

添加 $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ 合成氢掺杂金刚石大单晶及其表征

房超 贾晓鹏 陈宁 周振翔 李亚东 李勇 马红安

Crystal growth and characterization of hydrogen-doped single diamond with $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ additive

Fang Chao Jia Xiao-Peng Chen Ning Zhou Zhen-Xiang Li Ya-Dong Li Yong Ma Hong-An

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 128101 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.128101

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.128101>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I12>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

高质量高取向(100)面金刚石膜的可控性生长

Preparation of the high-quality highly (100) oriented diamond films with controllable growth

物理学报.2015, 64(2): 028101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.028101>

锌添加对大尺寸金刚石生长的影响

Effect of additive zinc on larger diamond crystal growth

物理学报.2014, 63(24): 248104 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.248104>

高温高压下掺硼宝石级金刚石单晶生长特性的研究

Studies on synthesis of boron-doped Gem-diamond single crystals under high temperature and high pressure

物理学报.2014, 63(19): 198101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.198101>

氮氢共掺杂金刚石中氢的典型红外特征峰表征

Characterization of typical infrared characteristic peaks of hydrogen in nitrogen and hydrogen co-doped diamond crystals

物理学报.2014, 63(4): 048101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.048101>

国产六面顶压机多晶种法合成宝石级金刚石单晶

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

物理学报.2013, 62(18): 188103 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.188103>

添加 $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ 合成氢掺杂金刚石大单晶及其表征*

房超¹⁾ 贾晓鹏¹⁾ 陈宁¹⁾ 周振翔¹⁾ 李亚东¹⁾ 李勇²⁾ 马红安^{1)†}

1)(吉林大学, 超硬材料国家重点实验室, 长春 130012)

2)(铜仁学院, 铜仁 554300)

(2014年12月24日收到; 2015年1月21日收到修改稿)

在 $\text{Ni}_{70}\text{Mn}_{25}\text{Co}_5\text{-C}$ 体系中添加含氢化合物 $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ 作为新型氢源, 利用温度梯度法, 在压力为 5.5—6.0 GPa、温度为 1280—1400 °C 的条件下, 成功合成出氢掺杂的宝石级金刚石大单晶. 通过傅里叶显微红外光谱发现, 随着 $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ 添加量的增加, 合成晶体中与氢相关的对应于 sp^3 杂化 C—H 键的对称伸缩振动和反对称伸缩振动的红外特征峰 2850 和 2920 cm^{-1} 逐渐增强, 而晶体中氮含量却逐渐减少. 通过合成晶体的拉曼光谱分析发现, 金刚石的拉曼峰伴随 $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ 的添加向高频偏移, 这表明氢的进入在金刚石内部产生了压应力. 观察扫描电子显微镜图像发现, 在低含量 $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ 添加时晶体表面平滑, 而高含量添加时晶体表面缺陷增多, 且呈现出气孔状. 使用新的添加剂 $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ 作为氢源, 合成出含氢宝石级金刚石单晶, 丰富了金刚石单晶中对氢的研究内容, 也可为理解天然金刚石的形成机理提供帮助.

关键词: 氢掺杂金刚石大单晶, $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ 添加剂, 高温高压, 温度梯度法

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

DOI: 10.7498/aps.64.128101

1 引言

由于金刚石具有优异的物理、化学性质, 其作为多功能材料被广泛用于高科技领域. 金刚石内杂质元素的种类、存在形式及含量对金刚石的物理特性和生长机理具有极大的影响^[1-4]. 对金刚石内部杂质的研究引起了许多科研工作者的关注. 对于金刚石中普遍存在的氮元素, 其在金刚石中的存在形式以及对金刚石性质的影响已经得到了广泛的研究^[3,5-8]. 伴随着现代高科技分析技术的应用, 人们研究发现氢元素是另一种广泛存在于大多数天然金刚石中的杂质元素, 并且大量理论计算和实验表明: 宽禁带半导体金刚石中的氢对于改

变其电学及热学性质起到了重要作用^[9,10]. 尽管传统半导体中氢的掺杂习性已被广泛研究, 但有关高温高压合成宝石级金刚石单晶中氢的掺杂报道极少. 我们希望通过添加含氢元素的物质来合成具有氢掺杂的宝石级金刚石单晶. 而根据文献资料, 至今未有使用 $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ 作为添加剂来合成宝石级金刚石单晶的报道. 因此, 本实验以含氢化合物 $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ 作为氢源, 在 $\text{Ni}_{70}\text{Mn}_{25}\text{Co}_5\text{-C}$ 体系中, 压力为 5.5—6.0 GPa、温度为 1280—1400 °C 的合成条件下, 系统考察了氢元素的存在对宝石级大单晶生长的影响. 希望通过本实验更进一步认识高温高压条件下合成金刚石大单晶中氢元素的存在形式及对晶体的影响, 同时也为进一步理解天然金刚石的形成机理提供帮助.

* 国家自然科学基金(批准号: 51172089)、贵州省教育厅自然科学基金重点项目(批准号: KY[2013]183)、铜仁学院科研项目(批准号: trxyS1415)和吉林大学研究生创新基金项目(批准号: 2014007)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: maha@jlu.edu.cn.

2 实验部分

2.1 实验过程

本实验在国产六面顶压机(型号: SPD6 × 1200)上进行, 实验组装如图 1 所示. 所有实验均使用籽晶的 {111} 面作为初始生长晶面, 作为氢源的 $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ 按照一定比例(质量比为 0.1 wt%, 0.2 wt%, 0.3 wt%, 0.4 wt%, 0.5 wt%, 0.6 wt%, 0.7 wt%) 置于 $\text{Ni}_{70}\text{Mn}_{25}\text{Co}_5$ 金属触媒中, 实验过程中使用高纯度鳞片状石墨粉(99.99%) 作为碳源. 为了排除水分对实验的影响, 叶腊石块需经过 240 °C, 20 h 烘制后存放在干燥烘箱内; 碳源在压制成型后存放于 120 °C 烘箱内; 组装过程均在干燥环境下完成, 同时将组装好的叶腊石块在合成之前放入 120 °C 烘箱内脱水处理 3 h 后进行实验.

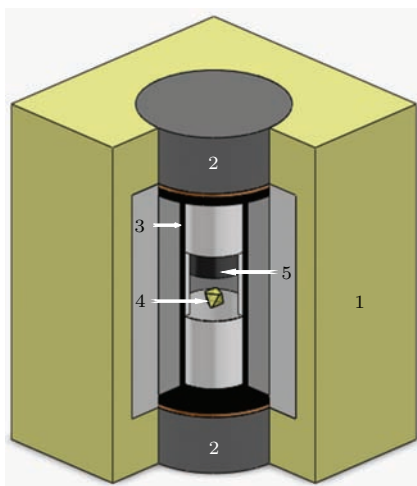


图 1 组装示意图. 1, 叶腊石块; 2, 导电钢圈; 3, 石墨管; 4, 合成的晶体; 5, 碳源

Fig. 1. Assembly diagram: 1, pyrophyllite; 2, conductive steel ring; 3, graphite heater; 4, synthetic crystal; 5, carbon source.

实验合成周期结束后取出样品, 首先用稀硝酸将金属触媒部分处理掉, 然后用硫酸:硝酸(3 : 1) 对金刚石表面残存物质进行精处理, 对精处理后的金刚石单晶进行观察和表征分析.

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^[11].

2.2 样品表征

处理后的金刚石单晶通过光学显微镜和扫描电子显微镜观察晶体形貌, 利用傅里叶变换显微红外光谱及拉曼光谱对其内部结构与杂质存在形式进行考察.

3 结果与讨论

3.1 添加 $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ 合成的金刚石单晶

本文实验均使用晶种的 {111} 晶面作为初始生长晶面, 在压力为 5.5—6.0 GPa、温度为 1280—1400 °C 的条件下进行不同添加量的合成实验. 实验结果列于表 1.

从表 1 可见, 在添加 $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ 后晶体的合成条件明显变高, 由未添加时的 5.5 GPa, 1280 °C 升至 0.5 wt% 添加量时的 6.0 GPa, 1360 °C. 在合成压力不变时, 伴随 $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ 添加量的增加, 合成晶体的温度相应地提高. 而添加量超过 0.5 wt% 后未合成出优质晶体. 我们认为这是由于添加 $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ 后分解出了大量的氢元素, 从而引起金刚石晶体合成条件的升高^[12].

表 1 $\text{Ni}_{70}\text{Mn}_{25}\text{Co}_5$ -C 体系中 $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ 添加量不同时的实验结果

Table 1. Experimental results on the crystallization of diamond in the $\text{Ni}_{70}\text{Mn}_{25}\text{Co}_5$ -C system with different contents of $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$.

序号	$\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2/\text{wt}\%$	压力/GPa	温度/°C	结果	时间/h
N-1	0	5.5	1280	优	8
N-2	0.1	6.0	1300	优	8
N-3	0.2	6.0	1320	优	8
N-4	0.3	6.0	1340	优	9
N-5	0.4	6.0	1350	优	9
N-6	0.5	6.0	1360	侧边缺陷	8
N-7	0.6	6.0	1380	大量缺陷	8
N-8	0.7	6.0	1360—1400	未长	8

3.2 金刚石晶体的光学照片

本文实验所获得的晶体光学照片如图2和图3所示.

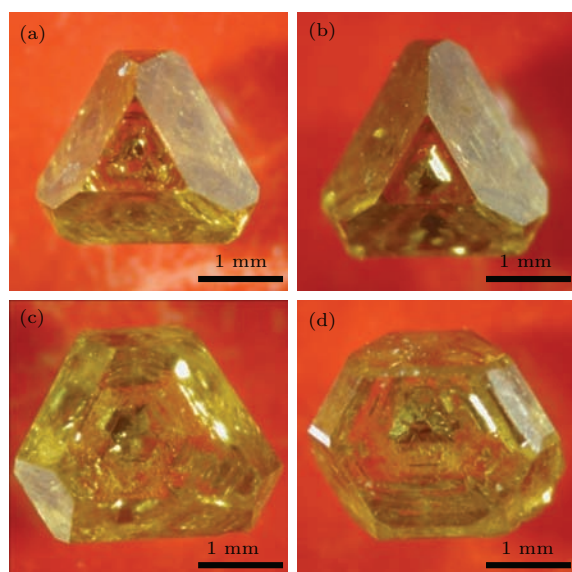


图2 Ni₇₀Mn₂₅Co₅-C体系下添加不同比例的Fe(C₅H₅)₂所合成晶体的光学照片 (a) 0 wt%; (b) 0.1 wt%; (c) 0.2 wt%; (d) 0.3 wt%

Fig. 2. Optical images of the diamond crystals synthesized from the Ni₇₀Mn₂₅Co₅-C system with different contents of Fe(C₅H₅)₂: (a) 0 wt%; (b) 0.1 wt%; (c) 0.2 wt%; (d) 0.3 wt%.

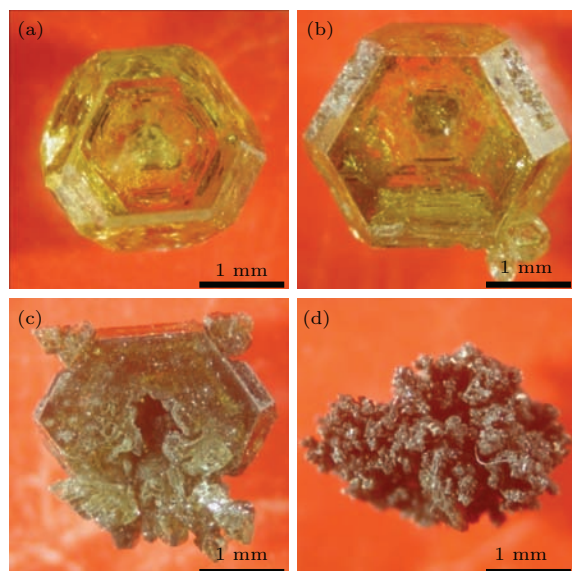


图3 Ni₇₀Mn₂₅Co₅-C体系下添加不同比例的Fe(C₅H₅)₂所合成晶体的光学照片 (a) 0.4 wt%; (b) 0.5 wt%; (c) 0.6 wt%; (d) 0.7 wt%

Fig. 3. Optical images of the diamond crystals synthesized from the Ni₇₀Mn₂₅Co₅-C system with different contents of Fe(C₅H₅)₂: (a) 0.4 wt%; (b) 0.5 wt%; (c) 0.6 wt%; (d) 0.7 wt%.

从图2和图3可见, Fe(C₅H₅)₂添加量的增加对晶体的质量也产生了明显影响: 在0.2 wt%添加量下晶体表面光滑(图2(c)); 增加添加量至0.5 wt%时, 晶体的侧边{100}面开始出现少量的缺陷(图3(b)); 继续增加添加量至0.6 wt%时, 晶体出现大量的缺陷(图3(c)); 而当添加量至0.7 wt%时, 在温度1360—1400 °C之间均未合成出晶体, 只有(图3(d))中所示的黑色松状物质. 这表明Fe(C₅H₅)₂的添加对合成晶体的质量产生了明显影响.

3.3 合成晶体的形貌特征

为了考察添加物对金刚石晶体形貌的影响, 我们对部分金刚石晶体样品进行了扫描电子显微镜测试, 如图4和图5所示. 图4为添加0.2 wt%

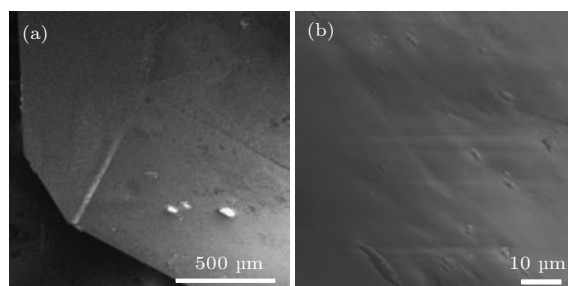


图4 Ni₇₀Mn₂₅Co₅-C体系下, 添加0.2 wt% Fe(C₅H₅)₂时合成晶体的表面形貌

Fig. 4. Scanning electron microscope images of the diamond crystals grown from the Ni₇₀Mn₂₅Co₅-C system with 0.2 wt% Fe(C₅H₅)₂ additive.

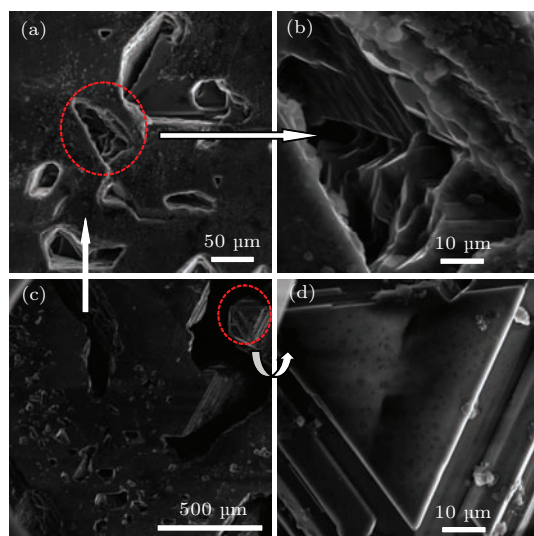


图5 Ni₇₀Mn₂₅Co₅-C体系下, 添加0.6 wt% Fe(C₅H₅)₂时合成晶体的表面形貌

Fig. 5. Scanning electron microscope images of the diamond crystals grown from the Ni₇₀Mn₂₅Co₅-C system with 0.6 wt% Fe(C₅H₅)₂ additive.

Fe(C₅H₅)₂时合成的金刚石晶体,其表面平滑,未发现缺陷;图5为添加0.6 wt% Fe(C₅H₅)₂时合成的金刚石晶体,其表面出现大量气孔状缺陷(图5(a)和图5(c)),放大后可以看到气孔状缺陷较深(图5(b)),这表明Fe(C₅H₅)₂的大量添加对合成晶体的形貌产生了很大影响.并且在(图5(d))中观察到了明显的二维层状生长结构^[13].

3.4 合成金刚石单晶的显微红外光谱

为了研究添加物中氢对合成金刚石内部杂质存在形式的影响,我们对不同Fe(C₅H₅)₂添加量合成的金刚石晶体进行红外光谱检测,结果如图6所示.从图6可见:在未添加Fe(C₅H₅)₂时,光谱中未出现与氢相关的吸收峰(图6(a));而伴随着添加量的增加,对应于sp³杂化C—H键的对称伸缩振动(2850 cm⁻¹)和反对称伸缩振动(2920 cm⁻¹)处氢相关的吸收峰开始出现^[14,15],且它们对应的峰值强度呈现出增强的趋势(图6(b)—(f)).但合成晶体的红外光谱中并未发现Ia型天然金刚石普遍存在的与氢相关的3107 cm⁻¹特征峰^[16].由于对合成组装进行了脱水处理,因此我们认为进入到金刚石晶格内的氢应来自于Fe(C₅H₅)₂的分解.根据红外光谱中单声子区(900—1400 cm⁻¹)内与氮相关的吸收峰可知,图6中1130和1344 cm⁻¹处对应氮以单一替代的形式存在^[17-19].根据氮含量计算

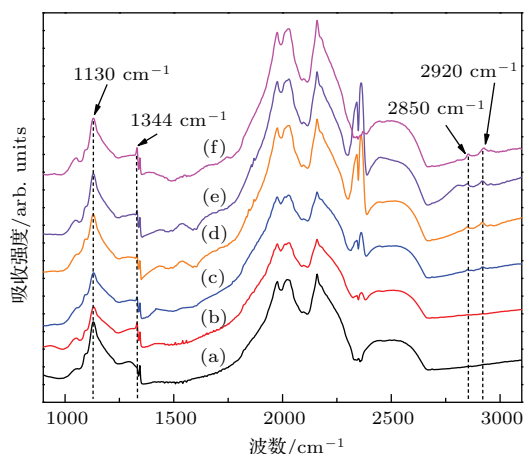


图6 Ni₇₀Mn₂₅Co₅-C体系下,添加不同比例Fe(C₅H₅)₂时合成晶体的红外光谱 (a) 0 wt%; (b) 0.1 wt%; (c) 0.2 wt%; (d) 0.3 wt%; (e) 0.4 wt%; (f) 0.5 wt%

Fig. 6. Infrared absorption spectra of diamonds synthesized from the Ni₇₀Mn₂₅Co₅-C system with different contents of Fe(C₅H₅)₂: (a) 0 wt%; (b) 0.1 wt%; (c) 0.2 wt%; (d) 0.3 wt%; (e) 0.4 wt%; (f) 0.5 wt%.

公式^[20,21],得到不同Fe(C₅H₅)₂添加量下合成晶体的氮含量,如表2所列.

从表2可以看出:在Fe(C₅H₅)₂添加量较低(<0.3 wt%)时合成晶体内部氮含量的变化较小;当Fe(C₅H₅)₂添加量增加至0.3 wt%时,氮含量开始减少;继续增加添加量至0.5 wt%时,晶体内部氮含量仅为未掺杂时的一半.我们分析认为对于氮含量的减少可能存在两种原因.一是Fe(C₅H₅)₂分解出的氢元素导致,在少量氢杂质存在时并未影响到金刚石中氮的进入;当晶体内部存在较多的氢杂质时,则会阻碍氮元素进入到金刚石晶格中^[12].二是Fe(C₅H₅)₂分解后铁元素的进入改变了触媒的溶氮能力,不同触媒其溶氮能力是不一样的,铁的溶氮能力较强^[22-25].在无氮源添加时腔体中氮含量保持不变,而Fe(C₅H₅)₂添加量的增加分解出的铁元素变多,触媒的溶氮能力变强,氮就越容易留在触媒中,进而导致金刚石结构中氮杂质减少^[26].

表2 不同Fe(C₅H₅)₂添加量下合成晶体的内部氮含量
Table 2. The nitrogen concentration in diamond synthesized with different contents of Fe(C₅H₅)₂.

序号	Fe(C ₅ H ₅) ₂ /wt%	含氮量/ppm
(a)	0	223
(b)	0.1	198
(c)	0.2	201
(d)	0.3	164
(e)	0.4	126
(f)	0.5	107

3.5 晶体的拉曼表征

为了考察添加物对合成金刚石晶体内部结构的影响,我们对合成晶体进行了拉曼检测,结果如图7所示.从图7可知,当Fe(C₅H₅)₂添加量由0.1 wt%增加到0.5 wt%时,金刚石的特征峰从1333.90 cm⁻¹偏移到了1334.42 cm⁻¹.根据文献^[27, 28]报道,金刚石内部杂质O, N及金属触媒中Ni, Co都会影响金刚石内部的残余应力,并且这些元素的存在形式和分布会对金刚石内部应力和碳流场产生影响.红外测试结果表明,金刚石晶格内存在C—H键,而C—H键的键长短于金刚石结构中C—C键的键长,这会使金刚石内部产生一定压应力,从而导致金刚石的拉曼峰随Fe(C₅H₅)₂添加量的增加往高频方向偏移.该结果也与红外光谱中氢相关的吸收峰变强相符.

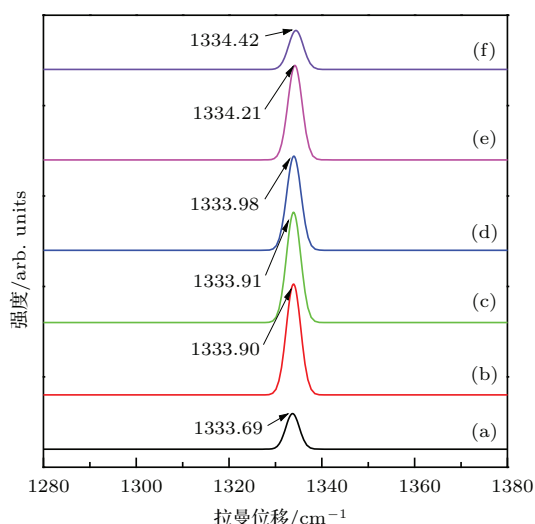


图7 $\text{Ni}_{70}\text{Mn}_{25}\text{Co}_5\text{-C}$ 体系下, 添加不同比例 $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ 时合成晶体的拉曼光谱 (a) 0 wt%; (b) 0.1 wt%; (c) 0.2 wt%; (d) 0.3 wt%; (e) 0.4 wt%; (f) 0.5 wt%

Fig. 7. Raman spectra recorded for diamonds synthesized from the $\text{Ni}_{70}\text{Mn}_{25}\text{Co}_5\text{-C}$ system with different contents of $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$: (a) 0 wt%; (b) 0.1 wt%; (c) 0.2 wt%; (d) 0.3 wt%; (e) 0.4 wt%; (f) 0.5 wt%.

4 结 论

在 $\text{Ni}_{70}\text{Mn}_{25}\text{Co}_5\text{-C}$ 体系下首次通过添加新型含氢化合物 $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ 合成出氢掺杂金刚石大单晶. 合成晶体的傅里叶显微红外光谱表明: 晶体中氢元素以 sp^3 杂化 C—H 键的形式存在, 它们分别对应着 C—H 键的对称伸缩振动 (2850 cm^{-1}) 和反对称伸缩振动 (2920 cm^{-1}), 且峰强度随 $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ 添加量的增加而呈现出增强趋势. 同时, 根据氮含量计算公式得出: 体系中添加 0.3 wt% $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ 时氮含量出现下降, 当添加量增至 0.5 wt% 时合成晶体的氮含量只有未掺杂时的一半. 通过拉曼测试发现, 掺杂 $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ 后金刚石的拉曼峰位由 0.1 wt% 添加量时的 1333.90 cm^{-1} 偏移到 0.5 wt% 添加量时的 1334.42 cm^{-1} , 这表明氢杂质的进入使金刚石内部产生了压应力. 利用扫描电子显微镜发现在低含量 0.2 wt% $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ 添加时晶体表面平滑, 而高含量 0.6 wt% $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ 添加时合成晶体表面缺陷增多, 且呈现出气孔状. 实验结果表明, 合成腔体中氢元素的存在对金刚石晶体产生了显著的影响. 我们希望通过本实验对高温高压合成氢掺杂金刚石大单晶有更加深入的认识, 也为理解天然金刚石的形成机理提供帮助.

参考文献

- [1] Chrenko R M, Mcdonald R S, Darrow K A 1967 *Nature* **213** 474
- [2] Fesq H W, Bibby D M, Erasmus C S, Kable E J, Sellschop J P 1975 *Phys. Chem. Earth.* **9** 817
- [3] Palyanov Y N, Borzdov Y M, Khokhryakov A F, Kupriyanov I N, Sokol A G 2010 *Cryst. Growth. Des.* **10** 3169
- [4] Liu X B, Jia X P, Zhang Z F, Li Y, Hu M H, Zhou Z X, Ma H A 2011 *Cryst. Growth. Des.* **11** 3844
- [5] Liang Z Z, Kanda H, Jia X P, Ma H A, Zhu P W, Guan Q F, Zang C Y 2006 *Carbon* **44** 913
- [6] Zhang Y F, Zang C Y, Ma H A, Liang Z Z, Zhou L, Li S S, Jia X P 2008 *Diamond Relat. Mater.* **17** 209
- [7] Yu R Z, Ma H A, Liang Z Z, Liu W Q, Zheng Y J, Jia X P 2008 *Diamond Relat. Mater.* **17** 180
- [8] Borzdov Y, Pal'yanov Y, Kupriyanov I, Gusev V, Khokhryakov A, Sokol A, Efremov A 2002 *Diamond Relat. Mater.* **11** 1863
- [9] Goss J P 2003 *J. Phys.: Condens. Matter* **15** 551
- [10] Tachikawa H 2011 *Chem. Phys. Lett.* **513** 94
- [11] 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
- [12] Sun S S, Jia X P, Yan B M, Wang F B, Chen N, Li Y D, Ma H A 2014 *Cryst. Eng. Commun.* **16** 2290
- [13] Angus J C, Wang Y X, Sunkara M 1991 *Annu. Rev. Mater. Sci.* **21** 221
- [14] Kanda H, Akaishi M, Setaka N, Yamaoka S, Fukuanga O 1980 *J. Mater. Sci.* **15** 2743
- [15] Dischler B, Wild C, Müller-Sebert W, Koidl P 1993 *Physica B* **185** 217
- [16] Yan B M, Jia X P, Qin J M, Sun S S, Zhou Z X, Fang C, Ma H A 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 048101 (in Chinese) [颜丙敏, 贾晓鹏, 秦杰明, 孙士帅, 周振翔, 房超, 马红安 2014 物理学报 **63** 048101]
- [17] 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
- [18] Sung J C, Sung M, Sung E 2006 *Thin Solid Films* **498** 212
- [19] Han Q G, Ma H A, Zhou L, Zhang C, Tian Y, Jia X P 2007 *Rev. Sci. Instrum.* **78** 113906
- [20] Liu X B, Ma H A, Zhang Z F, Zhao M, Guo W, Li Y, Jia X P 2011 *Diamond Relat. Mater.* **20** 468
- [21] Zhang Z F, Jia X P, Liu X B, Hu M H, Li Y, Yan B M, Ma H A 2012 *Sci. China: Phys. Mech. Astron.* **55** 781
- [22] Burnsa R C, Hansena J O, Spitsa R A, Sibandaa M, Welbournb C M, Welcha D L 1999 *Diamond Relat. Mater.* **8** 1433
- [23] Liang Z Z, Liang J Q, Jia X P 2009 *Chin. Phys. Lett.* **26** 038104

- [24] Kanda H 2000 *Braz. J. Phys.* **30** 482
 [25] Kanda H, Sato Y, Setaka N, Ohsawa T, Fukunaga O 1981 *Nippon Kagaku Kaishi* **9** 1349
 [26] Zhou Z X, Jia X P, Li Y, Yan B M, Wang F B, Fang C, Chen N, Li Y D, Ma H A 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 248104 (in Chinese) [周振翔, 贾晓鹏, 李勇, 颜丙敏, 王方
 标, 房超, 陈宁, 李亚东, 马红安 2014 物理学报 **63** 248104]
 [27] 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
 [28] 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

Crystal growth and characterization of hydrogen-doped single diamond with $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ additive*

Fang Chao¹⁾ Jia Xiao-Peng¹⁾ Chen Ning¹⁾ Zhou Zhen-Xiang¹⁾ Li Ya-Dong¹⁾
 Li Yong²⁾ Ma Hong-An^{1)†}

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

2) (Tongren University, Tongren 554300, China)

(Received 24 December 2014; revised manuscript received 21 January 2015)

Abstract

In this paper, a series of high-quality hydrogen-doped diamonds is successfully synthesized in $\text{Ni}_{70}\text{Mn}_{25}\text{Co}_5\text{-C}$ system by using $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ as hydrogen source at pressures ranging from 5.5 GPa to 6.0 GPa and temperatures of 1280–1400 °C. We find that both pressure and temperature conditions strengthen with adding the $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$. Scanning electron microscope micrographs show that the obtained diamonds at low levels of $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ additive have smooth surfaces. However, many defects are found and some pores appear on the diamond surface with increasing the $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ additive in the system. From the obtained Fourier transform infrared (IR) spectrum, we notice that there is no significant change of nitrogen concentration in the synthesized diamond with the $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ additive lower than 0.3 wt%, while the nitrogen concentration gradually decreases with the further increase of $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ additive. In the system with 0.5 wt% $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ additive, the nitrogen concentration in synthesized diamond is only half that of system without $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ additive. Meanwhile, the hydrogen associated IR peaks of 2850 cm^{-1} and 2920 cm^{-1} are gradually enhanced with the increase of $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ additive in the system, indicating that most of the hydrogen atoms in the synthesized diamond are incorporated into the crystal structure as $\text{sp}^3\text{-CH}_2\text{-symmetric}$ (2850 cm^{-1}) and $\text{sp}^3\text{ CH}_2\text{-antisymmetric}$ (2920 cm^{-1}) vibrations. From the obtained Raman spectrum, we find the incorporation of hydrogen impurity leads to a significant shift of the Raman peak towards higher frequencies from 1333.90 cm^{-1} to 1334.42 cm^{-1} with increasing the concentration of $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ additive from 0.1 wt% to 0.5 wt%, thereby giving rise to some compressive stress in the diamond crystal lattice. This is the first time that the gem-grade hydrogen-doped diamond single crystal, with size up to 3.5 mm has been successfully synthesized by using new hydrogen source $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ additive. We believe that our work can provide a new method to study the influence of hydrogen impurity on diamond synthesis and it will help us to further understand the genesis of natural diamond in the future.

Keywords: hydrogen-doped diamond single crystal, $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ additives, high pressure high temperature, temperature gradient method

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

DOI: 10.7498/aps.64.128101

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51172089), the Key Program of the Natural Science Foundation of Education Department of Guizhou Province, China (Grant No. KY [2013]183), the Scientific Research Project of Tongren University, China (Grant No. trxyS1415), and the Graduate Innovation Fund of Jilin University, China (Grant No. 2014007).

† Corresponding author. E-mail: maha@jlu.edu.cn.