

国产六面顶压机多晶种法合成宝石级金刚石单晶

胡美华^{1)†} 毕宁²⁾ 李尚升¹⁾ 宿太超¹⁾ 李小雷¹⁾ 胡强¹⁾ 贾晓鹏³⁾ 马红安³⁾

1) (河南理工大学材料科学与工程学院, 焦作 454000)

2) (河南理工大学物理化学学院, 焦作 454000)

3) (吉林大学超硬材料国家重点实验室, 长春 130012)

(2013年3月17日收到; 2013年5月29日收到修改稿)

对国产六面顶压机平台下使用多晶种法合成宝石级金刚石单晶进行了系统的研究. 通过合理调整温度梯度法的合成腔体组装, 采用多晶种法, 探索多晶种法金刚石合成的压力和温度区间, 在单个合成腔体内放置 3—5 颗金刚石晶种, 成功合成出多颗 (3—5) 优质 Ib 型宝石级金刚石单晶. 多颗晶种的引入, 单次实验合成的多个金刚石晶体晶形及品质一致; 同时, 晶体的整体生长速度也有明显的增大. 多晶种法金刚石单晶合成的研究, 可以有效地利用腔体空间、提高单次金刚石单晶合成的效率, 解决压机大型化下高温高压资源利用率低的问题; 同时, 为宝石级金刚石单晶商业化生产提供重要的依据.

关键词: 金刚石, 国产六面顶, 多晶种, 温度梯度法

PACS: 81.05.ug, 81.10.Aj, 07.35.+k

DOI: 10.7498/aps.62.188103

1 引言

1970 年, General Electric (G.E.) 公司的研究人员使用高温高压温度梯度法, 成功合成出高质量的优质宝石级金刚石单晶 (1 carat). 自此以来, 高温高压温度梯度法成为优质宝石级金刚石单晶合成的最为有效的方法之一^[1-5]. 高温高压温度梯度法生长宝石级金刚石的过程是以温度梯度为晶体生长的驱动力, 实现碳素的溶解和以金刚石形式在晶种上再析出的生长过程. 温度梯度法生长宝石级金刚石, 将碳源放置在反应腔体的高温处, 晶种放置在低温处, 中间放置触媒金属. 由于晶体生长腔体内温度的不同, 导致碳素在溶剂中浓度的差别, 在温度梯度的促使下, 碳素通过触媒熔体向下输运, 碳素将由高温处的高浓度区向低温处的低浓度区扩散, 并在低温处在晶种上析出, 实现晶体的生长^[6-11]. 通常情况下, 我们将粒度小于等于 1 mm 的金刚石晶体称为工业磨料级金刚石, 而粒度大于 1 mm 的晶体称为宝石级金刚石^[12,13].

国产六面顶压机是当今最流行的、使用最广泛的高压设备之一, 它以快速的升压和降压速度、较低的成本、相对较高的压力温度控制精度、操作简便、压力传递快等诸多独特特点, 适应我国的国情. 同时, 其可获得的极限腔体压力为 5.5—6.0 GPa, 完全满足常规触媒合成优质的金刚石晶体和实验室科学研究, 为我国进入人造金刚石工业生产大国做出了巨大的贡献, 现已经出口到国外金刚石公司进行金刚石生产, 在高压行业发挥越来越重要的作用^[14,15]. 高压合成设备的大型化是高压技术研究和工业生产的必然趋势. 随着压机的大型化, 高温高压腔体也逐渐扩大, 怎样合理地利用腔体大型化提供的高温高压资源是亟待解决的关键问题. 就宝石级金刚石单晶的高温高压合成来说, 传统的宝石级金刚石合成的腔体内, 只放置一颗金刚石晶种进行晶体生长的实验, 当使用较大的合成腔体时, 腔体的资源浪费严重. 多晶种法可以有效地利用高压腔体的空间, 在更大腔体上, 批量化合成优质晶体并使其产业化, 将成为宝石级金刚石单晶合成商业化生长的重要方向之一. 所谓多晶种法, 区别于

† 通讯作者. E-mail: humh@hpu.edu.cn

传统的一个腔体内只放置一颗晶种,将多个晶种放置于一个腔体内,实现晶体的同步生长,并保证晶体长大以后晶体之间不相互接触,而且做到充分利用反应腔体的空间.通过多晶种法进行金刚石合成,可以合成多个晶形及品质相同的晶体.

本文在国产六面顶压机上,使用多晶种法进行宝石级金刚石单晶的合成实验.合理调整高压合成的腔体组装,在金刚石合成温度区间内,进行3—5颗晶种宝石级金刚石单晶生长实验;同时,对晶体的形貌、质量和生长速度等方面进行考察,为大型化腔体下宝石级金刚石单晶的合成提供理论与实验基础.

2 实验部分

2.1 实验仪器与实验组装

本实验是在国产六面顶压机(型号:SPD 6×1200)上进行的,如图1(a)所示.六个顶锤是WC材料的烧结体构成,由合金钢护套固定,如图1(b)所示.触媒采用的是我们自行研制的FeNi触媒(Fe-Ni合金触媒中Fe元素的含量在60 wt%—70 wt%,Ni元素的含量在40 wt%—30 wt%);碳源材料采用的是粒度200目的鳞片状石墨粉,金刚石单晶的初始生长晶面为优质0.6 mm × 0.6 mm的Ib型金刚石晶体的{100}晶面.生长实验的压力为5.4—5.7 GPa;温度为1280—1400 °C.生长时间为20—30 h.生长结束后,卸压,取出样品,经过酸处理,对提纯的金刚石单晶进行了观察和表征分析.

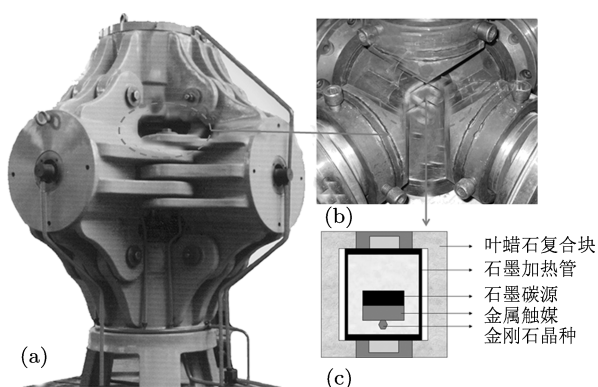


图1 (a) 国产SPD 6×1200型六面顶压机; (b) WC顶锤及合金钢护套; (c) 温度梯度法金刚石生长的组装示意图

本实验的合成压力是根据铋(Bi)、钡(Ba)和铊(Tl)的高压相变点所建立的油压与腔体内部压力的定标曲线进行标定的;合成温度是根据

Pt6%Rh—Pt30%Rh热电偶测定的输入功率与温度的关系曲线进行标定的^[16].温度标定的位置在图1(c)所示腔体的正中心位置.

2.2 样品表征

采用光学显微镜观测金刚石样品形貌、颜色及内部包裹体分布状态;游标卡尺测量晶体的尺寸;精确电子天平测量晶体的质量,计算晶体的生长速度.

3 结果与讨论

3.1 多晶种温度梯度法金刚石生长的压力温度区间

高温高压温度梯度法合成金刚石单晶的反应腔体组装如图1(c)所示,整个腔体组装放置在高压设备中.温度梯度法合成金刚石的腔体一般是利用合成腔体的下半部分,因为金刚石晶种置于低温端,碳源置于高温端,影响晶体生长的因素除温度梯度外,重力效应也是一个重要因素^[2].温度梯度法金刚石晶体的生长要确保在金刚石的稳定区间内进行.如图2所示,石墨向金刚石转化的区域,由金刚石与石墨的平衡线和溶剂与金刚石的共晶线所夹的V字形区域构成.优质金刚石晶体的合成区间为图中的阴影部分.温度梯度的选择是保证晶体质量的关键因素,温度梯度过大,会造成浓度梯度相差较大,使碳在熔体中扩散太快,而晶种的接受能力不够,就会在晶种附近自发成核,或者碳以再结晶石墨的形式析出;同时,非常容易造成晶体中的金属熔体来不及扩散,从而形成金属包裹体等,影响晶体的质量;而温度梯度过小,会导致晶种无法生长而石墨化.

我们合理调整腔体组装,进行单晶种法和多晶种法金刚石对比合成实验.使用单晶种法合成金刚石时,通常选用5.5 GPa的合成压力;而使用多晶种法时,引入多颗金刚石晶种并分布在腔体的不同位置,对合成腔体内的金刚石的稳定区间要求变高.为了保证晶体生长环境的波动仍在金刚石的稳定区间内,适当地提高合成压力,也就是加宽金刚石合成的区间,用以抵消由于多颗晶种的引入所带来的对金刚石合成要求提高的问题.

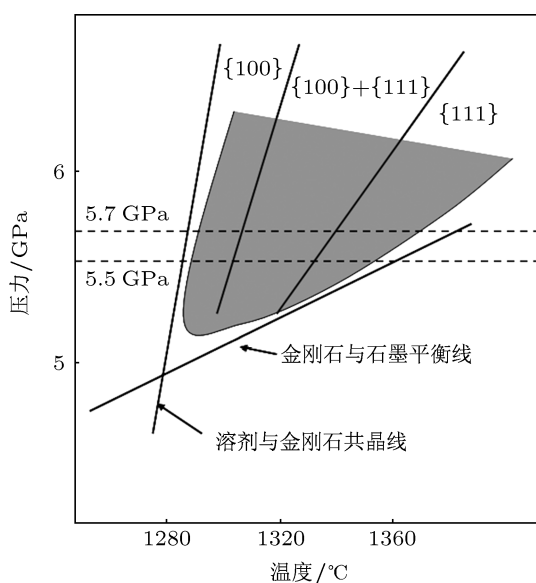


图2 金刚石合成的压力温度区间示意图

多晶种温度梯度法生长宝石级金刚石单晶的设计思想是: 多颗金刚石晶种同时放置在一个合成腔体内, 实际上是增大了接收扩散下来碳素的面积, 增大了碳素接收能力, 就需要足够的碳素. 因此, 腔体的组装在设计时考虑通过更大的温度梯度来形成足够大的碳的浓度梯度. 晶体生长腔体的温度

梯度可以自由地根据腔体组装来调节. 一般情况下, 高温高压温度梯度法金刚石合成的腔体组装一旦确定, 那么温度梯度也就基本确定; 根据国产六面顶的结构, 上下一对顶锤通电, 对金刚石合成腔体加热; 另外, 两对侧向的顶锤相对压机缸体绝缘, 我们放置两组热电偶, 测量不同位置的温度梯度差别. 温度梯度的调节可以通过调节合成腔体的组装(如: 晶床高度的调整)来实现.

3.2 多晶种法合成金刚石单晶

分别使用 3, 4, 5 颗金刚石晶种的 $\{100\}$ 晶面为初始生长晶面, 进行金刚石单晶的生长实验, 生长的金刚石晶体如图 3 所示. 通过晶体的光学照片可以看到, 当使用 3 颗晶种进行晶体生长实验时, 晶体的平均尺寸在 3.5—4.0 mm 之间; 当使用 4 颗晶种进行晶体生长实验时, 晶体的平均尺寸在 3.1—3.6 mm 之间; 当使用 5 颗晶种进行晶体生长实验时, 晶体的平均尺寸在 2.5—3.0 mm 之间; 晶体颜色呈现浅黄色, 晶体的质量为优质的 Ib 型金刚石单晶. 由此可以看到, 通过多晶种法进行合成, 单次实验合成出多个晶形及品质比较一致的金刚石晶体; 同时, 合成的效率也有明显的提高.

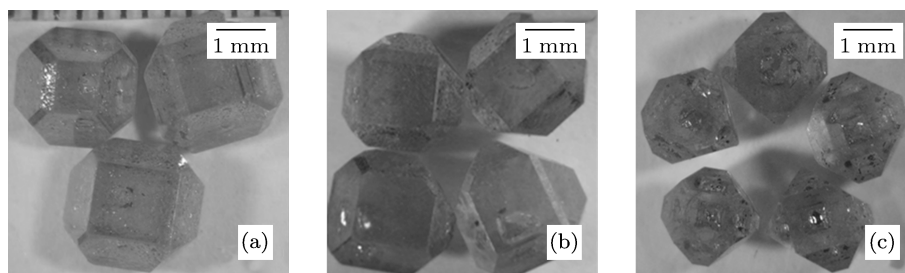


图3 不同晶种数量生长的金刚石晶体的光学照片 (a) 3 颗; (b) 4 颗; (c) 5 颗

3.3 金刚石的生长速度

由于金刚石的优异性质, 使其具有广阔的市场前景, 世界范围内的金刚石生产厂商对生产效率的追求一直是热点和难点问题. 增大高压高温设备从而扩大生产的腔体空间和提高晶体的生长速度, 是提高生产效率最重要的两个方面. 设备的大型化必然会导致生产成本的提高, 同时伴随着腔体内压力和温度的匹配、大尺寸高压压砧面(WC)烧结的质量、设备的维修等. 另一方面, 对于提高晶体的生长速度, 在工业生产和科学研究中, 高品质工业级

或者宝石级金刚石晶体的合成要求控制适当的生长速度, 既不能使晶体生长速度过快导致熔体金属来不及扩散而在晶体中产生包裹体, 影响晶体的质量, 也不能使晶体生长速度过慢导致生产成本增加等. 这就要求在适当提高生长速度的同时, 一定要保证晶体生长的质量. 由此, 我们对多晶种法金刚石单晶的生长速度进行了考查.

根据报道, 要生长优质 Ib 金刚石单晶, 生长速度要控制在 2.5 mg/h 左右^[2,5]. 表 1 列举出在不同温度下使用单一晶种和四晶种方法合成实验的结果; 使用多晶种法生长的晶体, 单粒晶体的生长速

表1 多晶种法金刚石晶体的生长速度(以四晶种为例)

序号	温度/ $^{\circ}\text{C}$	形貌	单一平均速度/ $\text{mg}\cdot\text{h}^{-1}$	整体速度/ $\text{mg}\cdot\text{h}^{-1}$
S1	1270	骸晶	/	/
S2	1295	{100}	2.42—2.53	6.80—7.10
S3	1320	{100}, {111}	2.26—2.30	6.75—6.90
S4	1365	{111}	2.13—2.18	6.45—6.70
S5	1395	骸晶	/	/

(骸晶: 无固定晶体形貌, 晶体的质量差; / 为骸晶, 无固定晶形, 质量差, 其生长速度不予考虑)

度在 2.0—2.5 mg/h 左右, 而全体晶体的生长速度总和为 6.45—7.1 mg/h. 因此, 多晶种法金刚石单晶整体的生长速度有了明显的提高.

4 结论

通过合理调整国产六面顶高温高压设备的温度梯度法合成宝石级金刚石单晶的腔体组装, 采用

多晶种法, 单一合成周期内成功合成出多颗优质、晶形及品质一致的 Ib 型大颗粒宝石级金刚石单晶; 讨论了多晶种法宝石级金刚石单晶生长的压力和温度区间; 金刚石晶体的整体生长速度明显增大. 多晶种法合成宝石级金刚石单晶的研究表明, 可以有效地提高单次合成的效率, 同时为大颗粒金刚石单晶在大型化的合成腔体内进行工业批量生产提供有效的理论和实验指导.

- [1] Bundy F P, Strong H T, Wentorf R H 1955 *Nature* **176** 51
- [2] Strong H M, Hanneman R E 1967 *J. Chem. Phys.* **46** 3668
- [3] Burns R C, Hansen J O, Spits R A, Sibanda M, Melbourn C M, Welch D L 1999 *Diamond Relat. Mater.* **8** 1433
- [4] Li Z C, Jia X P, Huang G F, Hu M H, Li Y, Yan B M, Ma H A 2013 *Chin. Phys. B* **22** 014701
- [5] Tian Y, Jia X P, Zang C Y, Li R, Li S S, Xiao H Y, Zhang Y F, Huang G F, Han Q G, Ma L Q, Li Y, Chen X Z, Zhang C, Ma H A 2009 *Chin. Phys. Lett.* **26** 028104
- [6] Demina S E, Kalaev V V, Lysakovskiy V V, Serga M A, Kovalenko T V, Ivahnenko S A 2009 *J. Cryst. Growth* **311** 680
- [7] Hu M H, Li S S, Ma H A, Su T C, Li X L, Hu Q, Jia X P 2012 *Chin. Phys. B* **21** 098101
- [8] Li Y, Jia X P, Hu M H, Liu X B, Yan B M, Zhou Z X, Zhang Z F, Ma H A 2012 *Chin. Phys. B* **21** 058101
- [9] Sumiya H, Harano K 2012 *Diamond Relat. Mater.* **24** 44
- [10] Palyanov Y N, Borzdov Y M, Kupriyanov I N, Khokhryakov A F 2012 *Cryst. Growth Des.* **12** 5571
- [11] Lin I C, Lin C J, Tuan W H 2011 *Diamond Relat. Mater.* **20** 42
- [12] Jia X P, Zhu P W, Wang T D, Zang C Y, Wang X C, Chen L X, Zou G T, Wakastuski W 2003 *4th Zhengzhou International Superhard Materials and Related Products Conference Zhengzhou, China, August 29–September 2, 2003* p77
- [13] Sung J C, Sung M, Sung E 2006 *Thin Solid Films* **498** 212
- [14] Han Q G, Ma H A, Zhou L, Zhang C, Tian Y, Jia X P 2007 *Rev. Sci. Instrum.* **78** 113906
- [15] Han Q G, Ma H A, Huang G F, Zhang C, Li Z C, Jia X P 2009 *Rev. Sci. Instrum.* **80** 096107
- [16] Ma H A, Jia X P, Chen L X, Zhu P W, Guo W L, Guo X B, Wang Y D, Li S Q, Zou G T, Bex P 2002 *J. Phys.: Condens. Matter.* **14** 11269

Synthesis of gem diamond crystals by multiseed method using China-type cubic high-pressure apparatus

Hu Mei-Hua^{1)†} Bi Ning²⁾ Li Shang-Sheng¹⁾ Su Tai-Chao¹⁾ Li Xiao-Lei¹⁾
Hu Qiang¹⁾ Jia Xiao-Peng³⁾ Ma Hong-An³⁾

1) (School of Materials Science and Engineering, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454000, China)

2) (School of Physics and Chemistry, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454000, China)

3) (State Key Laboratory of Superhard Materials, Jilin University, Changchun 130012, China)

(Received 17 March 2013; revised manuscript received 29 May 2013)

Abstract

In this paper, gem diamond synthesis is systematically studied using the multiseed method in China-type cubic high-pressure apparatus. High-quality Ib diamond crystals are synthesized in a growth cell with 3–5 diamond seeds, by adjusting the growth cell assembly and investigating the pressure and temperature regions of diamond synthesis. Because of several diamond seeds embedded in a growth cell, the synthesized diamond crystals possess the same morphology and quality. At the same time, the whole growth rate increases apparently. Using the multiseed method of diamond synthesis the growth cell volume can be effectively utilized, the efficiency of diamond synthesis can be enhanced, and the problem of low utilization rate is solved. Meanwhile, those also provide an effective support for the gem diamond industrialization synthesis.

Keywords: diamond, China-type cubic high-pressure apparatus, multiseed, temperature gradient method

PACS: 81.05.ug, 81.10.Aj, 07.35.+k

DOI: 10.7498/aps.62.188103

† Corresponding author. E-mail: humh@hpu.edu.cn