金属包膜的结构与铁基触媒合成金刚石的生长

许斌^{①②} 李木森^① 尹龙卫^① 崔建军^① 刘玉先^① 宫建红^①

(^①山东大学材料科学与工程学院, 济南 250061; ^②山东建筑工程学院材料科学与工程系, 济南 250014.

E-mail: binxujn@public.jn.sd.cn)

摘要 利用透射电子显微镜(TEM)、原子力显微镜(AFM)研究了金属包膜的微观结构和表面形貌. 结果表明, 石墨在包膜内完成了结构的转变, 但不是金刚石结构; 在靠近金刚石的 inner 包膜内发现 γ -(Fe,Ni) 的 (111) 晶面与 Fe_3C 的 (100) 晶面平行; 包膜表面有锯齿状的 AFM 形貌, 这与所对应的金刚石表面形貌相吻合. 结合上述的平行关系和锯齿状形貌分析认为, Fe_3C 可能在金刚石生长过程中是一过渡相, γ -(Fe,Ni) 吸引层状碳原子集团从 Fe_3C 中脱溶, 然后堆积在金刚石上.

关键词 人造金刚石 高温高压 金属包膜 TEM AFM

在高温高压条件下采用触媒片和石墨片交替装组形式合成金刚石时, 金刚石单晶在石墨和触媒的交界处形核并向石墨片方向生长, 在此生长部位总是包覆着一层金属包膜熔体, 它像球一样膨胀, 其厚度为十几微米至几十微米. 毫无疑问, 石墨是通过包膜向金刚石扩散并转变为金刚石. 但问题是: 石墨是在包膜内完成了金刚石转变, 然后析出堆积到金刚石晶体上? 还是碳原子集团从膜内析出, 堆积到金刚石晶体上使其生长^[1]? 因此, 对金属包膜的研究极有可能是揭示人造金刚石生长机理的关键问题之一. 国内外关于金刚石晶体生长的理论有多种, 最具代表性的是“直接转化”、“溶剂生长”和“溶剂-催化”理论, 但这些理论目前都不能圆满解释一些合成实验现象, 所以至今对金刚石晶体生长机制还处于探索之中. 长期以来, 国内外学者对金刚石形核、生长、金刚石内的杂质和缺陷、触媒剂和石墨等的研究比较系统^[2~6], 而对金属包膜的研究相对较少. 究其原因包膜的制样比较困难, 因包膜的尺寸太小, 不易从金刚石或从合成后的石墨基体上剥离.

铁基触媒与传统的镍基触媒相比具有许多优点. 从金刚石转变的基本原理来说, 铁基触媒更符合金刚石触媒成分设计的结构对应、定向成键和易溶碳的原则^[1]. 国内金刚石企业选择镍基合金为触媒的主要原因是其延展性好、易轧制. 从工业化生产来说, 铁基触媒生长的金刚石纯度高、原材料成本低, 并可获得高的单次产量. 因此, 应加强对铁基触媒的研究和开发.

由于金刚石合成后的快冷, 室温下的包膜保留了其在高温高压下的诸多信息. 利用透射电子显微

镜(TEM)可以根据选区的电子衍射图(SAD)来确定包膜内不同区域的相结构, 而原子力显微镜(AFM)比较适合研究包膜与金刚石光滑界面的形貌特征. 鉴于国内外对金属包膜相结构研究较少的状况, 本文在分层研究包膜相结构的基础上, 特别是把包膜与金刚石界面的形貌与其结构结合起来, 分析了金刚石的生长机理, 旨在为揭示金刚石生长机理提出一种新的思路.

1 实验

采用高温高压工艺合成金刚石单晶. 把粉末冶金法生产的 Fe-Ni 合金触媒片和纯度为 99.9% 的石墨片交替放置在叶蜡石腔体内, 然后置入六面顶压机内直接加压至 5.3 GPa, 接通电源加热至 1300℃, 保温 13 min 后迅速切断电源使合成块温度降低. 在此期间, 靠调节电流来控制保温温度. 最后把合成块从压机腔体内取出, 分别剥离叶蜡石、石墨片和触媒片.

在光学电子显微镜观察下, 把包膜小心地从石墨基体上取出, 然后进行离子溅射, 通过控制溅射方向和时间, 得到包膜内不同层的 TEM 试样. 为制取 AFM 试样, 把包膜和经充分酸洗、水洗干净的金刚石颗粒, 分别放在涂了胶的玻璃片上压平固定以适合 AFM 观察. 以上所用的 TEM 和 AFM 设备的型号分别为 Philips CM-30 和 SP13700/300.

2 实验结果及分析

2.1 金属包膜的观察

采用触媒法合成金刚石, 高温高压下金刚石单晶在石墨和触媒的交界处形核, 向碳源充足的石墨片方

向生长, 金属包膜把金刚石和石墨隔离开来. 在剥离了金刚石的石墨基体上包膜留下的形貌, 与金刚石单晶一样, 其表面光亮平滑、外形为六-八面体, 见图 1(a), (b)是包膜横断面的放大像, 其中的白色颗粒是碳化物.

2.2 金属包膜内的相结构分布

分层对包膜进行了 TEM 分析, 即靠近金刚石和石墨的内层和外层以及中间层. 在外层, 发现了细小颗粒的 $(\text{Fe,Ni})_{23}\text{C}_6$ 分布于石墨基体之上的组织以及颗粒状的 Fe_3C 和条状的 $\gamma\text{-(Fe,Ni)}$, 图 2~4 是它们的 TEM 像及相应的衍射图; 在中间层, 其相结构组成与外层相同; 但是在内层, 未发现石墨和无定形碳结构, 其余相结构与外层相同. 也就是说, 在整个包膜

内未发现金刚石结构或类金刚石结构, 石墨由外层到内层逐渐消失. 另外, 上述相结构在包膜内不同区域的 TEM 形貌也基本相同. 经对包膜内层靠近金刚石 200 nm 内的 TEM 分析及对电子衍射图的反复标定证实, 其中的 $\gamma\text{-(Fe,Ni)}$ 相的 $(1\bar{1}\bar{1})$ 晶面与 Fe_3C 的 (100) 晶面平行, 如图 5 所示, 但是在包膜的中间层和外层均未发现这种关系.

根据包膜相结构由外层到内层的变化规律推断: 石墨由外层向中间层扩散, 到靠近金刚石的内层消失, 说明石墨结构在包膜熔体内已经转变, 但没有转变成金刚石, 显然石墨在高温高压下的包膜熔体内不是被直接催化成金刚石结构. 在石墨的溶解扩散

图 1 在石墨基体上的金属包膜(a)和其横断面(b)的放大像

图 2 包膜内石墨基体与 $(\text{Fe,Ni})_{23}\text{C}_6$ 颗粒的 TEM 像(a)和它们相应的衍射图(b)

图 3 包膜内 Fe₃C 的 TEM 像(a)和晶带轴为[20 $\bar{1}$]的衍射图(b)

图 4 包膜内 γ -(Fe,Ni)的 TEM 像(a)和晶带轴为[211]的衍射图(b)

图 5

(a) 在包膜内层 γ -(Fe,Ni)和 Fe₃C 的 TEM 像. (b) 来自于 γ -(Fe,Ni)的 [211] 和 Fe₃C 的 [0 $\bar{1}$ 2] 复合晶带轴的衍射斑点, 它表示 γ -(Fe,Ni)的 (1 $\bar{1}\bar{1}$) 晶面与 Fe₃C 的 (100)晶面平行

<https://engine.scichina.com/doi/10.1360/csb2002-47-9-669>

中，它分别以石墨晶格的原子团和碳原子形式溶于包膜熔体内。当熔体快冷后，前者在包膜内保留下石墨晶格，后者以固溶体和碳化物形式析出。值得一提的是，高温高压下优质金刚石生长的温度范围仅限于“V”形区内，其温度区间是很窄的^[1,7,8]，在此温度范围内，包膜熔体内应存在着近程有序的石墨、固溶体和化合物。

在包膜内未发现 Fe_7C_3 或 $(\text{Fe,Ni})_7\text{C}_3$ 相。结合文献[4~6]分析，在 5.3 GPa, 1300℃ 的实验条件下，在合成后的触媒以及金刚石单晶内均未发现 Fe_7C_3 或 $(\text{Fe,Ni})_7\text{C}_3$ 相。对于 Fe-C 合金， Fe_7C_3 和 Fe_3C 的形成主要取决于压力。在 4.7~6.0 GPa 的压力下， Fe_7C_3 以亚稳相出现，随温度降低，它将转变成 Fe_{23}C_6 和 Fe_3C 相^[6,9]；在金刚石合成温度范围内， Fe_7C_3 作为稳定相出现在 8~9 GPa^[10]。

2.3 金属包膜表面和与之对应的金刚石晶面的 AFM 形貌

对靠近金刚石包膜表面的 AFM 检测发现，其表面形貌和与之对应的金刚石表面形貌相吻合，属于光滑突变型结晶表面^[11]，并均具有十几至 30 nm 高的锯齿状台阶，见图 6。金刚石表面的锯齿状台阶表明在此表面上是层状生长或二维形核长大机制^[7,11]，而在包膜表面的锯齿状台阶应是二维晶核或层片状扩散留下的痕迹。AFM 也发现了在包膜表面有类似于二维晶核的痕迹，见图 7 中的多边形形貌。

结合靠近金刚石包膜内层 $\gamma\text{-(Fe,Ni)}$ 相与 Fe_3C 相存在的平行关系推测，具有二维晶核形貌的、其结构介于石墨和金刚石中间的碳的中间结构以片层状形

式从包膜中脱溶，然后堆积到金刚石晶面上。这种碳的中间结构非常类似于金刚石。因此，高温高压下碳在包膜熔体内的扩散过程是：碳主要以高碳相 Fe_3C 的形式由外向里扩散(图 1(b)中白色颗粒的分布状况是 Fe_3C 扩散的痕迹)，到达内层时受到 $\gamma\text{-(Fe,Ni)}$ 的吸引并继续向里扩散；在金刚石和包膜界面上， $\gamma\text{-(Fe,Ni)}$ 吸引碳原子集团以片层状形式的中间结构从 Fe_3C 中脱溶；最后，这种碳原子集团堆积到金刚石晶面上，金刚石结构的转变在界面上完成。对 Fe_3C 晶格结构的分析表明，碳原子在 Fe_3C 某些晶面上分布的几何尺寸与金刚石某些晶面极为相似。而且，金刚石的形成总是伴随着富碳碳化物的出现，金刚石可能是这些碳化物的分解产物之一^[9,12~14]。 Fe_3C 的稳定性由于镍的加入而下降^[8]，这将有利于片层状碳原子集团从 Fe_3C 中的脱溶。当然，为证实上述猜测以及 $\gamma\text{-(Fe,Ni)}$ 如何吸引 Fe_3C 并引起电子结构的变化，还需寻找进一步的证据。但需要重视的是：碳在包膜熔体内是以近程有序的原子团存在，即以石墨形式和碳化物形式存在，由于在靠近金刚石的包膜内层中未发现石墨，金刚石长大的碳源不是由石墨直接供给。因此，这个碳源或称中间结构来自碳化物。

3 结论

(i) 金属包膜的相结构由 Fe_3C ，石墨， $\gamma\text{-(Fe,Ni)}$ 和 $(\text{Fe,Ni})_{23}\text{C}_6$ 组成。它们在包膜内的分布不尽相同，在靠近金刚石的包膜内层无石墨结构。同时，在金属包膜内没有发现金刚石结构，显然不是石墨在包膜熔体内直接被催化成金刚石。

图 6 包膜表面(a)和与之对应的金刚石晶面(b)的 AFM 像

图 7 靠近金刚石的包膜表面上类似于二维晶核形貌的 AFM 像

(ii) 在靠近金刚石的包膜内层,发现了 γ -(Fe,Ni) 的(111)晶面与 Fe_3C 的(100)晶面平行. 结合包膜和与之对应的金刚石表面相吻合的锯齿状形貌分析认为, 在 γ -(Fe,Ni)的吸引下, 碳原子以层状形式的中间结构在金刚石和包膜界面上从 Fe_3C 中脱溶, 然后这种中间结构堆积到金刚石晶面上完成金刚石结构的转变.

致谢 本工作为国家自然科学基金资助项目(批准号: 59971027).

参 考 文 献

1 郝兆印, 陈宇飞, 邹广田. 人工合成金刚石. 长春: 吉林大学出版社, 1996. 99 ~ 139

2 Sung J. Graphite→diamond transition under high pressure: A kinetics approach. *Journal of Materials Science*, 2000, 35: 6041~6054

3 Strong H M, Hanneman R E. Crystallization of diamond and graphite. *Journal of Chemical Physics*, 1966, 46: 3668 ~ 3676

4 Yin L W, Zhou Z D, Li M S, et al. Characteristic of some inclusions contained in HTHP-grown diamond single crystals. *Materials Science & Engineering A*, 2000, 293: 107 ~ 111

5 Yin L W, Zhou Z D, Li M S, et al. Impurities identification in diamond single crystal by electron microscopy. *Diamond Related Materials*, 2000, 9: 2006 ~ 2010

6 Yin L W, Wang Z D, Li M S, et al. Formation and structure of metallic inclusions in a HTHP as-grown diamond single crystal. *Applied Physics A*, 2000, 71: 473 ~ 478

7 Caveney R J. Limits to quality and size of diamond and cubic boron nitride synthesized under high pressure, high temperature conditions. *Materials Science & Engineering*, 1992, B11: 197 ~ 204

8 Strong H M, Chrenko R M. Further studies on diamond growth rates and physical properties of laboratory-made diamond. *Journal of Chemical Physics* Physm, 1971, 75: 1838 ~ 1843

9 Naka S, Tsuzuki A, Hirano S I, et al. Diamond formation and behaviour of carbides in several 3d-transition metal-graphite systems. *Journal of Materials Science*, 1984, 19: 259 ~ 262

10 Shterenberg L E, Slesarev V N, Korsunskaya I A, et al. The experimental study of the interaction between the melt, carbides and diamond in the iron-carbon system at high pressure. *High Temperature High Pressure*, 1975, 7: 517 ~ 522

11 张克丛. 晶体生长. 北京: 科学出版社, 1981. 108 ~ 130

12 Putyatin A A, Makarova O V, Semenenko K N, et al. Interaction in the Fe-C system at high pressures and temperature. *Sverkhtrudnyye Materialy*, 1989, 11: 3 ~ 7

13 Perry J, Nelson S, Hosomi S. diamond formation in solid metal. *Materials Research Bulletin*, 1990, 25: 749 ~ 756

14 Hong S M, Li W, Jia X P, et al. Diamond formation from a system of SiC and metal. *Diamond Related Materials*, 1993, 2: 508 ~ 511