

人造金刚石的显微结构

沈主同 杨大字 孙帽显 陈希成

(中国科学院物理研究所)

超硬固体不仅在工业方面(例如,拉丝和钻探工具、散热元件),而且在科研方面(例如,高压和高压光学)都是很有用的重要材料。因此,超硬固体的烧结和生长问题是十分有意义的。众所周知,金刚石是典型共价键的超硬固体。由于金刚石烧结和生长过程的复杂性,以及高压高温下测试和观察技术的困难性,所以研究这种烧结和生长机制是非常复杂和困难的问题。

为了研究金刚石的烧结和生长机制,进行显微结构的观察是很必要的。到目前为止,这种观察是比较少见的。曾有用破碎方法得到的金刚石碎片进行显微结构研究工作的报道,但这些报道仅限于某些金刚石晶体缺陷方面的工作^[1-3]。

考虑到以静压法磨料级金刚石为原料在高压高温下掺镍烧结的多晶金刚石,不仅同时具有金刚石烧结和生长的显微结构特征,而且适合于制备成透射电子显微镜用的金刚石样品,因此我们制备了这种多晶金刚石。曾观察到各种显微结构,并在此基础上讨论了高压高温下金刚石的烧结和生长机制。

一、实验技术与方法

在 4×200 吨四面体型高压高温设备上,以静压法磨料级 180 目和 240 目金刚石为原料(按重量比 3:2 混合),掺 3% (原子比) 镍烧结成多晶金刚石。所用压力和温度为 77—80kb (7.7—8.0GPa) 和 1600℃ 左右。烧结成团的样品,外径为 3—3.5mm,长约 4 mm,外层为生长多晶金刚石,内芯直径约 2.5mm 的烧结多晶金刚石。先用一般机械抛光把这种金刚石制成薄片,然后用双离子枪轰击减薄^[4]。

二、观察结果和分析

利用 1000kV 透射电子显微镜 (JEM-1000 型) 观察到晶界、亚晶界、位错、面缺陷、夹杂物等厚条纹和叠栅图等各种显微结构,其中若干图象如下。

几颗金刚石晶粒在高压高温下结合的显微图象见图 1。图中透明和灰色半透明晶块是金刚石晶粒,晶粒间有电子不透过黑色区和黑色中杂有局部透明或半透明区是晶界,在晶界半透明区中含有尺寸为 $1 \mu\text{m}$ 的金刚石小晶粒,见图 2 中的 B 区。图 3 显出 A 和 B 两颗金刚石晶界上存在着夹杂物。

图 1-C 上显出由位错网络结构组成的亚晶界。根据位错节点距离的估计,这些亚晶粒的取向差约为数分角度。

样品中经常可以看到如图 3 中面缺陷——孪晶带。

可以看到金刚石晶粒中有较多的夹杂物,有些夹杂物呈不规则形状,见图 3-A 处。有些

本文 1981 年 2 月 16 日收到。



图1 高压高温掺杂烧结方法获得的几颗金刚石晶粒结合的典型图象

A—金刚石晶粒；晶粒B上的若干夹杂物；
晶粒C上的位错网络；晶粒D上的孪晶带



图2 晶界B上存在着1微米尺寸的小金刚石晶粒

A——金刚石晶粒；C——面缺陷；
D——若干夹杂物



图3 晶粒A和B界面上的若干夹杂物
(晶粒A上有许多孪晶带)



图4 金刚石{111}面上的等厚条纹

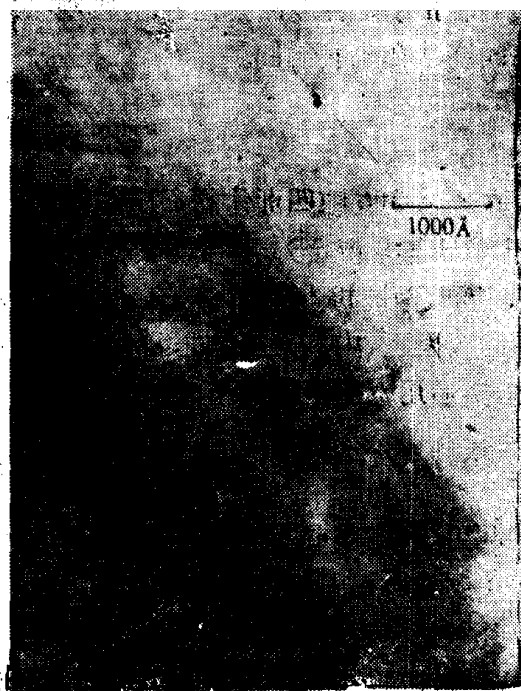


图5 金刚石中的叠栅图

夹杂物呈规则形状,并按面缺陷的一定方向排列,见图 3-A 和图 2 中有关部位。

图 4 上显示的黑色条纹三角是在六一八面金刚石晶体{111}面上的等厚条纹,这表明存在着生长层。图 5 是金刚石晶粒上观察到的叠栅图象。

三、讨 论

1. 通过对烧结多晶金刚石晶粒结合处特征观察,可以看出晶界的组成是复杂的。

实验和对烧结体扫描电镜、X 光衍射结果可表明,在高压高温下掺杂物镍和金刚石相互作用形成镍-碳填隙式固溶体^[5]。因此晶界处不易透过电子的黑色区是镍和镍-碳固溶体。原料金刚石的粒度为 50—80 μm 经高压作用粉碎细化,其粒度甚至小于 1 μm 。所以在较大晶粒间杂有透明或半透明的小金刚石是这些粉碎细化的金刚石在高压高温和镍的作用下再结晶和生长的结果。如果压碎的金剛石量较多,镍量少,那么这些细化的金刚石就不可能充分地长大,就可以形成如图 2 中 B 处所示的半透明的 1 μm 尺寸的较小金刚石晶粒。同样的观点也可以说明如图 3 所示的 A 和 B 两颗金刚石的结合特征。

可以看出,高压高温下掺镍烧结多晶金刚石中晶界处存在着较细的金刚石、镍和镍-碳固溶体。这表明,在高压高温掺杂(即粘结剂和添加剂)烧结过程中金刚石晶粒边界处存在中间(过渡)层,并且是通过这种中间层把金刚石晶粒结合起来的。

2. 在高压高温下金刚石生长过程中所用某些金属(合金)是如何起作用的问题一直是争论的焦点。因此用透射电子显微镜研究金刚石的显微结构与生长机制的关系是十分重要的。

叠栅图表明,金刚石晶粒中存在着金刚石-金刚石或金刚石-金属(合金)及它们的中间相两种层状组织。如果是后者,则一种组织可能是金属(合金)或它们的中间相(如固溶体和间隙相),另一种组织可能是外延生长的金刚石,前一种起了金刚石成核的杂质基底作用^[6]。等厚条纹图象表明存在生长台阶,这与金刚石{111}面上层状生长有关。

金刚石晶粒中有大量的夹杂物,大多数是金属(合金)及其中间相或化合物。某些夹杂物呈规则形状并按面缺陷定向排列。这说明金属等既可能以金刚石成核杂质基底方式进入金刚石晶粒,也可能以参与生长金刚石的结晶基元(取决于压力、温度、浓度等形成的二维和三维、尺寸较大和较小的原子集团)方式进入金刚石晶粒。显然,金刚石晶体表面上的类金属的薄膜

表 1 高压高温下碳相变和金刚石晶体生长过程中的熔媒效应

石墨等碳质原料	六方石墨	压力和熔媒的作用	菱形石墨	熔媒或它的中间相(包括它与碳的中间相和化合物)的助熔或熔剂效应,破坏石墨晶体间和层间的分子键	在熔体*中出现熔媒和 sp^2 型碳的原子及其集团(包括二维和三维的, AB 和 ABC 排列的,尺寸较大和较小的原子簇)
		温度的作用			
	可石墨化的无定形碳	熔媒或它的中间相的催化(触媒)效应	石墨		
熔媒或它的中间相的催化效应, π -电子偏离或部分给出,形成具有特殊价键如配价(位)键状态的熔媒-碳原子集团,破坏石墨结构中的 π -键,松动 σ -键					
熔媒或它的中间相的溶剂效应,形成具有填隙式固溶体和间隙化合物价键状态的熔媒-碳原子集团,破坏石墨结构中的 π -键和 σ -键或部分 σ -键					
熔媒或它的中间相可以成为金刚石非自发成核的杂质基底,熔体中存在的 sp^3 型和过渡型杂化状态的碳原子集团及释放出的 sp^3 型杂化状态的碳原子和原子集团作为结晶基元,按一般晶体生长规律形成金刚石晶体					
激发成具有 sp^3 型和过渡型杂化状态的碳原子集团(簇)					
激发成具有 sp^3 型杂化状态的碳原子和原子集团(簇)					
金刚石晶体、部分熔媒(包括金属光泽薄膜)、石墨或碳化物等					

* 这是一种特殊的熔体,包括通过渗透、扩散所形成的含碳的熔媒填隙固溶体或部分化合物,含熔媒的石墨填隙固溶体或化合物,以及它们过渡状态的各种熔体。

是与此有关的。这种薄膜中可以出现熔媒 sp^2 、 sp^3 及其过渡型的原子和原子集团（包括原子链）的几个富集区（层）。

从上述和考虑金属（合金）、石墨近程有序原子集团的几何、电子结构特征，可以认为金属（合金）的作用属于一种熔（溶）剂-催化剂（触媒）的激发复合效应^[7]，也就是一种石墨原子集团的 π -电子与金属（合金）原子集团的 d -空穴之间的复合与分解效应，并简称为熔媒效应（见表1）。因此，金刚石的成核和生长速率可以通过这种熔媒效应来控制，如可以通过高压高温下具有不同激发能力和各种尺寸的近程有序结构金属（合金）原子集团的形成条件来控制。

参 考 文 献

- [1] Woods, G. S., *Phil. Mag.*, **23** (1971), 473; *Diamond Research*, 1973, 25—27.
- [2] Малов Ю. В., *Кристаллография*, **15** (1970), 1194.
- [3] Вишневецкий А. С., Лысенко Л. В. и Пилянкевич Л. Н., *Синтетические Алмазы*. 1977. 2.
- [4] 陈希成、杨大字, *物理*, **8** (1979), 232.
- [5] 沈主同、孙帼显, *科学通报*, **25**(1980), 3:111.
- [6] 沈主同, *科学通报*, **19**(1974), 10: 460—461; *物理*, **6**(1977), 4:247—249.
- [7] 沈主同, *晶体生长* (张克从、张乐惠主编), 第十章“人造金刚石”, 科学出版社, 1981, 595—605.