第9卷 第3期 高 压 物 理 学 报 Vol. 9, No. 3
1995年9月 CHINESE JOURNAL OF HIGH PRESSURE PHYSICS Sept., 1995

合成人造金刚石的高压腔内电阻率变化研究

罗湘捷 丁立业 陈江华 洪时明 周明华 罗俊义 刘先勇

(四川联合大学高温高压物理研究所,成都 610065)

摘要 通过对人造金刚石合成腔内材料电阻率变化的某些宏观规律研究,分析了在不同高温高压条件下,合成腔内所发生的相变过程。本文采用的研究方法,表明了对封闭的高温高压腔内所发生的反应从外部进行动态连续观测的可能性与价值,为研究人造金刚石成核、生长的规律提供了较好的手段。

关键词 高温高压 金刚石 合成腔 电阻率

中图法分类号 O521.2

1 引 言

在金刚石合成过程中,随着合成腔内温度压力的升高,其中各种材料的状态将发生变化,诸如:触媒金属的熔融、金属向石墨中的渗透、金属对石墨的溶解扩散、金刚石的成核与生长等若干相变过程,这些都将导致合成腔内电阻率发生变化。

由于人造金刚石合成过程是在高温高压条件下进行的,合成腔处于高度密封状态。研究合成腔内的相变,是一件不容易的事情。电阻率的研究,提供了一种实时获取高压腔内材料相变信息的方法之一。国内外高压工作者,在这方面做了大量研究工作[1~4]。本文采用的方法与一般静高压相变电阻率研究的不同之处,在于它能够研究高温条件下的高压腔内电阻率的变化。

利用我所研制的专利产品"JHC-1型人造金刚石合成参数测试仪",对国产铰链式六面顶压机的高压合成腔内电阻率进行了连续动态测试。研究了人造金刚石合成过程中,不同压力温度条件、不同升温升压方式与在不同时刻腔内电阻率数值及其所发生的变化。这些规律为进一步研究金刚石成核、生长以及新合成工艺的探索,提供了重要的参考。

2 实验与结果分析

高压实验设备 DS6×800A 型六面顶压机,其合成腔由叶蜡石传压介质构成,传压块为32.5mm 边长的立方体,内径为 ϕ12mm～ϕ18mm。合成腔内原料分别采用生产用石墨 T64P 及触媒 $Ni_{75}Mn_{25}Co_5$。为了使研究结果具有较高的实用价值,合成腔内材料组装方式

1994年6月21日收到原稿,同年10月5日收到修改稿。

尽量与国内生产实际相结合。合成腔压力校正分别采用常温 $Bi_{I\to II}$、$Tl_{II\to II}$、$Ba_{I\to II}$ 相变点[5]及铅熔点法定标[6]，温度测量用 NiCr-NiSi 热电偶。

2.1　高温高压合成腔内材料电阻率参数的获取

合成腔加热时，直接从合成腔两端（或加热钢环顶部）取出加热电压 V；用互感器取出与加热电流成正比的感应电流 I；通过仪器自动连续地进行模拟运算，得到合成腔内总电阻（如图 1）；然后再根据合成腔内材料压缩后的几何尺寸求得腔内平均电阻率。

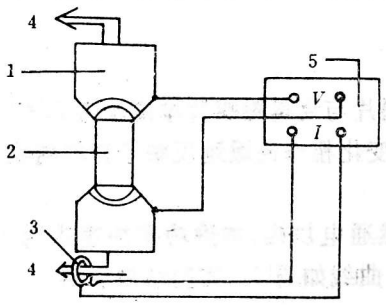


图 1　JHC-1 仪电阻测试方法

1. 钢环；2. 合成腔；3. 电流互感器；4. 接大电流变压器；5. JHC-1 仪

Fig. 1　Measuring resistance by equipment JHC-1

1. Steel ring, 2. Reaction cell, 3. Mutual electric current inductor, 4. To voltage exchanger of big current, 5. Equipment JHC-1

由于合成腔电流极大，一般为 10^3A 以上，所以，尽管合成腔内石墨、金属的电阻很小，但所能测到的电压 V 在若干伏数量级。同时，仪器的输入阻抗大约为 10MΩ，保证了电阻测量的精确度，其测量误差为 1‰±1 个字。

仪器将获得的电阻数据，以数字方式显示在面板上，同时输出相应的直流电压，供记录仪实时记录。记录仪上将得到电阻随加热时间变化的 $R\sim t$ 曲线。

2.2　高温高压合成腔内电阻变化规律

在合成腔材料、形状及组装相同的条件下，压缩后合成腔有相近几何尺寸，因此可用电阻（R）近似代替电阻率（ρ）来研究腔内材料电阻率的变化规律。

2.2.1　高压下石墨电阻随温度的变化

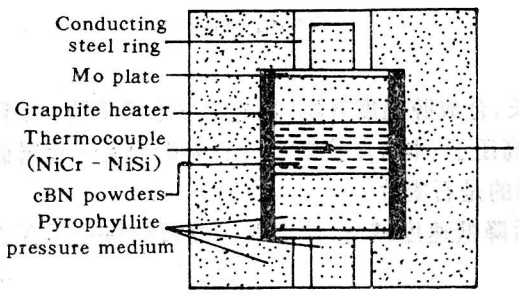


图 2　旁热式合成腔组装

Fig. 2　The assembly of reaction cell (heating aside)

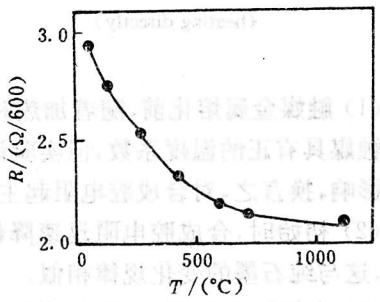


图 3　旁热式合成腔 $R\sim T$ 曲线

Fig. 3　$R\sim T$ curve of the reaction cell (heating aside)

实验采用"旁热式"合成腔，其组装示意图如图2。合成时压力一次到位($p=5.6$ GPa)，长期维持合成腔压力不变。逐步升高加热功率，用热电偶测定合成腔内温度 T；用JHC-1型仪器测量腔内电阻 R(加热石墨管电阻)，实验所得 $R\sim T$ 曲线如图3。实验结果表明：

(1)随着加热温度升高，腔内石墨管的电阻率不断下降。可见，高压下石墨电阻仍然具有与低压下相似的负温度系数特性。

(2)在温度升高的初期(低温期)，电阻率下降快，随着温度继续升高(高温期)，电阻率下降变缓。

2.2.2 触媒合金参与下合成腔电阻的变化

合成腔采用"直热式"层叠组装，如图4。石墨片与金属触媒片厚度比为2.4∶1。由于加热电流直接通过腔内全部合成材料，电阻率的变化相当灵敏地反映了材料的状态变化。

2.2.2.1 腔内电阻随加热时间的变化

腔内压力一次升到5.0 GPa，保持不变；突然通电加热，加热功率快速达到1.80 kW额定值，然后保持不变。记录仪描绘出典型 $R\sim t$ 曲线如图5。实验结果表明：

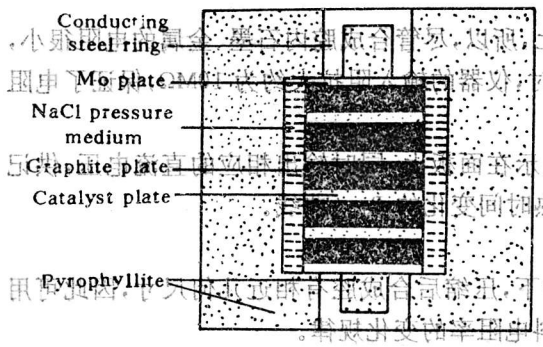


图4 直热式合成腔组装

Fig. 4 The assembly of reaction cell

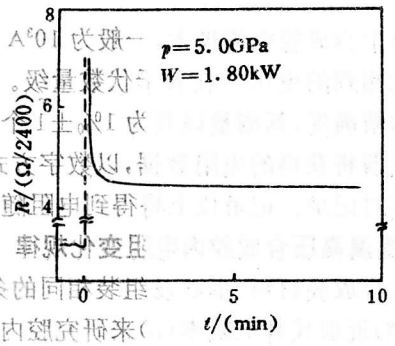
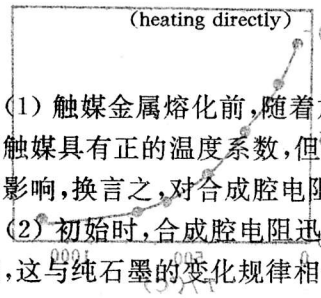
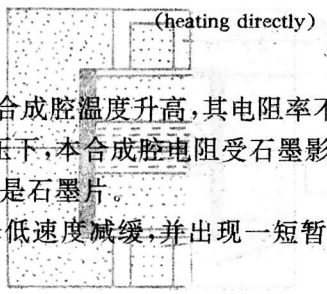


图5 直热式合成腔 $R\sim t$ 曲线

Fig. 5 $R\sim t$ curve of the reaction cell





(1) 触媒金属熔化前，随着加热时间延长，合成腔温度升高，其电阻率不断下降。尽管金属触媒具有正的温度系数，但实验说明在高压下，本合成腔电阻受石墨影响大于金属触媒的影响，换言之，对合成腔电阻起主导作用的是石墨片。

(2) 初始时，合成腔电阻迅速降低，以后降低速度减缓，并出现一短暂的保持不变的时间，这与纯石墨的变化规律相似。

(3) 当加热功率较小，腔内温度不足以使触媒熔化时，合成腔电阻将长期维持一定值不变。当功率加大到使高压下的触媒熔化以后，合成腔内所发生的相变(金刚石成核与生长)，将强烈地影响电阻的变化，具体情况见后。

2.2.2.2 合成条件对合成腔电阻的影响

合成腔内金属触媒熔化后，石墨与金属互溶。当压力、温度达到石墨向金刚石相变条件，金刚石晶核将形成，并随时间而长大。这一切将明显地影响腔内电阻的变化。不同合

成条件对电阻影响截然不同。

(1) 压力较低条件下，合成腔电阻的变化。图 6 中实验曲线仍然采用“一次升压”方式获得。曲线表明：

①电阻随加热时间延长呈下降趋势。观察样品发现：触媒片上已生长一定量的金刚石，但数量不多，分布稀疏。因此，金刚石的产生不足影响由于触媒向石墨渗透而导致的电阻下降。

②压力相同条件下，加热功率越高，金刚石成核量越少，触媒渗透越明显。因此电阻下降越厉害。

(2) 压力较高条件下，合成腔电阻的变化。图 7 曲线仍然采用“一次升压”获得。实验曲线表明：

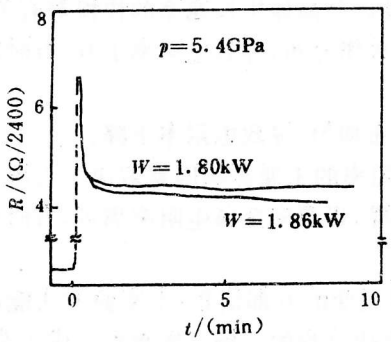


图 6　合成压力较低时的 $R\sim t$ 曲线

Fig. 6　$R\sim t$ curve while the reaction pressure is comparatively low

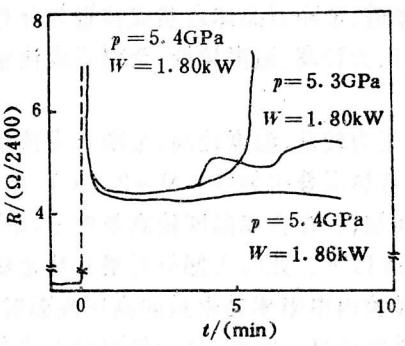


图 7　合成压力较高时的 $R\sim t$ 曲线

Fig. 7　$R\sim t$ curve while the reaction pressure is comparatively high

①尽管加热功率与图 6 的相同，但加热 3～4min 后，电阻出现上升现象。合成片观察表明：金刚石成核数量增多、粒度变小。由于大量不导电金刚石的出现，导致了合成腔电阻上升。

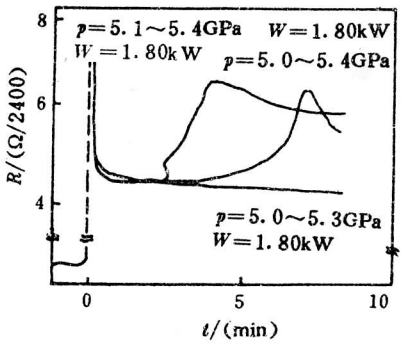


图 8　二级升压方式的 $R\sim t$ 曲线

Fig. 8　$R\sim t$ curve while raising pressure in two-stage way

②虽然压力增加，但相应提高加热功率，也可以抑制一定数量的金刚石核，使电阻上升缓慢。此时金刚石在合成片上分布较密，但均匀粒大。

③加热功率相同条件下，压力越高，电阻上升越厉害。有时出现电阻猛升，合成片上金刚石密集连片，为所谓“疯长”现象所致。

2.2.3　升压方式改变的影响

采用“二级升压”方式[7]。将压力升到第一级压力 p_1 后，保压加热 2 min，然后将压力升到第二级压力 p_2。加热功率在整个升压过

程中不变。结果如图8所示。

(1)与图7比较可知:在相同最终合成压力及加热功率下,"二级升压"能抑制合成片上金刚石的成核量,腔电阻变化相应较小。

(2)"二级升压"抑制成核作用是有限的,当第二级压力过高,而加热功率不太高时,最后仍然会出现电阻升高现象。

(3)第一级压力较低时,可以推迟电阻升高的时间,这也与抑制成核作用有关。

3 讨 论

在金刚石合成过程中,高压高温合成腔内材料电阻率变化与合成条件,诸如压力、温度的配合及升温升压的方式有关。引起腔内电阻变化的原因与触媒金属的熔融、金属向石墨中的渗透、金刚石晶体自然成核量与分布均匀性以及晶体生长速率的快慢等有关。

(1)压力较高、温度较低,金刚石成核量较多,成团分布,导致电阻率上升,有时剧烈上升。

(2)压力较低、温度较高,金刚石成核量少,分布均匀、导致电阻率下降。

(3)直热层叠组装(C∶M=2.4∶1)合成腔电阻率的主要影响因素取决于石墨。随着合成时间加长,在合成温度较高条件下,电阻率下降,逐渐向金属电阻率靠近,有时可达到1.5μΩ·m以下。此时大部分石墨片被金属穿透。

合成腔内电阻率是密封的高压高温腔内材料相变的外部信息,本实验方法能动态获取这一重要信息。因此,这一研究对人造金刚石合成过程的了解及探索新合成工艺,都有较大的作用。

由于合成腔内电阻是一个由综合因素决定的参数,因此电阻率变化也十分复杂。但正是如此,它为我们提供的信息量也越丰富多彩。本实验仅进行了初步的研究,许多现象还有待深入探索。

参加本实验的还有张建平、叶 俐、贺端威等同志,特此感谢。

参 考 文 献

1 Bridgman P W. Proc Am Acad Arts Sci, 1952, 81: 167

2 蒲丰年,丁玉珍,等. 中国科学(A辑), 1991, 7: 314

3 鲍忠兴,张芝婷,等. 高压物理学报, 1992, 6(2): 150

4 胥怀济,郭金弟. 高压物理学报, 1990, 4(1): 72

5 东京天文台. 理科年表. 1986

6 洪时明,罗湘捷,等. 高压物理学报, 1989, 3(2): 159

7 赵建中,杨宗庆,于鸿昌,等. 高压物理学报, 1989, 3(3): 250

INVESTIGATION OF THE RESISTIVITY IN THE REACTION CELL WHILE SYNTHESIZING DIAMOND UNDER HPHT

Luo Xiangjie, Ding Liye, Chen Jianghua, Hong Shiming,
Zhou Minghua, Luo Junyi, Liu Xiangyong

(*Sichuan Union University (CUST Origionally), Institute of HPHT Physics, Chengdu* 610065)

ABSTRACT By measuring the resistance of the reaction cell continuously, the progress of diamond synthesis under various HPHT was detected. The resistivity may vary with the everchanging phase of the materials in the cell and be closely connected to the nucleation and growth of diamond. Such a innovated technique is highly valued for the possibility to know what is happening in the enclosed HPHT reaction cell while the process of synthesis is progressing.

KEY WORDS HPHT, diamond, reaction cell, resistivity.