

籽晶尺寸对宝石级金刚石单晶生长的影响

秦玉琨 肖宏宇 刘利娜 孙瑞瑞 胡秋波 鲍志刚 张永胜 李尚升 贾晓鹏

Effects of seed crystal size on growth of gem-diamond single crystal

Qin Yu-Kun Xiao Hong-Yu Liu Li-Na Sun Rui-Rui Hu Qiu-Bo Bao Zhi-Gang Zhang Yong-Sheng
Li Shang-Sheng Jia Xiao-Peng

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 68, 020701 (2019) DOI: 10.7498/aps.68.20181855

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.68.20181855>

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

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

降温工艺对宝石级金刚石单晶品质的影响

Effects of cooling process on qualities of Gem-diamond single crystals

物理学报. 2018, 67(14): 140702 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180207>

Ib型金刚石大单晶的限形生长

Shape controlled growth for type Ib large diamond crystals

物理学报. 2018, 67(16): 168101 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180356>

籽晶尺寸对宝石级金刚石单晶生长的影响*

秦玉琨¹⁾ 肖宏宇^{1)†} 刘利娜¹⁾ 孙瑞瑞¹⁾ 胡秋波¹⁾
鲍志刚¹⁾ 张永胜¹⁾ 李尚升²⁾ 贾晓鹏³⁾

1) (洛阳理工学院数理部, 洛阳 471023)

2) (河南理工大学材料科学与工程学院, 焦作 454000)

3) (吉林大学, 超硬材料国家重点实验室, 长春 130012)

(2018 年 10 月 15 日收到; 2018 年 11 月 6 日收到修改稿)

本文在国产六面顶压机上, 在 5.6 GPa, 1250—1450 °C 的高压高温条件下, 分别选用边长 0.8, 1.5 和 2.2 mm 三种尺寸的籽晶, 系统开展了 Ib 型宝石级金刚石单晶的生长研究. 文中系统考察了籽晶尺寸对宝石级金刚石单晶生长的影响. 首先, 考察了籽晶尺寸变化对宝石级金刚石单晶裂晶问题带来的影响. 研究得到了籽晶尺寸变大, 裂晶出现概率增加的晶体生长规律. 其次, 在 25 h 的生长时间内, 考察了上述三种尺寸籽晶生长金刚石单晶时, 生长时间与单晶极限生长速度的关系. 得到了选用大尺寸籽晶, 可以提高优质单晶合成效率、降低合成成本的研究结论. 借助扫描电子显微镜和光学显微镜, 对三种尺寸籽晶生长金刚石单晶的表面形貌进行了标定. 最后, 傅里叶微区红外测试, 对三种尺寸籽晶生长宝石级金刚石单晶的 N 杂质含量进行了表征. 研究得到了选用大尺寸籽晶实现快速生长金刚石的同时, 晶体的 N 杂质含量会随之升高的晶体生长规律.

关键词: 高温高压, Ib 型金刚石, 籽晶, 极限生长速度**PACS:** 07.35.+k, 81.05.ug, 81.10.Aj**DOI:** 10.7498/aps.68.20181855

1 引言

由于具有最大硬度、最大热导率、最宽透光波段、耐强酸强碱腐蚀、抗辐射等诸多优异特性, 加之天然矿产资源有限, 导致天然金刚石价格十分昂贵. 因此人造金刚石自问世以来, 一直受到世人的广泛关注^[1–10]. 经过 60 多年的技术发展和革新, 金刚石及其制品性能已经可以满足工业、科技、国防、航空航天等众多领域的应用需求^[11–14]. 高温高压宝石级金刚石单晶体材料凭借其独特的自身优势, 极具应用价值和发展空间. 直至目前, 尽管有硬度为单晶金刚石两倍的纳米孪晶金刚石等材料的成功问世^[15], 但从应用的广度和工业化的潜能来

看, 人造金刚石单晶仍然是不可替代的极限功能材料. 金刚石单晶合成技术、生长特性、以及合成机理等方面的研究, 仍具有广泛的学术和应用价值^[16,17].

多年来, 高温高压金刚石研究者们对金刚石单晶的生长特性、半导体金刚石的电学特性, 以及触媒种类和催化机理等方面的研究从未中断过. 2016 年, Srimongkon 等^[18]对 B 元素在高温高压金刚石单晶基底内的非均匀分布规律, 以及单晶内缺陷的分布情况分别进行了系统研究. 2015 年, Palyanov 等^[19]报道了锡-碳体系下高温高压金刚石的成核规律. 文中指出, 以锡作为催化剂, 金刚石成核的最低压力/温度条件为 7 GPa/1700 °C, 所合成的金刚石单晶呈八面体形貌, 且与温度无关.

* 国家自然科学基金青年科学基金 (批准号: 51801092)、河南省科技攻关项目 (批准号: 162102210275, 172102210398, 172102210404)、河南省教育厅项目 (批准号: 16A140012, 16A140044)、河南省高等学校骨干教师资助计划 (批准号: 2015GGJS-112) 和河南省高等学校重点科研项目 (批准号: 18A430017, 19A140005) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: xiaohy0205@163.com

2015 年, Li 等^[20]发表了添加元素 Fe 对羰基镍-碳体系金刚石单晶生长影响的研究成果. 傅里叶红外测试结果表明, 退火处理后的金刚石样品与天然金刚石样品测试结果非常接近. 2016 年, Zhang 等^[21]开展了 FeNiMnCo+S+C 体系下, 宝石级金刚石单晶的高温高压合成研究及性质表征工作. 研究结果表明, S 具有降低金刚石单晶生长条件的作用, 并指出当 S 的添加量达到 4.0 wt.% 时, 所合成的宝石级金刚石单晶具有 n 型半导体特性.

宝石级金刚石单晶的生长, 具有对生长条件及其稳定性要求苛刻、合成周期长 (几十甚至上百小时)、合成成本高等特点. 从时效性和经济性考虑, 在保证晶体品质的前提下, 需要尽量缩短单晶的合成周期、降低其合成成本, 即要求尽量提高单晶的生长速度. 温度梯度法生长宝石级金刚石单晶, 通常可以通过调节腔体内的温度梯度来调节晶体的生长速度, 但温度梯度的调节是有极限的. 当温度梯度过大, 扩散下来的碳素多到籽晶无法理想吸收或来不及吸收时, 金属包裹体将在生长的晶体中出现, 或伴生有自发核、多晶、再结晶石墨等破坏晶体品质的因素出现. 在我们前期的研究结果^[22]中, 给出了选用边长为 0.6 mm 的籽晶合成优质宝石级金刚石单晶时, 生长时间与极限生长速度的对应关系. 本文从提高籽晶对碳素的接收能力角度出发, 选用三种不同尺寸的籽晶 (边长分别为 0.8, 1.5 和 2.2 mm), 系统研究了“籽晶尺寸对宝石级金刚石单晶生长的影响”. 首先, 通过对三种尺寸籽晶宝石级金刚石单晶生长结果进行对比分析, 考察籽晶尺寸变化对裂晶问题的影响. 其次, 在 25 h 的合成周期内, 系统考察了三种尺寸籽晶生长优质宝石级金刚石单晶时, 优质晶体极限生长速度与合成时间的关系. 再次, 借助扫描电子显微镜 (SEM) 及光学显微镜, 对三种尺寸籽晶合成优质金刚石单晶的表面形貌进行了标定. 最后, 利用傅里叶红外测试 (FTIR), 对不同尺寸籽晶生长优质金刚石的 N 杂质含量进行了表征. 本研究对提高优质宝石级金刚石单晶的合成效率、降低合成成本, 以及完善高温高压宝石级金刚石单晶的合成技术及生长机理, 具有一定的应用和学术参考价值.

2 实验

2.1 样品制备

在国产六面顶压机上, 利用温度梯度法, 在 5.6 GPa, 1250—1450 °C 的高压高温条件下, 选用

边长分别为 0.8, 1.5 和 2.2 mm 的优质六面体金刚石单晶作为籽晶, 以其 (100) 晶向作为晶体的主生长方向, 系统开展 Ib 型宝石级金刚石单晶的生长研究. 晶体生长组装示意图如图 1 所示, 表 1 给出了组装内各部件对应的名称. 研究中选用 FeNiCo 合金板作为触媒, 纯度为 99.9% 的高纯石墨粉作为碳素源. 由于在金刚石晶体开始外延生长之前, 预先放置的石墨碳素源已完成由石墨相到金刚石相的转变. 因此也可以认为, 温度梯度法高温高压金刚石单晶的生长过程, 是由金刚石碳源到金刚石单晶的碳素迁移过程. 研究中重点考察籽晶尺寸对宝石级金刚石单晶生长的影响.

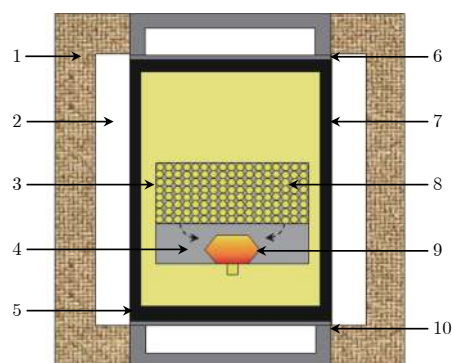


图 1 宝石级金刚石单晶的生长组装示意图

Fig. 1. Sample assembly to treat Gem-diamond single crystals.

表 1 宝石级金刚石单晶生长组装内各部件名称
Table 1. Part names of gem-diamond sample assembly.

序号	名称	序号	名称
1	叶蜡石块	6	导电金属片
2	白云石衬管	7	石墨发热管
3	反应容器	8	碳素源
4	触媒合金	9	金刚石单晶
5	导电石墨片	10	密封、导电堵头

2.2 后处理

晶体生长实验结束、合成设备卸压、回程后, 将由金刚石单晶、触媒合金和剩余碳源组成的合成棒料从合成块中取出. 首先, 将棒料放入稀 H_2NO_3 溶液中加热至沸腾, 进行粗洗工艺处理. 当金刚石单晶与触媒合金脱离后, 粗洗工艺完成. 其次, 再将金刚石单晶放入按一定比例混合的浓 H_2SO_4 和浓 H_2NO_3 混合溶液中, 加热至沸腾, 进行精洗工艺处理, 待晶体表面的石墨完全去除后, 精洗工艺结束. 最后, 利用游标卡尺、高精密度天平、

光学显微镜、扫描电子显微镜、傅里叶红外测试仪等, 进行晶体参数、品质和 N 杂质含量等的测量、标定.

3 结果与讨论

3.1 裂晶问题

在前期的研究工作中, 课题组对宝石级金刚石单晶生长过程中经常出现且非常棘手的裂晶问题进行了系统研究^[23], 重点围绕裂晶现象出现的规律、产生裂晶的原因, 以及裂晶问题的解决办法等开展了相关的研究工作, 最终得到了一些对宝石级金刚石单晶合成较有借鉴意义的研究结果.

本研究在 5.6 GPa, 1250—1450 °C 的超高压高温条件下, 利用温度梯度法, 分别选用边长 0.8, 1.5 和 2.2 mm 三种尺寸的籽晶, 系统开展不同尺寸籽晶宝石级金刚石单晶的生长研究. 首先就籽晶尺寸与裂晶现象的关系开展细致的研究. 图 2 给出了采用上述三种尺寸的籽晶, 合成得到的部分宝石

级金刚石单晶的光学显微照片. 图 2 中晶体左下方内插图给出了对应晶体底部的光学照片, 可以清晰看到主晶体与籽晶脱离后的残余断面, 随着籽晶尺寸的增加, 籽晶断面面积也逐渐增大. 表 2 列出了图 2 中金刚石单晶具体的晶体参数及品质. 图 2(a) 给出了选用边长 0.8 mm 的籽晶合成得到的优质板状 Ib 型金刚石单晶照片, 该晶体晶形高度对称, 且上方 (100) 主晶面非常发达, 颜色呈黄绿色. 除在晶体底部籽晶外围有少量鳞片状包裹体外 (经简单打磨可以去除, 不影响应用), 晶体内部无肉眼可见的金属包裹体, 生长速度约为 3.7 mg/h, 晶体品级为优质. 图 2(b) 给出了将籽晶尺寸增大到 1.5 mm 后, 合成得到的低温板状金刚石单晶照片. 从光学照片上可以明显看出, 少量鳞片状金属包裹体同样出现在了晶体底部的籽晶外围, 其晶形与图 2(a) 晶体极其相似、颜色较之稍暗. 从该晶体照片的内插图上可清晰看出, 籽晶断面的面积明显变大. 晶体生长速度约为 4.2 mg/h, 晶体品级也为优质. 图 2(c) 和图 2(d) 是将籽晶尺寸增大至 2.2 mm 后, 合成

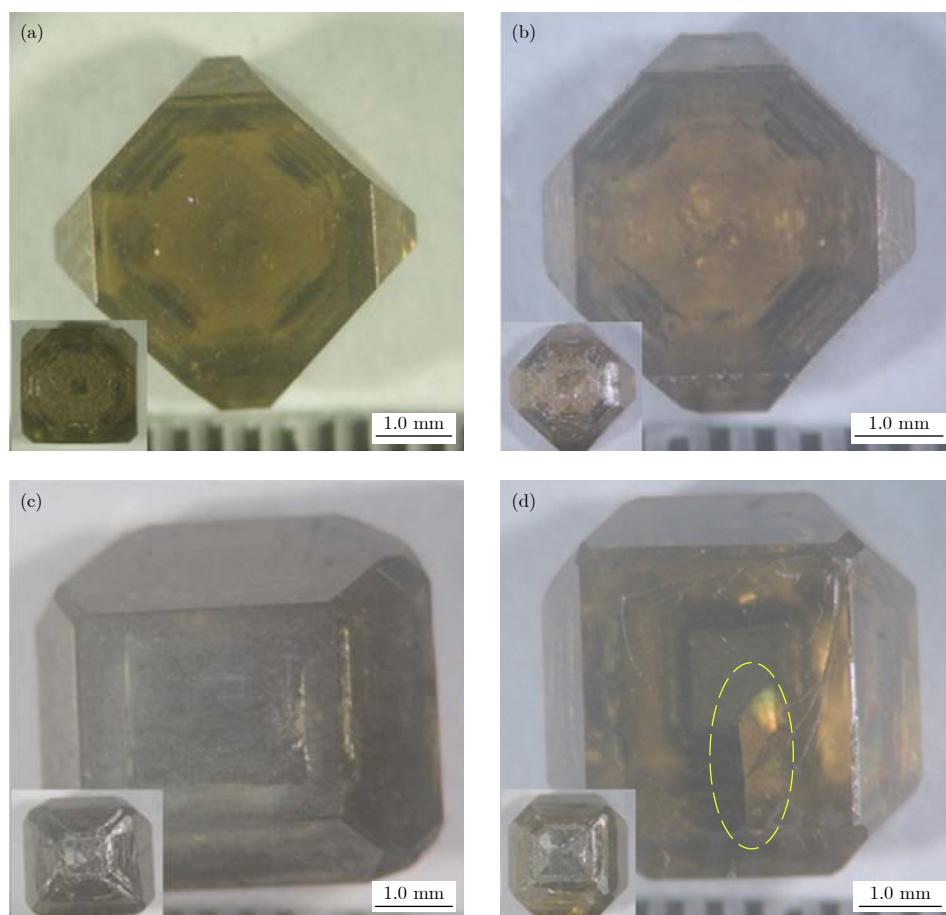


图 2 不同直径的籽晶生长金刚石大单晶的光学显微照片 (a) 0.8 mm; (b) 1.5 mm; (c), (d) 2.2 mm

Fig. 2. Optical photos of the diamonds using different seed-crystals in diameters: (a) 0.8 mm; (b) 1.5 mm; (c), (d) 2.2 mm.

得到的宝石级金刚石单晶照片, 生长速度分别为 5.3 和 6.1 mg/h, 晶体颜色均呈接近绿色的深黄绿色. 因图 2(c) 中晶体尺寸稍大导致整体透光率降低, 光学照片显示的颜色偏暗淡些. 在包裹体含量上, 图 2(d) 对应晶体的籽晶四周与主晶体界面区域存在明显的肉眼可见的包裹体. 图 2(c) 中晶体在籽晶上方与主晶体界面附近存在少量金属包裹体. 在晶体裂纹上, 图 2(c) 中的晶体为无裂纹、存在少量包裹体的优质晶体. 而图 2(d) 对应晶体的上方偏下位置, 出现了明显的生长裂纹 (已用黄色椭圆形虚线圈出). 因为晶体裂纹的出现, 该晶体的应用价值几乎完全丧失, 晶体品质界定为劣质.

表 2 宝石级金刚石单晶的晶体参数及品质

Table 2. Parameters and quality of gem-diamond single crystals.

样品	籽晶尺寸 /mm	晶体尺寸 /mm	生长速度 /mg·h ⁻¹	晶体品质
图2(a)	0.8	4.8	3.7	优质
图2(b)	1.5	4.4	4.2	优质
图2(c)	2.2	5.7	5.3	优质、少量包裹体
图2(d)	2.2	5.4	6.1	劣质、裂晶

通过对“籽晶尺寸变化对宝石级金刚石单晶生长裂晶问题带来的影响”这一科学问题进行系统分析, 得到的主要研究结论如下: 对于高温高压温度梯度法生长宝石级金刚石单晶而言, 在相同的生长条件下 (包括相同的温度压力条件、单晶生长组装, 以及触媒和碳源等), 随着籽晶尺寸的增大, 裂痕问题出现概率逐渐增大. 另外, 随着籽晶尺寸的增大, 单晶生长速度逐渐增大, 晶体颜色也逐渐加深.

导致晶体生长出现“籽晶尺寸变大, 裂晶出现的概率增加”这一规律的原因可归结为以下两点: 1) 大尺寸籽晶生长宝石级金刚石单晶, 主晶体与籽晶脱离后的残余断面 (多呈凹坑曲面状) 过大, 从而降低了晶体的整体抗压强度, 严重时会导致在晶体生长结束后的降温降压过程中金刚石大单晶出现裂痕; 2) 大尺寸籽晶生长宝石级金刚石单晶, 因生长速度过快引起的杂质、缺陷增多, 同样降低了晶体抗压强度, 严重时在降温降压过程中会出现裂纹. 对于结晶质量不好的金刚石单晶, 在降温降压过程中出现裂痕的原因, 已在文献[23]中进行了深入探讨, 这里不再赘述.

无论对于籽晶还是金刚石晶体, 一方面它们可

以吸收过饱和析出的碳素; 另一方面, 在某些特殊条件下, 如在金刚石生长后期出现碳源供给不足, 或在晶体生长初期时, 金刚石晶体和籽晶也分别是触媒溶剂的“溶质”. 图 3(a) 给出了长时间生长宝石级金刚石单晶得到的剩余碳源和金刚石晶体照片. 从照片上明显可以看出, 左侧碳源的剩余量已经不多, 右侧金刚石晶体存在明显被“腐蚀”的痕迹, 晶体失去了完整晶形和较好的透光度. 左下角内插图晶体底部的光学照片. 温度梯度法生长宝石级金刚石单晶, 当碳源剩余量不足时, 生长着的金刚石晶体会作为溶质被触媒溶剂溶解 (或形象地称为“腐蚀”). 对于籽晶而言, 在生长金刚石单晶的过程中, 主要以“引晶”的身份存在, 发挥“引晶”的作用. 但在实验初期, 当腔体内的温度压力条件达到单晶生长条件后, 在晶体开始生长前及生长初期, 籽晶的存在也是触媒溶剂的“溶质”. 图 3(b) 给出了边长为 0.8 mm 的籽晶生长边长为 5.7 mm, 重 1.0 ct (1 ct = 0.2 g) 的优质金刚石大单晶的底部光学照片, 图中左下内插图为该晶体正面照片. 对晶体底部断面籽晶边长进行测量, 得到的数据约为 0.48 mm, 明显小于实验前的 0.8 mm. 可见, 宝石级金刚石单晶的生长, 首先要经历籽晶的溶解过程, 然后才是金刚石晶体的外延生长. 因此, 在金刚石晶体生长初期, 由于碳源扩散下来的碳素量不足, 在籽晶表面附近, 碳素的溶解和析出成键、C—C 共价键的结合与断裂两种机制共存, 从而导致籽晶与金刚石主晶体界面附近 C—C 共价键的键合不够理想、晶体的生长缺陷较多. 籽晶尺寸越大, 带来的晶体缺陷相对越多. 对于生长速度过快导致晶体杂质缺陷增多、金刚石结晶质量变差的原因, 一方面, 对于金刚石生长而言, 前端生长面同一层面的生长非同步进行, 表面结合能低的区域优先生长. 若单晶生长速度过快、析出的碳素过多, 会出现某些滞后生长区域 C—C 共价键还未形成, 已被优先生长区域的 C—C 键及晶格覆盖, 该处晶格出现缺陷; 另一方面, 杂质元素在晶体前端生长面附近的扩散逃离也需一定的时间, 大量 C—C 键的快速形成, 会使部分杂质元素尚未逃离就被金刚石俘获, 从而导致所生长的金刚石杂质含量增多.

结合以上研究内容, 本文提出了“籽晶尺寸变大会导致裂晶出现的概率增加”这一晶体生长规律, 并对其存在机理给出了较为科学、合理的表述.

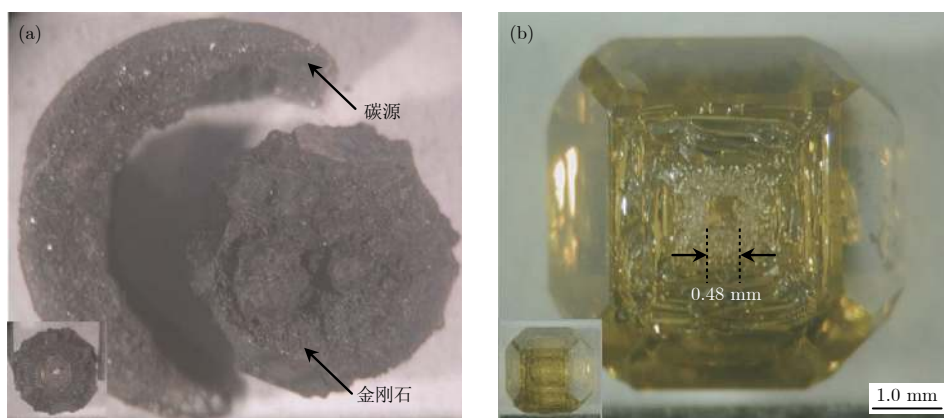


图3 金刚石大单晶及剩余碳源的光学显微照片

Fig. 3. Optical photos of the diamonds and the carbon source.

3.2 极限生长速度

采用温度梯度法生长宝石级金刚石单晶,一方面必须对单晶的生长速度进行严格控制,以避免金属包裹体、自发核、生长裂纹、再结晶石墨、多晶等不利于晶体生长或影响晶体品质的因素出现.另一方面,在保证晶体品质可以满足应用需求的前提下,为了缩短合成周期、降低合成成本、实现节能高效,应最大限度地提高单晶的生长速度.

在本文的合成体系下,在25 h的合成周期内,系统考察了上述三种尺寸籽晶生长优质金刚石单晶时,极限生长速度与合成时间的关系,图4给出了对应的关系曲线.从图4所示的优质金刚石极限生长速度与合成时间关系曲线中,可以得到以下晶体生长规律:1) 优质金刚石单晶的极限生长速度随籽晶尺寸的增大而增大,这与大尺寸晶体接收碳素能力强有关;2) 随着合成时间的延长,优质单晶

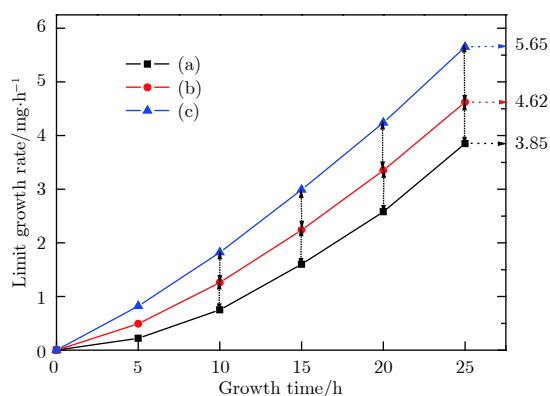


图4 不同尺寸籽晶生长优质金刚石单晶的极限生长速度与合成时间关系曲线 (a) 0.8 mm; (b) 1.5 mm; (c) 2.2 mm

Fig. 4. Curves between the limit growth rate and the synthesis time of the high quality diamonds with different diameters of the seed-crystals: (a) 0.8 mm; (b) 1.5 mm; (c) 2.2 mm.

的极限生长速度增大,且增大的速率逐渐变快.从三条拟合曲线均呈单调增加、上凹的单调性、凹凸性上,可以得到此结论.这是由于随着晶体生长时间的延长,晶体尺寸逐渐变大,接收碳素的能力逐渐增强.为了更直观地揭示晶体生长规律,在图4中,用竖直“双箭头短线”标示了四个时间节点下,边长等间距增加的0.8, 1.5和2.2 mm籽晶生长晶体时,相邻尺寸籽晶间极限生长速度的差值.从同时刻每对“双箭头短线”均为上长下短分布趋势,可以更直观地看出“极限生长速度随籽晶尺寸增大而增大”的规律.因此,可以得到“增大籽晶尺寸可大幅提升金刚石单晶极限生长速度、提高合成效率、降低合成成本”的结论.

3.3 表面形貌

借助于扫描电子显微镜 (SEM) 测试,对上述三种尺寸籽晶生长的优质宝石级金刚石单晶的表面形貌进行了系统表征.图5给出了图2(a)—图2(c)所示的三颗优质单晶的SEM测试结果.从图5的电镜测试结果可以看出,采用边长为0.8, 1.5和2.2 mm的籽晶生长宝石级金刚石单晶,均可得到表面平整的优质单晶.图5(a)样品(与图2(a)所示晶体对应)与图5(b)样品(与图2(b)所示晶体对应)的表面平整度均完好.除了图5(a)样品在测试区域右下方出现了一处“块状”凸起之外,在两颗样品平整的晶体表面上,只出现了散落分布的“点状”凸起.对于图5(c)中采用边长为2.2 mm的籽晶生长的金刚石样品(与图2(c)所示晶体对应)来说,在晶体表面分别出现了“点状”、“块状”、“柱状”和“弧状”形貌的凸起,表面平整度较小尺寸籽晶生长晶体有所下降,但晶体表面还算平整.

综上所述, 采用边长为 0.8, 1.5 和 2.2 mm 的籽晶均可合成出表面平整的优质宝石级金刚石单晶. 但随着籽晶尺寸的增加, 所生长晶体的表面平

整度呈下降趋势. 研究同时发现, 随着籽晶尺寸变大, “表面凹坑”和“串状包裹体”出现的概率随之明显增加.

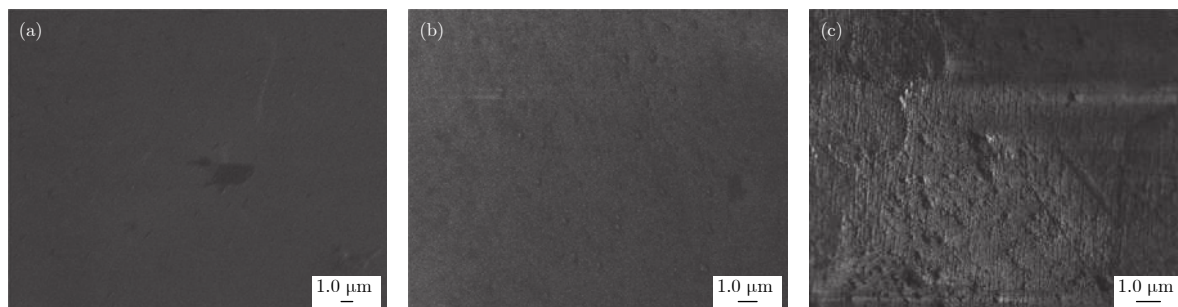


图 5 不同尺寸籽晶生长金刚石单晶的 SEM 测试结果

Fig. 5. Scanning electron microscope photographs of diamond single crystals using different seed-crystals in diameters.

3.4 N 含量测试

温度梯度法生长宝石级金刚石单晶, 在未添加其他元素 (如 B 元素) 时, 晶体颜色主要由 N 杂质元素的含量及存在形式决定. 当 N 含量在 1 ppm (1 ppm = 1 mg/L) 以下时, 金刚石晶体呈无色. 随着 N 含量的逐渐增加, 晶体颜色由无色逐渐变为暗白、微黄、黄、金黄、黄绿等颜色. 当 N 含量超过 1000 ppm 时, 晶体变为呈绿色的高氮金刚石.

借助于 BRUKER IFS 66V/S Spectrometer & Hy-perion 3000 Microscope 型傅里叶红外光谱仪的微区红外测试 (FTIR), 分别对上述三种尺寸籽晶生长优质宝石级金刚石单晶的 N 杂质含量进行了系统表征. 图 6(a)—图 6(c) 给出了图 2(a)—图 2(c) 对应晶体的 FTIR 测试结果.

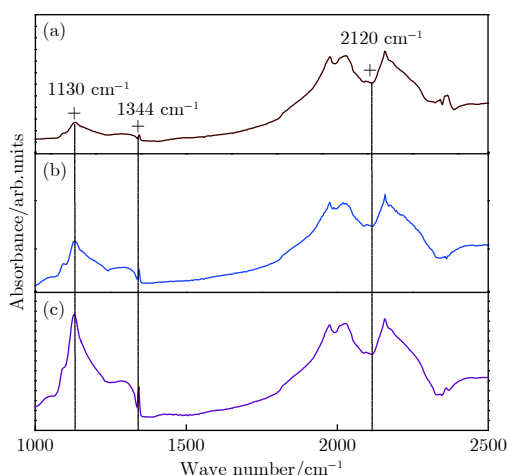


图 6 金刚石单晶的微区 FTIR 测试 (a) 图 2(a) 所示晶体; (b) 图 2(b) 所示晶体; (c) 图 2(c) 所示晶体

Fig. 6. FTIR curves of diamond single crystals: (a) Diamond crystal of Fig. 2 (a); (b) diamond crystal of Fig. 2 (b); (c) diamond crystal of Fig. 2 (c).

黄色 Ib 型金刚石的氮含量与红外吸收谱的单声子区域 (800—1400 cm^{-1}) 的吸收强度成正比, 将红外吸收谱 1130 cm^{-1} 处特征峰的吸收系数乘以线性因子 25 就得到了其氮含量. 相应计算公式为

$$N = [\mu(1130) / \mu(2120)] \times 5.5 \times 25 \text{ (ppm)}, \quad (1)$$

其中 $\mu(1130)$, $\mu(2120)$ 分别为 1130, 2120 cm^{-1} 处的吸收系数, N 为晶体的 N 含量.

经数据处理可知, 选用边长分别为 0.8, 1.5 和 2.2 mm 三种尺寸的籽晶, 合成出的优质金刚石单晶样品 N 含量分别为 196, 474 和 948 ppm 左右. N 含量测试结果表明: 随着籽晶尺寸的增大, 宝石级金刚石单晶的 N 杂质含量逐渐增加. 我们认为, 一方面籽晶尺寸变大导致单晶生长速度变快, 而 N 杂质扩散逃离不被金刚石俘获需要一定的时间, 较快的生长速度造成更多的 N 元素无法逃脱, 最终残留在合成的金刚石晶体中; 另一方面, N 元素在触媒熔体内的溶解度与温度有关. 选用大尺寸籽晶生长宝石级金刚石单晶, 优质晶体生长需要在低温区进行. 低温下触媒的溶 N 能力偏低, 进而导致更多的 N 杂质进入金刚石晶体, 这是大尺寸籽晶生长优质宝石级金刚石单晶 N 含量偏高的另一原因.

4 结 论

通过对三种尺寸籽晶生长宝石级金刚石单晶的裂痕进行观察, 对极限生长速度进行分析, 结合扫描电镜测试以及 N 含量测试, 得到了以下主要结论.

1) 在相同的生长条件下, 随着籽晶尺寸的增大, 金刚石单晶生长出现裂晶的概率也随之增大.

2) 金刚石单晶的极限生长速度随籽晶尺寸的增大而增大; 增大籽晶尺寸可大幅提升优质单晶的极限生长速度、降低合成成本.

3) 采用边长为 0.8, 1.5 和 2.2 mm 的籽晶, 均可合成出表面平整的优质金刚石单晶. 但籽晶尺寸增加会导致晶体表面平整度下降, 且表面凹坑和串状包裹体出现的概率也随之增加.

4) 随着籽晶尺寸的增大, 单晶的 N 含量随之增加.

参考文献

- [1] Bundy F P, Hall H T, Strong H M, Wentorf Jr R H 1955 *Nature* **176** 51
- [2] Bovenkerk H P, Bundy F P, Hall H T, Strong H M, Wentorf Jr R H 1959 *Nature* **184** 1094
- [3] Strong H M 1963 *J. Phys. Chem.* **39** 2057
- [4] Traore A, Muret P, Fiori A, Eon D, Gheeraert E, Pernot J 2014 *Appl. Phys. Lett.* **104** 052105
- [5] Sumiya H, Toda N, Satoh S 2002 *J. Cryst. Growth* **237-239** 1281
- [6] Kanda H 2001 *Radiat. Eff. Defects Solids* **156** 163
- [7] Ren Z Y, Zhang J F, Zhang J C, Xu S D, Zhang C F, Quan R D, Hao Y 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 208101 (in Chinese) [任泽阳, 张金凤, 张进成, 许晟瑞, 张春福, 全汝岱, 郝跃 2017 物理学报 **66** 208101]
- [8] Liu Y J, He D W, Wang P, Tang M J, Xu C, Wang W D, Liu J, Liu G D, Kou Z L 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 038103 (in Chinese) [刘银娟, 贺端威, 王培, 唐明君, 许超, 王文丹, 刘进, 刘国端, 寇自立 2017 物理学报 **66** 038103]
- [9] Liu G Q, Pan X Y 2018 *Chin. Phys. B* **27** 020304
- [10] Wu K P, Ma W F, Sun C X, Chen C Z, Ling L Y, Wang Z G 2018 *Chin. Phys. B* **27** 058101
- [11] Berman L E, Hastings J B, Siddons D P, Koike M, Stojanoffand V, Hart M 1993 *Nucl. Instrum. Methods* **329** 555
- [12] Freund A K 1995 *Opt. Eng.* **34** 432
- [13] Koizumi S, Watanabe K, Hasegawa M, Kanda H 2001 *Science* **292** 1899
- [14] 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
- [15] Xiao J W, Yang H Z, Wu X Z, Younus F, Li P, Wen B, Zhang X Y, Wang Y B, Tian Y J 2018 *Sci. Adv.* **4** 8195
- [16] Sun S S, Xu Z Z, Cui W, Jia X P, Ma H A 2017 *Chin. Phys. B* **26** 098101
- [17] Wang J K, Li S S, Jiang Q W, Song Y L, Yu K P, Han F, Su T C, Hu M H, Hu Q, Ma H A, Jia X P, Xiao H Y 2018 *Chin. Phys. B* **27** 088102
- [18] Srimongkon K, Ohmagari S, Katoa Y, Amornkitbamrung V, Shikata S I 2016 *Diam. Relat. Mater.* **63** 21
- [19] Palyanov Y N, Borzdov Y M, Kupriyanov I N, Bataleva Y V, Khohkhryakov A F 2015 *Diam. Relat. Mater.* **58** 40
- [20] 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
- [21] Zhang H, Li S S, Su T C, Hu M H, Li G H, Man H A, Jia X P 2016 *Chin. Phys. B* **25** 118104
- [22] Xiao H Y, Jia X P, Ma H A, Li S S, Li Y, Zhao M 2010 *Chinese Sci. Bull.* **55** 1372
- [23] Xiao H Y, Qin Y K, Liu L N, Bao Z G, Tang C J, Sun R R, Zhang Y S, Li S S, Jia X P 2018 *Acta Phys. Sin.* **67** 140702 (in Chinese) [肖宏宇, 秦玉琨, 刘利娜, 鲍志刚, 唐春娟, 孙瑞瑞, 张永胜, 李尚升, 贾晓鹏 2018 物理学报 **67** 140702]

Effects of seed crystal size on growth of gem-diamond single crystal*

Qin Yu-Kun¹⁾ Xiao Hong-Yu^{1)†} Liu Li-Na¹⁾ Sun Rui-Rui¹⁾ Hu Qiu-Bo¹⁾
 Bao Zhi-Gang¹⁾ Zhang Yong-Sheng¹⁾ Li Shang-Sheng²⁾ Jia Xiao-Peng³⁾

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

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

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

(Received 15 October 2018; revised manuscript received 6 November 2018)

Abstract

In the paper, under 5.6 GPa and 1250–1450 °C, the Ib-type diamond single crystals chosen as the seed crystals with different sizes, are synthesized in a cubic anvil at high pressure and high temperature. High-purity Fe-Ni-Co solvents are chosen as the catalysts. High-purity graphite powder (99.99%, purity) is selected as the carbon source. Hexahedral abrasive grade high-quality diamonds of 0.8 mm, 1.5 mm or 2.2 mm in diameter are chosen as seed crystals. The effects of seed crystal size on the growth of gem-diamond single crystal are studied in detail. Firstly, the influence of the change of seed size on the cracking of diamond single crystal is investigated. The crystal growth law of increasing the probability of cracking crystal with larger seed crystal is obtained. It can be attributed to the following two points. i) The residual cross section at the separation of the main crystal from the larger seed crystal is too large, thus reducing the overall compressive strength of the crystal. ii) The growth rate of the diamond crystal synthesized by larger seed crystal is too fast, which leads to the increase of impurities and defects and the decrease of compressive strength of the crystal. The decrease of crystal compressive strength leads to cracks in diamond crystals during cooling and depressurizing. Secondly, in the growth time of 25 hours, the relationships between the growth time and the limit growth rate of the diamond single crystals synthesized by choosing three sizes of seed crystals are investigated. The results show that the high-quality single crystal synthesis efficiency can be improved and the synthesis period can be shortened by selecting large seed crystals. This is because the size of the seed crystal becomes larger at each stage of crystal growth, resulting in the enhancement of the ability of diamond single crystal to receive carbon, so that high-quality diamond single crystals can be grown at a faster growth rate. Thirdly, with the help of scanning electron microscope or optical microscope, we calibrate the surface morphologies of diamond single crystals grown with different-size seed crystals. Using the seed crystals of 0.8 mm, 1.5 mm or 2.2 mm in diameter, high-quality diamond single crystals with smooth surfaces can be synthesized. However, with the increase of seed crystal in size, the surface flatness of the grown crystals tends to decrease and the possibility with which surface defects occur and string inclusions increase. The growth rate of high-quality diamond single crystals grown with larger seed crystals must be strictly controlled. Finally, the N impurity content values of diamond single crystals grown with different seed crystals in size are characterized by Fourier transform infrared measurement. The results show that the N impurity content of the crystal increases with the diamond growing rapidly by selecting larger seed crystal.

Keywords: high temperature and high pressure, type Ib diamond, seed crystal, limit growth rate

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

DOI: 10.7498/aps.68.20181855

* Project supported by the Young Scientists Fund of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51801092), the Key Science and Technology Program of Henan Province, China (Grant Nos. 162102210275, 172102210398, 172102210404), the Research Foundation of Education Bureau of Henan Province, China (Grant Nos. 16A140012, 16A140044), the Foundation for University Key Teachers from the Education Commission of Henan Province, China (Grant No. 2015GGJS-112), and the Natural Science Foundation of the Higher Education Institutions of Henan Province, China (Grant Nos. 18A430017, 19A140005).

† Corresponding author. E-mail: xiaohy0205@163.com