

郭永存 李植华 张广云 编著



金刚石的 人工合成与应用

科学出版社

金刚石的人工合成与应用

郭永存 李植华 张广云 编著

内 容 简 介

本书较为全面地阐述了近代超高压技术应用的典型实例——金刚石人工生长。全书共分四章：第一章比较系统地叙述了金刚石的基本性质；第二章详细介绍了金刚石人工生长所用的超高压高温装备、生长方法、提选和检测等工艺技术，同时还论述了细颗粒金刚石的高压高温烧结方面的有关问题；第三章概述了国外金刚石生长机理的主要论点，并就国内提出的几种学说进行了综述；第四章介绍了金刚石及其制品在冶金、煤炭、石油、机械、仪器仪表、电子工业以及空间技术等方面的应用。

本书可供从事金刚石研究、生产和使用的有关人员及大专院校师生阅读参考。

金 刚 石 的 人 工 合 成 与 应 用

郭永存 李植华 张广云 编著

责任编辑 顾锦梗 童安齐

科 学 出 版 社 出 版

北京朝阳门内大街 137 号

中国科学院开封印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

◆

1984年9月第 一 版 开本：787×1092 1/32

1984年9月第一次印刷 印张：10

印数：0001—2,200 字数：227,000

统一书号：15031·594

本社书号：3691·15—10

定 价：1.55 元

前 言

金刚石具有硬度大、比热低、导热性好、机械强度高、抗腐蚀性能强，以及高温稳定性和半导体性能等等，因而在工业上得到了广泛的应用。

然而就目前所知，天然存在的金刚石矿源却远远不能满足需要。人类很早以前就在研究人工合成金刚石的方法。自1797年英国化学家坦南特（S. Tennant）用实验方法确定了金刚石是化学元素碳的一种结晶形态以来，虽然有不少科学家都试图人工合成金刚石，但终因多种条件的限制而未能实现。直到1955年，美国通用电气研究实验室首次发表文章，声称在很高的压力和温度下，通过大大加快反应速率的熔融金属方法，人工合成出了金刚石。1957年，用该实验室的合成金刚石制造的砂轮，其价格发展到可以与天然金刚石砂轮相竞争的程度。后来，又合成了其他级别的金刚石。与此同时，还不同程度地研究成功一些其他合成方法。

1970年，美国通用电气研究实验室的温托夫（R. H. Wentorf）和斯特朗（H. M. Strong）介绍了一种制造宝石级克拉大小金刚石的改进合成法。采用该法，由于压力和温度十分恒定，溶液金属的化学环境十分清洁，且妥善控制了金刚石二次成核，因此能研究各种已知掺杂元素对金刚石的光、电、机械性能等的影响。虽然目前用该法合成的宝石级金刚石在经济效果方面尚未形成竞争能力，但在对金刚石生长机理的认识等方面却有相当大的科学价值。

我国自1961年开始研究合成金刚石并于1963年获得成功

以来，目前已形成一定生产能力。

现在工业上所用的金刚石磨料大部分都是用静压法由石墨制得的。尽管都是细颗粒的，但用于制造磨具和孕镶钻头，其价格并不比用天然金刚石高。人造金刚石在本世纪六十年代得到了迅速的发展，每年以40%的速度递增，到1969年全世界产量已经达到年产4000万克拉的水平，直到目前仍在大幅度增长。为了扩大这些细颗粒金刚石的用途，以便用于修整工具、切割锯片和做钻探工具、车削工具及拉丝模等，科技工作者又提出了新的方法：在高温高压下掺入适量结合剂，把金刚石烧结在一起。这样制得的结合物，可代替天然大颗粒金刚石使用，并已获得惊人的成功。特别是带硬质合金基体的金刚石烧结体，不但具有金刚石的高硬度和高耐磨性，而且具有较高的强度，它已成为一种优质的工具材料，并将为人工合成金刚石的应用开辟更加灿烂的前景。

在本书的编写过程中，中国科学院物理研究所沈主同同志提出了许多宝贵意见，特在此表示感谢。

由于作者水平有限，书中的缺点、错误在所难免，望读者批评指正。

目 录

第一章 金刚石的主要性质	1
§ 1-1 金刚石的原子结构和能带结构	1
1-1-1 金刚石的原子结构	1
1-1-2 金刚石的能带结构	4
§ 1-2 金刚石的晶体形态	6
§ 1-3 金刚石的化学组成	9
§ 1-4 金刚石的化学性质	15
§ 1-5 金刚石的热性能	16
§ 1-6 金刚石的机械性质、解理与硬度	19
第二章 金刚石的人工合成	25
§ 2-1 石墨-金刚石转变过程中的热力学、动力学条件 及其平衡曲线	25
§ 2-2 金刚石人工合成法和主要装置	32
2-2-1 静压法	32
2-2-2 动态法	114
2-2-3 在金刚石亚稳定区域内生长金刚石	121
2-2-4 人造金刚石与包裹物的分离	127
2-2-5 金刚石提选处理对环境的污染和防治	133
§ 2-3 细粒金刚石超高压下的烧结	138
2-3-1 金刚石表面净化处理	138
2-3-2 静态超高压烧结	141
2-3-3 爆炸烧结	144
2-3-4 生长型金刚石多晶体的制造	145
2-3-5 Compax和Syndite金刚石烧结体	146
§ 2-4 半导体金刚石的制造	152

2-4-1	半导体金刚石	152
2-4-2	离子注入法制备的半导体金刚石	154
§ 2-5	人造金刚石质量检验	158
2-5-1	人造金刚石质量检验主要项目	158
2-5-2	国外人造金刚石质量检验标准	170
第三章	金刚石人工生长的机理	175
§ 3-1	国外金刚石人工生长机理的概述	175
3-1-1	在有金属或合金参与下的石墨向金刚石转变的机理	175
3-1-2	无金属存在时的石墨-金刚石直接转化	179
§ 3-2	高温高压下石墨变金刚石的结构转化机理	181
3-2-1	石墨变金刚石的结构转化机理	181
3-2-2	加触媒促使石墨转变为金刚石的机理	182
§ 3-3	人造金刚石晶体生长机制的探讨	184
§ 3-4	催溶说	186
第四章	金刚石的主要用途	210
§ 4-1	金刚石钻头	210
4-1-1	金刚石钻进应用范围和金刚石钻进的优越性	212
4-1-2	金刚石钻头	215
4-1-3	金刚石扩孔器	229
4-1-4	石油和天然气井钻用金刚石钻头的现状和展望	231
4-1-5	几种新结构钻头	234
§ 4-2	金刚石磨具	236
4-2-1	金刚石砂轮的结构	237
4-2-2	金刚石砂轮的特性及其标志	239
4-2-3	金刚石砂轮特性的选择	239
4-2-4	金刚石磨具的主要用途	248
§ 4-3	金刚石修整工具	263
4-3-1	一般修整工具	264

4-3-2	成型修整工具·····	277
§ 4-4	金刚石车刀·····	282
4-4-1	天然金刚石车刀·····	282
4-4-2	金刚石烧结体车刀·····	286
§ 4-5	金刚石拉丝模·····	291
4-5-1	天然金刚石拉丝模概述·····	292
4-5-2	天然金刚石拉丝模制造工艺流程·····	296
4-5-3	天然金刚石拉丝模在拉丝过程中出现的问题·····	296
4-5-4	人造金刚石烧结体拉丝模·····	298
4-5-5	美国Compax拉丝模使用效果·····	300
§ 4-6	金刚石的其他用途·····	301
§ 4-7	金刚石的特殊用途·····	307

第一章 金刚石的主要性质

金刚石具有一系列独特的性质，加之金刚石晶体是固体物理各领域中研究的主要对象，因此，它引起了许多人的注意。多年来，金刚石的各种性质都详简不同地被研究过，并解释了某些性质之间的相互关系，它们的表现特征与晶体内部构造特点及结构缺陷之间的依赖关系。但是，应该指出，研究的主要对象是第一类完好晶体，其他各类晶体和多晶体的性质研究得很少。因此，对各类金刚石物理的性质的阐述还远不完全。

某些研究者按照某些物理性质的不同，将金刚石分成Ⅰ型和Ⅱ型。后来，其他研究者更准确地说明和补充了这两类金刚石的各种性质，阐述了它们的晶体结构特点，以及它们的化学组成、电导率和某些其他性质的区别。由于详细的研究，金刚石按其物理性质的分类就复杂化了，每一类型金刚石又分成两种亚型（Ⅰ_a、Ⅰ_b、Ⅱ_a、Ⅱ_b）。此外，还发现所谓中间型金刚石。现在，在涉及金刚石物理性质的所有著作中，都要说明所研究的金刚石属于哪一类型。

§ 1-1 金刚石的原子结构和能带结构

1-1-1 金刚石的原子结构

金刚石的晶体结构是1913年布拉格（W. L. Bragg）等测定的，是X-射线晶体结构分析的第一批成果。

由原子结构理论得知，碳原子的基态电子层结构是

$1s^2 2s^2 2p^2$ 。量子力学的研究结果指出, $2s$ 态电子的电子云对原子核是球形对称的。 $2p$ 态电子的电子云呈哑铃形状, 按角动量量子化条件可以在空间取三个互相垂直的方向 (即 x 、 y 、 z 的方向)。因此 $2p$ 态电子有三个取向不同的轨道, 可分别记为 $2p_x$ 、 $2p_y$ 、 $2p_z$ 。由于两个 $2p$ 态电子之间存在排斥作用, 它们要尽可能占据在两个不同的轨道上。当碳原子对外发生作用时, 往往要发生一个 $2s$ 电子激发到 $2p$ 态的情形。这时碳原子的电子层结构可变为 $1s^2 2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$ 。从而有四个未成对的电子, 都可以对外成键。根据杂化轨道理论, 这些电子对外成键时, 不一定按原有的轨道对外成键, 而往往把它们轨道“混合”起来, 重新组合成新的所谓“杂化”轨道, 然后对外成键。

当碳原子构成金刚石时, 碳原子的 $2s$ 、 $2p_x$ 、 $2p_y$ 、 $2p_z$ 四个轨道将形成四个 sp^3 杂化轨道, 它们的对称轴指向四面体的四个角。每个碳原子用这种杂化轨道与相邻的四个碳原子形成的共价键是饱和键, 键长均为 $1.54 \text{ \AA}$, 方向性很强, 分别指向以碳原子为中心的正四面体的四个顶角, 键间的夹角为 $109^\circ 28'$ 。单位晶胞尺寸 $a_0 = 3.56688 \pm 0.00009 \text{ \AA}$ (25°C),

单位晶胞中原子数 $Z = 8$ 。原子位置: (000) 、 $\left(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0\right)$ 、 $\left(0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}\right)$ 、 $\left(-\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}\right)$ 、 $\left(\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}\right)$ 、 $\left(\frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{1}{4}\right)$ 、 $\left(\frac{1}{4} \frac{3}{4} \frac{3}{4}\right)$ 、 $\left(\frac{3}{4} \frac{1}{4} \frac{3}{4}\right)$ 。金刚石晶体结构见图 1-1。

目前已知, 金刚石除上述立方结构 (立方金刚石) 外, 还发现有六方结构 (六方金刚石)。六方金刚石与立方金刚石的区别在于: 立方金刚石 (111) 面网沿 $[111]$ 方向三层重复, 即第一层与第四层相同, 重复周期为 $3 \times 2.06 = 6.18 \text{ \AA}$; 而

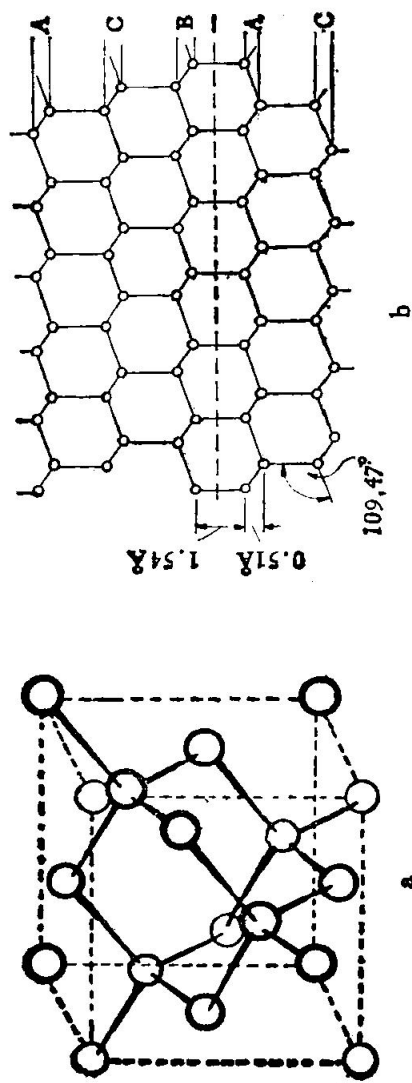
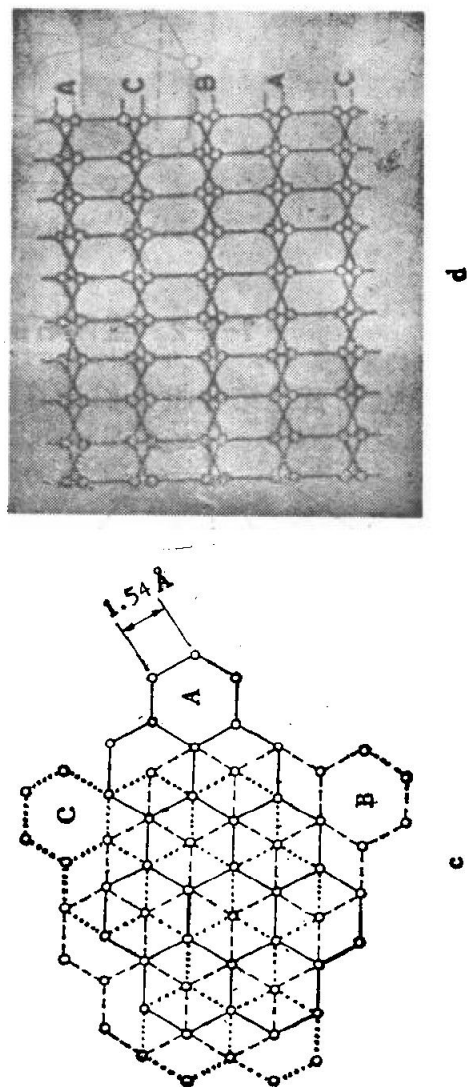


图1-1 金刚石晶体结构及其空间格子的正射投影图
a——金刚石 晶格立体图；
b——正视图，c——俯视图（A层实线表示第一层，B层虚线表示第二层，C层点线表示第三层），d——右侧视图



六方金刚石 (0001) 面网沿 $[0001]$ 方向两层重复, 即第一层与第三层相同, 重复周期为 $2 \times 2.06 = 4.12 \text{ \AA}$ 。六方金刚石结构见图 1-2。

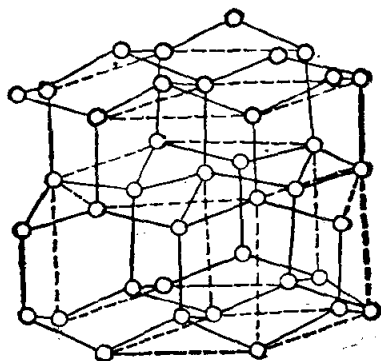


图1-2 六方金刚石晶体结构

1-1-2 金刚石的能带结构

金刚石是第一批人们计算能带结构的晶体之一, 即计算

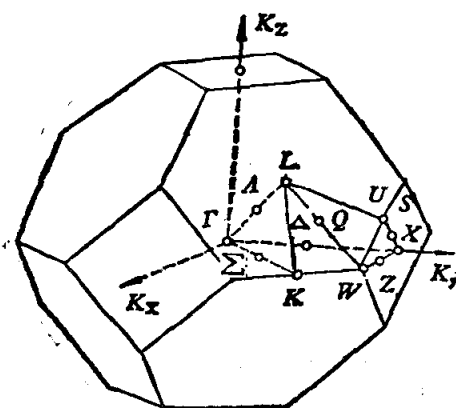


图1-3 具有金刚石结构的晶体的布里渊区

电子能量与其波向量 (准冲量) 之间的关系, 晶体中波向量的所有值, 都在波向量空间布里渊区的某一体积内, 金刚石的布里渊区如图 1-3 所示。有几个对称点标有字母, 波向量空间中布里渊区的轴, 与结晶学的轴相一致, 例如 Γ - X 方向与晶体 $[100]$ 的方向一致, 而

Γ - L 方向则与晶体 $[111]$ 方向一致。

赫尔曼 (F. Herman) 等人用正交平面波的方法, 完成了金刚石区域结构的最初计算。对布里渊区几个方向的计算

结果列于图 1-4 中。 Γ 点相应于布里渊区的中心，即相当于等于零的波向量值， X 点相应于在 $[100]$ 方向中的布里渊区的边缘， L 点相当于 $[111]$ 方向的边缘。从图 1-4 可见，碳原子的价电子构成一个带（价带），该带中的能量为波向量的平稳函数。图 1-4 中的金刚石价带是两个分支（次带），它们相交于 $\Gamma_{25'}$ 点。价带中的电子能量在该点上最大（区边）。价带上分支中的电子状态退化四倍，次带退化两倍。但在图 1-4 所列的结果中，在计算时并没有估计到电子作轨道运动时自旋与磁矩之间的相互作用。实际上，上分支按自旋分裂成两个二次退化的次带，即所谓“轻”和“重”空穴带，只是在能带中心上，即点 $\Gamma_{25'}$ ，

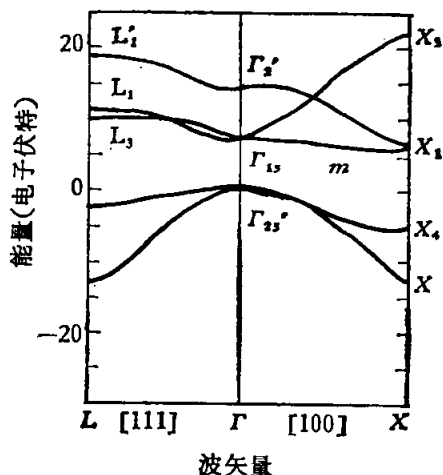


图 1-4 金刚石的能带

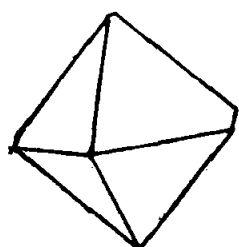
退化作用才不消除。由于自旋轨道的相互作用，下分支向下移动到较低能带。这样一来，在点 $\Gamma_{25'}$ 下次带就分离出去（带的自旋轨道裂变）。金刚石价带裂变的实验数值总共才为 0.006 电子伏特（锗为 0.28 电子伏特，硅为 -0.035 电子伏特）。

从图 1-4 可以看出，在价带与导带之间存在着很大的能隙——禁带。金刚石中的禁带宽度要比锗与硅中的禁带宽度大得多。因此，金刚石是一种良好的绝缘体。图 1-4 中 m 点，相当于导带中电子最小能量或能带最小值。

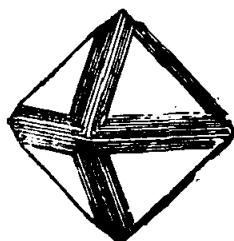
§ 1-2 金刚石的晶体形态

根据金刚石出现的晶体外形和内部构造，可将晶体分为单晶体和连生体。同时，按照晶体的形状以及晶体之间的相互关系，单晶体和连生体又可进一步分类。金刚石属于立方晶系，在自然界中所看到的金刚石的结晶形状往往是八面体、立方体和斜方十二面体。此外，还有凸八面体、凸十二面体、凸六面体及其聚形等，而且集合体要比形状规则的单晶体常见。由于地壳的运动以及自然的冲积作用，曲面晶体要比平面晶体多，见图 1-5。

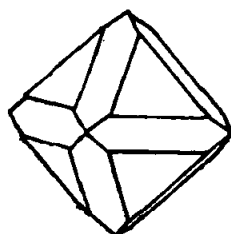
人造金刚石和天然金刚石在晶体形态方面相比较，有许多共性，但也有一些明显的区别。下面是天然金刚石晶体形态分类。



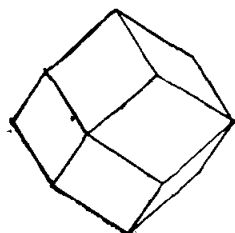
八面体



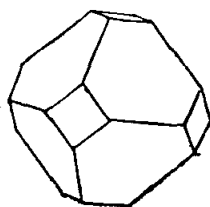
阶梯状八面体



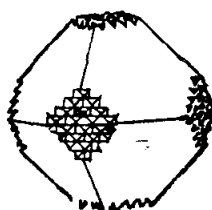
八面体和菱形十二面体聚形



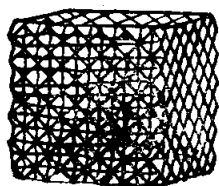
菱形十二面体



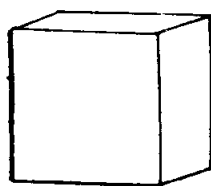
八面体和立方体的聚形



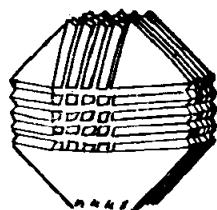
八面体和立方体的聚形



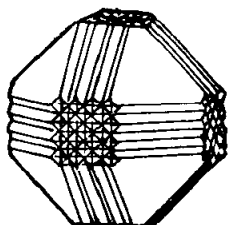
具有四边形凹坑的
立方体



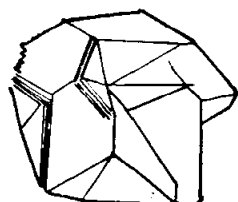
立方体



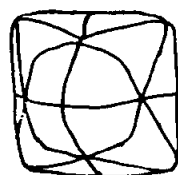
立方体和阶梯状八
面体的聚形



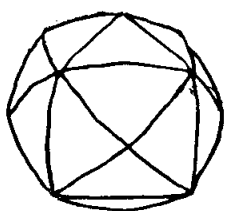
立方体和阶梯状八
面体的聚形



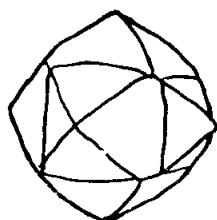
立方体的轮式双晶



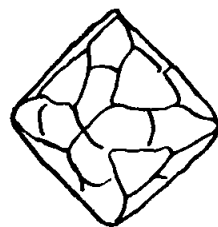
曲面六八面体



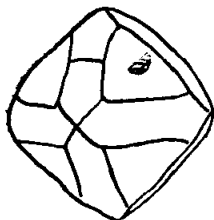
曲面四六面体



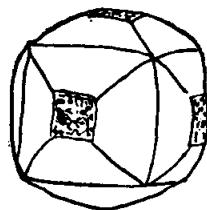
曲面菱形十二面体



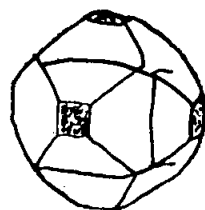
八面体和曲面六八
面体的聚形



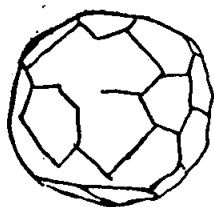
八面体和曲面菱形
十二面体的聚形



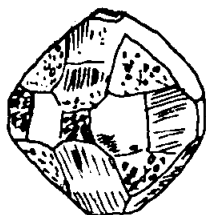
立方体和曲面四六
面体的聚形



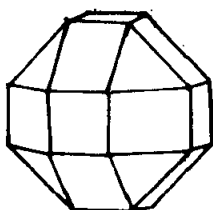
立方体和曲面菱形
十二面体的聚形



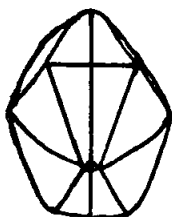
八面体立方体和
曲面四六面体的
聚形



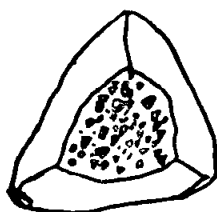
八面体立方体和
曲面菱形十二面
体的聚形



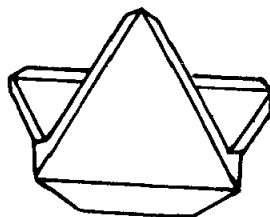
八面体立方体和菱
形十二面体的聚形



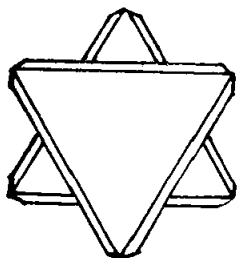
曲面菱形十二
面体的双晶



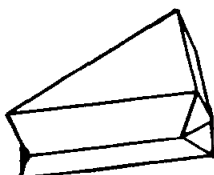
八面体和曲面菱形
十二面体的双晶



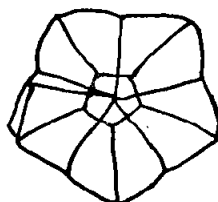
银嵌状八面体双晶



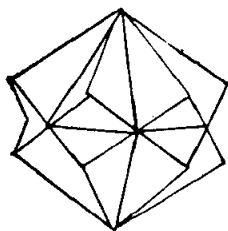
八面体的聚片双晶



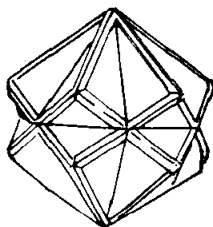
八面体的双晶



曲面菱形十二面
体的轮式双晶

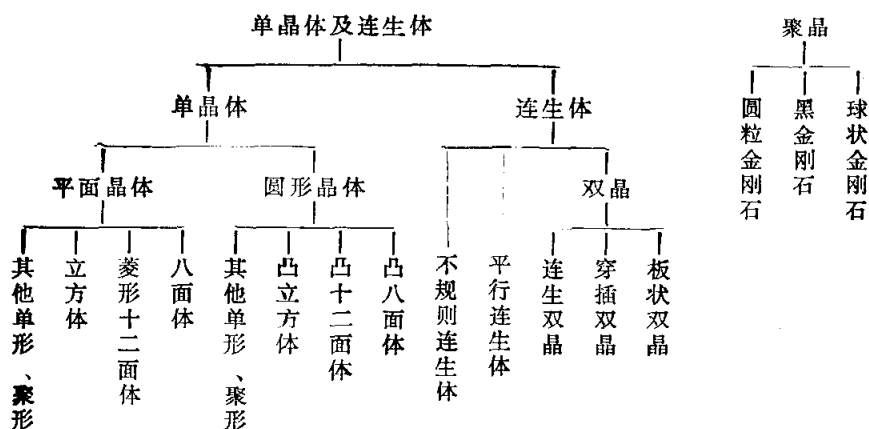


立方体的穿插双晶



立方体和曲面四六面
体聚形的穿插双晶

图1-5 金刚石的晶体形态



就晶体形态而言，人造金刚石与天然金刚石的差异，其特点是有明晰的晶棱及顶角，而且晶面较平整。

§ 1-3 金刚石的化学组成

通过对各类金刚石单晶体和多晶体中碳的同位素组成所进行的研究，可得出下列结论：在各类金刚石晶体中间和粗晶博特中间，碳的同位素组成是相近的。在金刚石单晶体中， C^{12}/C^{13} 值变动在很窄的范围内：89.24—89.78。在巴西的卡邦纳达中碳的组成与所有其他各类很不相同，它们中的 C^{12}/C^{13} 值变动在 91.54—91.56 的范围内。

发射光谱分析表明，金刚石中含有杂质硼。有人曾研究了 I 型和 II 型透明金刚石晶体，发现其中有些含有硼，其含量在大多数的情况下与 Al、Fe、Mg 和 Si 一样。

在具有半导体性（II_b型金刚石）的青色和蓝色的天然金刚石中，必存在有硼。这种性质与硼杂质有关，所以，当天然的和人造的金刚石大量渗硼时便染成蓝色并变成半导体。

金刚石中的氮杂质，最初是用气体色谱法测出的。金刚石中氮的含量在很宽的范围内变动，在某些晶体中达到