等均产生宏观压缩、微观切变、晶格振动等过程. 石墨晶体中碳原子集团的运动同直接法人造金刚石所探讨的情况类似，但这种运动还不足以达到其相互作用的程度，还不能激发成 SP^3 型杂化轨道. 因此，必须借助于熔剂-触媒原子集团的激发才能形成 SP^3 型杂化轨道.

（2）当熔剂-触媒熔化前后，石墨、无定形碳等碳原子及其集团通过某些缺陷如空位及其集团、熔融孔隙等进入熔剂-触媒. 在熔化的某一温度范围内，熔剂-触媒具有近程有序结构，其中面心立方的 {111} 面和石墨（0001）面的浸润度大，因此碳质材料的碳原子及其集团进入具有近程有序结构的熔剂-触媒中形成如图 7 所示的比较理想的间隙固溶体（也可能有少数碳质材料的碳原子取代熔剂-触媒原子或进入由熔剂-触媒原子组成四面体的中心）. 在压力、温度、浓度等起伏的情况下，熔剂-触媒原子集团发生 dSP 杂化或形成配位多面体[19]，从而激发碳质材料的碳原子及其集团发生 $S^2P^2 \longrightarrow SP^3$、$SP^2 + 2P^1_2 \longrightarrow SP^3$ 杂化轨道. 当这种间隙相的点阵常数同金刚石的比较接近时，就可以作为金刚石生长的基底. 当这种间隙相含碳量达到

一定量并在某些条件进行分解时，就成为基底和金刚石晶胚、晶核以及其长大的碳源．显然，一些熔剂-触媒也具有这样的基底作用．

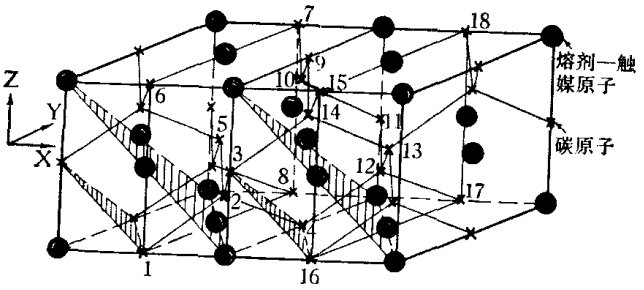


图 7　碳质材料和熔剂-触媒等原子及其集团组成的间隙相

1—5 组成典型四面体结构；

9—14 表示金刚石(111)面上六角环碳原子的相对位置

在上一变化的同时，熔剂-触媒的原子及其集团就沿着石墨晶体中的某些缺陷（如层间、网络和晶界缺陷等)进入石墨样品，也可以形成间隙相．在压力、温度、浓度等起伏的情况下，熔剂-触媒原子及其集团发生 dSP 杂化或形成配位多面体，促使石墨 AB 型排列切变成 ABC 型排列、层距缩短、六角环上碳原子有规则地位移并因晶格振动发生相互作用，结果激发 $SP^2+2P_Z^1$ 变为 SP^3 杂化轨道．这种变化可以发生在反应区内部也可能在反应区周围合适的部位．由于出现金刚石晶胚和晶核，体积收缩和释放潜热使得金刚石晶胚、晶核周围产生缺陷和间隙(裂隙)，熔剂-触媒和中间化合物等原子及其集团就在这些缺陷、间隙等处聚集并进行非均匀介质中的扩散．包围在晶胚、晶核的熔剂-触媒和中间化合物既起导出潜热作用，又起传递碳源作用（输运碳源到晶胚、晶核上并优先在表面位错等缺陷上长大）和净化表面等作用．凡是未受激发作用的碳原子及其集团(包括到了金刚石晶胚、晶核表面仍未受到金刚石晶型碳原子及其集团所激发的)或受激发后又因条件变化而失去这样作用的碳原子及其集团，就产生石墨的生核和长大．

(3) 在超高压高温下碳质材料和熔剂-触媒等可以同一些非金属杂质如氢、氧、氮、水蒸气等生成羰基、羰基氢等中间化合物．这些中间化合物的形成，一方面要夺取一部熔剂-触媒和增加晶格缺陷，另一方面可能起一定的净化、传压、导热、输运碳源和熔剂-触媒等作用．

(4) 在超高压下降温到金刚石晶体实际停止生长的部位，共熔液相中剩余的碳或到冷端处或到金刚石晶体附近生成石墨晶体．某些熔剂-触媒的表层吸附作用能促进石墨的生核和长大．如果冷却速度较大，金刚石晶体中含有的杂质如熔剂-触媒及其中间化合物等就保留在晶体内．如果这些杂质处于过饱和状态，就可能发生脱溶现象．晶体内的应力状态与脱溶杂质的点阵常数有关．这种晶体往往在金刚石亚稳区加热到一定温度时由于某些熔剂-触媒的反向促进作用，要比一般的金刚石更易石墨化．

四、外　延　法

外延法人造金刚石是在金刚石亚稳区利用某些含碳气相、液相或气、液混合相等分解时析出的碳源在金刚石或具有类似于金刚石结构的晶体作基底进行外延生长金刚石．

实验表明[20]，金刚石晶种必须预先和在反应过程中作净化处理，而在用熔剂-触媒金属包裹晶种时就可在反应过程不进行这种处理．实验还表明，分解甲烷、乙烷等气体可以得到外延

生长的金刚石，而苯等就不行. 在反应过程中观察到金刚石晶种表面上生长出球状金刚石的数目与这个晶种表面上的位错密度是一个数量级[21].

虽然外延法人造金刚石的实验研究还处在初始阶段，但上述实验现象可能说明生长过程中有下列内容.

（一）金刚石晶种表面上的碳原子和缺陷在通常情况下吸附着一些非金属杂质，因此只有通过外表净化处理或加熔剂-触媒金属及其合金才能使得受激发作用的碳原子及其集团在晶种表面位错等缺陷上进行优先外延生长金刚石.

（二）只有某些气体分解出来的碳原子及其集团是处于激发状态或是易于受晶种表面碳原子和缺陷等激发后才能在晶种上外延生长金刚石.

参 考 文 献

[1] Bundy, F. P., *Science*, **137**(1962), 1057.
[2] Bundy, F. P., *J. Chem. Phys.*, **38**(1963), 631.
[3] Bundy, F. P. et al., *Nature*, **176**(1955), 51.
[4] Lonsdale, K. et al., *Miner. Magazine*, **32**(1959), 185.
[5] Milledge, H. J., *Science Progress*, **51**(1963), 540.
[6] Giardini, A. A. and Tydings, J. E., *Amer. Miner.*, **47**(1962), 1393.
[7] Bridgman, P. W., *J. Appl. Phys.*, **12**(1941), 461.
[8] Alder, B. J. and Christian, R. H., *Phys. Rev. Letters*, **7**(1961), 367.
[9] DeCarli, P. S. and Jamieson, J. C., *Science*, **133**(1961), 1821.
[10] Wentorf, R. H. Jr., *Advances in Chem. Phys.*, Edited by Prigogine, I., (London-New York-Sydney), 365.
[11] Bundy, F. P. and Kasper, J. S., *J. Chem. Phys.*, **46**(1967), 3437.
[12] Литвин, Ю. А., *Изв. АН СССР, Неорг. Матер.*, **4**(1968), 175.
[13] Bovenkerk, H. P. et al., *Nature*, **184**(1959), 1094.
[14] Strong, H. M., *J. Chem. Phys.*, **39**(1963), 2057.
[15] 若槻雅男，炭素，**57** (1969)，204.
[16] Cannon, P., *J. Amer. Chem. Soc.*, **84**(1962), 4253.
[17] Верещагин, Л. Ф., и др., *ДАН СССР*, **162**(1965), 1027.
[18] Бокий, Г. Б. и Волков, А. И., *Кристаллография*, 14(1969), 147.
[19] Orgel, L. E., *An Introduction to Transition-metal Chemistry, Ligand-field Theory* (Methuen, 1961).
[20] Eversole, W. G., *USP*, 3,030,187; *USP*, 3,030,188.
[21] Дерягин, Б. В., и др., *ДАН СССР*, **190**(1970), 86.