

金刚石中的氢及其在金刚石高温高压合成中的意义

杨志军, 彭明生, 蒙宇飞, 苑执中, 苏育炜

中山大学 地球科学系, 广州 510275

摘 要: 氢在金刚石中往往以一定的化学态形式存在, 不同类型的金刚石中氢会以不同的电荷状态进行迁移与扩散, 也可以与其他杂质元素 N、B、P 等作用, 形成(N, H)、(B, H)、(P, H) 对; 为高温高压合成金刚石的物质体系中引入氢, 有利于提高高温高压合成金刚石的产量、粒度及品级, 也将为模拟天然金刚石的形成与探讨地球深部的动力学过程提供科学线索。

关 键 词: 金刚石; 氢; 高温高压

中图分类号: P578.1⁺6 文献标识码: A 文章编号: 1007-2802(2006)02-0169-04

Hydrogen in Diamond and its Significance in the Synthesis of Diamond under High Temperature High Pressure

YANG Zhi-jun, PENG Ming-sheng, MENG Yu-fei, YUAN Zhi-zhong, SU Yu-wei

Department of Geoscience, Zhongshan University, Guangzhou 510275, China

Abstract: Hydrogen is an essential impurity existed as some chemical states in diamond. Theoretically, hydrogen could be migrated and diffused in one of the three charge states, H^+ , H^0 and H^- in various kinds of diamond. Moreover it may form complexes (N, H), (B, H), (P, H) with other impurities (N, B, P), native defects or with other hydrogen atoms. Adding hydrogen into the material system for synthesizing diamond under HPHT will be helpful for improving the production, grain size and grade of the synthesized diamond. It also will help to simulate the formation of natural diamond and to discuss the geodynamic course in depth of the earth.

Key words: diamond; hydrogen; high temperature-high pressure

氢是金刚石中仅次于氮的杂质元素之一, 无论是天然金刚石、高温高压(HPHT)合成金刚石, 还是 CVD(低压下的化学气相淀积)多晶金刚石, 不同程度地存在氢杂质^[1]。大量的理论与实验研究表明, 金刚石中的氢会影响电导率、热导率及红外传播等属性。同时, 氢作为一种杂质元素, 其钝化作用和对费米能级的调整会直接影响金刚石在微电子等方面的应用; 金刚石表面氢的存在又会在极大程度上影响金刚石的表面电导^[2]。更为重要的是, 氢还是深入了解金刚石的形成、生长及揭示地幔、地核中诸多疑难问题的有效载体^[3]。然而, 氢在金刚石 HPHT 合成中的意义却没有受到应有的关注, 这在一定程度上制约了对地球深部问题的探讨。

1 金刚石中氢的赋存状态

1.1 金刚石中的含氢化学态及其赋存特征

氢在金刚石中往往以一定化学态形式存在。目前已经为实验所证实的化学态有 C—H 键、N—H 键、HF、H₂ 分子、—OH、H₂O 等。

C—H 键主要表现为红外光谱图中强的 3107 cm^{-1} 和弱的 1405 cm^{-1} 吸收峰^[4-5], 且它们分别对应于 C—H 键的伸缩振动频率和弯曲振动频率, Woods 等将其归属为亚乙烯基团($>C=CH_2$)所引起, 笔者^[6]通过实验与群论分析后认为应将其归属为乙烯基团($CH_2=CH_2$)。

金刚石中 C—H 键的存在被认为与晶格氢有关, 即氢替代金刚石晶格中的碳原子, 并与邻近的碳原子成键。然而, 在金刚石结构中每一个碳原子是

通过 4 个 sp^3 杂化键与最邻近的 4 个碳原子相连接。当只有一个氢原子替代一个碳原子时, 由于氢只有一个核外电子, 所以只能与其中一个邻近的碳原子形成 sp^2 杂化键, 而另外三个邻近的碳原子将被“悬挂”, 这显然会引起局部结构的不稳定。不过, 笔者在对晶格氢进行非限制性 Hartree-Fock (UHF) 计算后发现, 相对于含空穴的 p 型金刚石而言, 空穴吸引 1~ 4 个氢都可以稳定地存在, 而且吸引氢的个数越多越稳定^[7]。

N-H 键主要表现为红外光谱图中强的 3300 ~ 3400 cm^{-1} 附近的吸收^[4]。

HF 主要表现为喇曼光谱图中的 3949 cm^{-1} 附近的散射峰^[8]。

H_2 分子可根据谐振子模型, 算得 H_2 分子振动频率的理论值为 4156 cm^{-1} , 但由于金刚石的生长环境, 决定在高压下氢分子的喇曼位移会向高波数移位至 4190 cm^{-1} ^[3]; 由于畸变场的影响, 决定了金刚石结构中的 H_2 分子可以出现红外吸收峰。笔者研究还发现, 分子氢形成线形 C-H-C-H 配置存在于键心和反键心位时, 将使其红外吸收频率向低波数移位至 4105.77 cm^{-1} ; 分子氢存在于空隙位时, 将使其红外吸收频率向高波数移位至 4167 cm^{-1} 附近^[9]。

-OH 即结构水, 表现为在振动光谱图中对应于 OH 之间的伸缩振动的 3400~ 3800 cm^{-1} 的吸收, 但在 1620~ 1640 cm^{-1} 之间不存在 OH 之间的弯曲(剪式)振动。同时在 5200 cm^{-1} 附近不存在组合频吸收^[10]。

H_2O 即分子水, 它与结构水的不同在于 1620~ 1640 cm^{-1} 之间存在 OH 的弯曲振动与 5200 cm^{-1} 附近有组合频吸收。而且后者是用于区分 H_2O 分子和 -OH 最有力的证据。另外, 笔者在研究 H_2O 与片晶氮的关系时发现, 一定浓度的 H_2O 与氮含量之比($\varepsilon_{\text{片晶}}/\varepsilon_{\text{H}_2\text{O}}$)有助于 IVaA/B 型金刚石的合成^[11]。

无论是从分子轨道理论还是从价键理论的角度来看, 两个靠近的氢原子的量子化学行为可以表现为成键的氢分子和未有电子云重叠的两个氢原子。既然前者出现在金刚石中, 那么后者(顺磁性氢)也应该存在金刚石中。不过, 目前即便是利用电子顺磁共振(EPR)也未曾检测出顺磁性氢。这可能是因为当顺磁性氢达到 EPR 可以检测的浓度时, 两个自旋相反的氢原子会形成氢分子, 从而降低了顺磁性

氢的浓度, 致使达不到 EPR 检测所要求的浓度。同时, 笔者在晶格氢的 UHF 法计算后表明, 对于两个自旋相同的氢原子更倾向于形成 2 晶格氢模型。这就决定形成顺磁性氢的可能性更小^[7]。

1.2 金刚石中氢的迁移与扩散行为^[12]

氢在金刚石中可以有 H^+ 、 H^0 、 H^- 三种电荷状态, 在不同类型的金刚石中会以不同的电荷状态迁移与扩散, 其形成能和迁移能也是这三种电荷态的函数。控制氢迁移与扩散的因素主要有: 氢的可溶性(实质上与氢的形成能有关)、氢的迁移能及氢进入金刚石晶体表面障的高度(这一点比氢在金刚石体内的迁移与扩散更为重要)。

在理想结构的金刚石中, 氢主要以间隙原子(即中性 H^0 原子)的形式迁移与扩散, 其最低能量位置是键心位(BC)。 H^0 在金刚石中有相对高的形成能(2.6~ 5.2 eV), 故可溶性低, 迁移能达 1.6~ 1.9 eV。 H^0 可以相互作用形成二聚物, 如分子氢(H_2)、反键分子氢(H_2^*)和两个键心氢(2H_{BC})二聚物等。 H_2^* 的约束能、迁移能分别为 2.5 eV、3.5 eV, 这暗示着 H_2^* 是稳定的且高温下也不易移动。相比 H_2 和 2H_{BC} 而言, H_2^* 具有更低的能量, 且更为稳定。理论分析表明, H_2^* 缺陷往往被约束在位错核中, 并具有 4 eV 的约束能。

在含有天然缺陷和杂质的金刚石中, 只有极少部分的氢是以间隙原子(H^0)的形式进行迁移与扩散。其原因是氢会被缺陷与杂质所捕获。因此, 氢的迁移与扩散取决于这些捕获。这种类型的缺陷与杂质主要有悬挂键、晶粒边界和空穴等缺陷及浅受主、浅施主和其他杂质等。其中氢的出现会钝化电活性杂质与缺陷, 也可能活化非活性杂质与缺陷。

在 P 型金刚石中, 氢是一个深施主, 其能级位于导带以下的 2.2 eV 或 3 eV。 H^+ 在其中是一个快的扩散者, 迁移能仅为 0.1~ 0.2 eV。 H^+ 的最低能量配置位是一个褶曲的键心位, 其中 C-H-C 的键角为 100°。在重硼掺杂的金刚石中, H^+ 的形成能为 0.3~ 0.4 eV, 氢可以与 B 相互作用形成(B, H)对, 其分解能为 1.8~ 2 eV。

在 n 型金刚石中, 氢形成一个受主能级, 其能级位于导带以下 2.3 eV。 H^- 在其中是一个慢的扩散者, H^- 的最低能量位置也是键心位(BC)。在强磷掺杂的金刚石中, 其形成能约为 1 eV。氢也可以与杂质元素 N、P 等作用形成(N, H)、(P, H)对, 其分解能分别为 1 eV 和 3.5 eV。

2 氢在金刚石 HPHT 合成中的意义

2.1 一定状态的氢有利于 HPHT 合成金刚石的成核与产量提高

尽管已有的研究成果表明含氢气体出现在 HPHT 反应腔不利于金刚石的合成, 氢会阻碍石墨向金刚石的转变; 化学方法将含氢化合物(如电木)直接加入 HPHT 反应腔反而会降低合成金刚石的产量, 即氢及氢的化合物直接加入 HPHT 反应腔不利于金刚石 HPHT 合成效果的发挥。但近期的理论与实验研究表明, 石墨植入氢以后, 会造就大量成键方式为四面体 sp^3 杂化的类金刚石碳区, 这有利于金刚石的成核。更为令人振奋的是, Kindlein 等^[13]指出: 当植入石墨中氢的剂量为 $1 \times 10^{17}/\text{cm}^2$ 时, HPHT 合成金刚石的产量会增加 46%。可见, 对石墨进行氢植入预处理有利于提高金刚石的成核与产量。

2.2 氢有利于 HPHT 合成金刚石品级的提高

含石墨包体的灰色金刚石 HPHT 优化结果^[14]显示, 随着石墨中 C-H 键的断开, 氢原子会被邻近的金刚石中带负电且未被补偿的结构缺陷所捕获; 边缘 C 原子也会从石墨结构中逃离、扩散, 被金刚石中的空穴、位错等所捕获, 致使空穴湮灭、位错消失。最终色心浓度降低、晶体完美化, 达到优化的目的, 即 HPHT 下, 石墨中一定量的 C-H 键有利于提高金刚石的品级。

2.3 氢有利于 HPHT 合成金刚石粒度的增大

HPHT 下金刚石生长模型的研究表明, 金刚石具有片层式及杂质诱导位错式等长大模型。其中螺旋位错式生长更有利于金刚石的生长。因为从理论上来说, 它可以使生长面成为一个连续的螺旋面, 提供一个无穷尽的台阶源, 从而消除二维成核的必要性, 使在远低于二核成核临界驱动力的作用下金刚石仍能生长, 这或许正是国际上获得粗颗粒金刚石的重要途径之一。理论上将氢植入石墨后 HPHT 下物质体系中将富含游离态氢, 一方面氢在一定阶段会补偿生长片层上的缺陷, 使片层式生长得以较平稳地进行; 另一方面氢在金刚石中会形成点缺陷与扩展缺陷, 成为缺陷的制造者, 加速位错的产生。从这个角度来分析, 氢确实有利于提高合成金刚石的粒度与品级。

2.4 植入氢石墨作为碳源使 HPHT 下合成金刚石的物质体系趋向于自然环境

从当前绝大部分静压触媒法合成金刚石的物质体系来看, 无论是触媒剂、碳源, 还是传压介质都是无机物, 因此, 在某种意义上说金刚石的静压触媒法合成可以归属为无机合成; CVD 金刚石薄膜是在原子氢或分子氢的触媒下, 甲烷(CH_4) 分解($\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + \text{H}_2$) 在基片上沉淀而成, 这似乎是以有机合成为主。然而, 前人和笔者的研究显示, 天然金刚石形成于富含无机和有机组分的地球深部, 而且在天然金刚石中也有很多 C-H 键。这种物质体系上的差异或许是决定绝大部分工业上 HPHT 及 CVD 合成金刚石粒度小、品级差的关键原因之一。由此看来, 适当地引入氢进入石墨, 将在无机合成中出现有机组分, 使物质体系趋向于天然金刚石形成的物质体系, 这是因为含氢石墨在结构上是苯-芳香族分子的衍生物。

3 结 语

氢在金刚石中往往以一定的化学态形式存在, 在不同类型的金刚石中氢会以不同的电荷状态进行迁移与扩散, 也可以与其他杂质元素 N、B、P 等作用形成(N, H)、(B, H)、(P, H) 对。

为高温高压合成金刚石的物质体系中引入倍受 CVD 及天然金刚石研究关注的氢, 有利于提高高温高压合成金刚石的产量、粒度及品级, 也将丰富高温高压合成金刚石的成核与长大理论; 在一定程度上, 还可用来指导金刚石合成技术中的材料与工艺设计, 推动高温高压合成金刚石工业的发展。为模拟天然金刚石的形成与探讨地球深部的动力学过程提供科学线索。

参考文献(References):

- [1] Field J E. The properties of diamond[M]. London: Academic Press, 1979. 1- 80.
- [2] Ying Dai, Bai Biao, Dadi Dai. The role of dangling bond, hydrogen and adsorbate in diamond surface conduction[J]. Diamond and Related Materials, 2003, 12: 15- 19.
- [3] 陈丰, 丁振华, 郭九皋, 等. 金刚石中的分子氢[J]. 科学通报, 1994, 39(15): 1403- 1404.
Chen Feng, Ding Zhenhua, Guo Jiugao, Xue Lihui, Ye Xianxian. Discovery of molecular hydrogen in diamond[J]. Chinese Science Bulletin, 1994, 39(15): 1403- 1404. (in Chinese)

- [4] Woods G S, Collins A T. Infrared absorption spectra of hydrogen complexes in type I diamond[J]. J. Phys. Chem. Solid, 1983, 44(5): 471– 475.
- [5] 彭明生, 杨志军, 林冰. 金刚石中的成键氢[J]. 高校地质学报, 2000, 6(2): 145– 148.
Peng Mingsheng , Yang Zhijun , Lin Bing. Bonded hydrogen in diamond[J]. Geological Journal of China Universities, 2000, 6(2):145– 148. (in Chinese with English abstract)
- [6] 杨志军, 彭明生, 苑执中. 金刚石中氢的研究及其意义[J]. 地球科学进展, 2002, 17(1): 91– 95.
Yang Zhijun , Peng Mingsheng , Yuan Zhizhong. The research of hydrogen in diamond and its significance[J]. Advance in Earth Sciences, 2002, 17(1):91– 95. (in Chinese with English abstract)
- [7] 杨志军, 彭明生. 金刚石中晶格氢的 UHF 法计算分析[J]. 矿物学报, 2003, 23(2): 149– 152.
Yang Zhijun , Peng Mingsheng. The UHF analysis of lattice hydrogen in diamond[J]. Acta Mineralogica Sinica, 2003, 23(2),149– 152. (in Chinese with English abstract)
- [8] 杨志军, 彭明生, 谢先德, 林冰, 苑执中. 天然金刚石结构中氢的赋存状态[J]. 矿产与地质, 2001, 15(2): 141– 145.
Yang Zhijun , Peng Mingsheng , Xie Xiande, Lin Bing, Yuan Zhizhong. Occurrence of the hydrogen in natural diamond structure[J]. Mineral Resources and Geology, 2001, 15(2), 141– 145. (in Chinese with English abstract)
- [9] 杨志军, 彭明生. 金刚石中分子氢的赋存状态研究[J]. 矿物岩石, 2003, 22(3): 9– 12.
Yang Zhijun , Peng Mingsheng . A study on the existing states of molecular hydrogen in diamond[J]. Journal of Mineralogy and Petrology, 2003, 22(3), 9– 12. (in Chinese with English abstract)
- [10] Roger D A, George R R. Water in minerals(?) A peak in the infrared[J]. J. Geophys. Research, 1984, 89 (B6): 4059 – 4071.
- [11] 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[J]. 光谱学与光谱分析, 2002, 22(2): 241– 244.
Yang Zhijun , Peng Mingsheng , Yuan Zhizhong. Study on the micro-infrared spectra of type Ia diamond[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis , 2002, 22(2), 241– 244 (in Chinese with English abstract)
- [12] Saguy C, Cytermann C, Fizgeer B, Richter V. Diffusion of hydrogen in undoped, p-type and n-type doped diamonds[J]. Diamond and Related Materials, 2003, 12: 623– 631.
- [13] Kindlein W Jr, Livi R P, Balzaretti N M. Effect of hydrogen implantation on the graphite used in high pressure diamond synthesis[J]. Diamond and Related Materials, 2000, 9: 22– 25.
- [14] Vins V G, Kononov O V. A model of HPHT color enhancement mechanism in natural gray diamonds[J]. Diamond and Related Materials, 2003, 12: 542– 545.