

高温高压下氮氢协同掺杂对{100}晶面生长宝石级金刚石的影响

房超 贾晓鹏 颜丙敏 陈宁 李亚东 陈良超 郭龙锁 马红安

Effects of nitrogen and hydrogen co-doped on {100}-oriented single diamond under high temperature and high pressure

Fang Chao Jia Xiao-Peng Yan Bing-Min Chen Ning Li Ya-Dong Chen Liang-Chao Guo Long-Suo Ma Hong-An

引用信息 Citation: [Acta Physica Sinica](#), 64, 228101 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.228101

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.228101>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I22>

---

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

温度对 Ib 型和 IIa 型金刚石大单晶 (100) 表面特征的影响

[Effect of temperature on the \(100\) surface features of type Ib and type IIa large single crystal diamonds](#)

物理学报.2015, 64(19): 198103 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.198103>

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

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

物理学报.2015, 64(12): 128101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.128101>

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>

# 高温高压下氮氢协同掺杂对{100}晶面生长宝石级金刚石的影 响\*

房超<sup>1)</sup> 贾晓鹏<sup>1)</sup> 颜丙敏<sup>2)</sup> 陈宁<sup>1)</sup> 李亚东<sup>1)</sup> 陈良超<sup>1)</sup>  
郭龙锁<sup>1)</sup> 马红安<sup>1)†</sup>

1)(吉林大学, 超硬材料国家重点实验室, 长春 130012)

2)(北京高压科学研究中心, 长春 130012)

(2015年9月4日收到; 2015年10月18日收到修改稿)

在压力为5.5—6.2 GPa, 温度为1280—1450 °C的条件下, 利用温度梯度法详细考察了氮氢协同掺杂对{100}晶面生长宝石级金刚石的影响. 实验结果表明伴随合成腔体内氮、氢浓度的升高, 合成条件明显升高, 金刚石生长V形区间上移; 晶体的红外光谱中与氮相关的吸收峰急剧增强, 氮含量可达2000 ppm, 同时位于 $2850\text{ cm}^{-1}$ 和 $2920\text{ cm}^{-1}$ 对应于 $\text{sp}^3$ 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逐渐增强, 表明晶体中既有高的氮含量, 同时又含有氢. 对晶体进行电镜扫描发现, 氮氢协同掺杂对晶体形貌影响明显, 出现拉长的{111}面, 且晶体表面上有三角形生长纹理. 拉曼测试表明, 晶体的峰位向高频偏移、半峰宽变大, 说明氮、氢杂质的进入对晶体内部产生了应力. 本文成功地以{100}晶面为生长面合成出高氮含氢宝石级金刚石单晶, 在探究氮氢共存环境下金刚石生长特性的同时, 也可为理解天然金刚石的形成机理提供帮助.

**关键词:** 金刚石, 高温高压, 氮氢协同掺杂, 温度梯度法

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

**DOI:** 10.7498/aps.64.228101

## 1 引 言

众所周知, 金刚石是集诸多优异性能于一体的多功能超硬材料, 具有许多极限物理性质和化学性质, 因而得到了广泛研究<sup>[1-4]</sup>. 但遗憾的是, 迄今为止, 对于天然金刚石的生长机理仍然不明确. 天然金刚石不仅氮含量在3000—5000 ppm ( $1\text{ ppm} = 10^{-6}$ ) 而且还含有氢, 而人工合成晶体中氮含量仅为200—400 ppm且不含氢<sup>[5-8]</sup>. 在以前的报道中, 大部分工作主要侧重于提高氮的含量, 例如 $\text{P}_3\text{N}_5$ ,  $\text{NaN}_3$ ,  $\text{BaN}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{N}$ 等<sup>[9-12]</sup>. 近几年对氢元素的研究也有越来越多的报道, 例如LiH,  $\text{TiH}_2$ 和 $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Fe}$ 等<sup>[13-15]</sup>. 但关于高温高压条件下高氮、高氢生长环境对温度梯度法合成宝石级金刚石的影响仍未见报道. 所以研究高氮、高氢环境

下的氮氢协同掺杂对宝石级金刚石的影响, 必然对理解天然金刚石的形成机理有所帮助. 本文以富含氮、氢的化合物三聚氰胺( $\text{C}_3\text{N}_6\text{H}_6$ )作为氮、氢来源, 在NiMnCo-C体系中, 以{100}晶面为生长晶面, 在压力为5.5—6.2 GPa、温度为1280—1450 °C的合成条件下, 系统考察大量氮、氢元素共存时对合成宝石级金刚石大单晶的影响. 希望通过本实验对高氮、高氢环境下金刚石生长的特点和影响有更加深入的认识, 进而对天然金刚石形成机理的理解提供帮助.

## 2 实验部分

### 2.1 实验组装和样品处理

本实验在国产SPD6 × 1200六面顶压机上进行, 合成组装如图1所示. 各组实验均使用籽晶

\* 国家自然科学基金(批准号: 51172089)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: maha@jlu.edu.cn

的{100}面作为初始生长晶面,高纯度鳞片状石墨粉(99.99%)为碳源. $C_3N_6H_6$ 按照一定比例(同触媒质量比0.03%,0.06%,0.09%)添加到NiMnCo(70:25:5)合金触媒中作为氮、氢的来源.叶腊石块在240 °C烘箱内烘制20 h.组装好的实验块放入120 °C烘箱内烘制3 h后再进行实验,进而排除空气中吸附的水分对实验结果的影响.实验结束后取出样品放入烧杯,倒入硫酸:硝酸(3:1)的混合酸液进行加热处理.

实验的合成压力根据铋(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;合成温度根据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<sup>[16]</sup>.

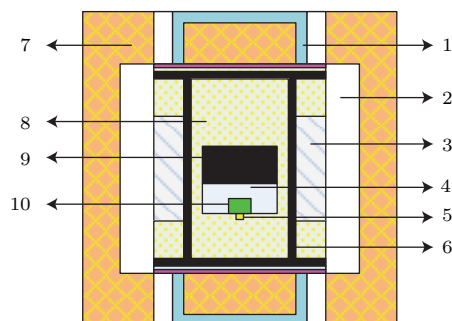


图1 (网刊彩色) 组装示意图 1, 导电钢圈; 2, 白云石; 3, 食盐管; 4, 合金触媒; 5, 籽晶; 6, 石墨加热管; 7, 叶腊石; 8, 绝缘材料; 9, 碳源; 10, 晶体

Fig. 1. (color online) Assembly diagram: 1, conductive steel ring; 2, dolomite; 3, NaCl sleeve; 4, alloy catalyst; 5, seed crystal; 6, graphite heater; 7, pyrophyllite; 8, insulator; 9, carbon source; 10, synthetic crystal.

## 2.2 样品表征

对于处理后的金刚石样品,利用光学显微镜和扫描电子显微镜(SEM)对其晶体质量和形貌进行

观察,使用傅里叶变换显微红外光谱及拉曼(Raman)光谱进一步对晶体内部元素结构和杂质的存在形式进行研究.

## 3 结果与讨论

### 3.1 合成金刚石的条件及晶体生长V形区的变化

实验均使用籽晶的{100}面作为初始生长晶面,在压力为5.5—6.2 GPa、温度为1280—1450 °C的条件下通过改变合金触媒中 $C_3N_6H_6$ 的添加量进行合成实验.实验结果总结在表1.

表1结果表明在添加 $C_3N_6H_6$ 后金刚石生长的条件发生显著变化:在未添加 $C_3N_6H_6$ 时合成条件为5.5 GPa, 1280 °C(表1 N-1);在0.03 wt%添加量时合成条件升至5.8 GPa, 1390 °C(表1 N-2);添加量增加至0.06 wt%时合成条件升至6.0 GPa, 1430 °C(表1 N-3);而增加添加量至0.09 wt%时,在6.2 GPa, 1410—1450 °C之间只合成出连晶.我们分析认为这是由于 $C_3N_6H_6$ 添加后分解出了大量的氮、氢元素<sup>[17]</sup>,而根据文献<sup>[9—15]</sup>报道,这两种元素均可抑制金刚石成核和生长,进而引起金刚石晶体合成条件的升高.为了更直观地对比氮、氢元素对合成金刚石条件的影响,我们将 $Ni_{70}Mn_{25}Co_5-C$ 触媒中合成金刚石的生长V形区间与氮氢协同添加后金刚石的V形区间变化总结在图2中.

从图2中可以看出,大量氮、氢元素存在的 $Ni_{70}Mn_{25}Co_5-C$ 体系中金刚石的V形区间L2远高于普通 $Ni_{70}Mn_{25}Co_5-C$ 体系中金刚石的V形区间L1.这表明合成环境中大量氮、氢元素共存时会导致金刚石合成条件升高.

表1 不同 $C_3N_6H_6$ 添加量下合成金刚石的实验结果

Table 1. Experimental results on the crystallization of diamond synthesized with different additives of  $C_3N_6H_6$ .

序号	$C_3N_6H_6$ /%	压力/GPa	温度/°C	结果	颜色	时间/h
N-1	—	5.5	1280	优质	黄	16
N-2	0.03	5.8	1390	优质	黄绿	8
N-3	0.06	6.0	1430	长柱形	绿	8
N-4	0.09	6.2	1410—1450	连晶	黑	8

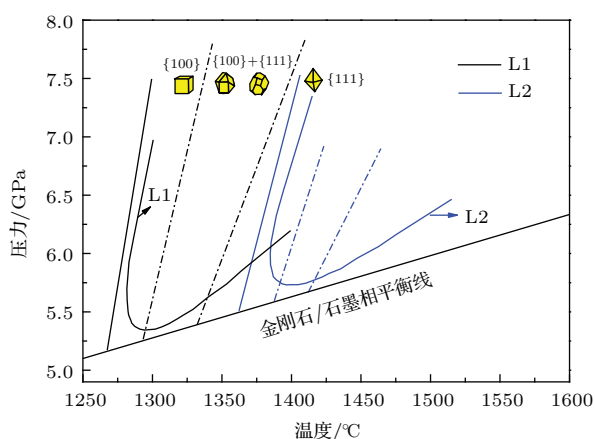


图2 合成腔体中添加  $C_3N_6H_6$  前后金刚石生长 V 形区域的变化, 其中 L1 代表未添加前, L2 代表添加后

Fig. 2. Scheme of the movement of diamond-forming V-shapes region when  $C_3N_6H_6$  is added into the reaction system: L1 represents the region without additive  $C_3N_6H_6$ , and L2 represents the region with additive  $C_3N_6H_6$ .

### 3.2 金刚石晶体的光学照片

表 1 实验所获得的晶体光学照片如图 3. 从图 3 可见, 伴随  $C_3N_6H_6$  添加量的增加, 晶体的形貌和颜色发生显著变化: 在未添加时晶体为黄色, 表面平整(图 3(a)); 添加量为 0.03 wt% 时, 晶体颜色

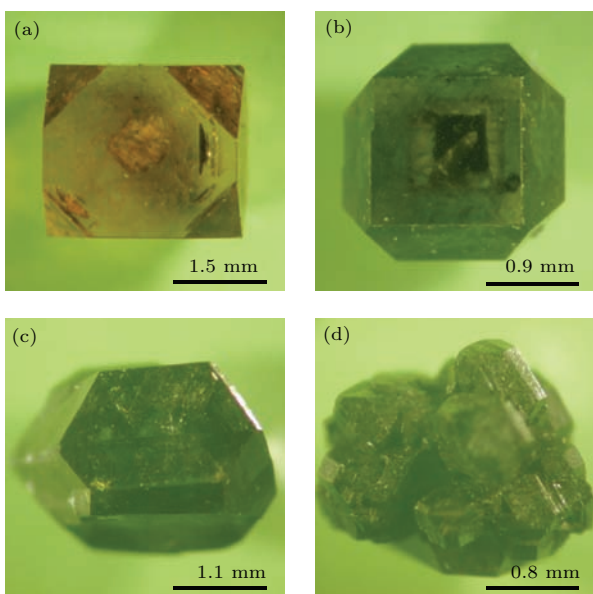


图3 (网刊彩色) 在添加不同比例的  $C_3N_6H_6$  条件下, 合成晶体的光学照片 (a) 0 wt%; (b) 0.03 wt%; (c) 0.06 wt%; (d) 0.09 wt%

Fig. 3. (color online) Optical images of the diamond crystals synthesized with different additives of  $C_3N_6H_6$ : (a) 0 wt%; (b) 0.03 wt%; (c) 0.06 wt%; (d) 0.09 wt%.

变为黄绿色但表面仍平整(图 3(b)); 增加添加量至 0.06 wt% 时, 晶体出现长柱形生长, 颜色变为绿色(图 3(c)); 而当添加量增加至 0.09 wt% 时, 在温度 1410—1450 °C 之间只合成出如图 3(d) 所示的连晶. 实验结果表明合成环境中氮、氢元素含量的不断升高, 对金刚石晶体的形貌和颜色产生了巨大的影响.

### 3.3 晶体的形貌特征

我们对长柱形金刚石晶体(图 3(c))进行了 SEM 测试, 如图 4(a) 所示. 晶体的形貌特征表现为拉长的 {111} 面, 且放大后可以看到晶面上有许多三角形状的生长纹理, 见图 4(b). 这与光学照片的结果一致, 表明腔体内氮、氢含量的升高对合成晶体的形貌产生了很大影响.

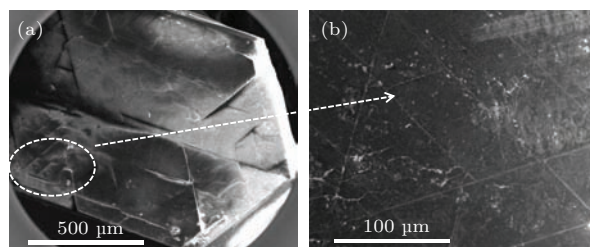


图4 NiMnCo-C 体系下, 添加 0.06 wt%  $C_3N_6H_6$  时合成晶体的表面形貌

Fig. 4. SEM images of the diamond crystals with 0.06 wt%  $C_3N_6H_6$  additive grown from the NiMnCo-C system.

### 3.4 晶体的显微红外光谱表征

为了更细致地研究高氮、高氢生长环境对所合成的金刚石内部杂质的影响, 我们对不同  $C_3N_6H_6$  添加量下的金刚石晶体进行红外光谱检测, 结果如图 5 所示. 红外测试结果表明: 在未添加  $C_3N_6H_6$  时, 光谱中只有 1130 和 1344  $cm^{-1}$  处对应氮以单一替代(C 心)形式<sup>[18]</sup>存在的吸收峰, 未出现氢相关的吸收峰(图 5(a)); 而伴随着添加量的增加, 对应 C 心的吸收峰急剧增强, 同时 1282  $cm^{-1}$  处对应氮以原子对(A 心)形式<sup>[18,19]</sup>存在的峰出现. 更有意义的是, 在红外光谱中 2850 和 2920  $cm^{-1}$  处对应于  $sp^3$  杂化 C—H 键的对称伸缩振动和反对称伸缩振动的吸收峰<sup>[13-15,20,21]</sup>也逐渐出现(图 5(b)和图 5(c)), 且吸收峰的强度逐渐增强(图 5 右上角图). 结果表明在大量氮氢共存的合成环境中, 我们成功地以 {100} 晶面为生长面合成出高氮含氢的宝石级金刚石晶体.

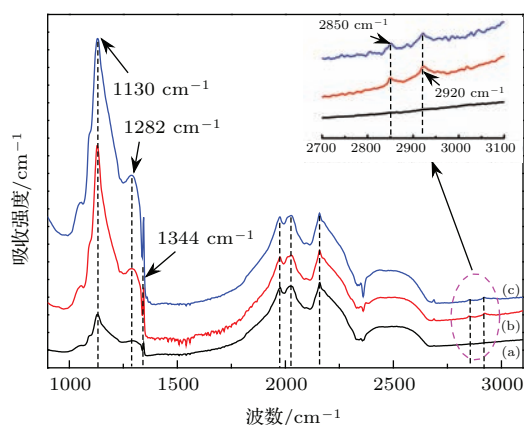


图5 (网刊彩色) NiMnCo-C体系下, 添加不同比例C<sub>3</sub>N<sub>6</sub>H<sub>6</sub>时合成晶体的红外光谱 (a) 0 wt%; (b) 0.03 wt%; (c) 0.06 wt%  
 Fig. 5. (color online) Infrared absorption spectra of diamonds synthesized from NiMnCo-C system with different additives of C<sub>3</sub>N<sub>6</sub>H<sub>6</sub>: (a) 0 wt%; (b) 0.03 wt%; (c) 0.06 wt%.

因为晶体的红外光谱中单声子区(900—1400 cm<sup>-1</sup>)内对应的氮以C心和A心形式共存, 所以根据复合氮含量的计算公式<sup>[17,18,22,23]</sup>,

$$N_{1130}(\text{ppm}) = \frac{\mu(1130 \text{ cm}^{-1})}{\mu(2120 \text{ cm}^{-1})} \times 5.5 \times 25,$$

$$N_{1282}(\text{ppm}) = \frac{\mu(1282 \text{ cm}^{-1})}{\mu(2120 \text{ cm}^{-1})} \times 5.5 \times 16.5$$

可得到不同C<sub>3</sub>N<sub>6</sub>H<sub>6</sub>添加量下合成晶体的氮含量, 结果列于表2.

表2 合成晶体的氮含量

Table 2. The nitrogen concentration of synthetic diamonds.

序号	添加量/wt%	氮含量/ppm
N-1	0	200—400
N-2	0.03	1300—1600
N-3	0.06	1700—2000

从表2可以看出: 在C<sub>3</sub>N<sub>6</sub>H<sub>6</sub>添加量较低(0.03 wt%)时合成晶体内部氮含量已急剧增加, 这说明C<sub>3</sub>N<sub>6</sub>H<sub>6</sub>分解出大量的氮、氢元素; 添加量增加至0.06 wt%时, 晶体内部氮含量继续升高至约2000 ppm. 我们认为这得益于以下三个方面: 一是C<sub>3</sub>N<sub>6</sub>H<sub>6</sub>是一种理想的氮、氢源, 不含其他杂质且受热后可以分解出大量的氮、氢元素<sup>[17]</sup>; 二是温度梯度法合成宝石级金刚石利于碳、氮、氢元素向品种方向的扩散<sup>[24,25]</sup>; 三是镍基触媒更利于氮元素进入金刚石<sup>[26—28]</sup>.

### 3.5 金刚石晶体的拉曼光谱表征

我们对获得的晶体进行拉曼光谱测试, 分析晶体内部结构, 考察氮氢协同掺杂对金刚石的影响, 测试结果如图6所示. 未添加C<sub>3</sub>N<sub>6</sub>H<sub>6</sub>时, 金刚石的特征峰在1330.23 cm<sup>-1</sup> (图6(a)); 添加量为0.03 wt%时峰位向高频偏至1330.30 cm<sup>-1</sup> (图6(b)); 继续增加添加量至0.06 wt%, 峰位偏移至1330.40 cm<sup>-1</sup> (图6(c)). 测试结果表明氮、氢元素掺杂进入金刚石后, 晶体内部产生应力<sup>[13]</sup>. 通过比较晶体的拉曼半峰宽, 发现半峰宽由未添C<sub>3</sub>N<sub>6</sub>H<sub>6</sub>时的3.12 cm<sup>-1</sup>增加到0.06 wt%添加量时的4.66 cm<sup>-1</sup>. 这表明晶体内部进入大量的氮、氢元素, 从而导致半峰宽的增加. 该结果也与红外光谱中氮、氢吸收峰的变强相符合.

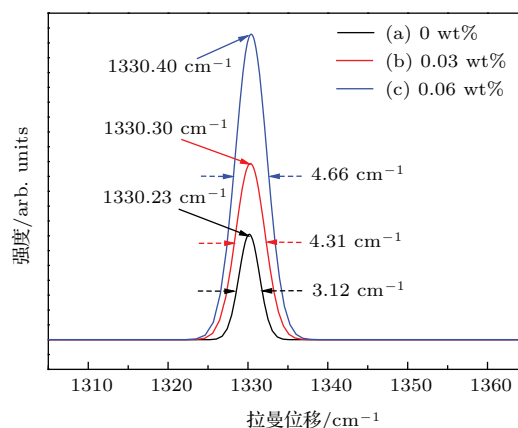


图6 (网刊彩色) NiMnCo-C体系下, 添加不同比例C<sub>3</sub>N<sub>6</sub>H<sub>6</sub>时合成晶体的拉曼光谱 (a) 0 wt%; (b) 0.03 wt%; (c) 0.06 wt%

Fig. 6. (color online) Raman spectra recorded for diamonds synthesized from the NiMnCo-C system with different additives of C<sub>3</sub>N<sub>6</sub>H<sub>6</sub>: (a) 0 wt%; (b) 0.03 wt%; (c) 0.06 wt%.

## 4 结 论

本文在Ni<sub>70</sub>Mn<sub>25</sub>Co<sub>5</sub>-C体系下利用温度梯度法以{100}为初始生长晶面合成了氮含量在2000 ppm的氢掺杂宝石级金刚石大单晶. 晶体的红外光谱表明与氮元素相关的吸收峰1130, 1282 cm<sup>-1</sup>和与氢元素相关的吸收峰2850, 2920 cm<sup>-1</sup>的峰强度随腔体内氮、氢浓度的增加而呈现出增强趋势. 当腔体内含有大量氮、氢元素时, 以{100}晶面为生长面的金刚石开始出现长柱状. 实验表明氮、氢元素的存在对金刚石生长产生了显著的影响. 氮氢元素的共同掺杂为生长“类天然”

金刚石提供了一个新的思路,同时也为理解天然金刚石的生长机理提供了有价值的帮助.

### 参考文献

- [1] Chrenko R M, McDonald R S, Darrow K A 1967 *Nature* **213** 474
- [2] Kunuku S, Sankaran K J, Tsai C Y, Chang W H, Tai N H, Leou K C, Lin I N 2013 *Appl. Mater. Interfaces* **5** 7439
- [3] Kim Y D, Choi W, Wakimoto H, Usami S, Tomokage H, Ando T 1999 *Appl. Phys. Lett.* **75** 3219
- [4] Zhang W J, Meng X M, Chan C Y, Wu Y, Bello I, Lee S T 2003 *Appl. Phys. Lett.* **82** 2622
- [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] Woods G S 1984 *Phil. Mag. B* **50** 673
- [7] de Corte K, Cartigny P, Shatsky V S, de Paepe P, Sobolev N V, Javoy M 1999 *In Proceeding of 7th International Kimberlite Conference* Cape Town, South Africa, April 13–17, 1999 p174
- [8] Evans T 1992 *The Properties of Natural and Synthetic Diamond* (London: Academic Press) pp259–290
- [9] Zhang Z F, Jia X P, Liu X B, Hu M H, Li Y, Yan B M, Ma H A 2012 *Chin. Phys. B* **21** 038103
- [10] Zhang Y F, Zang C Y, Ma H A, Liang Z Z, Zhou L, Li S S, Jia X P 2008 *Diam. Relat. Mater.* **17** 209
- [11] Yu R Z, Ma H A, Liang Z Z, Liu W Q, Zheng Y J, Jia X P 2008 *Diam. Relat. Mater.* **17** 180
- [12] Palyanov Y N, Kupriyanov I N, Borzdov Y M, Sokol A G, Khokhryakov A F 2009 *Cryst. Growth. Des.* **9** 2922
- [13] 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
- [14] Zhang Z F, Jia X P, Sun S S, Liu X B, Li Y, Yan B M, Ma H A 2013 *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* **38** 111
- [15] 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
- [16] Fang C, Jia X P, Chen N, Zhou Z X, Li Y D, Li Y, Ma H A 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 128101 (in Chinese) [房超, 贾晓鹏, 陈宁, 周振翔, 李亚东, 李勇, 马红安 2015 物理学报 **64** 128101]
- [17] Liang Z Z, Jia X P, Zang C Y, Zhu P W, Ma H A, Ren G Z 2005 *Diam. Relat. Mater.* **14** 243
- [18] Kanda H, Akaishi M, Yamaoka S 1999 *Diam. Relat. Mater.* **8** 1441
- [19] Briddon P, Jones R, Lister G M S 1988 *J. Phys. C: Solid State Phys.* **21** L1027
- [20] 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]
- [21] Connella S H, Sellschop J P F, Butler J E, Maclear R D, Doyle B P, Machi I Z 1998 *Diam. Relat. Mater.* **7** 1714
- [22] Liu X B, Ma H A, Zhang Z F, Zhao M, Guo W, Li Y, Jia X P 2011 *Diam. Relat. Mater.* **20** 468
- [23] 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
- [24] Wentorf Jr R H 1971 *J. Phys. Chem.* **75** 1833
- [25] Sumiya H, Toda N, Satoh S 2002 *J. Crystal Growth* **237–239** 1281
- [26] Kiflawi I, Kanda H, Mainwood A 1998 *Diam. Relat. Mater.* **7** 327
- [27] Burns R C, Hansen J O, Spits R A, Sibanda M, Welbourn C M, Welch D L 1999 *Diam. Relat. Mater.* **8** 1433
- [28] 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]

# Effects of nitrogen and hydrogen co-doped on {100}-oriented single diamond under high temperature and high pressure\*

Fang Chao<sup>1)</sup> Jia Xiao-Peng<sup>1)</sup> Yan Bing-Min<sup>2)</sup> Chen Ning<sup>1)</sup> Li Ya-Dong<sup>1)</sup>  
Chen Liang-Chao<sup>1)</sup> Guo Long-Suo<sup>1)</sup> Ma Hong-An<sup>1)†</sup>

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

2) (Center for High Pressure Science and Technology Advanced Research, Changchun 130012, China)

( Received 4 September 2015; revised manuscript received 18 October 2015 )

## Abstract

As is well known, most natural diamonds usually contain not only aggregated nitrogen up to thousands of ppm but also hydrogen. Therefore, the studies of nitrogen and hydrogen impurities in a diamond are of interest for improving the physical properties of a diamond and solving the problems about natural diamond genesis. From this point of view, in this paper, we choose  $C_3N_6H_6$  powders as a nitrogen and hydrogen source and select high-quality seed crystals with {100} facets as the growth facets. The effects of nitrogen and hydrogen co-doped on {100}-oriented single diamond in the NiMnCo-C system at pressures ranging from 5.5 GPa to 6.2 GPa and temperatures of 1280–1450 °C are investigated. Experimental results show that both pressure and temperature, which are the synthesis conditions, increase with the increases of nitrogen and hydrogen content in diamond-growth environment, and the V-shape region of diamond-forming moves up. From the obtained Fourier transform infrared spectra, we notice that there is a significant change of the nitrogen concentration in the synthesized diamond with increasing the nitrogen and hydrogen content in the diamond-growth environment. We calculate the nitrogen concentrations in those diamonds and the results indicate that the highest concentration of nitrogen is up to 2000 ppm. Meanwhile, we notice that the hydrogen associated infrared peaks of 2850 and 2920  $cm^{-1}$  are gradually enhanced, which shows that both nitrogen and hydrogen are successfully co-doped into the diamond. Scanning electron microscope micrographs show that the {111} face is elongated and has triangulated textures appearing on the surface with nitrogen and hydrogen co-doped into the diamond. This result indicates that the synergistic doping of nitrogen and hydrogen has a great influence on the morphology of {100}-oriented single diamond. From the obtained Raman spectra, we find a shift towards higher frequency of the Raman peak from 1330.23  $cm^{-1}$  to 1330.40  $cm^{-1}$  and the full width at half maximum increases from 3.12  $cm^{-1}$  to 4.66  $cm^{-1}$  with increasing the concentrations of nitrogen and hydrogen in diamond-growth environment. This is the first report about nitrogen and hydrogen co-doped on {100}-oriented single diamond by far. This work can provide a new method to study the influences of nitrogen and hydrogen impurities on diamond synthesis and it will help us to further understand the genesis of natural diamond in the future.

**Keywords:** diamond, high temperature and high pressure, N/H co-doped, temperature gradient method

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

**DOI:** 10.7498/aps.64.228101

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51172089).

† Corresponding author. E-mail: [maha@jlu.edu.cn](mailto:maha@jlu.edu.cn)