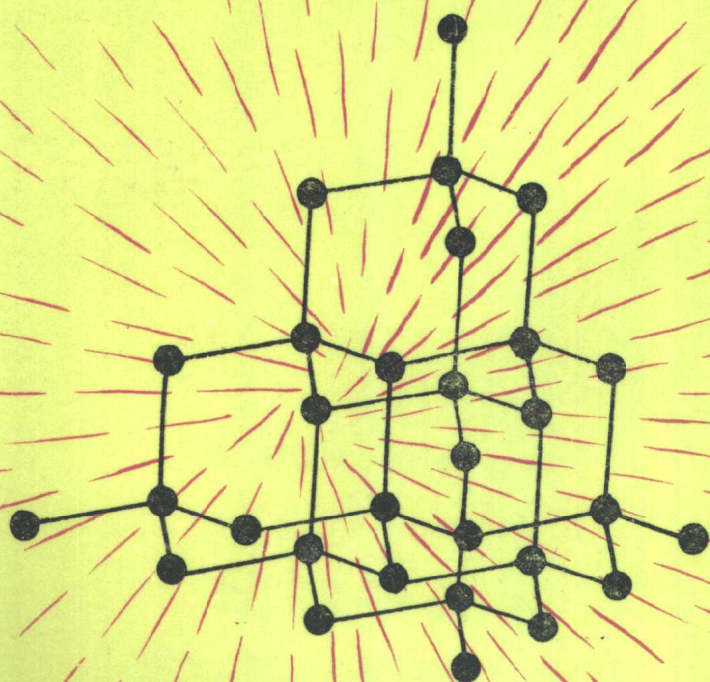


# 等离子体喷射法 气相生长金刚石

李惠琪 李惠东 何鸣鸿 著



煤炭工业出版社

# 等离子体喷射法气相 生长金刚石

李惠琪 李惠东 何鸣鸿 著

煤炭工业出版社

(京)新登字042号

图书在版编目(CIP)数据

等离子体喷射法气相生长金刚石/李惠琪等著. —北京:  
煤炭工业出版社, 1995

ISBN 7-5020-1213-3

I.等… II.李… III.等离子喷射-气相生长-金 钢 石-  
人工合成 IV.TQ164.8

中国版本图书馆CIP数据核字(95)第06396号

等离子体喷射法气相生长金刚石

李惠琪 李惠东 何鸣鸿 著

责任编辑: 向 云 霞

\*

煤炭工业出版社 出版

(北京安定门外和平里北街21号)

北京怀柔燕文印刷厂 印刷

新华书店北京发行所 发行

\*

开本850×1168mm<sup>1/32</sup> 印张 5<sup>1/2</sup>

字数139千字 印数 1—470

1995年8月第1版 1995年8月第1次印刷

书号 3981 G0330 定价 5.80元

## 内 容 提 要

本书从金刚石的微观结构、性能和气相生长金刚石的基本原理出发，比较系统地论述了低温等离子体的生成、热流体力学性质、电磁学性质及其控制，离子体喷射法生长金刚石的设备研制现状与发展，各工艺参数对金刚石膜层生长的影响，金刚石膜的各种工业应用等。

本书可供从事材料研究、生产、应用的工程技术人员阅读，同时也可作为大专院校有关教师、研究生的教学参考书。

# 前 言

气相生长金刚石是近年来才在世界上少数工业发达国家获工业开发价值的人工合成金刚石的高新技术。该技术是通过将含有碳元素的气体与氢气的混物流经高温区或其他高能量密度区域,使之部分活化,即部分发生分解与电离,然后在适当温度的基体表面均匀生长出一层纯的金刚石膜层来,以满足不同的使用要求。这一技术的核心内容是气体的活化方法,也就是获得低温等离子体的方法。目前应用较为成熟的有热丝法、微波法和等离子体喷射法等,其中以等离子体喷射法的效率最高、潜力最大。用等离子体喷射法可以在各种刀具表面镀覆高纯度金刚石膜、生产半导体热沉、X光和强激光窗口材料、整体金刚石导弹头罩及金刚石微粉等。

本书比较系统地论述气相生长金刚石的工艺发展历史,在综合介绍了各种各样的目前成熟的、不成熟的或正在探索的气相生长金刚石的工艺方法之后,重点介绍生长速率最高,而且已经开始工业应用的等离子喷射气相生长金刚石的工艺与设备。许多公开发表的论文中将其称为等离子体喷射气相沉积金刚石膜,或DC-PJ (DC Plasma Jet)即直流等离子喷射法,更详细一点的称为DC-PJ CVD DF (DC Plasma Jet Chemical Vapor Deposition of Diamond Films)即直流等离子体喷射化学气相沉积金刚石膜。二者实质都是一样的。在本书中主要称作等离子体喷射气相生长金刚石,原因是考虑到用该方法还可以生产金刚石粉末产品或复合涂层等,另外“生长”比“沉积”表达的含义更明确。

尽管气相法生长金刚石的历史可以追溯到1911年,但是,真正引起人们普遍关注并在设备和工艺研究方面取得突破性进展却

是70年代中期以后的事。这一制造材料新方法的诞生也引起了理论界的极大兴趣，各种假说与物理生长模型相继出现，但都存在着程度不同的缺陷。为使读者对低压下金刚石生长机制有所了解，本书对近年来较为普及的几种学说作了介绍。鉴于等离子体是一种新型的工业热源，其内在性质与其他状态的物质有着很大的不同，目前又在工业上获得了越来越多的应用，然而将其作为工科院校的一门技术基础课尚未普及，因此本书用一定的篇幅来介绍低温等离子体的有关性质，这对于深入了解金刚石生长机制以及设备研制与工艺控制思想极有帮助。

由于气相生长金刚石镀膜、覆膜、剥离厚膜(Free Standing Films)，以及其他产品具有极大的市场诱惑力，因而促进了设备与工艺研究的步伐。就等离子体喷射气相生长金刚石的方法而言，曾出现过各种设计思想，分别借鉴于等离子切割、喷涂、等离子高能点火器、电弧加热器、等离子体的磁场动态约束与约束装置等，相应出现了各类实验装置，其中绝大多数仅用作研究目的，难以实现产业化。本书对此也作了相应介绍，以使读者有一个全面的了解。本书中所介绍的主要设备工艺等，目前正处在发展之中，但这一高新技术的大规模工业应用已为期不远了。

北京科技大学的杨让教授、吕反修教授，以及河北省科学院的李国华高级工程师、罗廷礼高级工程师、张永贵高级工程师等对作者从事该方向的研究给予了极大的帮助与指导，在此向他们致以衷心的感谢。作者还要感谢史国华教授给予的鼓励与支持，感谢有关同仁的真诚合作与帮助。

由于本书涉及到材料学科中非常活跃的前沿研究领域，而且涉及学科面比较广，加之编写时间仓促，错误之处，敬请读者批评指正。

# 目 录

|                    |    |
|--------------------|----|
| 绪论                 | 1  |
| 第一节 金刚石的结构、性能与应用   | 1  |
| 第二节 气相生长金刚石的工艺发展过程 | 9  |
| 第三节 气相生长金刚石的工艺研究现状 | 11 |
| 一、气体活化方法及设备        | 11 |
| 二、气体成分与配比          | 17 |
| 第四节 气相生长金刚石的机理研究   | 22 |
| 第一章 低温等离子体的性质      | 30 |
| 第一节 等离子体的分类        | 30 |
| 第二节 低温等离子体的热流体力学性质 | 32 |
| 一、等离子体的温度          | 32 |
| 二、等离子体的电导          | 34 |
| 三、等离子体的传热          | 37 |
| 四、热流体力学问题          | 40 |
| 五、等离子体传热的微观机制      | 42 |
| 六、等离子体的焓           | 47 |
| 七、等离子弧柱中的热绕流       | 48 |
| 八、等离子体的流动与热泳现象     | 52 |
| 第三节 低温等离子体的电磁学性质   | 56 |
| 一、洛伦兹力场中的热驱动流      | 56 |
| 二、气体的电离与电流密度       | 60 |
| 三、电子在电场中的扩散        | 63 |
| 四、等离子体流与磁场的相互作用    | 65 |
| 五、等离子体的电磁辐射与碰撞     | 73 |
| 第四节 电弧等离子体的特性      | 77 |
| 一、电弧等离子炬           | 77 |
| 二、电弧的分流与脉动         | 80 |
| 三、电极材料的选择          | 85 |

|                                   |            |
|-----------------------------------|------------|
| 四、电极过程 .....                      | 86         |
| 五、电弧等离子体的热力学性质 .....              | 90         |
| 六、高频与燃烧等离子炬 .....                 | 92         |
| <b>第二章 等离子体喷射气相生长金刚石的设备 .....</b> | <b>96</b>  |
| 第一节 电源设计与输出伏安特性 .....             | 96         |
| 一、等离子炬的负阻特性 .....                 | 96         |
| 二、电源的下降型输出伏安特性 .....              | 99         |
| 三、气体的放电特性 .....                   | 102        |
| 四、电源的设计 .....                     | 105        |
| 第二节 真空与气体控制系统 .....               | 109        |
| 一、真空及水冷系统 .....                   | 109        |
| 二、气体控制系统 .....                    | 112        |
| 第三节 安全保护系统 .....                  | 114        |
| 一、非安全因素及其防止 .....                 | 114        |
| 二、控制电路系统 .....                    | 119        |
| 第四节 适用于气相生长金刚石的等离子炬 .....         | 122        |
| 一、高熔电弧加热器 .....                   | 122        |
| 二、气相生长金刚石的等离子炬 .....              | 124        |
| 三、增加金刚石生长面积与提高内在质量的技术措施 .....     | 130        |
| 四、大截面柔性弧等离子炬 .....                | 136        |
| 第五节 提高热效率的途径 .....                | 138        |
| <b>第三章 等离子体喷射气相生长金刚石的工艺 .....</b> | <b>142</b> |
| 第一节 气体浓度的影响 .....                 | 142        |
| 一、气体的计量 .....                     | 142        |
| 二、气体浓度对金刚石内在质量的影响 .....           | 145        |
| 三、激光拉曼散射方法的应用 .....               | 148        |
| 第二节 等离子体能量密度的影响 .....             | 152        |
| 一、等离子体能量密度对金刚石生长速率的影响 .....       | 152        |
| 二、等离子体能量密度的变化以及对金刚石质量的影响 .....    | 154        |
| 第三节 等离子体喷射气相生长金刚石的工艺发展 .....      | 159        |
| 一、强化基片冷却与前处理 .....                | 159        |
| 二、金刚石膜的后处理 .....                  | 162        |

# 绪 论

## 第一节 金刚石的结构、性能与应用

金刚石是典型的原子晶体，其每个碳原子都以 $SP^3$ 杂化轨道与4个碳原子形成共价单键，组成正四面体排布。由于C—C键的键能大，约为 $347.5\text{kJ/mol}$ ，所有价电子都参与了共价键的形成，使晶体中没有自由电子，所以金刚石不仅硬度大、熔点高（ $3570^\circ\text{C}$ ），并且不导电。

在自然界中，金刚石是一种配位型的非金属矿物。其成分除了碳外，常含有硅、铝、钙、镁、锰、钛、铬、氮等杂质，除了氮以外，均以磁铁矿、钛铁矿、镁铝榴石、绿泥石、黑云母、石墨等包体形式存在。氮原子在金刚石中聚集成非顺磁性片状体，平行于 $\{100\}$ 分布，成为I a型金刚石，其含氮量可达 $0.1\%\text{at}\sim 0.3\%\text{at}$ 。小片状氮的存在降低了金刚石的热导率等物理性质，98%的天然金刚石均属此类。如果不含氮或含氮量极少，而且氮以自由状态存在，这类金刚石具有良好的热导性、解理较发育，则称为II a型金刚石。II a型金刚石在自然界中含量极少。若金刚石中含氮量较少且以分散的顺磁性氮存在于金刚石中，则称为I b型金刚石。I b型金刚石在自然界中也较少见。在金刚石中含有微量的硼、铍、铝等杂质元素，一般呈微带蓝的天蓝色，具有半导体性质，这类金刚石称为II b型金刚石。优质钻石多属此类。目前所知世界著名的巨大金刚石都是II b型金刚石。

金刚石属等轴晶系，其晶体构造如图0-1所示。

在金刚石的晶体结构中，碳原子的排列具有高度的对称性，每个碳原子的周围，均有4个碳原子排列在四面体的锥角顶端，而四面体的每一角顶均为相邻的4个四面体所共有。C—C原子

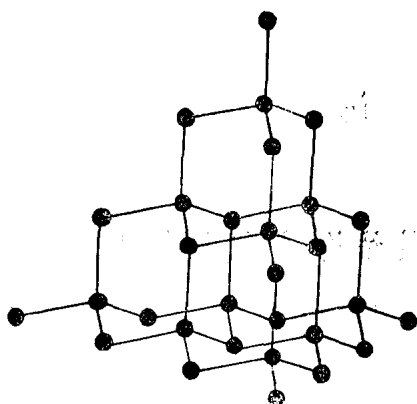


图 0-1 金刚石的晶体构造

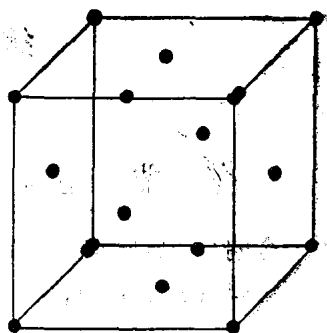


图 0-2 金刚石的晶胞

间以共价键相连结，配位数为4，键间的夹角为 $109^{\circ}28'$ ，每个碳原子与相邻的4个碳原子距离相等，间距为 $1.54450 \text{ \AA}$ 。

按照晶体学的分类原则，金刚石属于面心立方结构，如图0-2所示。每个晶胞内有8个原子，原子位置的坐标分别为 $(0 \ 0$

$0)$ ,  $(\frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ 0)$ ,  $(0 \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2})$ ,  $(\frac{1}{2} \ 0 \ \frac{1}{2})$ ,  $(\frac{1}{4} \ \frac{1}{4} \ \frac{1}{4})$ ,  
 $(\frac{3}{4} \ \frac{3}{4} \ \frac{1}{4})$ ,  $(\frac{1}{4} \ \frac{3}{4} \ \frac{3}{4})$ ,  $(\frac{3}{4} \ \frac{1}{4} \ \frac{3}{4})$ 。金刚石的晶格常数在298K时为 $3.56683 \text{ \AA}$ 。

另外还有一种全部由 $SP^3$ 键构成的六方金刚石 (Lonsdaleite), 每个晶胞内有4个原子，原子位置的坐标分别为 $(0 \ 0$

$0)$ ,  $(0 \ 0 \ \frac{8}{3})$ ,  $(\frac{1}{3} \ \frac{2}{3} \ \frac{1}{2})$ ,  $(\frac{1}{3} \ \frac{2}{3} \ \frac{7}{8})$ 。在298K时晶格常数为 $a = 2.52 \text{ \AA}$ ,  $c = 4.12 \text{ \AA}$ 。其结构比上述的面心立方结构稳定性差一些，但性能相近。

金刚石宏观的晶体形态是多种多样的，常见的晶形是八面体和菱形十二面体，其次是立方体。最常见的是按尖晶石律形成的双晶，也有插生双晶，除了平面晶体外，还常见有浑圆形的晶体，

如凸八面体、凸十二面体、凸立方体以及这些单晶构成的聚晶或双晶。在自然界中存在的金刚石大多数是晶体不完整的碎粒、碎片，无明晰的晶棱及晶体顶角，晶面也不平整，常有阶梯状或凹凸不平的“晶面雕刻像”，而且重量大于1克拉的就比较少见，最常见的只有0.2~0.4克拉。图0-3为金刚石的各种晶体形态。

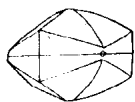
在气相生长金刚石的显微形貌中，也常出现图0-3中的晶体形态，不同形态的出现与气相生长时的工艺参数有关。

由于金刚石特殊的晶体结构，使其具有极高的硬度和耐磨性，是目前所知自然界中最硬的物质。同时金刚石又具有高弹性模量和低摩擦系数的特点，因此可用作刀具、磨料及耐磨涂层。在天然金刚石中，由于铬元素的侵入可使硬度下降(呈绿色)，氮元素的侵入使硬度提高(呈红色)。金刚石不同晶面的硬度也不相同，硬度最高的面是{111}，其次是{110}、{100}等。金刚石抗拉强度的最高值为3000MPa，易沿{111}面发生劈裂，各晶面的劈裂能分别为：{111}面 $10.6\text{J}/\text{mm}^2$ ，{332}面为 $11.7\text{J}/\text{mm}^2$ ，{221}面为 $12.2\text{J}/\text{mm}^2$ ，{331}面为 $12.6\text{J}/\text{mm}^2$ 。故金刚石硬度虽高，但很脆，在不大的冲击力作用下会使金刚石沿晶形的解理面裂开，有缺陷的金刚石耐冲击力就更小了，一旦发生了裂纹，就会以极高的速度传播下去。研究发现，在1800℃以上时，金刚石晶体中的位错有易动性，有可能会产生塑性变形，室温下是否存在位错滑移现象，目前尚不清楚。

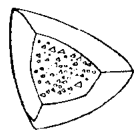
金刚石的硬度与其他矿物硬度比较见表0-1。

表 0-1 金刚石的硬度与其他矿物硬度的比较

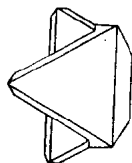
| 硬度<br>方法 | 名称 | 滑石  | 石膏 | 方解石 | 萤石  | 磷灰石 | 正长石 | 石英   | 黄玉   | 刚玉   | 金刚石   |
|----------|----|-----|----|-----|-----|-----|-----|------|------|------|-------|
| 莫氏硬度     |    | 1   | 2  | 3   | 4   | 5   | 6   | 7    | 8    | 9    | 10    |
| 显微硬度     |    | 2.4 | 38 | 109 | 189 | 536 | 795 | 1120 | 1427 | 2060 | 10069 |



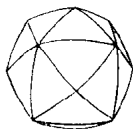
曲面菱形十二面体的双晶



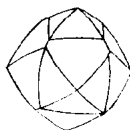
八面体和曲面菱形十二面体的双晶



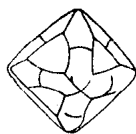
镶嵌状八面体双晶



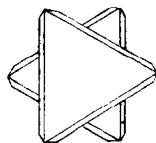
曲面四面体



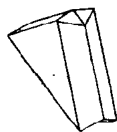
曲面菱形十二面体



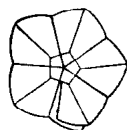
八面体和曲面八面体的聚形



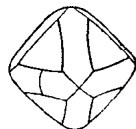
八面体的聚片双晶



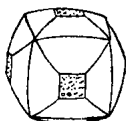
八面体的双晶



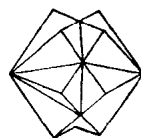
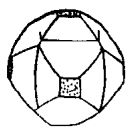
曲面菱形十二面体的聚式双晶



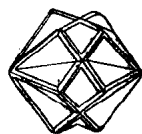
八面体和曲面菱形十二面体的聚形



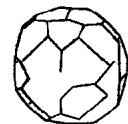
立方体和曲面四面体、菱形十二面体的聚形



立方体的穿孪双晶



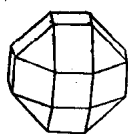
立方体和曲面四面体聚形的穿孪双晶



八面体立方体和曲面四面体聚形的聚形



八面体立方体和曲面菱形十二面体的聚形



八面体立方体和菱形十二面体的聚形

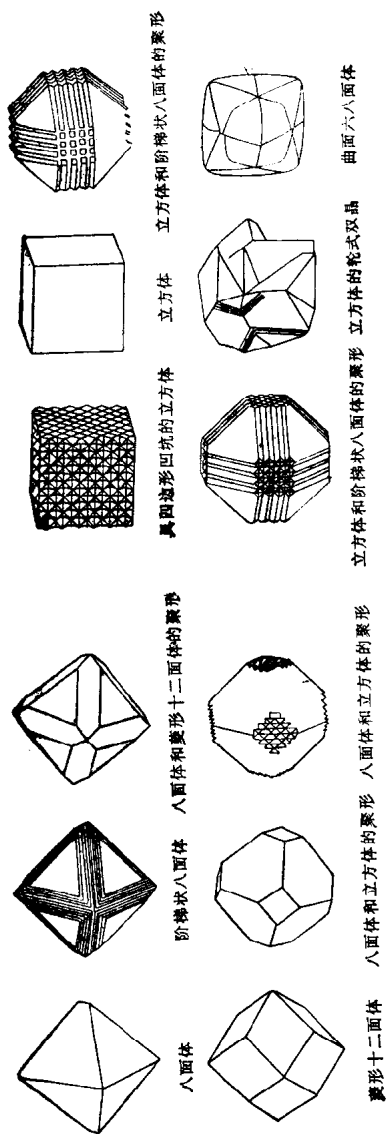


图 0-3 金刚石的各种晶体形态

在所有的固体薄膜中，金刚石的透射光谱带最宽，对可见光与红外光透明，且抗辐照损伤性强，可用于激光窗口或其他透镜材料，或用于光学保护涂层。金刚石的折光率很高，为2.402，石英的折光率仅有1.55。金刚石还具有独特的发光特性，如经过曝晒的金刚石在暗室里可发出淡青蓝色的磷光，在天蓝色的阴极射线或天蓝色的紫外线照射下，可发出较强的亮光来。

金刚石的电阻率大于 $10^{18}\Omega\cdot\text{cm}$ ，击穿电压高于 $10^7\text{V/cm}$ ，饱和电子速度为 $2.7\times 10^5\text{m/s}$ ，并具有高的电阻温度系数、高的载流子迁移率，以及低的热膨胀系数，如室温下为 $0.8\times 10^{-6}\text{K}^{-1}$ ，在1200K时为 $4.8\times 10^{-6}\text{K}^{-1}$ 。令人感兴趣的是金刚石的导热率在室温时为铜的5倍，其值为 $20\text{W/cm}\cdot\text{K}$ ，为硅的15倍。在温度为80K时金刚石的导热率最高，为铜的25倍。上述性能有可能使得人工掺杂气相沉积金刚石膜成为未来优良的半导体材料，制作能够在高温（ $500\sim 700^\circ\text{C}$ ）、高频、高功率或强辐射条件下稳定工作的大规模集成电路。目前已可用来作半导体热沉(Heat sink)、热敏电阻及高灵敏度温度计等。

金刚石的密度为3.52，天然金刚石中由于含有包裹体的种类和数量不同，密度也随之变化，一般为 $3.47\sim 3.56$ 。在气相法生长的金刚石中，由于工艺参数控制不当，常含有不同类型键合的碳，既有 $\text{SP}^3$ 键，也有 $\text{SP}^2$ 键。密度随着 $\text{SP}^2/\text{SP}^3$ 比值的增加而减小。具有这种混合键的膜层称为类金刚石膜(Diamond like films, 简记作DLF)。

金刚石的化学性能稳定，能够耐各种温度下的非氧化性酸，但是不耐强碱、含氧酸盐以及熔融金属。例如用强氧化剂高氯酸钾( $\text{KClO}_4$ )、高氯酸钠( $\text{NaClO}_4$ )在 $380^\circ\text{C}$ 下对金刚石的 $\{111\}$ 面侵蚀181h后，<sup>3</sup>该面出现腐蚀现象。在 $430^\circ\text{C}$ 的硝酸钠熔盐中，以及在熔融的金属中会发生溶解。在氧气中 $600^\circ\text{C}$ 时开始氧化， $720^\circ\text{C}$ 时燃烧，在空气中 $850^\circ\text{C}$ 时燃烧。低真空度如 $1\text{kPa}\sim 1\text{Pa}$ 环境中残存的氧气，会使金刚石表面生成一层致密黑色的石墨膜，可用热的高氯酸或王水除去。该石墨膜的形成温度在 $600^\circ\text{C}$ 以上，

但是并非是金刚石向石墨的固态相变，而是一氧化碳或二氧化碳的转变产物。在干净的惰性气体中加热至 $1500^{\circ}\text{C}$ 时，金刚石才开始发生石墨化转变，在 $2100^{\circ}\text{C}$ 时石墨化加速进行。用离子束侵蚀技术可达到 $2000\text{ \AA}/\text{min}$ 的侵蚀速度。

金刚石为非极性矿物，其表面具有很高的亲油疏水性，润湿接触角为 $80^{\circ}\sim 120^{\circ}$ 。金刚石本身的纯度以及表面的清洁程度都会影响金刚石表面的性能。

由于金刚石具有上述优异的性能，加之在自然界中储量极少，开采极为困难，因而较大尺寸单晶的金刚石成为宝石中的极品，用人工合成的方法制造金刚石也就一直为科技工作者所关注。随着现代工业技术的发展，金刚石已从单纯的工艺装饰品原料变为重要的工业材料。以往用高温高压方法只能制备粉状金刚石，且纯度难以保证，因而主要用于工业目的。

如在机械工业中，金刚石切削工具的应用越来越广。对超硬材料的加工，金刚石车刀是唯一的工具。它能满足高精度机械零件加工的要求。金刚石车刀的特点是寿命长，为高速钢车刀的几百倍，硬质合金车刀的几十倍。加工塑料制品时，金刚石刀具的耐用度为硬质合金的900倍。在内燃机工业中金刚石刀具用于高精度高速精车高硅铝合金活塞缸套是其他刀具无法替代的。但是金刚石刀具最大的缺点是不能加工钢铁零件，因为刀尖处的高温能使金刚石与铁发生化学反应，加速刀具磨损，尤其在高速车削时更是如此。

用金刚石制作的拉丝模，其耐用度为硬质合金拉丝模的200~250倍，加工效率高，可连续拉制，比一般拉丝模高30%~50%，且产品质量好，表面光滑、精度高。对高硬度高熔点的材料，金刚石拉丝模是唯一的工具。但是用天然金刚石制造的拉丝模价格十分昂贵，用高温高压方法受工艺因素限制又无法制造，从而限制了它的推广应用。然而采用化学气相沉积的方法可以在硬质合金拉丝模内孔均匀沉积一层金刚石膜，同样可以经济地获得性能完全一样的金刚石拉丝模。目前已有该类产品开始试用。

在精密磨削或成型磨削中，金刚石修正工具是不可缺少的。用金刚石制成的砂轮是磨削硬质合金的特效工具。金刚石的磨削能力比碳化硅磨料高1万倍。用金刚石砂轮刃磨的硬质合金车刀不会产生微裂纹，精度高、粗糙度低，因而使用寿命比用碳化硅砂轮刃磨的长50%~100%。用金刚石油石研磨汽车发动机气缸时，1块金刚石油石相当于300块普通油石的使用寿命，加工的表面粗糙度能降低两个等级，精度也大有提高。

金刚石锯片可用于切割锗、硅、砷化镓等半导体材料，以及切割花岗岩、大理石、混凝土等建筑材料。在地质钻探方面，金刚石地质钻头的钻进速度比钢粒钻头提高50%~100%，成本降低35%~40%，不但能节省大量的优质钢材，而且所取岩芯质量好，钻井垂直度高。由于用等离子体喷射气相生长金刚石的方法可达到50~100 $\mu$ m/h的生长速率，因而可在硬质合金基片上直接生长出0.5~0.7mm厚的纯金刚石厚膜，代替原来的复合片，可使金刚石地质钻头的制造成本下降，性能提高。

高速气相生长金刚石的方法还可用于低成本地制造金刚石粉末或复合粉末，用来制造大型金刚石陶瓷制品，使之成为未来先进的工程材料。

气相生长金刚石的工艺特点使得它可在各种材料异型面上沉积一层金刚石膜层，因而大大增加了金刚石的应用范围，使金刚石不仅发挥出高硬度高耐磨的特性，也将其他优异性能发挥出来。除了前面所提到的半导体热沉外，还可在扬声器钛振膜表面沉积一层金刚石膜，制造宽音频高保真扬声器。在量具如规尺表面化学气相沉积一层金刚石膜，可提供优异的抗磨损、抗腐蚀性能，其润滑性能与聚四氟乙烯相似，因而可免除对量具的经常校验及修复。同样道理，气相生长金刚石也可用于光学涂层、耐磨蚀工艺品涂层等。另外由于金刚石的成分为碳，与人体不起排异反应，故经气相镀膜后的材料用作人体植入材料是很理想的。

气相生长金刚石膜在军事上也有广泛的用途。如美国在大功率直流等离子喷射气相生长金刚石膜设备上生产直径150mm、厚

度2~3mm的整体金刚石导弹头罩等。这类大型设备的制作是十分复杂的,而且制造费用相当高。

迄今为止,气相生长金刚石膜应用研究仍处于初步阶段,广阔的市场还有待开发。

## 第二节 气相生长金刚石的 工艺发展过程

自从1797年英国化学家Tennan证实金刚石是碳的同素异构体之后,人们便进行了种种尝试由石墨来制取金刚石,但均未获得成功。现代热力学理论的发展,使人们认识到石墨只有在超高温、超高压下才能转变成它的亚稳形态——金刚石。石墨和金刚石的自由能之差只有约2090J/mol,从而暗示了在靠近平衡线的高温高压下,石墨可以溶化在熔融金属触媒的过饱和碳溶液中,并析出成为亚稳态的金刚石。1955年,Berman和Simon建立了超高温、超高压下石墨—金刚石的热力学平衡状态图。同年,美国通用电器公司宣布在世界上首次成功地合成了金刚石颗粒。用高温高压方法只能生产粉末状金刚石,而天然金刚石在自然界中的储量极为稀少,人工开采困难,这就在很大程度上限制了人们对金刚石在宝石领域之外的研究和应用。在工业上多年来人们只是利用了金刚石的高硬度特性,其他方面的优异性能均因形态限制未得到开发利用。同时,高温高压方法合成的金刚石不可避免地含有大量氮杂质,从而对性能产生了不利影响。

低压气相沉积金刚石最初由Von Bolton提出。1911年,他宣称在100℃、水银蒸气存在的情况下,连续分解乙炔气( $C_2H_2$ )三星期后,在金刚石籽晶上生长出了金刚石。遗憾的是这在当时并未引起学术界的重视。1956年,苏联的Derjagin及其合作者开始深入细致地研究热分解含碳气体合成金刚石。1958年和1959年,Eversole分别在美国和加拿大申请了解析含碳气体在金刚石籽晶上生长金刚石的专利,所用气体在他们的试验中表明以甲基类最好。在以后的很长一段时间里,学术界中许多人都认为这是分