Fe-C(H)系高温高压合成金刚石的研究及意义

杨志军 李红中 彭明生 陈 军 林 峰 苏育炜

(中山大学地球科学系, 广州 510275; 中山大学物理系, 广州 510275; 桂林矿产地质研究院, 桂林 541004.

E-mail: yangzhj@mail.sysu.edu.cn)

摘要 Fe-C(H)系高温高压(HPHT)合成金刚石的形态、微形貌、微成分及微结构的研究表明, 所合成金刚石大多为八面体, 且自中心→边缘以片层式生长方式为主; HPHT 合成金刚石粒度小, 极有可能与其形成仅经历了早期成核-长大阶段有关, 中后期会因为所合成金刚石小晶粒表面能的差异而聚结, 致使长大受限; Fe-C(H)系 HPHT 合成金刚石中聚合态氮的出现, 与氢可以有效降低单替代氮向聚合态氮转变的活化能有关; 目前, 通过氮聚合转变的计算获得天然金刚石的形成时间达到若干亿年, 这一问题值得商榷; 在充分关注氢的影响基础上, 从 HPHT 热力学的角度围绕表面能对金刚石长大的影响进行研究, 不但有利于解决金刚石 HPHT 合成中存在的问题, 而且可以在 HPHT 合成金刚石与天然金刚石形成的解释中建立桥梁.

关键词 金刚石 高温高压 Fe-C(H)系 表征

金刚石以其独特的物理、化学性能备受研究人员的广泛关注. 一方面, 高温高压(HPHT)合成金刚石已成为工业应用最为广泛的超硬材料之一; 另一方面, 天然金刚石也是人们开展地球深部疑难问题研究的有效载体. 然而, 当前 HPHT 合成金刚石大多存在品级、粒度及产量等方面的问题, 即便是生长机理也存在争议. 值得进一步指出的是, 用现行关于 HPHT 合成金刚石的生长机理很难解释天然金刚石的形成过程. 这是因为天然金刚石形成的物质体系是一个有机、无机共存的体系, 且没有石墨及(或)金属等广为存在的证据. 而工业上 HPHT 合成金刚石多以金属为触媒、石墨为碳源及叶腊石等为传压介质的无机物质体系.

研究表明, 氢是天然金刚石中仅次于氮的最丰富杂质之一^[1,2], 且原子氢或分子氢在CVD等低压金刚石生长过程中起着控制性的作用^[1,3,4]. 然而, 氢在HPHT合成金刚石中的意义没有受到足够的重视, 这与氢及氢的化合物直接加入反应腔, 不利于金刚石HPHT合成效果的发挥有关^[5]. 不过, 近期的理论与实验研究表明, 石墨植入氢以后, 会形成大量成键方式为四面体 sp^3 杂化的类金刚石碳区($nC_{sp^2}+xH \rightarrow (n-x-k)C_{sp^2} + xC_{sp^3}H+kC_{sp^3}$ ^[6]), 这对于金刚石的成核是有利的. 同时, 含氢石墨在结构上是苯-芳香族分子的衍生物, 这将在金刚石HPHT合成的物质体系中出现有机组分, 使物质体系趋向于天然金刚石形成的物质体系, 进而更有利于

于探讨天然金刚石的形成过程及其意义.

基于上述原因, 本文用氢对石墨进行预处理, 采用更有利于石墨向金刚石转变的铁基为触媒、叶腊石为传压介质, 成功地进行了金刚石 HPHT 合成, 并对合成金刚石的形态、微形貌、微成分及微结构进行表征, 进而探讨其意义.

1 实验

样品为Fe-C(H)系HPHT合成的金刚石, 即采用氢预处理后的石墨片与铁基触媒交替组装的方式, 在国产CS- 型六面顶压机上高温高压合成的金刚石. 其中石墨为高温高压合成金刚石时所用的多晶石墨片, 呈圆片状, 直径为 23 mm、厚度为 1 mm. 利用氢等离子体预处理石墨片, 其中气源为 H_2 , 压力为 8 Pa, 氢的剂量为 15 sccm, 处理功率为 100 W, 时间为 30 min. 我们的前期研究结果表明^[7], 石墨在氢预处理后, 其拉曼光谱中出现了明显的对应于 sp^3 杂化C-H键的 $\sim 2930\text{ cm}^{-1}$ 拉曼位移, 即类金刚石碳区形成, 且石墨的有序度明显降低.

利用光学显微镜对样品进行形态表征, 用Quanta 400F型热场发射环境扫描电子显微镜(FESEM)进行微形貌表征.

拉曼光谱测定在Renishaw invia型显微共焦拉曼光谱仪上进行, 采用514.5 nm的 Ar^+ 激发线, 输出功

率 20 mW, 最佳分辨率为 1 cm^{-1} , 光谱扫描范围为 $50\sim 4000\text{ cm}^{-1}$. 自样品的表面开始, 每隔 $25\text{ }\mu\text{m}$ 向样品深部共测定 6 次, 直至表面以下 $125\text{ }\mu\text{m}$ 深处. 另外, 利用波长 514.5 nm 激发线进行光致发光谱(PL)测定, 测定方式与拉曼光谱相同.

显微红外光谱测定在型号为 EQUINOX-55 的傅里叶变换显微红外光谱仪上进行, 采用液氮冷却下的透射模式, 扫描次数为 256, 测定时仪器的分辨率为 8 cm^{-1} , 谱峰范围为 $600\sim 4000\text{ cm}^{-1}$, 控制光斑直径为 $30\text{ }\mu\text{m}$, 自样品(111)面的中心 边缘每隔 $30\text{ }\mu\text{m}$ 测定一个点, 共测 3 个点.

X 射线光电子能谱(XPS)实验在 ESCALAB250 XPS 谱仪上进行, 束斑呈椭圆形, 长轴大小为 $120\text{ }\mu\text{m}$, 分析室真空度为 $1.2\times 10^{-6}\text{ Pa}$, 能量扫描范围 $10\sim 1100\text{ eV}$. 为了去除表面可能存在的污染, 利用 Ar^+ 对表面进行溅射, 溅射面积为 $1\text{ mm}\times 1\text{ mm}$, 时间为 60 s . 采用 Xpspeak41 软件对 C1s 谱进行分峰拟合处理.

2 合成金刚石的表征与分析

2.1 光学显微镜表征

图 1 为样品的光学显微镜照片. 其中(a)为合成

棒敲开后石墨与触媒接触处靠近石墨一侧的反射显微照片, 从中可以看出, 所合成金刚石多数为八面体形态(这与天然金刚石的形态有相似之处), 大小约 $100\sim 300\text{ }\mu\text{m}$; (c)~(f)为直接从石墨上取下的一粒带绿色色调的黄色金刚石的体视显微镜照片, (g)为依据(d)所绘制的晶体形态图, 可以看出该样品为不完整的八面体(大于八面体一半), 切开八面体的截面即为(c)所示的六边形. 与(c)所示六边形近于平行的是(e)所示的(111)三角形面, 也就是(g)中的右侧三角形; (f)为与(d)所示的四边形近于平行的三角形面, (b)为(f)所示三角形的单偏光镜显微照片. 从(b)中可以看出, 在八面体的三角面发育多层锯齿状生长纹(如图中箭头所示), 这反映了片层式生长方式.

2.2 FESEM 表征

图 2 为样品及合成棒敲开后石墨片上金刚石的热场发射环境扫描电子显微镜照片. 其中图 2(a)为图 1(e)的(111)表面微形貌, 图 2(b)为图 1(d)的表面微形貌, 图 2(c)为合成棒敲开后石墨片上金刚石的形貌.

从图 2(a)可以看出, 在(111)面发育纳米级三角形孔洞, 这与金刚石生长的不完整性有关; 从图 2(b)

图 1 Fe-C(H)系 HPHT 合成金刚石的光学显微镜照片

<https://engine.scichina.com/doi/10.1360/csb2007-52-16-1951>

图 2 Fe-C(H)系 HPHT 合成金刚石的场发射扫描电子显微镜照片

(a) 图 1(c)的(111)表面微形貌; (b) 图 1(d)的表面微形貌; (c) 合成棒敲开后石墨片上的金刚石

可以看到, 合成金刚石的表面存在大量的锯齿状生长台阶和凸缘, 这反映金刚石是以片层式生长方式进行推进的, 且生长界面不稳定, 同时生长速度过快,

致使某一片层未生长完全另一片层又开始生长; 从图 2(c)可以看出所合成金刚石大多是八面体, 并具有当前 HPHT 合成金刚石中普遍存在的现象, 即金刚石晶粒的聚结(或连聚晶形成). 另外, 在图 2(b)中还可以发现小的蚀坑(如图中的箭头所示), 这反映出在金刚石生长过程中还有溶蚀过程.

2.3 拉曼光谱与 PL 谱表征

拉曼与 PL 谱测定在图 1(c)样品的中心进行, 自 0 μm(表面) -125 μm(表面下 125 μm), 每隔 25 μm 共测定 6 次, 结果如图 3.

从图 3 的拉曼光谱中可以看到非常尖锐的金刚石拉曼本征位移($\sim 1331.23\text{ cm}^{-1}$), 这表明所合成的金刚石品级较高. 不过需要进一步指出的是, 表 1 中所示的 $\sim 1331.23\text{ cm}^{-1}$ 峰的半高宽(FWHM)最小值为 4.3218 cm^{-1} , 明显大于高质量天然金刚石的 FWHM(通常 2.5 cm^{-1})^[8], 但这并不意味着所合成金刚石的品级要明显低于天然金刚石. 这是因为根据声子约束模型^[9], 基于声子与入射光之间的动量守恒, 在一个无限的晶体中, 仅仅位于布里渊区中心($q = 0$)附近的声子才对拉曼光谱有贡献; 对于有限的晶体, 声子会约束在晶体边界或缺陷所限制的范围内, 这会导致声子动量的不确定性, 因而 $q \neq 0$ 的声子也会对拉曼光谱有贡献, 因而会致使谱峰展宽. 也就是说, 随金刚石粒径的减小, 其声子拉曼峰的 FWHM 会增大, 这也许正是本文所合成的微米级金刚石, 及当前 CVD、爆炸法等合成的纳米级金刚石的 FWHM 增大^[9]的原因所在.

表 1 Fe-C(H)系 HPHT 合成金刚石不同深度拉曼峰的 FWHM 值和绝对强度

深度	$\sim 1331.23\text{ cm}^{-1}$		$\sim 2062.13\text{ cm}^{-1}$		I_2/I_1
	FWHM (cm^{-1})	绝对强度 (I_1)(a.u.)	绝对强度 (I_2)(a.u.)		
0 μm	5.5180	33373.8	8477.44		0.25
-25 μm	4.3669	4989.4	6274.65		1.26
-50 μm	4.4261	1012.15	413.752		0.41
-75 μm	4.4052	518.957	102.987		0.20
-100 μm	4.3218	415.166	44.3752		0.11
-125 μm	4.3766	384.352	19.5251		0.05

除金刚石的本征峰外, 图 3 中还有 $\sim 2062.13\text{ cm}^{-1}$ 的拉曼位移, 根据本文所合成金刚石的物质体系, 该峰难于归属某基团, 也不是 $\sim 1331.23\text{ cm}^{-1}$ 或其他峰的倍频或组合频峰. 根据曲线基线上升的变化特征, 该峰应该是由于缺陷引起的, 因此在相同的位置, 以

图3 Fe-C(H)系 HPHT 合成金刚石不同深度的拉曼(a)及 PL(b)谱图

相同方式进行PL谱测定(图 3(b)). 从PL谱中可以看出, 除FWHM为 95 nm、中心位于 711 nm宽峰外, 更为重要的是, 出现了 575 nm(2.156 eV)和 638 nm (1.945 eV)的零声子线(ZPL). 应该说, 这两个发光中心在高温高压合成金刚石中出现并不奇怪, 因为它们都与“氮+空穴心(N-V)”缺陷有关^[1,10].

进一步对比 $\sim 2062.13\text{ cm}^{-1}$ 和 $\sim 1331.23\text{ cm}^{-1}$ 峰的强度比值(表 1 中的 I_2/I_1)可以看出, 从表面 $-25\text{ }\mu\text{m}$ 增大, 而 $-25\text{ }\mu\text{m}$ $-125\text{ }\mu\text{m}$ 呈逐渐减小的变化规律. 从图 1(c)和(g)可以看出, 从表面 $\rightarrow -25\text{ }\mu\text{m}$ 近于从边缘至中心, 而 $-25\text{ }\mu\text{m}$ $-125\text{ }\mu\text{m}$ 近于从中心至边缘. 于是, 对于本文所合成的金刚石, 自中心 边缘“氮+空穴心”缺陷的浓度是逐渐减少的, 因而品级应逐渐提高, 这与 $\sim 1331.23\text{ cm}^{-1}$ 峰的 FWHM 总体呈降低的趋势是吻合的. 另外, 表面测点的 $\sim 1331.23\text{ cm}^{-1}$ 峰 FWHM($=5.5180\text{ cm}^{-1}$)的偏大应该是与表面碳原子层发生再构和弛豫有关.

2.4 Micro-FTIR 表征

Micro-FTIR 谱测定自图 1(e)的中心开始每隔 $30\text{ }\mu\text{m}$ 共测定 3 次, 控制光斑大小为 $30\text{ }\mu\text{m}$, 结果如图 4.

从图 4 可以看出, 整个谱图可以划分出金刚石双声子峰、氢相关峰和氮相关峰三大类吸收峰. 其中金刚石峰是由双声子作用所引起的^[11,12], 氢相关峰包括分别对应于 $>\text{C}=\text{CH}_2$ 的伸缩振动、弯曲振动的 3109 cm^{-1} 和 1404 cm^{-1} 吸收峰^[1], 及对应于 sp^3 杂化C-H键的反对称、对称伸缩振动的 $\sim 2927\text{ cm}^{-1}$ 和 $\sim 2854\text{ cm}^{-1}$

图4 Fe-C(H)系 HPHT 合成金刚石自中心 边缘的 Micro-FTIR 谱图

吸收峰^[12]; 氮相关峰指的是 $\sim 1000\text{—}1400\text{ cm}^{-1}$ 附近的单声子吸收. 通常情况下, 1130 cm^{-1} 附近的吸收对应于Ib型氮(单替代氮), 1280 cm^{-1} 附近的吸收对应于A型聚合态氮(对氮心), 1175 cm^{-1} 附近的吸收对应于B型聚合态氮(四氮心), 而且HPHT合成金刚石一般都是Ib型氮. 而本文中对应于A型聚合态氮的1285和

1215 cm^{-1} 附近吸收峰^[13]的出现, 与HPHT合成金刚石一般为单替代氮的结论有实质性不同.

由于图 1(c)的六边形面与图 1(e)的(111)面是近于平行的, 从图 1(d)可以看出, 此时的晶体就好比是近平行于(111)面的切片. 从几何的角度来分析, 在(111)面中心 30 μm 范围测定的红外光程中将包括样品所对应的完整八面体近中心的信息, 而另外两个测点将偏离八面体的近中心. 从图 4 可以看出, 中心测点的红外光谱图显示有丰富的氮和氢, 其中的氢理应源自于氢预处理石墨中的氢; 离中心 30 μm 测点的红外谱图中氢相关峰明显减弱, 氮相关峰仍然较明显; 离中心 60 μm 测点的红外谱图中氢和氮的相关峰均明显减弱. 这就说明氢和氮在样品中的分布并不均匀. 显然在逻辑上, 这与前文提到的“自中心 边缘 ‘氮+空穴’ 缺陷的浓度是逐渐减少的”有吻合的一面. 值得进一步指出的是, 人们发现氮和氢在天然金刚石中的分布也是不均匀的^[14,15].

2.5 XPS 表征

XPS 测定在图 1(e)的(111)面(三角形面)上进行, 图 5 所示为 XPS 全谱、C1s 谱及 C 能量损失谱. 实际测量中, C 的 sp^2 与 sp^3 峰包络在 C1s 峰中, 其间隔小, 一般小于仪器的能量分辨率, 因而需要分峰拟合计算. 研究表明, 对应于石墨结构中 C 的 sp^2 杂化结构的 C1s 结合能位于 $(284.4 \pm 0.1) \text{ eV}$, 而对应于金刚石的 sp^3 杂化结构的 C1s 结合能位于 $(285.2 \pm 0.1) \text{ eV}$. 电子结合能零点被认为是费米能级, 且表面缺陷会影

响表面费米能级, 因此表面电子结合能往往与体电子结合能有一定的差异^[16], 更何况实验条件的原因往往会造成谱峰的移位. 不过有一点可以肯定的是, sp^3 与 sp^2 杂化结构的 C1s 结合能的差值会保持在 0.8 eV^[17]. 于是, 人们发现通过固定该结合能差值能够有效地对 C1s 谱进行拟合^[17]. 本文就以该种方式对所测得的 C1s 谱进行 Gaussian 与 Lorentzian 复合函数拟合, 采用 Shirley 法扣除本底, 分峰拟合结果见图 5(b). 其中 sp^3 C1s 结合能为 284.8 eV, sp^2 C1s 结合能为 284.0 eV.

从图 5 中的 XPS 全谱可以看出, 合成金刚石的表面成分除 C 以外, 仅含有少量的氧与硅, 并没有出现氮, 这与前文所提到的氮从中心至边缘逐渐降低是吻合, 即至表面氮几乎不存在.

从图 5 中的 C1s 拟合谱图可以看出, C1s 谱可以有效地分离出 sp^3 杂化的碳和 sp^2 杂化的碳, 其中 sp^3 杂化的碳占 83.3% $(=1298/(1298+259.7))$, 这表明所合成金刚石的质量较高, 同时表面高含量的 sp^3 碳有利于合成金刚石的进一步长大. 基于在碳能量损失谱中石墨的 π 键偏离 C1s 峰最大值约 6.4 eV^[18], 因此测定碳能量损失谱, 见图 5(b)插图. 从碳能量损失谱中可以看出, 在 290 eV 附近并没有出现明显的峰. 由此看来, 所出现的 sp^2 碳在结构上并不是石墨结构, 也就是说在所合成金刚石的表面没有石墨的存在. 造成 sp^2 碳存在的原因可能与 Ar^+ 溅射及金刚石表面碳原子层发生再构和弛豫有关, 因为这种溅射、再构和弛豫会使表面数层碳原子的键合方式发生不同程

图 5 Fe-C(H)系 HPHT 合成金刚石的 XPS 全谱(a)及 C1s 拟合谱和 C 能量损失谱(b)

<https://engine.scichina.com/doi/10.1360/csb2007-52-16-1951>

度的由 sp^3 键向 sp^2 键的退化。

3 结果与讨论

() 在金刚石 HPHT 合成过程中, 压腔内的物质环境几乎可以看成是一个封闭体系, 于是氮和氢的含量应该随着金刚石的逐渐长大而减少, 即氮和氢在早期形成的金刚石中的含量应该比晚期形成的金刚石高。前文拉曼光谱表征的结果为从中心→边缘氮的含量是减少的, 并且至表面 XPS 并没有检测到氮的存在。由此看出, 本文所合成的金刚石是从中心

边缘进行生长的, 且成核区在中心。同时, 中心高浓度的氮极有可能与它们对晶核形成有利有关, 因为氮作为衬底(杂质)有利于降低临界晶核形成能, 引起不均匀成核。理论上, 氢也应该具有类似的性质, 尤其是与 C-H 键有关的 2927 和 2854 cm^{-1} 所对应的碳是 sp^3 杂化的类金刚石碳, 其对金刚石的不均匀成核应该更为有利。这种不均匀成核所形成的较多金刚石晶粒, 抑或正是 FESEM 中所看到的聚结现象普遍的原因之一。

() 我们在对天然金刚石自中心到边缘的微区显微红外光谱研究中发现^[14], 氮、氢含量均呈现减少 增大 减少的变化特征, 只不过两者变化所对应的部位有所不同。在封闭体系下, 随金刚石的形成, 氮、氢逐渐进入金刚石, 金刚石生长物质体系中氮、氢逐渐被消耗, 致使可能进入金刚石后期生长部分中的氮、氢量减少; 同时, 在开放体系下, 由于金刚石生长物质体系中可能存在氮、氢的补充, 导致可能进入金刚石后期生长部分中的氮、氢量会有所增加。我们认为天然金刚石形成可能经历了早期成核-长大、中期长大及晚期长大三个阶段。如果从这个角度来分析, 那么本文 HPHT 合成的金刚石极可能仅仅经历了上述的第一个阶段, 因而达不到天然金刚石的大小。但这里暗示着, 在金刚石 HPHT 合成过程中, 适当补充氮、氢会使金刚石进一步长大。因为氮、氢在一定阶段可以补偿金刚石生长片层上的缺陷, 使片层式生长得以较平稳进行。氮、氢也会在金刚石中形成点缺陷与扩展缺陷, 加速位错的产生, 促进螺旋位错式生长。我们认为补充氮、氢可以通过两种方式来实现: 其一是在合成过程中, 通过一定的设备将氮、氢导入压腔, 但由于压腔处在较高压力下, 因而要加入可能比较难且有安全隐患; 其二是通过调整温压使初期形成的部分小晶粒溶解(氮、氢也溶出), 或借

助于表面能差驱使小晶粒向相对大的晶粒聚集和界面组装, 显然这将出现氮、氢含量“减少 增大 减少”的变化规律。事实上, 人们已经发现了由中部单晶体和外层多晶体两部分所组成的金刚石^[19]。同时, 前人也利用阴极发光发现金刚石的生长环带存在因溶蚀而不规整的现象^[15], 本文 FESEM 图也有蚀坑的存在。

() 众所周知, HPHT 合成金刚石往往为 Ib 型, 而前文 PL 谱中与“N-V”缺陷有关的 $575\text{ nm}(2.156\text{ eV})$ 和 $638\text{ nm}(1.945\text{ eV})$ 的零声子线也正是 Ib 型金刚石所具有的。然而, Micro-FTIR 光谱中 1285 cm^{-1} , 1215 cm^{-1} 吸收峰的出现说明聚集态氮(A 氮心)的存在。另外, 研究人员在炸药爆轰法(含氢体系)合成的纳米金刚石中也检测到 A 氮心的存在^[20]。金刚石中氮聚合态转变进程研究表明^[12,21], 在一定的温度和压力等条件下, 随时间的推移, 氮的存在形式会逐渐由单替代氮→对氮心(A 氮心)→四氮心(B 氮心)发生聚合转变, 且单替代氮转变前后的浓度变化是时间的函数, 即 $Kt = 1/C_1 - 1/C_0$, $K = A \cdot \exp(-E/RT)$ [t —时间, C_0 , C_1 —转变前后单替代氮(或 A 氮心)的浓度, T —温度, E —活化能, A , R —常数]。于是, 人们可以根据所测得的氮含量计算金刚石形成的时间。不过, 这里需要特别指出的是, 一方面由于氢的存在可以与比碳多余一个电子的单替代氮产生作用, 进而影响其电子云; 另一方面基于氮、氢电负性的差异, 此时的氢又可以与另一个氮原子通过氢键相互作用, 进而加速聚合态氮的形成。也就是说, 由于氢的存在可以有效降低单替代氮向聚合态转变的活化能, 即上式中的活化能(E)降低, K 值增大, 从而缩短氮聚合转变的时间, 所以就有可能在 HPHT、爆轰法合成金刚石中出现 A 氮心。如果这样的话, 那么目前通过氮聚合转变的计算, 获得天然金刚石的形成时间达到若干亿年^[14,15]的问题就值得商榷, 因为氢在天然金刚石中广泛存在, 而人们并没有充分考虑氢对氮聚合态转变的影响。

() HPHT 合成过程中, 金刚石聚结或连聚晶的形成是一种常见现象, 而且它的存在严重地影响了金刚石的生长。我们对所合成金刚石的聚结特征进行了统计分析, 发现其出现在样品的位置及聚结方向没有明显的规律性, 这就说明要通过制约晶体生长的质量输运与热量输运来进行解释有相当的难度, 而通过制约晶体生长的另一种因素——表面能, 似乎可以进行解释。这是因为大量的理论与实验研究表

明, 固液界面产生的凸缘增大了它的表面积, 使界面的表面能增加, 从而使体系的自由能升高, 而体系的自由能及固液界面的表面积均有缩小的趋势, 这将有可能使光滑面上凸缘趋于消失, 尤其是凸缘尺寸很小的时候, 表面能对界面的稳定性具有明显的积极作用. 图 1(b)和图 2(b)中表面锯齿状生长纹的出现, 在很大程度上就增大了金刚石晶粒的表面能, 而不同表面能值的金刚石晶粒就有可能借助于表面能差进行聚结而降低总表面能, 也就是说, 表面能差极有可能是许多邻近细小晶粒逐渐聚结的决定性因素. 事实上, 前人也从表面能差的角度对异常晶粒生长的现象进行了解释, 并且指出表面能差对于解释天然金刚石的形成具有明显的优势^[19]. 由此看来, 从 HPHT 热力学角度, 围绕表面能对金刚石长大的影响进行研究, 将会对当前金刚石 HPHT 合成过程中所遇问题的解决, 以及天然金刚石形成的解释起到事半功倍的效果. 另外, 在 HPHT 合成与天然金刚石形成解释中起到“桥梁”作用的氢对表面能的影响也值得关注.

4 结论

() Fe-C(H)系 HPHT 合成的金刚石大多为八面体形态, 表面存在锯齿状生长台阶与凸缘, 且其形成是自中心到边缘以片层式生长方式为主.

() 当前 HPHT 合成金刚石粒度小, 极有可能与其形成仅经历了早期成核-长大阶段有关, 理应中后期长大的阶段会因为所合成金刚石小晶粒表面能的差异而聚结, 致使长大受限.

() Fe-C(H)系 HPHT 合成金刚石中聚合态氮的出现, 与氢可以有效降低单替代氮向聚合态转变的活化能有关, 即氢的存在可以缩短氮聚合转变的时间. 当前国际上通过氮聚合转变的计算, 获得天然金刚石的形成时间达到若干亿年, 这一问题值得商榷.

() 在充分关注氢的影响基础上, 从 HPHT 热力学的角度, 围绕表面能对金刚石长大的影响进行研究, 不但有利于解决金刚石 HPHT 合成中存在的问题, 而且可以在 HPHT 合成金刚石与天然金刚石形成的解释中建立桥梁.

参 考 文 献

- Field J E. The Properties of Natural and Synthetic Diamond. London: Academic Press, 1992. 1—80, 690
- Saguy C, Cytermann C, Fizgeer B, et al. Diffusion of hydrogen in undoped, p-type and n-type doped diamonds. *Diam Relat Mater*, 2003, 12: 623—631[DOI]
- Jackman R B, Chua L H, Foord J S. A route for the formation of CH₂ species during diamond CVD. *Diam Relat Mater*, 1995, 4: 740—744[DOI]
- Chevallier J, Jomard F, Teukam Z, et al. Hydrogen in n-type diamond. *Diam Relat Mater*, 2002, 11: 1566—1571[DOI]
- Kindlein W Jr, Livi R P, Balzaretti N M, et al. Effect of hydrogen implantation on the graphite used in high pressure diamond synthesis. *Diam Relat Mater*, 2000, 9: 22—25[DOI]
- Dementjev A P, Petukhov M N. The roles of H and O atoms in diamond growth. *Diam Relat Mater*, 1997, 6: 486—489[DOI]
- 杨志军, 林峰, 李红中, 等. 氢预处理与高压影响下石墨的 RAMAN 光谱研究及在金刚石高温高压合成中的意义. *超硬材料工程*, 2007, 19(1): 1—4
- 程光熙. 拉曼布里渊散射——原理及应用. 北京: 科学出版社, 2001. 320
- Yoshikawa M, Mori Y, Obata H, et al. RAMAN scattering from nanometer-sized diamond. *Appl Phys Lett*, 1995, 67(5): 694—696[DOI]
- Hainschwang T, Notari F, Fritsch E, et al. Natural, untreated diamonds showing the A, B and C infrared absorptions (“ABC diamonds”) and the H₂ absorption. *Diam Relat Mater*, 2006, 15: 1555—1564[DOI]
- 杨志军, 彭明生, 苑执中. Ia 型金刚石中水的显微红外光谱研究. *光谱学与光谱分析*, 2002, 22(2): 241—244
- Jiang T, Xu K. FTIR study of ultradispersed diamond powder synthesized by explosive detonation. *Carbon*, 1995, 33(12): 1663—1671[DOI]
- Rondeau B, Fritsch E, Guiraud M, et al. Three historical ‘asteriated’ hydrogen-rich diamonds: Growth history and sector-dependent impurity incorporation. *Diam Relat Mater*, 2004, 13: 1658—1673[DOI]
- 杨志军, 彭明生, 谢先德, 等. 金刚石的微区显微红外光谱分析及其意义. *岩矿测试*, 2002, 21(3): 161—165
- 陈美华, 路凤香, 狄敬如, 等. 辽宁瓦房店金刚石的阴极发光和红外光谱分析. *科学通报*, 2000, 45(13): 1424—1428
- Ballutaud D, Simon N, Girard H, et al. Photoelectron spectroscopy of hydrogen at the polycrystalline diamond surface. *Diam Relat Mater*, 2006, 15: 716—719[DOI]
- 覃礼钊, 张旭, 吴正龙. XPS 表征类金刚石膜探讨. *现代仪器*, 2005, 6: 18—20
- Diaz J, Paolicelli G, Ferrer S, et al. Separation of the sp³ and sp² components in the C1 sp photoemission spectra of amorphous carbon films. *Phys Rev B*, 1996, 54(11): 8064—8069[DOI]
- 洪时明. 溶液中金刚石晶体生长的第三种驱动力. *超硬材料工程*, 2005, 17(1): 1—5
- 文潮, 金志浩, 刘晓新, 等. 炸药爆轰合成金刚石的拉曼和红外光谱研究. *光谱学与光谱分析*, 2005, 25(5): 681—684
- Chrenko R M, Tuft R E, Strong H M. Transformation of the state of Nitrogen in diamond. *Nature*, 1977, 270: 141—144