

B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 添加宝石级金刚石单晶的生长特性

肖宏宇 刘利娜 秦玉琨 张东梅 张永胜 隋永明 梁中翥

Syntheses of B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-doped gem-diamond single crystals

Xiao Hong-Yu Liu Li-Na Qin Yu-Kun Zhang Dong-Mei Zhang Yong-Sheng Sui Yong-Ming Liang Zhong-Zhu

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 65, 050701 (2016) DOI: 10.7498/aps.65.050701

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.050701>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I5>

---

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

复合型多晶金刚石末级压砧的制备并标定六面顶压机 6-8 型压腔压力至 35GPa

Calibration of pressure to 35 GPa for the cubic press using the diamond-cemented carbide compound anvil

物理学报.2013, 62(18): 180703 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.180703>

InSe 的高压电输运性质研究

Electrical transport properties of InSe under high pressure

物理学报.2013, 62(14): 140702 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.140702>

高压对大块 (PrNd)<sub>x</sub>Al<sub>0.6</sub>Nb<sub>0.5</sub>Cu<sub>0.15</sub>B<sub>1.05</sub>Fe<sub>97.7-x</sub> 合金微观结构和性能的影响

Effects of high pressure on microstructure and properties of bulk (PrNd)<sub>x</sub>Al<sub>0.6</sub>Nb<sub>0.5</sub>Cu<sub>0.15</sub>B<sub>1.05</sub>Fe<sub>97.7-x</sub> alloys

物理学报.2012, 61(24): 240701 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.240701>

力学结构及末级压砧硬度对八面体压腔高压发生效率的影响

Influence of mechanical configuration and hardness of last stage anvil on high pressure producing efficiency for octahedral cell

物理学报.2012, 61(10): 100701 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.100701>

高压下 Li 掺杂 p 型 ZnO 固溶体的表征

Characterization of the p-type ZnO solid solution by doping Li under high pressure

物理学报.2012, 61(7): 070702 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.070702>

# B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>添加宝石级金刚石单晶的生长特性\*

肖宏宇<sup>1)</sup> 刘利娜<sup>1)</sup> 秦玉琨<sup>1)</sup> 张东梅<sup>1)</sup> 张永胜<sup>1)</sup> 隋永明<sup>2)†</sup> 梁中翥<sup>3)</sup>

1)(洛阳理工学院数理部, 洛阳 471023)

2)(吉林大学, 超硬材料国家重点实验室, 长春 130012)

3)(中国科学院长春光学精密机械与物理研究所, 应用光学国家重点实验室, 长春 130033)

(2015年11月18日收到; 2015年12月16日收到修改稿)

利用温度梯度法, 在5.3—5.7 GPa压力、1200—1600 °C的温度条件下, 将B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉添加到FeNiMnCo+C合成体系内, 进行B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>添加宝石级金刚石单晶的合成. 研究得到了FeNiMnCo触媒生长B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>添加宝石级金刚石单晶的相图分布规律. 结果表明B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>添加会使晶体生长的“V”形区上移和低温六面体单晶生长区间变宽. 通过晶体生长实验, 研究合成了不同形貌的B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>添加宝石级金刚石单晶. 研究同时证实, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的过量添加会对宝石级金刚石单晶生长带来不利影响. 当B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的添加量高于约3 wt%、生长时间超过20 h时, 很难实现优质B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>添加宝石级金刚石单晶的生长. 但B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的适量添加(不超过1 wt%), 有助于提高低温板状六面体宝石级金刚石单晶的成品率. 通过对晶体生长速度的研究发现, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的添加使得优质晶体的生长速度明显降低, 随着晶体生长时间的延长, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>添加剂对晶体生长的抑制作用会越来越明显. 扫描电镜测试结果表明, 合成体系内B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>添加剂的引入, 导致晶体表面的平整度明显下降.

**关键词:** 高温高压, 温度梯度, 金刚石, 添加剂**PACS:** 07.35.+k, 81.05.Ug, 81.10.Aj**DOI:** 10.7498/aps.65.050701

## 1 引言

1955年, 美国GE公司首次利用石墨和镍在高温高压条件下实现了金刚石可重复性的合成, 自此开创了人工合成金刚石的新纪元<sup>[1-6]</sup>. 金刚石兼具最大硬度、最大热导率、最宽透光波段等诸多极限性能, 在工业、科技、国防、微电子等众多领域已得到非常广泛的应用<sup>[7-11]</sup>. 应用其硬度特性, 金刚石钻头可用于矿石开采; 应用其热导率特性, 金刚石可作为大功率激光器的散热片; 作为红外激光器的窗口材料, 金刚石最宽透光波段的光学特性也得到了极好的发挥. 对于尺寸大于1 mm的宝石级金刚石单晶, 较大的晶体尺寸也使其性能具有更广泛的发挥空间.

在国外, 宝石级金刚石单晶的合成研究起步较早. 在20世纪, 少数发达国家已实现了宝石级金刚石单晶的工业化生产. 1985年, 日本住友电气公司实现了1 carat优质Ib型金刚石单晶的商业化生产<sup>[12]</sup>; 1996年, Debeer公司用1000 h合成出25 carat优质Ib型金刚石单晶<sup>[13]</sup>. 由于宝石级金刚石单晶可带来巨大的商业利润, 因此在国际上其合成技术一直是非公开的. 近年来, 关于高温高压金刚石大单晶的报道, 大多集中在掺杂元素或杂质元素对金刚石晶体的影响, 以及单晶品质的分析等方面. 2015年, 日本的Sumiya等<sup>[14]</sup>对所合成的(001), (111)晶向IIa型宝石级金刚石单晶品质进行了系统分析; 2014年, 俄罗斯的Khokhryakov等<sup>[15]</sup>报道了氮杂质对高温高压金刚石大单晶错位结构的影响. 在国内, 宝石级金刚石单晶的合成研

\* 国家自然科学基金青年科学基金(批准号: 51302128, 61007023)、吉林大学超硬材料国家重点实验室开放课题和河南省教育厅项目(批准号: 13A140792, 13B140140, 14A140018)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: xiaohy0205@163.com

究起步较晚. 近年来, 单晶合成的技术水平也呈现出快速发展趋势. 2015年, Li等<sup>[16]</sup>对羰基镍+碳和羰基镍+铁+碳体系下宝石级金刚石单晶的生长特性进行了系统的研究; 同年, Hu等<sup>[17]</sup>报道了添加剂磷对高温高压金刚石单晶生长的影响; 2012年, Zhang等<sup>[18]</sup>开展了P<sub>3</sub>N<sub>5</sub>添加高氮金刚石单晶的高温高压合成研究. 国内人造宝石级金刚石单晶经过十余年的技术发展, 其合成技术已逐步趋于成熟. 2013年, 国内人造宝石级金刚石单晶步入产业化时代, 尤其合成所用设备为国产六面顶压机, 由于相应晶体生长技术具有易于实现大型化的优势, 更加能够满足产业化的需求. 目前该设备已出口俄罗斯、日本、印度等国家, 承担相应的科研任务.

宝石级金刚石单晶目前在工业生产上的应用最为广泛. 如, 作为金刚石单晶刀具的单晶片、拉丝模等. 对于金刚石单晶刀具的单晶片产品市场而言, 要求所合成的毛坯金刚石单晶为低温板状六面体方晶. 由于低温六面体晶体合成区间位于金刚石生长*P-T*相图左侧很窄的区间之内, 因此生长该产品对合成设备温度压力的控制精度、合成组装的稳定性、生产车间外部环境的稳定性要求极高. 在合成技术上, 存在产品成品率低、合成成本偏高等问题.

本研究在国产六面顶压机上, 利用高温高压下的温度梯度法进行B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>添加宝石级金刚石单晶的合成研究. 研究首先得到了B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>添加宝石级金刚石单晶生长的*P-T*相图分布规律. 从其相图分布发现, 当合成体系内引入B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>添加剂后, 晶体生长的“V”形区存在上移现象. 同时, 研究还得到了B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>添加会使低温六面体板状单晶的生长区间拓宽的结论. B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的适量添加有助于提高低温板状宝石级金刚石单晶的成品率, 进而降低其合成成本, 这对于低温板状六面体宝石级金刚石单晶的工业化生产具有很好的现实意义. 其次, 研究得到了不同形貌的B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>添加宝石级金刚石单晶. 结合晶体生长规律, 在添加剂B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>对单晶生长影响的机理问题上进行了讨论. 另外, 给出了B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>添加宝石级金刚石单晶生长速度与生长时间的关系, 并与未掺杂的Ib型宝石级金刚石单晶生长速度曲线分布进行了比较、分析. 最后, 借助扫描电子显微镜, 对B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>添加宝石级金刚石单晶的表面形貌特征进行了考察, 研究结果与添加剂B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>对晶体生长影

响的机理分析符合得很好.

## 2 实验

### 2.1 样品制备

在国产六面顶压机(SPD6 × 1200)上, 采用温度梯度法, 在压力5.3—5.7 GPa, 温度1200—1600 °C的条件下, 进行B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>添加宝石级金刚石单晶的高温高压合成研究, 晶体生长实验组装示意图见图1. 研究中选用FeNiMnCo合金板作为触媒, 高纯石墨粉(合成前已压制成柱状棒体)作为碳素源. 以高纯B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉体为添加剂, 合成晶体前需将占触媒不同比重的添加剂引入合成体系中, 进行掺杂宝石级金刚石单晶的合成. 由于温度梯度法是通过籽晶的外延生长来实现晶体合成的, 因此合成实验需将高品级磨料级金刚石单晶作为籽晶放置到反应容器的最下方. 本研究中选用直径为0.8 mm、晶向为(100)的优质磨料级金刚石单晶作为引晶, 进行掺杂宝石级金刚石单晶的合成研究.

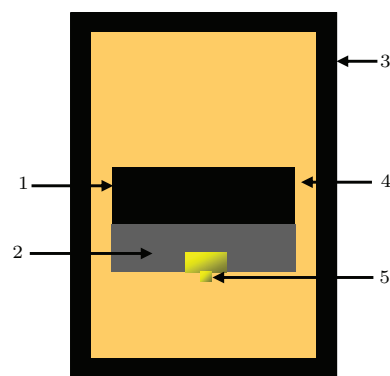


图1 样品组装示意图 1-碳素源; 2-触媒; 3-石墨管; 4-反应容器; 5-籽晶

Fig. 1. Sample assembly to treat diamond with HPHT: 1-graphite powder; 2-catalyst alloy; 3-graphite heater; 4-reaction vessel; 5-seed.

### 2.2 后处理

晶体生长实验结束、温度压力去除后, 需将合成棒料从叶蜡石合成块中取出. 首先, 放入沸腾着的稀H<sub>2</sub>NO<sub>3</sub>溶液中处理约1 h, 以将包覆在晶体之外的触媒合金去除掉. 其次, 将金刚石晶体放入沸腾着的按一定比例混合的浓H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>和浓H<sub>2</sub>NO<sub>3</sub>混合溶液中精洗, 目的是将晶体表面的石墨反应掉. 最后, 利用游标卡尺和高精密天平进行尺寸及重量

测量, 借助扫描电子显微镜和光学显微镜对表面及内部质量进行观察、分析.

### 3 结果与讨论

#### 3.1 单晶生长区间的相图分布

在高温高压条件下, 宝石级金刚石单晶的生长通常采用温度梯度法. 对于温度梯度法生长宝石级金刚石单晶而言, 单晶生长区间在  $P$ - $T$  相图内呈“V”字形的区域分布, 俗称“V”形区. 在“V”形区内自左向右, 所合成的晶体形貌依次由六面体、六-八面体, 变为八面体. 低温六面体的生长区间通常较窄, 高温八面体的生长区间相对最宽, 因此相对于中温六-八面体或高温八面体宝石级金刚石单晶而言, 低温板状晶体对晶体生长条件稳定性的要求较高, 合成优质低温板状宝石级金刚石单晶较难.

本研究在压力 5.3—5.7 GPa, 温度 1200—1600 °C 的条件下, 以 FeNiMnCo 合金作为触媒, 采用高纯  $B_2O_3$  粉作为添加剂, 进行宝石级金刚石单晶的高温高压合成, 研究得到了单晶生长区间的  $P$ - $T$  相图分布, 如图 2 所示. 相图中金刚石与触媒的共晶线 D-M 和金刚石与石墨的平衡线 D-G 所夹的区域即为单晶生长区域.

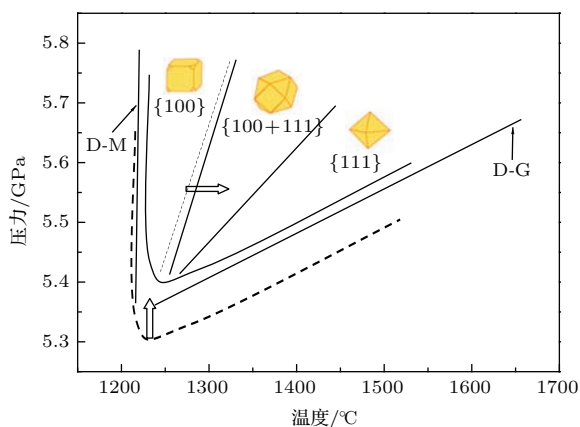


图2  $B_2O_3$  添加宝石级金刚石单晶生长的  $P$ - $T$  相图分布  
Fig. 2.  $P$ - $T$  phase diagram of  $B_2O_3$ -doped gem-diamond crystals.

研究发现, 对于添加  $B_2O_3$  的宝石级金刚石单晶生长而言, 存在“V”形区的上移现象. 单晶生长的最低压力值从未掺杂金刚石单晶(其“V”形区分布如图中虚线所示)的 5.3 GPa 上移至掺杂后的约 5.4 GPa, 优质  $B_2O_3$  添加宝石级金刚石单晶生长

对合成压力的要求相对较高. 我们认为,  $B_2O_3$  添加宝石级金刚石单晶最低生长压力条件的提高应归因于添加剂改变了触媒活性, 最终导致碳素在金刚石晶体表面析出的化学能升高. 研究同时发现, 在  $B_2O_3$  添加宝石级金刚石单晶生长“V”形区内部, 低温板状六面体单晶的生长区间存在拓宽现象, 此单晶生长特性将有利于优质板状宝石级金刚石单晶的批量合成. 目前, 对于宝石级金刚石单晶在工业上的应用而言, 切割研磨后尺寸在 3—4 mm 的金刚石单晶片(如图 3 所示), 作为金刚石单晶刀具的核心部件, 占据了其应用市场的主体地位. 在 3—4 mm 低温板状宝石级金刚石单晶的工业生产中, 存在产品的合成区间较窄、生长条件极难控制、成品率相对较低的技术问题. 因此, 本研究对于低温板状宝石级金刚石单晶的工业生产具有很好的研究价值和借鉴意义.

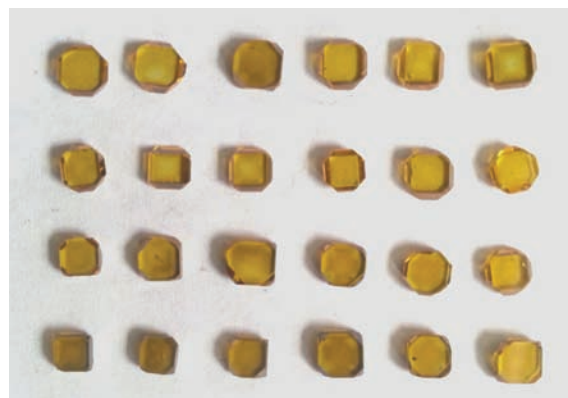


图3 (网刊彩色) 加工后的金刚石单晶片  
Fig. 3. (color online) Optical photo of cut and polished diamond single crystals.

#### 3.2 晶体生长

在国产六面顶压机合成设备上, 研究中以籽晶的 (100) 晶向作为晶体生长方向, 将占触媒重量不同比例的高纯  $B_2O_3$  粉添加到金刚石单晶的合成腔体内部, 进行  $B_2O_3$  添加宝石级金刚石单晶的合成实验.

图 4(a)—(d) 给出了研究得到的部分优质  $B_2O_3$  添加宝石级金刚石单晶的光学照片. 表 1 给出了相应晶体的合成温度、添加剂比例及其他晶体参数. 图 4(a) 是添加 1 wt%  $B_2O_3$  合成出的优质金刚石单晶的光学照片, 可以看出, 在晶体底部出现少量点状金属包裹体, 晶体颜色呈黄绿色. 图 4(b) 为保持 1 wt%  $B_2O_3$  添加量不变, 在高温



区合成出的优质宝石级金刚石单晶的光学显微照片,可以明显看出,所合成的晶体呈八面体塔状形貌,呈带状分布的少量包裹体出现在晶体底部,内部无金属杂质,晶体颜色为浅黄色.图4(c)为将 $B_2O_3$ 添加量增加至2 wt%合成出的优质六面体板状金刚石单晶,可以看出,所合成晶体呈低温板状形貌,除了在晶体底部籽晶附近有少量杂质外,晶体内部无肉眼可见的金属包裹体,晶体颜色呈黄绿色.图4(d)为添加2 wt%  $B_2O_3$ 合成出的优质塔状宝石级金刚石单晶,可以看出,在晶体底部存在少量呈三角形区域分布的金属杂质,晶体内部无可见金属包裹体,晶体颜色呈金黄色.

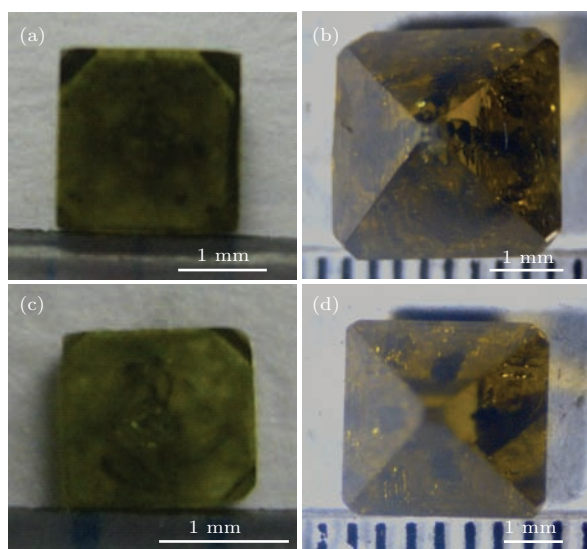


图4 (网刊彩色) 优质 $B_2O_3$ 添加宝石级金刚石单晶的光学照片

Fig. 4. (color online) Optical photos of the high-quality  $B_2O_3$ -doped diamond single crystals.

大量晶体生长实验结果表明: $B_2O_3$ 添加对宝石级金刚石单晶生长影响很大.在我们的合成体系下,当 $B_2O_3$ 的添加量高于约3 wt%、生长时间超过20 h时,很难实现优质 $B_2O_3$ 添加宝石级金刚石单晶的生长.在宝石级金刚石单晶生长的温度压力条件下,触媒熔体中的 $B_2O_3$ 存在如下取代反应:



由于取代反应后有单质硼出现,理论上 $B_2O_3$ 也可作为硼源,进行掺杂宝石级金刚石单晶的高温高压合成.在 $B_2O_3$ 添加宝石级金刚石单晶生长的研究中发现,与单质B添加含硼宝石级金刚石单晶生长的研究结果不同.以 $B_2O_3$ 作为硼源,在所合成的优质晶体中,并未观察到因B元素进入金刚石

晶格内部而出现的黑色区域<sup>[19]</sup>.我们认为,这是由于 $B_2O_3$ 取代反应所生产的 $CO_2$ 对触媒金属会起到毒害作用,最终导致触媒活性降低,当 $B_2O_3$ 的添加量达到约3 wt%量时,将无法实现优质宝石级金刚石单晶的生长,而不高于约3 wt%的添加量又相对较少,因此在光学显微镜下,无法观察到B元素在所合成晶体内部的扇区分布规律.另外,如前所述, $B_2O_3$ 具有拓宽低温六面体生长区间的作用.但由于 $B_2O_3$ 添加同时会导致晶体生长的“V”形区上移,因此工业上生长低温六面体金刚石单晶产品其添加量不宜过高.我们的研究表明其添加量不宜高于1 wt%.

表1  $B_2O_3$ 添加宝石级金刚石单晶的晶体特征

Table 1. Crystal parameters of  $B_2O_3$ -doped diamond single crystals.

样品	$B_2O_3$ 添加量/wt%	生长时间/h	晶体重量/mg	生长速度/mg·h <sup>-1</sup>
(a)	1	10	12.2	1.22
(b)	1	20	37.2	1.86
(c)	2	10	10.7	1.07
(d)	2	20	32.0	1.60

### 3.3 晶体的生长速度

由于宝石级金刚石单晶的尺寸较大,通常用晶体的增重速度来表示晶体的生长速度,即所合成晶体重量与生长时间的比值.为了便于对比分析,研究中在20 h的晶体生长时间内,首先考察了未掺杂的Ib型宝石级金刚石单晶的生长速度与合成时间的晶体生长规律曲线,其结果如图5(a)所示;其次,在合成体系不变的前提下,研究中将2 wt%的 $B_2O_3$ 添加到合成体系内,系统考察了 $B_2O_3$ 添加宝石级金刚石单晶晶体生长速度与生长时间的关系,图5(b)给出了研究得到的晶体生长规律曲线.

图5表明:1)随着晶体生长时间的延长,晶体的生长速度逐渐增大,这是由于随着晶体的长大,晶体前端生长面的表面积逐渐增大,接收碳素的能力也随之逐渐增强,因此,无论对于未掺杂的还是掺杂 $B_2O_3$ 的金刚石单晶,随着生长时间的延长,优质晶体的生长速度均逐渐增大;2)在生长时间相同的条件下, $B_2O_3$ 的添加会降低优质晶体的生长速

度. 图5的晶体生长规律表明, 在我们的合成体系下, 10 h合成的 $B_2O_3$ 添加宝石级金刚石单晶生长速度较未掺杂的单晶降低0.22 mg/h. 当生长时间延长至20 h, 两者的差值增加至0.47 mg/h,  $B_2O_3$ 添加剂对晶体生长的抑制作用变得更加显著. 我们认为, 这是由于当合成体系中引入 $B_2O_3$ 后, 触媒合金的活性降低, 进而使碳素在金刚石表面以金刚石相析出所需的化学能逐渐升高. 碳素的析出速度受到抑制, 最终导致晶体的生长速度变缓. 另外, 对于 $B_2O_3$ 添加宝石级金刚石单晶的生长来说, 当生长的晶体变大后, 碳素以金刚石相析出所需化学能较高, 过快的碳素析出速度会导致金属包裹体在合成晶体内部出现. 因此, 当晶体生长时间延长后, 必须严格控制晶体的生长速度, 以得到优质的掺杂宝石级金刚石单晶.

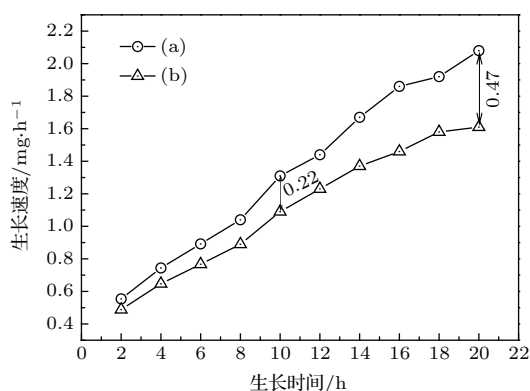


图5 生长速度与生长时间的关系曲线 (a) 未掺杂; (b) 掺杂 2 wt%  $B_2O_3$

Fig. 5. Relationship curve of the growth rate and growth time: (a) No additive; (b) with 2 wt%  $B_2O_3$  additive.

### 3.4 晶体表面形貌

借助于扫描电子显微镜 (SEM) 测试, 研究中对图4(a)和图4(c)合成的优质 $B_2O_3$ 添加宝石级金刚石单晶的表面形貌进行了测试分析. 图6给出了SEM测试分析的结果.

图6(a)的测试结果表明, 当 $B_2O_3$ 的添加量为 1 wt% 时, 所合成晶体表面出现了阶梯状的生长纹理. 当 $B_2O_3$ 的添加量增加至 2 wt% 时, 图6(b)的测试分析结果显示, 所合成晶体表面出现了沟壑状的纹理特征. 因此, 随着 $B_2O_3$ 添加量的逐渐增加, 晶体的表面平整度逐渐变差. 此研究结果与上述 $B_2O_3$ 进入合成体系后对金刚石生长所带来不利影响的探讨分析结果相一致.

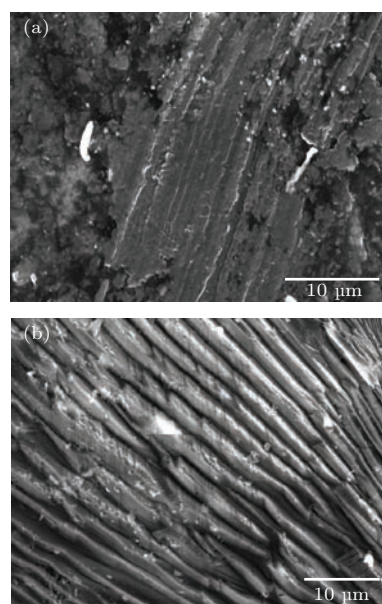


图6 SEM测试分析结果  $B_2O_3$ 添加量 (a) 1 wt%; (b) 2 wt%

Fig. 6. Scanning electron microscope photographs of  $B_2O_3$ -doped diamond single crystals: (a) 1 wt%; (b) 2 wt%.

## 4 结 论

通过对高温高压下温度梯度法 $B_2O_3$ 添加宝石级金刚石单晶的晶体生长相图分布、晶体生长特征、生长速度及表面特征的系统研究, 得到以下结论:

1) 研究得到了FeNiMnCo触媒生长 $B_2O_3$ 添加宝石级金刚石单晶的相图分布规律, 确定了 $B_2O_3$ 添加会使晶体生长的“V”形区上移, 以及低温六面体生长区间变宽的实验规律;

2) 实验证实了 $B_2O_3$ 的过量添加会对宝石级金刚石单晶生长带来不利影响, 在我们的合成体系下, 当 $B_2O_3$ 的添加量高于约3 wt%、生长时间超过20 h时, 很难实现优质 $B_2O_3$ 添加宝石级金刚石单晶的生长, 但 $B_2O_3$ 的适量添加(不超过1 wt%), 有助于提高低温板状六面体宝石级金刚石单晶的成品率;

3)  $B_2O_3$ 的添加使得优质晶体的生长速度明显降低, 随着晶体生长时间的延长,  $B_2O_3$ 添加剂对晶体生长的抑制作用会越来越明显;

4) 合成体系内 $B_2O_3$ 添加剂的引入, 导致晶体表面的平整度明显下降, 当添加量达到2 wt%时, 宝石级金刚石单晶表面将出现沟壑状的纹理特征.

感谢吉林大学超硬材料国家重点实验室、河南理工大学材料学院超硬材料实验室贾晓鹏课题组对本研究的支持。

## 参考文献

- [1] Strong H M 1989 *American J. Phys.* **57** 794
- [2] Bundy F P, Hall H T, Strong H M, Wentorf Jr R H 1955 *Nature* **176** 51
- [3] Bovenkerk H P, Bundy F P, Hall H T, Strong H M, Wentorf Jr R H 1959 *Nature* **184** 1094
- [4] Strong H M 1960 *U. S. Patent* 2947609 [1960-08-02]
- [5] Hall H T, Strong H M, Wentorf Jr R H 1960 *U. S. Patent* 2947610 [1960-08-02]
- [6] Strong H M 1963 *J. Phys. Chem.* **39** 2057
- [7] Sumiya H, Toda N, Nishibayashi Y, Satoh S 1997 *J. Cryst. Growth* **178** 485
- [8] Schein J, Campbell K M, Prasad R R, Prasad R R, Binder R, Krishnan M 2002 *Rev. Sci. Instrum.* **73** 18
- [9] Yamamoto M, Kumasaka T, Ishikawa T 2000 *Rev. High Pres. Sci. Technol.* **10** 56
- [10] Sumiya H, Toda N, Satoh S 2002 *J. Cryst. Growth* **237** 1281
- [11] Kanda H 2001 *Radi. Effe. Defe. Solids* **156** 163
- [12] Shigley J E, Frottsch E, Stockton C M, Koivula J I, Fryer C W, Kane R E 1986 *Gem. Gemmol.* **22** 192
- [13] Burns R C, Hansen J O, Spits R A, Sibanda M, Welbourn C M, Welch D L 1999 *Diamond Relat. Mater.* **8** 1433
- [14] Sumiya H, Harano K, Tamasaku K 2015 *Diamond Relat. Mater.* **58** 221
- [15] Khokhryakov A F, Palyanov Y, Kupriyanov I, Borzdov Y, Sokol A G 2014 *J. Cryst. Growth* **386** 162
- [16] Li Y, Jia X P, Feng Y G, Fang C, Fan L J, Li Y D, Zeng X, Ma H A 2015 *Chin. Phys. B* **24** 088104
- [17] Hu M H, Bi N, Li S S, Su T C, Zhou A G, Hu Q, Jia X P, Ma H A 2015 *Chin. Phys. B* **24** 038101
- [18] 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
- [19] Xiao H Y, Li S S, Qin Y K, Liang Z Z, Zhang Y S, Zhang D M, Zhang Y S 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 198101 (in Chinese) [肖宏宇, 李尚升, 秦玉琨, 梁中燾, 张永胜, 张东梅, 张义顺 2014 物理学报 **63** 198101]

# Syntheses of B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-doped gem-diamond single crystals\*

Xiao Hong-Yu<sup>1)</sup> Liu Li-Na<sup>1)</sup> Qin Yu-Kun<sup>1)</sup> Zhang Dong-Mei<sup>1)</sup> Zhang Yong-Sheng<sup>1)</sup>  
Sui Yong-Ming<sup>2)†</sup> Liang Zhong-Zhu<sup>3)</sup>

1) (Department of Mathematics and Physics, Luoyang Institute of Science and Technology, Luoyang 471023, China)

2) (National Laboratory of Superhard Materials, Jilin University, Changchun 130012, China)

3) (State Key Laboratory of Applied Optics, Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China)

( Received 18 November 2015; revised manuscript received 16 December 2015 )

## Abstract

In the present paper, by the temperature gradient method, the gem-diamond single crystals with B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-added in the synthetic system of the FeNiMnCo-C are synthesized under 5.3–5.7 GPa and 1200–1600 °C. The *P-T* phase diagram of diamond single crystal growing in the synthesis system of the FeNiMnCo-C-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, is obtained. By B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-added in synthesis system, the V-shape section for the diamond growth, which is the region between the solvent/carbon eutectic melting line and diamond/graphite equilibrium line under pressure and temperature, is moved upwards. We find that the minimum pressure of diamond growing increases from 5.3 GPa to 5.4 GPa and the synthesis range of the low temperature hexahedron diamond growth becomes wider, which can be due to the chemical energy increase of the carbon depositing in the diamond surface by the additive of the B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. The synthetic diamond single crystal exhibits a perfect hexahedral shape or cubo-octahedral shape or octahedral shape. In the system of the FeNiMnCo-C-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, we think that the catalyst activity decreases with the generation of CO<sub>2</sub>, so high-quality diamond single crystal can hardly be synthesized when the content of the B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is more than 3 wt% and synthesis time is more than 20 h. However, when the content of the B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is no more than 1 wt%, the rate of finished products of the low temperature hexahedron diamond will increase significantly. Because the amount of the B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> additive is so small, in the syntheses of B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-added diamond single crystals, the black areas which appear when B element enters into diamond crystal lattice are not observed. The growth rate of diamond single crystal will be reduced obviously by B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-added in synthetic system. Under our system synthesis, when the growth time is 10 h, the growth rate of the diamond will reduce 0.22 mg/h by 2 wt% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> added in synthetic system. When the growth time extends to 20 h, the growth rate increases to 0.47 mg/h. Moreover, with the extension of growth time, the catalyst activity decreases continuously with the product of the CO<sub>2</sub> increasing in the reaction chamber, so the effect of additive on the growth of diamond strengthens gradually. The results of the scanning electron microscope images indicate that the surface defects of the diamond crystal increases by the addition of B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

**Keywords:** high temperature and high pressure, temperature gradient, diamond, additive

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

**DOI:** 10.7498/aps.65.050701

\* Project supported by the Young Scientists Fund of the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51302128, 61007023), the Foundation of the National Lab of Superhard Materials, Jilin University, China, and the Education Department of Henan Province, China (Grant Nos. 13A140792, 13B140140, 14A140018).

† Corresponding author. E-mail: [xiaohy0205@163.com](mailto:xiaohy0205@163.com)