

宝石级金刚石材料研究的进展

彭明生¹, 杨志军^{1,2}, 苑执中¹

(1. 中山大学 宝石矿物材料研究所, 广东 广州 510275; 2. 中国科学院 广州地球化学研究所, 广东 广州 510640)

摘 要: 金刚石的研究将推动超硬矿物材料学、宝石矿物材料学, 半导体材料科学甚至纳米材料科学等的发展。本文综述了金刚石中的 N、H、O、B 及过渡金属等杂质元素。近年来金刚石的合成及优化处理的研究成果, 探讨了有关的研究方法, 为宝石级金刚石材料的系统化研究提供了较为详尽的资料。

关 键 词: 金刚石; 杂质元素; 合成; 优化

中图分类号: P578.1+6 文献标识码: A 文章编号: 1007-2802(2002)03-0187-05

对地幔碳元素矿物相——金刚石的研究一直是矿物学家和材料科学家关注的焦点之一。一方面, 对金刚石形成的物理化学条件等的研究有力地推动了地幔矿物学及矿床学的发展; 另一方面, 对金刚石中的杂质及其相关缺陷的深入探讨, 有利于分析金刚石性能的变化规律, 并以此为契机所进行的金刚石的合成与优化处理, 都丰富了超硬矿物材料学、宝石矿物材料学、半导体材料科学甚至纳米材料科学等的研究内容。

西部有丰富的宝石矿物资源, 如新疆阿尔泰的有色宝石, 云南哀牢山的祖母绿、红宝石等 10 余种宝石矿物^[1], 广西合浦的海水养殖珍珠和贵州马坪的 II 型金刚石等。20 世纪 60 年代, 我国已成功合成了小颗粒金刚石, 随后研究不断取得进展^[2-4]。80 年代末期, 作者开始从事宝石矿物材料的优化处理, 并与中国原子能研究院合作研究宝石的辐射着色。同时在不同高温条件下对湖南沅水金刚石进行了优化处理^[5]。但是, 受实验条件限制, 研究工作进展缓慢(特别是对宝石级金刚石的合成和优化处理)。目前, 全世界天然产出的金刚石远远不能满足工业、国防和人民生活的需要, 这就迫使人们加大金刚石材料的研究力度, 尤其是对金刚石中的杂质元素、合成技术及优化处理的研究。

1 宝石级金刚石中的杂质元素

中子活化分析(Neutron Activation Analysis, NAA)

表明^[6], 金刚石体内(不包括包裹体中)含有 53 种微量元素; 离子束分析(Ion Beam Analysis, IBA)研究进一步表明^[7], 氮是金刚石中最主要的杂质元素。此外, 金刚石中还存在大量的 H、O 及 Ni、Co 等过渡金属元素。硼(B)则是造成一些金刚石呈 p 型半导体属性的重要杂质元素。

(1) 氮杂质: 氮作为一种施主杂质元素在金刚石中的含量最高, 分布最广, 也是至今研究得最为详细的杂质元素^[8]。当前主要根据氮在金刚石中的含量, 将金刚石划分成 IaA 型、IaB 型、Ib 型、IIa 型、IIb 型及混合型等类型, 并建立了氮在金刚石中赋存状态的各种结构模型(如单氮, A 氮心, B 氮心, N3 心及片晶氮等)。另外, 氮对金刚石的颜色具有重要意义: 决定金刚石的黄色色调。由此看来, 氮对金刚石的宝石材料学属性具有决定性意义。

(2) 硼杂质: 硼作为一种受主杂质元素, 在金刚石中的含量一般比较低(< 1%)。但它的出现将会对金刚石的半导体属性产生重大影响。此外, 硼还影响金刚石的蓝色色调。可以说, 硼对金刚石的半导体材料学及宝石材料学属性具有重要意义。

(3) 氢杂质: 由于受研究技术的限制, 直到 20 世纪 70 年代中期, 随着现代测试技术的发展, 尤其是高分辨率 γ 射线检测器的问世, 研究人员才通过离子束分析发现金刚石中还存在大量的氢(H)。但是, 关于氢在金刚石中的赋存状态的研究目前仍处于起步阶段。只是已发现氢在金刚石中是以一定的

收稿日期: 2001-09-13 收到, 2002-02-27 改回

基金项目: 广东省自然科学基金资助项目(980269)

第一作者简介: 彭明生(1938—), 女, 教授, 博士生导师, 主要从事矿物物理与矿物材料研究。

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、 H_2 分子、—OH、 H_2O 及 HF 等^[9-13]。另外, 氢在金刚石结构中是自陷的。

金刚石中氢的研究既有重要的理论意义, 又有重要的实践意义。首先, 氢的存在将影响金刚石的电导率、热导率及红外传播。氢作为一种杂质元素, 其钝化作用和对费米能级的调整将直接影响金刚石在微电子方面的应用; 其次, 原子氢和分子氢在 CVD 金刚石薄膜生长环境中起控制作用, 它们触媒(催化)和提高在低压下含碳氢化物合成金刚石的可能性^[14]。而作为从地幔迅速带至地表的矿物, 对金刚石中氢的研究将有助于深入了解金刚石的形成、生长, 以及揭示地幔、地核中的许多疑难问题。第三, 金刚石具有纳米材料的一个重要特性, 即宽的带隙(wide band gap)。第四, 人们发现在很有可能成为 21 世纪纳米材料中心的 C_{60} 分子(fullerenes) 中存在隶属于 C—F 键的 54~ 57 MHz 的四极偶合频率, 这一频率与金刚石中的 C—F 键的频率完全相同^[8]。由此看来, C_{60} 分子与金刚石间存在某种关联(如都存在 sp^3 杂化键)。然而, 由于氢的存在, 破坏了这种关联, 从而对 C_{60} 分子和金刚石的性能产生巨大的影响。最后, 作者在进行金刚石的优化处理过程中发现, 氢的存在将影响金刚石的颜色, 而且有证据表明, 它将引起金刚石的灰色色调。由此可见, 氢对于金刚石在宝石材料学、电子材料科学及纳米材料科学均有重要意义。

(4) 氧杂质: 由于受到研究手段的制约, 目前对金刚石中的氧杂质的赋存状态研究基本属于空白。只是在金刚石中所发现的 —OH 及 H_2O 等与氧有关; 另外, 在对金刚石的表面矿物学研究时发现大量的氧存在, 且是以 $\rightarrow C=O$, $-COOH$, $-COH$ 和 $>C-O-C<$ 等有机基团的形式存在^[6]。从这个意义上来说, 氧杂质对于金刚石的表面矿物材料学有重要意义。

(5) 过渡金属杂质: 引起人们对金刚石中过渡金属元素杂质的注意, 应归功于金刚石的高温高压合成过程中过渡金属元素的触媒作用。当前研究发现, Ni、Co 等过渡金属元素可以替代金刚石的主元素(碳)而进入晶格, 也可以存在于金刚石的空隙中^[5], 还可以与金刚石中的其它杂质元素(如氮)形成复杂的化学键。由此可见, 过渡金属元素杂质对于宝石级金刚石的合成有重要意义。金刚石中的其

它几十种杂质元素, 由于研究程度较低或不是十分重要, 在此不一一赘述。

2 宝石级金刚石的合成^[15-18]

合成金刚石始于 20 世纪 50 年代。宝石级合成金刚石于 70 年代由美国通用电器公司 GE 首获成功。随后日本住友公司、De Beers GE 公司和俄罗斯均成功地合成宝石级金刚石。目前技术最好的 De Beers 公司已经可以合成出无色、高净度者, 但成本较高; 俄罗斯合成的宝石级金刚石多为黄色, 净度往往比无色者要高。

2.1 宝石级金刚石的合成方法

当前美国通用电器公司 GE、日本住友公司及 De Beers GE 公司的合成宝石级金刚石系采用“压带法”(belt); 俄罗斯则采用“裂隙球体法”(Split sphere), 反应舱仍为立方体, 而外侧由 6 个碳化钨制成的八个向外弯曲的四边形八面体, 每一个八面体之外再有一层由八个三角形向外弯曲且彼此相连的圆球形压机, 压力约 5.5~ 6.5 GPa, 电加热到 1350~ 1700 °C, 触媒为铁、硫、铝、铜等, 生长 1 克拉大的晶体约需 5 天。

2.2 宝石级合成金刚石的特征

根据红外光谱资料, 至今所合成的金刚石主要有 Ib、IIa 及 IIb 型, 极少数为 Ia 型。

合成宝石级金刚石基本以立方体-八面体聚形为主体, 极少数为菱形十二面体、四角三八面体等。天然金刚石极少有立方体和八面体聚形, 多以单形为主。合成宝石级金刚石原石表面较平滑, 呈规则或不规则树枝状, 晶棱和晶角一般较尖锐, 但部分面上发育有不规则隆起和凹坑。天然金刚石在形成过程中一般均遭受不同程度的熔蚀, 晶面呈曲晶面且晶棱和晶面钝化, 晶形常呈浑圆状。另外, 未加工的和部分加工过的合成金刚石均残留有孪晶片。

早期俄罗斯生产的黄色合成宝石级金刚石由于氮含量较高, 致使在生长过程中金刚石晶体中存在生长带分区, 又由于不同的晶面对杂质的吸收不同, 使合成金刚石中出现明显的颜色分区。另外, De Beers 合成的含硼蓝色金刚石, 切割后也可见颜色分区, 这也是因为不同晶面不同单形对硼的选择性吸收所致。

合成宝石级金刚石中的包体多为金属包体, 呈浑圆状、棒状、八面体、针状与放射纤维状。反射光下呈黄色、黑色、金属光泽。透射光下则不透明。推

测为合成过程中溶剂所致。

日本住友公司的合成金刚石和俄罗斯的合成金刚石在荧光特征上有不同之处。住友和 De Beers 的合成金刚石一般在长波紫外线照射下没有荧光,但在短波紫外线照射下具有中等至强的黄色或黄绿色荧光;而俄罗斯黄色合成金刚石对不同波长的荧光作用是不同的,荧光强度在长短波下无法区分,但由荧光图像可以见到特征的生长带分区,这在天然金刚石中是不存在的。另外,俄罗斯无色合成宝石级金刚石对长短波的反应不同,短波紫外光下有荧光反应者多有磷光。荧光下金刚石中央有微弱的十字暗影而无上述生长带分区;无色及蓝色合成金刚石的鉴定特征是有强的、持续时间长的磷光现象。

天然金刚石与合成金刚石的一个重要的区别是可见光谱上,天然金刚石 95% 以上有特征的 415 nm 峰(N3),而合成金刚石缺失该峰。

3 宝石级金刚石的优化处理

当前对宝石级金刚石的优化处理主要包括:辐射着色处理、镀膜处理、激光打孔处理、充填处理及高温高压处理等。

3.1 辐射着色处理^[5,6]

研究表明,宝石级金刚石的颜色主要是其中的结构缺陷所致,因此如果能人为地造就结构缺陷,就可以达到优化目的;这可以通过辐射来实现。当前主要用于辐射着色的方法有: α 粒子辐射、中子辐射、高能电子流辐射、 γ 射线辐射及质子辐射等。

(1) α 粒子辐射:用 α 粒子辐射处理宝石级金刚石,最早是 1904 年克鲁克斯使用镭放射出的 α 粒子进行的。结果使金刚石产生类似电气石的绿色;这样的宝石至少保持 50 年之久的放射性,且即使将其表面产生的绿色色斑抛掉,其放射性依然存在,对人体有害。将经镭处理过的金刚石在暗淡无光的炽热炉中加热几个小时,可以破坏辐射及放射性。现代一种新的处理技术是用元素镅产生的 α 粒子轰击金刚石,结果使金刚石变成鲜艳的绿色;进行强力清洗后,不再有任何放射性痕迹。用回旋加速器产生快速运动的 α 粒子轰击金刚石,也能使其着上绿色色调,曝光过度则成黑色,冷却处理不当则可能成褐色。这种处理产生的颜色深度仅及表皮,重新琢磨其颜色即可消失。处理后几小时其放射性可消失。

(2) 中子辐射:利用中子流辐射处理宝石级金刚石,由于中子不带电荷,能直接穿透晶体,结果会破

坏其局部晶格,形成局部完全无序的区域及空位。这种方法可使整粒宝石级金刚石改色,且一般是永久性。据 B. Metcalfe 的实验,八面体的无色宝石级金刚石经过强度为 1.012×10^{12} 中子数/cm² 的中子流辐射,处理时间相同则宝石的颜色强度也相同,每次处理后宝石的颜色是均匀地分布在整粒金刚石中。经 1 h 处理后,宝石级金刚石产生非常浅的绿色调;时间为 2 h,颜色稍加深,成为浅绿色;时间为 5 h,则形成非常明显的绿色;当处理时间为 50 h 时,宝石级金刚石变成煤黑色且不透明。对所要求的一定强度的颜色而言,所需的时间(以中子流强度为 $1.012/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$ 计),与样品重量的立方根成反比。

将以上实验所得的金刚石置于氩气流中热处理发现,浅绿色宝石级金刚石在 250℃ 下经过 0.5 h 的热处理后绿色色调明显减退;经过 250~800℃ 的热处理后,浅绿色色调完全消褪,在原无色的样品中产生非常浅的黄色;颜色较深的绿宝石级金刚石在 250℃ 下经长时间的热处理后,绿色色调消失而呈琥珀色调。经长时间辐射处理的黑色不透明宝石级金刚石,经 800~900℃ 的热处理,则产生一种相当柔和的带黄褐色的棕色色调。但天然的黑色宝石级金刚石在 800℃ 下加热却没有观察到任何变化。

(3) 高能电子流辐射:利用高压线性加速器的电子流轰击可使金刚石呈蓝—绿到蓝色色调。由于高能电子流作用过程中会产生热量,可能破坏色心或使宝石产生裂纹,所以在处理过程中需使用冷却循环系统来冷却样品。由于电子是带电粒子,故一般能量的电子束不能穿透宝石级金刚石,其诱发的颜色只是表层的(2~4 μm)。而高能的电子束则会在宝石的内部产生对人体有害的放射性。

(4) γ 射线辐射: γ 射线能使金刚石均匀着色,但即使是使用非常强的辐射源,这个过程也需要几个月时间,结果使宝石呈蓝色色调的绿色。

(5) 质子辐射:质子辐射处理所产生的绿色色调类似于中子辐射处理的结果,但费用极高,且使宝石级金刚石带有一定强度的放射性,故这种方法没有实际应用。

3.2 高温高压处理^[19,20]

用高温高压对金刚石进行处理可以改变其颜色^[15,16];颜色的改变与钻石的类型有关。Ia 型的咖啡色钻石经高温高压(2000℃ 以上)热处理,颜色可变成黄绿色。而 IIa 型的咖啡色钻石经高温高压处理则变成无色,检测发现其红外光谱中无单氮峰。

这是一种新的改色技术,提高了钻石色级,有较好的经济效益,却给市场造成新的混乱。

3.3 镀膜处理^[21~23]

钻石的颜色可以通过表面涂有色薄膜而改变,早期的薄膜形式是利用照相机镜头涂层的氧化物。它须在酸中煮沸几分钟才能使之褪色,但由于其自身浅紫色彩虹状的表面光泽而可以在高倍显微镜下被检测出。同时由于其硬度远低于钻石而可由简单的刻划实验而分辨出它的存在与否。

近年来发现用化学气相沉积法(CVD)可以生长出由碳原子组成的、具有金刚石结构的多晶体材料,并成功地沉积于基体之上,这就是金刚石膜(DF)。其基本原理是利用一种能量(势能、电能或光能),使碳氢化合物(如甲烷、乙醇等)气体离解,产生活化的碳离子。这些碳离子在一定条件下沉积在同质或异质基底(如立方氧化锆、硅、钼或碳化硅等)上生长金刚石膜(DF diamond film)。目前的金刚石膜绝大多数为多晶结构,用外延技术已能生长很薄的单晶金刚石膜。金刚石膜是21世纪的新材料,DF的成分、结构和性能与天然金刚石一样,能提高宝石的重量如0.99 ct的金刚石上用CVD法沉积DF,使重量增加到1 ct以上。在钻石上生长有色的金刚石膜即可以改善钻石颜色或使无色钻石变为有色。目前已报道的有日本的住友电子工业公司在几乎无色金刚石八面体上镀以厚达20 μm的蓝色DF,改善金刚石的色彩。这种金刚石为天蓝色,是良导(电)体。

3.4 激光打孔与充填处理^[24]

激光打孔的初衷是淡化钻石中的深色包体,减弱其可见程度,以明显改善钻石的净度。打孔过程是聚集激光在钻石上打一个通向内部包体的微小细管或孔,以便使渗入的氢氟酸把包体除去或“漂洗掉”。多数激光孔非常窄且较直,从单个包体延伸至钻石表面。然而,当激光的聚集点需转到钻石相同区域的另一个包体时,有些激光孔会显得弯曲和长度变化。通常激光孔的外观像一个直径基本均匀的微白色细小针状管道,在钻石表面上,窄狭的管道显得较宽,截面较圆,在反射光下沿激光孔开口会有一个小凸缘。而近来出现的激光打孔则部分是故意模仿裂隙的形态,形成的羽裂隙状具有较大的欺骗性。

充填处理是激光打孔后,在高温、高压条件下将高折射率的物质注入钻石裂隙中,使裂隙愈合,以提高钻石的净度^[14]。

4 结 语

天然金刚石形成于高温高压条件下,从地幔的硅酸盐熔体中结晶而成,熔体成分、结晶过程都相对比较复杂;正是由于这种复杂性,使至今人们都不能在实验室获得可以真正与天然金刚石相媲美的金刚石材料。这一切又正好促使金刚石研究人员扩大其研究范围。

参考文献:

- [1] 孙克祥. 云南宝石成矿地质作用[J]. 云南地质, 1996, 15(1): 81-90.
- [2] 彭明生, 郑轶. 有关碳和碳材料的几点思考[J]. 矿物岩石地球化学通报, 1999, 8(4): 211-212.
- [3] 郭九皋. 中国天然金刚石研究的某些进展[A]. 中国地质科学探索[M]. 北京: 北京大学出版社, 1990. 240-249.
- [4] 彭明生. 宝石优化处理与现代测试技术[M]. 北京: 科学出版社, 1995.
- [5] 彭明生, 李湘祁. 金刚石的优化处理[J]. 湖南省矿物岩石地球化学论文集[C]. 湖南地质, 1992, (增刊): 17-21.
- [6] Field J E. The properties of natural and synthetic diamond[M]. London: Academic Press, 1992. 36-41, 81-179.
- [7] Sellschop J P F, Connell S H. Carbon and its analysis[J]. Nucl. Inst. Method, Phys. Res. B., 1998, (136-138): 1253-1258.
- [8] Kaiser W, Bond W L. Nitrogen, a major impurity in common type I diamond[J]. Phys. Rev., 1959, 115: 857-863.
- [9] 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.
- [10] Bridgton P, Jones R, Lister G M S. Hydrogen in diamond[J]. J. Phys. Chem., 1988, 21: L1027-L1031.
- [11] 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.
- [12] 薛理辉, 邓尔森, 谈逸梅, 等. 天然金刚石中的结构水[J]. 科学通报, 1994, 39(18): 1691-1692.
- [13] 杨志军, 彭明生, 谢先德, 等. 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.
- [14] Maclear R D, Connell S H, Doyle B P, et al. Quantitative trace hydrogen distributions in natural diamond using 3D-micro-ERDA microscopy[J]. Nucl. Inst. Method Phys. Res. B., 1998, (136-138): 579-582.
- [15] 林铭西. 粗粒金刚石的生长及热力学条件的确定[J]. 高压物理学报, 1994, 8(1): 36-42.
- [16] 丁立业. 金刚石生长的高压溶剂中碳的输运及影响[J]. 高压物理学报, 1994, 8(2): 146-152.
- [17] 姚裕成. Belt型超高压模具若干问题研究和降低金刚石生产成本的途径[J]. 人工晶体学报, 1995, 24(2): 166-171.
- [18] 罗湘捷. 高温高压下B4C合成金刚石的研[J]. 高压物理学报, 1997, 11(4): 266-269.

- [19] 苑执中. “GE POL” 茶色钻石改白色处理及对钻石业的影响 [J]. 宝石和宝石学杂志, 2000, 1(4): 13- 15.
- [20] 苑执中, 彭明生, 杨志军. 高压高温处理改色的黄绿色金刚石 [J]. 宝石和宝石学杂志, 2000, 2(2): 29- 316.
- [21] Iakoubovskii K, Adriaenssens G J. Characterization of the broad band luminescence in CVD and synthetic Ib diamond [J]. *Diamond and Related Materials*, 2000, 9: 1017- 1020.
- [22] Iakoubovskii K, Adriaenssens G J, Yeykens K. Study of defects in CVD and ultradisperse diamond [J]. *Diamond and Related Materials*, 1999, 8: 1476- 1479.
- [23] 胡晋生, 等. EACVD 金刚石薄膜 plane-view 样品的观察 [J]. *人工晶体学报*, 1991, (1): 55- 63.
- [24] 苑执中. 喇曼光谱仪检测填充钻石 [J]. *中国宝石*, 1998, 2: 53 - 54.

Advance in Research of Gemological Diamond Materials

PENG Ming-sheng¹, YANG Zhi-jun^{1,2}, YUAN Zhi-zhong¹

(1. *Department of Geoscience, Zhongshan University, Guangzhou 510275, China;*

2. *Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China)*

Abstract: The research of diamond have being promoting the development in the mantle mineralogy, material sciences and gemology etc. The advances in research of impurities in diamond (N, H, O, B and transition metal, etc.), synthetic mechanism of diamond and the improving treatment and enhancement of diamond is very useful to the study of gemological diamond materials.

Key words: diamond; impurity; synthesis; improving treatment and enhancement