

合成腔体尺寸对 Ib 型六面体金刚石单晶生长的影响

肖宏宇 秦玉琨 隋永明 梁中翥 刘利娜 张永胜

Effects of cavity size on the growth of hexahedral type-Ib gem-diamond single crystals

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

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 65, 070705 (2016) DOI: 10.7498/aps.65.070705

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.070705>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I7>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

B₂O₃ 添加宝石级金刚石单晶的生长特性

Syntheses of B₂O₃-doped gem-diamond single crystals

物理学报.2016, 65(5): 050701 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.050701>

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)_xAl_{0.6}Nb_{0.5}Cu_{0.15}B_{1.05}Fe_{97.7-x} 合金微观结构和性能的影响

Effects of high pressure on microstructure and properties of bulk (PrNd)_xAl_{0.6}Nb_{0.5}Cu_{0.15}B_{1.05}Fe_{97.7-x} 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>

合成腔体尺寸对Ib型六面体金刚石单晶生长的影响*

肖宏宇¹⁾ 秦玉琨¹⁾ 隋永明^{2)†} 梁中翥³⁾ 刘利娜¹⁾ 张永胜¹⁾

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12月29日收到; 2016年1月13日收到修改稿)

利用液压缸直径为550 mm的大缸径六面顶压机, 在5.6 GPa, 1200—1400 °C的高压高温条件下, 分别采用单晶种法和多晶种法, 开展了Ib型六面体宝石级金刚石单晶的生长研究, 系统考察了合成腔体尺寸对Ib型六面体金刚石大单晶生长的影响. 首先, 阐述了合成腔体尺寸对合成设备油压传递效率的影响, 研究得到了设备油压与腔体内实际压力的关系曲线; 其次, 选择尺寸为 $\Phi 14$ mm的合成腔体, 分别采用单晶种法和多晶种法(5颗晶种), 进行Ib型六面体金刚石大单晶的生长实验, 研究阐述了 $\Phi 14$ mm合成腔体的晶体生长实验规律; 再次, 为了解决液压缸直径与合成腔体尺寸不匹配的问题, 将合成腔体尺寸扩大到26 mm, 并开展了多晶种法六面体金刚石大单晶的生长研究, 最多单次生长出14颗优质3 mm级Ib型六面体金刚石单晶, 研究得到了 $\Phi 26$ mm合成腔体生长3 mm级Ib型六面体金刚石单晶的实验规律, 并就两种腔体合成金刚石单晶的总体生长速度与生长时间的关系进行了讨论; 最后, 借助于拉曼光谱, 将合成的优质六面体金刚石单晶与天然金刚石单晶进行对比测试, 对所合成晶体的结构及品质进行了表征.

关键词: 高温高压, 温度梯度法, Ib型金刚石, 多晶种法**PACS:** 07.35.+k, 81.05.Ug, 81.10.Aj**DOI:** 10.7498/aps.65.070705

1 引言

金刚石凭借其卓越的物理特性, 一直受到科研工作者的广泛关注^[1-4]. 在热学特性应用方面, 研究者已将金刚石应用于高功率设备的散热片^[5]. 在光学性质应用方面, 金刚石被作为红外激光器的窗口材料^[6]. 由于掺杂B, P等元素的金刚石呈现半导体特性, 掺杂半导体金刚石已被制成p-n结, 半导体金刚石的电学特性也被人们所利用^[7,8]. 应用其硬度特性, 工业上将金刚石钻头用于矿石开采、地质勘测; 将金刚石单晶刀具应用于精密加工; (111)晶面生长的宝石级金刚石单晶已被制作成拉

丝模. 从产生的经济效益和社会效益而言, 金刚石在工业上的应用在其众多应用领域当中占据了主体地位, 对人类科技发展和生产力的推动作用最为显著.

自人类成功合成出第一颗金刚石单晶以来, 相关的研究就从未停止过^[9-13]. 2015年, Palyanov等^[14]在7 GPa压力、1500—1900 °C的温度条件下, 开展了Mg-Si-C体系下金刚石单晶的生长研究, 并对Si元素对单晶生长、形貌和光学性质等的影响进行了表征. 同年, Li等^[15]在Fe₆₄Ni₃₆-C体系下, 开展了H, B复合掺杂的P型半导体高温高压金刚石单晶的合成研究, 给出了所生长单晶的氮含量、载流子浓度和电阻率等, 并结合拉曼光谱测试对单

* 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, 14A140018)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: suiym@jlu.edu.cn

晶结构和品质进行了阐述. 2015年, Hu等^[16]将P元素引入到 $\text{Fe}_{64}\text{Ni}_{36}\text{-C}$ 合成体系, 进行了掺P高温高压金刚石单晶的生长研究, 得到了P会导致金刚石生长V形区上移、晶体面缺陷和杂质增多以及晶体品质变差等结论. 2014年, Zheng等^[17]开展了高温高压下高氮含量金刚石单晶的褪色研究, 在6.5 GPa压力、2120 K的温度条件下, 实现了绿色高氮金刚石到几近无色金刚石的转化.

对于宝石级金刚石单晶在工业领域的应用, 由于天然金刚石矿藏资源有限, 导致天然金刚石单晶产品的价格高昂. 近年来, 随着人造宝石级金刚石单晶合成技术的发展, 使得人造金刚石大单晶占据的应用领域及市场份额逐年攀升. 而在各类型人造宝石级金刚石单晶中, 黄色Ib型宝石级金刚石单晶在工业上的应用最为广泛. 在国内, 六面顶压机逐渐大型化, 使得该设备在国际超硬材料行业的地位也逐渐提升. 但在合成技术上, 存在六面顶压机的大缸径与宝石级金刚石单晶较小合成腔体不匹配的矛盾, 产品的生产效率较低、合成成本相对偏高. 在此背景下, 我们开展了合成腔体尺寸对Ib型六面体宝石级金刚石单晶生长影响的研究. 文中考察了合成腔体尺寸对合成设备油压传递效率的影响; 分别采用 $\Phi 14$ mm和 $\Phi 26$ mm两种尺寸合成腔体, 进行了单晶种法和多晶种法晶体生长实验研究. 实验证实了 $\Phi 14$ mm腔体温度场的均匀性相对较差、 $\Phi 26$ mm腔体温度场的均匀性相对较好的温度场分布规律. 采用 $\Phi 26$ mm合成腔体, 最多单次合成出14颗优质3 mm级Ib型六面体金刚石大单晶; 另外, 文中对上述两种尺寸合成腔体生长金刚石的总体生长速度与生长时间的关系进行了阐述; 借助于拉曼光谱测试, 通过将本研究合成的优质Ib型六面体金刚石大单晶与天然金刚石单晶进行对比, 证实了本研究合成的优质Ib型六面体宝石级金刚石单晶的结构和品质均很完好. 本研究对于工业宝石级金刚石单晶产品合成成品的降低, 以及Ib型宝石级金刚石单晶合成技术研究具有一定的借鉴意义.

2 实验

在液压缸直径为550 mm的国产六面顶压机上, 借助温度梯度法, 在5.6 GPa, 1200—1400 °C的高压高温条件下, 分别采用单晶种法和多晶种法进行Ib型六面体宝石级金刚石单晶的生长研究.

研究中考察了单晶合成腔体尺寸对Ib型六面体金刚石大单晶生长的影响. 图1给出了晶体生长实验组装示意图, 图中字母a—j和D所代表各部件的名称列于表1. 晶体生长过程中以FeNiMnCo合金作为触媒, 纯度为99.99%的高纯石墨粉作为碳素源(因在金刚石单晶开始生长之前, 碳素源已经完成由石墨相向金刚石相的转化, 故在图1的实验组装示意图中碳素源标示为金刚石). 研究选择尺寸约为0.9 mm、具有较大(100)晶面的优质低温六面体磨料级金刚石单晶作为晶种.

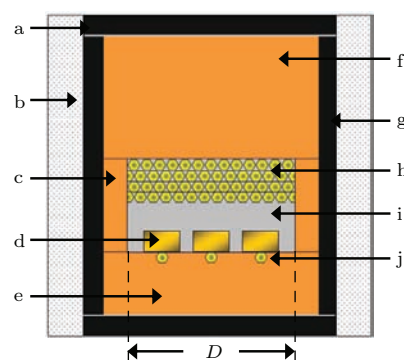


图1 (网刊彩色) 样品组装示意图

Fig. 1. (color online) Sample assembly to treat diamond with high pressure and high temperature.

表1 金刚石单晶生长组装内各部件名称

Table 1. Part names of type-Ib diamond sample assembly.

序号	名称	序号	名称
a	石墨片	g	石墨发热管
b	NaCl衬管	h	金刚石碳源
c	绝缘管	i	触媒合金
d	金刚石单晶	j	晶种
e	晶床	D	合成腔体直径 ($\Phi 14$ mm 或 $\Phi 26$ mm)
f	堵头		

需要着重指出的是, 在考察合成腔体尺寸对Ib型六面体金刚石大单晶生长影响的研究工作中, 我们选用的合成腔体尺寸分别为 $\Phi 14$ mm和 $\Phi 26$ mm(表1中字母D即代表合成腔体直径, 其取值分别为14和26 mm). 由于 $\Phi 14$ mm单晶生长腔体的尺寸相对较小, 在单晶生长实验过程中, 我们分别采用了单晶种法和多晶种法进行六面体金刚石单晶的生长研究. 而在 $\Phi 26$ mm合成腔体的单晶生长实验中, 因该合成腔体尺寸较大, 若采用单晶种法生长3 mm级宝石级金刚石单晶, 其合成效率太低,

不具有研究价值, 故研究中选择了多晶种法进行单晶生长实验.

3 结果与讨论

3.1 压力传递效率

对于采用温差法合成宝石级金刚石单晶而言, 单晶生长通常要在 5 GPa 以上的超高压条件下进行. 超高压条件的产生是靠缸体内液压油的压力通过活塞、大垫块、小垫块、碳化钨顶锤和叶蜡石复合块逐级传递到触媒熔体内部的. 由于压力传递的环节较多, 导致其传递效率不高. 尤其对于叶蜡石复合块, 兼具有传压和密封的双重任务, 其在压力传输过程中会形成叶蜡石密封边, 如图 2 所示, 在密封边处压力的损失最为严重.

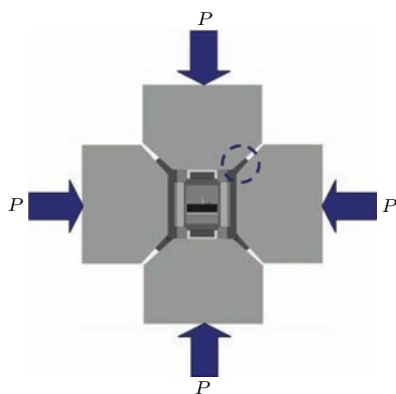


图 2 叶蜡石密封边形成示意图

Fig. 2. Schematic diagram of the formation of pyrophyllite sealing edge.

对于六面顶压机的运行油压而言, 其额定值通常为 100 MPa, 在金刚石合成腔体内产生 5 GPa 以上的超高压时, 一般合成所使用的油压在 70—90 MPa 之间. 对六面顶压机的使用, 较低的设备运行油压将会降低碳化钨顶锤的消耗量, 进而降低设备的运行成本; 对金刚石单晶产品的生产而言, 会使其合成成品降低.

研究中, 在 $\Phi 550$ mm 缸径六面顶压机上, 分别对 $\Phi 14$ mm 和 $\Phi 26$ mm 两种尺寸合成腔体的压力传输效率进行分析. 图 3 给出了研究得到的设备油压与腔体内实际压力的关系曲线. 从图 3 的曲线分布可以看出, 对于两种尺寸合成腔体而言, 当油压低于 40 MPa 时, 腔体内的实际压力与油压几乎都呈线性关系(图 3 内插图); 为了更好地区分两者曲

线分布的不同, 研究中将油压超过 40 MPa 的曲线放大为图 3 的主图. 从主图可以看出, 当油压超过约 45 MPa 时, 两条压力曲线不再重合, $\Phi 14$ mm 腔体的压力传递效率较 $\Phi 26$ mm 腔体明显偏低, 油压越高两者的差值越大. 当腔体内压力达到 5.6 GPa 的金刚石生长压力时, 对于 $\Phi 14$ mm 腔体的油压设定需达到约 86 MPa, 而 $\Phi 26$ mm 腔体内达到相同压力时, 油压设定约为 78 MPa. 平均压力放大比例分别为 651.16 倍 (5.6 GPa/86 MPa) 和 717.94 倍 (5.6 GPa/78 MPa). 可见, 对于我们选用的合成设备, 当产生 5.6 GPa 的宝石级金刚石单晶合成压力时, $\Phi 26$ mm 腔体的压力传递效率约为 $\Phi 14$ mm 腔体的 1.1 倍. 因此, 单晶合成腔体扩大后, 设备油压的传递效率会随之提高.

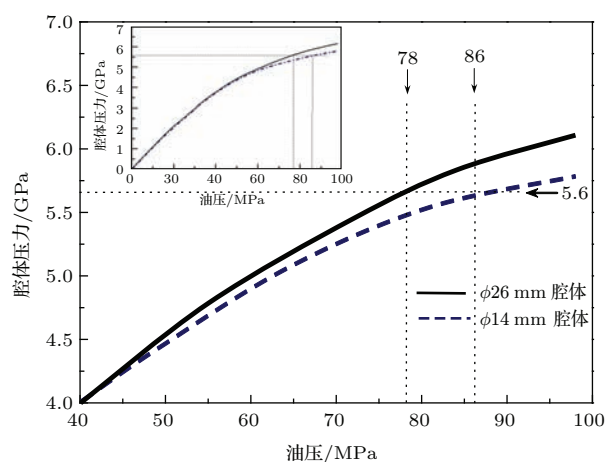


图 3 油压与腔体内合成压力的关系曲线

Fig. 3. Relationship curves of the oil pressure and the synthesis pressure.

我们认为, 由于在宝石级金刚石单晶生长的温度、压力条件下, 触媒合金处于熔融态, 在触媒熔体内部压力的传递为静水压、无压力损失. 而叶蜡石、白云石、盐管等传压介质材料传递压力均存在压力损失. 当单晶合成腔体尺寸扩大时, 压力在传压介质材料内的传输距离变短, 而在触媒熔体内的传输距离会变长, 从而出现了单晶合成腔体扩大后设备油压的传递效率随之提高的研究结论. 此项研究结果对宝石级金刚石单晶的工业生产来说意义重大. 一方面, 扩大腔体后在单晶产品的原料成本、设备运行成本基本不变的前提下, 会使产品产量大幅提高, 从而产品的生产成本会大幅降低. 另一方面, 8 MPa 合成油压的降低将大幅减少碳化钨硬质合金顶锤的消耗量. 对于宝石级金刚石单晶产品的

生产成本而言, 碳化钨顶锤的消耗成本仅次于人工成本, 在产品成本中居第二位. 因此, 选择大尺寸合成腔体进行宝石级金刚石单晶生产, 会使产品产量提高、生产成本随之降低, 最终将产生可观的经济收益.

3.2 晶体生长

针对工业上金刚石单晶刀具对尺寸为3.0—3.5 mm的Ib型六面体金刚石单晶的应用需求, 我们系统研究了合成腔体尺寸对Ib型六面体宝石级金刚石单晶生长的影响. 在35 h的生长时间内, 分别选择尺寸为 $\Phi 14$ mm和 $\Phi 26$ mm的合成腔体, 开展了单晶种法或多晶种法Ib型六面体金刚石大单晶的晶体生长研究.

首先, 我们选用 $\Phi 14$ mm的合成腔体, 同时采用单晶种法, 进行Ib型六面体宝石级金刚石单晶的晶体生长研究. 图4给出了在5.6 GPa, 1260 °C的压力、温度条件下, 在30 h的生长时间内合成的边长4.9 mm、重量95.8 mg的优质Ib型宝石级金刚石单晶. 从图4晶体的光学显微照片上明显看出, 所合成晶体呈低温六八面体形貌, 除了在晶体底部四周有呈片状分布的部分金属包裹体杂质外, 晶体内部无肉眼可见的包裹体杂质, 所合成的晶体品质为优质.

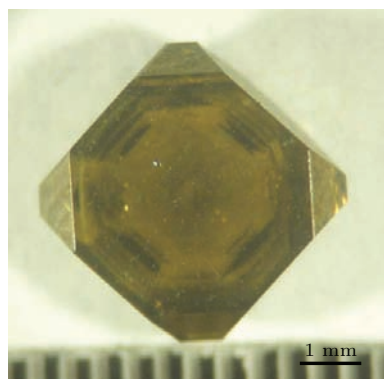


图4 (网刊彩色) 选用 $\Phi 14$ mm腔体, 采用单晶种法生长的金刚石单晶的光学显微照片

Fig. 4. (color online) Optical photo of the diamond by the $\Phi 14$ mm synthesis cavity and the one seed method.

晶体生长实验结果表明, $\Phi 14$ mm合成腔体可以用于单晶种法优质5 mm级Ib型低温六八面体宝石级金刚石单晶的生长. 研究同时发现, 采用 $\Phi 14$ mm的合成腔体, 很难实现温度更低的优质5 mm级Ib型低温六面体宝石级金刚石单晶的可重复性生长.

其次, 同样选择 $\Phi 14$ mm的合成腔体, 采用多晶种法, 进行多颗Ib型六面体金刚石大单晶的晶体生长实验研究. 综合考虑3.0—3.5 mm尺寸晶体的应用需求、单晶的合成效率以及14 mm的合成腔体直径, 研究中将晶种数目确定为5颗, 开展了 $\Phi 14$ mm腔体5晶种法Ib型六面体金刚石大单晶的生长研究. 图5给出了采用5晶种法在35 h的生长时间内合成出的优质金刚石大单晶的光学显微照片. 从晶体光学照片上看, 5颗晶体均为优质晶体. 中心的晶体呈低温六面体形貌, 且其尺寸相对大些. 外围的四颗晶体呈低温六八面体形貌, 尺寸相对稍小. 对于5晶种法生长宝石级金刚石单晶时出现的中心处晶体尺寸稍大、外围晶体尺寸稍小的现象, 我们认为一方面是由于中心位置处于腔体温度的最低点, 故晶体生长的温度梯度较大, 生长速度会大些; 另一方面, 从碳素扩散场的分布而言, 中心区域晶体生长所需碳素的供给量最为充足, 故生长速度也会大些.

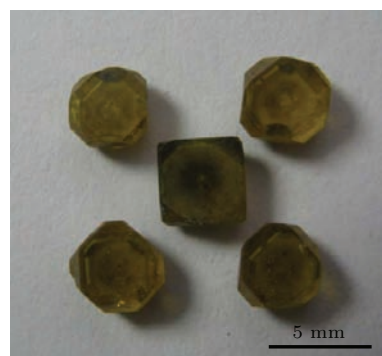


图5 (网刊彩色) 选用 $\Phi 14$ mm腔体, 采用5晶种法生长的金刚石单晶的光学显微照片

Fig. 5. (color online) Optical photo of the diamonds by the $\Phi 14$ mm synthesis cavity and the five seeds method.

通过对大量晶体生长实验进行总结发现, 采用 $\Phi 14$ mm合成腔体, 很难实现5颗3 mm级相同形貌优质Ib型六面体金刚石单晶的生长. 当中心生长的晶体为低温六面体单晶时, 外围的四颗晶体多为温度稍高的低温六八面体晶体; 当外围的4颗晶体呈六面体形貌时, 中心的晶体将无法生长或为劣质骸晶.

在 $\Phi 550$ mm大缸径六面体压机上, 选择 $\Phi 14$ mm腔体进行宝石级金刚石单晶生长时, 存在压机缸径与合成腔体尺寸不匹配的矛盾. 同时, 对于工业上生产Ib型六面体金刚石大单晶产品而言, 存在单晶产量过低、产品合成成本偏高的技术

问题. 针对上述矛盾及问题, 研究中对合成腔体进行了重新设计, 将合成腔体尺寸由 14 mm 扩大到 26 mm, 开展了在同一单晶生长腔内放置更多颗晶种的多晶种法 Ib 型六面体金刚石大单晶的合成研究. 采用 $\Phi 26$ mm 合成腔体, 研究在 35 h 的晶体生长时间不变的前提下, 最多实现了单次 14 颗优质 Ib 型六面体金刚石大单晶的同时生长. 图 6 给出了单次生长的 14 颗优质 Ib 型六面体金刚石大单晶的光学显微照片. 从图 6 的晶体照片可以看出, 所合成晶体为优质晶体, 均呈低温六面体形貌. 图中晶体透射的黑色区域位于晶体底部晶种附近, 黑色区域的存在并非是金属杂质, 而是氮杂质含量在晶体内的不均匀分布导致的. 在加工过程中该黑色区域多半可以去除掉, 且即使黑色区域存在也不会影响产品使用. 采用 $\Phi 26$ mm 合成腔体, 所合成的多颗优质 3 mm 级 Ib 型金刚石单晶均呈低温六面体形貌, 且单产优质金刚石单晶的数量也得到了大幅提升. 这说明大尺寸腔体温度场的均匀性相对较好, 我们认为这是由于合成腔体扩大后, 石墨发热体产生的热量向中心传递的距离变大, 其传递时间也随之变长. 无论从时间还是空间上来说, 都有利于热量在金属触媒内部实现均匀分布, 且由于金属较大的热导率又有利于热量扩散, 最终导致大腔体温度场的均匀性相对较好.

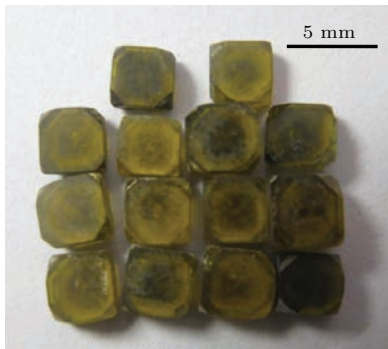


图 6 (网刊彩色) 采用 $\Phi 26$ mm 腔体生长的 14 颗优质六面体金刚石大单晶的光学照片

Fig. 6. (color online) Optical photo of 14 diamonds by the $\Phi 26$ mm synthesis cavity.

综上所述, 我们认为: 1) 由于 $\Phi 14$ mm 合成腔体温度场的均匀性相对较差, 采用单晶种法可以实现 5 mm 级优质 Ib 型低温六八面体金刚石大单晶的可重复性生长, 但当用于同级别低温六面体金刚石大单晶的生长时, 则很难实现优质晶体的可重复性生长, 另外, 当采用 5 晶种法生长优质 Ib 型低温

金刚石单晶时, 中心晶体呈低温六面体形貌, 外围晶体呈低温六八面体形貌特征, 该晶体生长规律也证实 $\Phi 14$ mm 合成腔体温度场的均匀性相对较差的研究结论; 2) 对于本研究所采用的 $\Phi 26$ mm 合成腔体, 其温度场的均匀性相对较好. 采用多晶种法实现了 14 颗优质 Ib 型六面体金刚石大单晶的同时生长.

3.3 总体生长速度

通过对大量晶体生长实验数据进行归纳总结, 在 35 h 的晶体生长时间内, 研究得到了 $\Phi 14$ mm 腔体、 $\Phi 26$ mm 腔体分别合成的 5 颗和 14 颗优质 Ib 型金刚石单晶的总体生长速度与生长时间的关系曲线, 如图 7 所示.

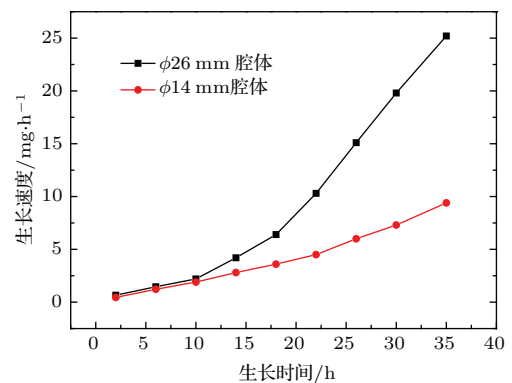


图 7 (网刊彩色) 两种腔体金刚石单晶总体生长速度与生长时间的关系

Fig. 7. (color online) Relationship curves of the overall growth rate and growth time.

从图 7 的关系曲线可以看出, 随着晶体生长时间的延长, 两种尺寸合成腔体总体生长速度都逐渐增大. 对于 $\Phi 26$ mm 腔体生长 14 颗优质 Ib 型六面体金刚石单晶而言, 当生长时间为 35 h 时, 14 颗晶体的总体生长速度达到了约 25.2 mg/h; 对于 $\Phi 14$ mm 腔体生长 5 颗优质 Ib 型金刚石单晶来说, 相同生长时间内晶体的总体生长速度约为 9.4 mg/h. 扩大合成腔体后, 35 h 生长晶体的总体生长速度提高了约 2.7 倍. 因此, 采用多晶种法生长优质 Ib 型宝石级金刚石单晶, 随着单晶合成腔体的扩大和晶种数目的增多, 单晶的总体生长速度明显增大, 晶体的合成效率也得到了显著提高. 对于金刚石单晶产品的生产而言, 也会使产品的生产成品得到大幅降低.

3.4 拉曼光谱

拉曼光谱(Raman spectra)作为一种对样品没有破坏性的测试手段,常常用于表征金刚石的结构和品质.借助于室温拉曼光谱测试,在300—1600 cm^{-1} 波数区间内,研究中分别对合成出的优质Ib型六面体宝石级金刚石单晶和天然金刚石单晶进行了对比测试.图8给出了拉曼光谱测试分析的结果.

图8(a)为本研究合成出的Ib型六面体金刚石单晶样品的测试结果,可以看出,区域中心的声子峰只出现在1331.9 cm^{-1} 位置处,其他位置并未出现特征峰,表明我们所合成的金刚石样品碳素仅以单一的金剛石相存在,且无其他可测试到的杂质.因此,本研究合成的单晶样品结构及品质较好.图8(b)为天然金刚石单晶样品的测试分析结果,特征峰出现在1330.6 cm^{-1} 位置处,也在金刚石特征峰的理论值1332 cm^{-1} 区域附近.测试结果中同样未见其他杂散峰出现,表明该样品品质较好、结构单一.上述对比测试结果表明,本研究合成出了结构和品质完好的优质Ib型六面体金刚石单晶,且从拉曼光谱测试结果来看,本研究合成出的优质金刚石单晶特征峰更接近于理论值,表明其晶体品质要优于测试中的天然金刚石样品.

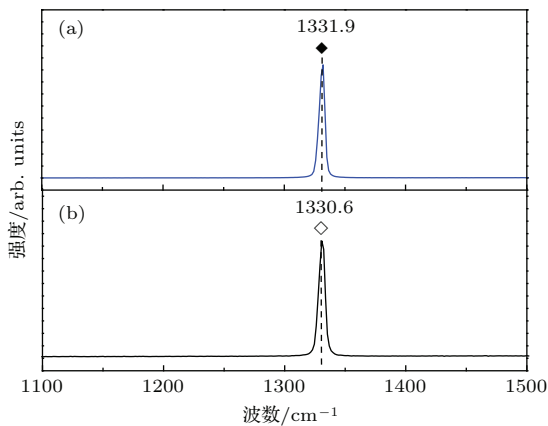


图8 金刚石单晶的拉曼光谱测试结果 (a)合成的Ib型金刚石单晶;(b)天然金刚石单晶

Fig. 8. Raman spectra of diamond single crystals: (a) Synthesis Ib-type diamond single crystal; (b) natural diamond single crystal.

4 结 论

通过上述合成腔体尺寸对合成设备油压传递效率的影响、 $\Phi 14$ mm和 $\Phi 26$ mm合成腔体的晶体生长规律、晶体总体生长速度与生长时间的关系,

以及晶体拉曼光谱测试结果的系统研究,得到以下结论:

1) 合成腔体尺寸的扩大,使得设备油压的传递效率增大,对于我们选用的合成设备,当产生5.6 GPa的宝石级金刚石单晶合成压力时, $\Phi 26$ mm腔体的压力传递效率约为 $\Phi 14$ mm腔体的1.1倍;

2) $\Phi 14$ mm合成腔体可以用于单晶种法生长优质5 mm级Ib型低温六八面体宝石级金刚石单晶,但采用该腔体很难实现温度更低的优质5 mm级Ib型低温六面体宝石级金刚石单晶的可重复性生长;采用 $\Phi 14$ mm合成腔体,很难实现5颗3 mm级相同形貌优质Ib型低温六面体金刚石单晶的生长;

3) $\Phi 26$ mm合成腔体的温度场均匀性相对较好,可以用于多晶种法优质3 mm级Ib型六面体宝石级金刚石单晶的批量合成,本研究最多实现了单次生长出14颗优质3 mm级Ib型六面体金刚石大单晶;

4) 单晶合成腔体的扩大使得单晶总体生长速度明显增大,晶体的合成效率也得到了显著提高,当合成腔体尺寸由14 mm扩大到26 mm时,35 h生长晶体的总体生长速度提高了约2.7倍;

5) 拉曼光谱测试结果表明,本研究所合成的优质Ib型六面体金刚石单晶的结构和品质均完好.

感谢吉林大学超硬材料国家重点实验室贾晓鹏教授、马红安教授对本研究的支持.

参考文献

- [1] Traore A, Muret P, Fiori A, Eon D, Gheeraert E, Pernot J 2014 *Appl. Phys. Lett.* **104** 052105
- [2] Schein J, Campbell K M, Prasad R R, Prasad R R, Binder R, Krishnan M 2002 *Rev. Sci. Instrum.* **73** 18
- [3] Sumiya H, Toda N, Satoh S 2002 *J. Cryst. Growth* **237–239** 1281
- [4] Kanda H 2001 *Radi. Effe. Defe. Solids* **156** 163
- [5] Berman L E, Hastings J B, Siddons D P, Koike M, Stojanoffand V, Hart M 1993 *Nucl. Instrum. Meth.* **329** 555
- [6] Freund A K 1995 *Opt. Eng.* **34** 432
- [7] Koizumi S, Watanabe K, Hasegawa M, Kanda H 2001 *Science* **292** 1899
- [8] Makino T, Tanimoto S, Hayashi Y, Kato H, Tokuda N, Ogura M, Takeuchi D, Oyama K, Ohashi H, Okushi H, Yamasaki S 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 262101
- [9] Naka S, Horii K, Takeda Y, Hanawa T 1976 *Nature* **259** 38
- [10] Bundy F P, Bassett W A, Weathers M S, Hemley R J, Mao H U, Goncharov A F 1996 *Carbon* **34** 14

- [11] El-Hajj H, Denisenko A, Kaiser A, Balmer R S, Kohn E 2008 *Diamond Relat. Mater.* **17** 1259
- [12] Qin J M, Zhang Y, Cao J M, Tian L F 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 058102 (in Chinese) [秦杰明, 张莹, 曹建明, 田立飞 2011 物理学报 **60** 058102]
- [13] 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, 梁中翥, 张永胜, 张东梅, 张义顺 2014 物理学报 **63** 198101]
- [14] Palyanov Y N, Kupriyanov I N, Borzdova Y M, Bataleva Y V 2015 *Cryst. Eng. Commun.* **17** 7323
- [15] Li Y, Jia X P, Ma H A, Zhang J, Wang F B, Chen N, Feng Y G 2014 *Cryst. Eng. Commun.* **16** 7547
- [16] 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
- [17] Zheng Y J, Huang G F, Li Z C, Zuo G H 2014 *Chin. Phys. B* **23** 118102

Effects of cavity size on the growth of hexahedral type-Ib gem-diamond single crystals*

Xiao Hong-Yu¹⁾ Qin Yu-Kun¹⁾ Sui Yong-Ming^{2)†} Liang Zhong-Zhu³⁾
Liu Li-Na¹⁾ Zhang Yong-Sheng¹⁾

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

2) (State Key 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 29 December 2015; revised manuscript received 13 January 2016)

Abstract

In the paper, using the one-seed method and multiseed method separately, the hexahedral type-Ib diamonds are synthesized in a cubic anvil under high pressure and high temperature. This cubic anvil is of $\Phi 550$ mm hydraulic cylinder with the sample chambers of 14 mm or 26 mm in diameter under 5.6 GPa and 1200–1400 °C. The FeNiMnCo alloy is chosen as catalyst. The high-quality abrasive diamonds each with a diameter of 0.9 mm are used as seed crystals. High purity-graphite powder (99.99%, purity) is selected as the carbon source. The effects of cavity size on the growth of hexahedral type-Ib Gem-diamond single crystal are studied carefully. The Relationship between oil pressure and synthesis pressure is obtained in our studies. When the pressure is transmitted the same distance, in the catalyst melt, the pressure loss is less than in the pressure transmitting medium. By expanding synthesis cavity size, the pressure transmission efficiency of the oil pressure increases significantly, which can be attributed to the transmission distance shortening in the pressure transmitting medium and transmission distance lengthening in the catalyst melt. Using the $\Phi 14$ mm synthesis cavity, by the one-seed method, the 5 mm grade diamond single crystals of cubo-octahedral shape are synthesized, but the 5 mm grade diamond single crystals of perfectly hexahedral shape could not be synthesized. Choosing the $\Phi 14$ mm synthesis cavity, by the five-seed method, the 3 mm grade diamond single crystals in the center each present a perfectly hexahedral shape, but each outside of the crystals exhibits a cubo-octahedral shape. According to the application requirement for the type-Ib hexahedral diamond single crystal with a size of 3.0–3.5 mm on an industrial diamond single crystal tool, the diamond single crystals of perfect hexahedral shape are synthesized by the multiseed method. Using the $\Phi 26$ mm synthesis cavity, many 3 mm grade diamond single crystals of perfectly hexahedral shape are synthesized in one synthesis cavity. In our studies, up to 14 diamond single crystals of perfect hexahedral shape are

* 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 Program of the Education Department of Henan Province, China (Grant Nos. 13A140792, 14A140018).

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

synthesized in one synthesis cavity by the multiseed method. We find that the uniformity of temperature field of the $\Phi 26$ mm synthesis cavity is better than that of the $\Phi 14$ mm synthesis cavity, so the $\Phi 26$ mm synthesis cavity is suitable for growing 3 mm grade diamond single crystals of perfect hexahedral shape by the multiseed method. In 35 h growth time, the overall growth rate of the $\Phi 26$ mm synthesis cavity (25.2 mg/h) synthesizing 14 diamonds in one time (9.4 mg/h) is 2.68 times that of the $\Phi 14$ mm synthesis cavity by five-seed method. Moreover, the Raman spectra of the synthesized high-quality hexahedral type-Ib diamond single crystals and natural diamond single crystal indicate that the structure and quality of the synthesized high-quality diamond single crystal is better than that of a natural diamond.

Keywords: high temperature and high pressure, temperature gradient method, type-Ib diamond, multiseed method

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

DOI: [10.7498/aps.65.070705](https://doi.org/10.7498/aps.65.070705)