

锌添加对大尺寸金刚石生长的影响

周振翔 贾晓鹏 李勇 颜丙敏 王方标 房超 陈宁 李亚东 马红安

Effect of additive zinc on larger diamond crystal growth

Zhou Zhen-Xiang Jia Xiao-Peng Li Yong Yan Bing-Min Wang Fang-Biao Fang Chao Chen Ning Li Ya-Dong Ma Hong-An

引用信息 Citation: [Acta Physica Sinica](#), 63, 248104 (2014) DOI: 10.7498/aps.63.248104

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.248104>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2014/V63/I24>

---

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>

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的特征

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>

高能电子照射对金刚石中缺陷电荷状态的影响

Effect of high-energy electron exposure on the charge states of defects in diamond

物理学报.2013, 62(18): 188101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.188101>

# 锌添加对大尺寸金刚石生长的影响\*

周振翔<sup>1)</sup> 贾晓鹏<sup>1)</sup> 李勇<sup>2)</sup> 颜丙敏<sup>1)</sup> 王方标<sup>1)</sup>  
房超<sup>1)</sup> 陈宁<sup>1)</sup> 李亚东<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) (铜仁学院, 铜仁 554300)

(2014年7月27日收到; 2014年8月19日收到修改稿)

利用温度梯度法, 在 6.2—6.4 GPa, 1270—1400 °C 条件下, 通过在 NiMnCo-C 体系中添加不同比例的锌粉成功合成出 3 mm 左右的大尺寸金刚石单晶. 研究了锌添加对金刚石颜色、形貌、内部氮杂质以及晶体结晶度的影响. 结果表明: 随着锌添加量逐渐增加, 晶体的颜色逐渐变浅, 晶体的透光性增强; 当锌添加比例达到 3 wt.% 时, 晶体表面出现大量不规则的凹坑; 晶体内氮杂质主要以 C 心形式存在, 随着锌添加量的增多晶体内氮含量逐渐降低, 基于锌的除氮能力总结出两种可能的除氮机制; 拉曼光谱测试结果表明, 在锌添加量小于 3.0 wt.% 的研究范围内, 锌的添加有利于提高晶体的结晶度. 本研究不仅有助于天然金刚石形成机制的探究, 而且对丰富金刚石的种类以及扩展人工合成金刚石的应用领域都有着重要意义.

**关键词:** 金刚石, 触媒, 氮浓度, 锌粉

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

**DOI:** 10.7498/aps.63.248104

## 1 引言

金刚石作为一种极限多功能超硬材料, 具有优异的物理化学性质, 在电子器件、国防、通讯、航天航空等高科技领域有极大的应用潜能<sup>[1-6]</sup>. 随着对金刚石研究的不断深入, 人们发现金刚石的许多重要性质(如光学与电学性能)与所用触媒有着密切的关系. 因此, 对触媒的研究引起各国科学家的兴趣. 对于新型触媒的开发研究工作国内很少有报道, 尤其是低熔点触媒材料的研究. 而国外已经将一些低熔点金属作为合成金刚石触媒的重要组成部分, 并合成出许多优质金刚石晶体. 但由于国际上对金刚石合成技术严格保密, 因此拥有我国独立产权的低熔点触媒合成金刚石技术具有重要的战略意义.

自 1954 年 GE 公司的科学家将硫化铁作为催化剂进行人工金刚石研究并获得成功以来<sup>[7]</sup>, 很多

新型的触媒材料被开发并应用于金刚石合成的研究中. 起初很长时间内触媒种类被限制在 VIII B 族以及 Mn, Cr 和 Ta<sup>[8]</sup>. 后来, Wakatsuki<sup>[9]</sup> 发现铜、钛、锆以及镁也具有触媒催化能力. 近年来, 各种化合物(如碳酸盐、水、氢化物、氧化物和硅酸盐类等)被用于金刚石的合成<sup>[10,11]</sup>. 然而, 研究发现这些新型触媒材料合成金刚石所需要的条件都比较高. 如何降低金刚石合成的条件一直是各国科学家非常关注的课题. 众所周知, 金刚石在触媒融化后开始生长. 因此, 人们认为触媒的熔点与金刚石的合成条件有密切的关系. 于是, 一些具备低熔点的金属材料引起人们的兴趣<sup>[12,13]</sup>. 锌是典型的低熔点金属, 其在常压下熔点为 420 °C, 6 GPa 时的熔点为 600 °C<sup>[14]</sup>. 早期 Kanda 等<sup>[15]</sup> 通过实验证实锌在压力 6 GPa, 温度在 1600 °C 左右时可以作为合成金刚石的触媒材料. 但是, 实验结果发现合成条件并没有降低反而升高, 并且合成出的金刚石质量较

\* 国家自然科学基金(批准号: 51172089)、贵州省教育厅重点项目(批准号: KY[2013]183)和吉林大学研究生创新基金(批准号: 2014007)资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: maha@jlu.edu.cn

差, 没有太大的应用价值. 本课题组刘晓兵等<sup>[16]</sup>在5—6 GPa, 温度在1300—1700 °C下, 把锌粉添加到铁基触媒中合成出最大尺寸为0.7 mm的金刚石. 然而晶体很小, 不利于晶体光学等性质的研究. 因此, 为了更大限度地发挥金刚石的优异特性, 合成大尺寸金刚石是非常必要的, 这将增强金刚石在相关领域的应用前景.

本文通过在触媒中添加不同比例的锌粉, 考察了低熔点触媒对温度梯度法合成大尺寸金刚石的影响. 并在6.2—6.4 GPa, 1270—1400 °C条件下, 成功合成出3 mm左右的优质大尺寸金刚石单晶. 此项工作对研究低熔点触媒对大尺寸金刚石生长的影响有一定的学术参考价值.

## 2 实验部分

### 2.1 实验仪器与实验组装

实验利用温度梯度法在国产SPD 6 × 1200型六面顶压机上进行. 合成压力为6.2—6.4 GPa; 温度为1270—1400 °C. 合成的腔体为 $\Phi 10$ , 实验组装如图1所示. 实验过程中使用高纯度鳞片状石墨粉(99.99%)作为碳源, 高纯NiMnCo (70 : 25 : 5)合金板作为触媒材料, 高纯锌粉(99.99%)作为触媒添加剂, 通过添加不同比例的锌粉(0, 0.8, 1.6, 3.0 wt.%)考察锌对金刚石晶体生长的影响. 为了排除触媒、石墨以及腔体内部材料在组装中因暴露在空气中吸附的水分对实验数据的影响, 组装好的叶腊石块在合成之前放置在120 °C的高温烘箱里脱水处理1 h.

实验压力值根据铋(Bi), 钡(Ba)和铊(Tl)的高压相变点所建立的油压与腔体内部的压力的定标

曲线进行标定, 合成温度利用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>[17]</sup>. 合成后的样品放入按一定比例混合的浓硫酸与浓硝酸中进行加热处理.

### 2.2 样品表征

处理后的金刚石晶体借助光学显微镜观察晶体形貌, 利用扫描电子显微镜(SEM)对金刚石单晶表面进行了微观形貌观察, 通过傅里叶变换显微红外光谱(FTIR)和拉曼光谱(Raman)分别对金刚石内部杂质的种类、存在形式以及晶体结晶度进行了考察.

## 3 结果与讨论

### 3.1 金刚石合成条件及晶体特征

实验结果如表1所示. 实验a是在纯NiMnCo触媒体系中进行的, 合成压力为6.2 GPa, 合成的温度范围为1270—1350 °C, 所合成的晶体晶型有六面体、六-八面体和八面体, 晶体的颜色为典型的黄色(如图2(a)). 然而, 我们发现随着NiMnCo触媒体系中锌的添加, 晶体的形貌和颜色都发生了改变. 实验b, c在6.3 GPa, 1270—1350 °C的条件下完成, 合成样品晶型以六-八面体和八面体为主, 晶体的颜色为浅黄色, 其质量较好且透明度很高(如图2(b), (c)). 实验d, e是在锌的添加量为1.6 wt.%体系中进行的, 合成的压力升至6.4 GPa, 合成温度范围为1350—1400 °C, 晶体颜色进一步变浅, 透明度变高, 晶型以八面体为主(如图2(d), (e)). 实验f锌粉添加量为3.0 wt.%, 合成晶体颜色接近无色, 晶型为八面体(如图2(f)).

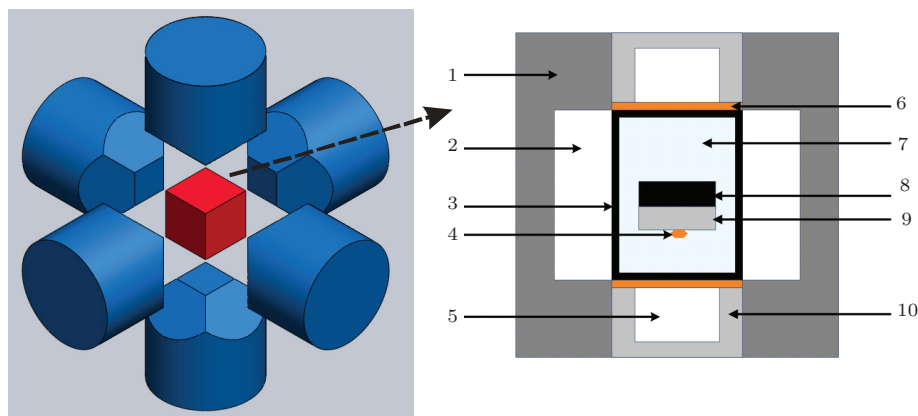


图1 (网刊彩色) 实验组装图 1 叶腊石; 2, 5 外围材料; 3 加热体; 4 晶体; 6 金属片; 7 氧化镁 + 二氧化锆; 8 碳源; 9 金属触媒; 10 导电钢圈

### 3.2 金刚石的微观形貌

为了分析金刚石晶体的表面微观形貌特征, 利用SEM对合成体系中添加0.8 wt.% 和3.0 wt.% 的锌粉所合成的晶体进行对比观察, 如图3所示. 可以很清晰地看到a晶体表面基本平整, 然而当锌粉添加量达到3.0 wt.% 时, 晶体表面出现许多不规则的凹坑, 如图3(b), (c)所示((c)为(b)的局部放大

图). 此前的研究表明, 金刚石形貌特征与所用不同性质的触媒材料是密切相关的, 不同性质的触媒材料将会导致金刚石表面不同的形貌特征<sup>[18]</sup>. 随着锌粉添加量的增多, 晶体表面的凹坑也随之增多, 这一结果表明锌的添加改变了触媒的特性, 比如触媒的黏性、表面张力、催化能力等<sup>[19]</sup>, 对金刚石的生长产生了一定的影响.

表1 晶体合成实验

序号	压力/GPa	温度/°C	晶型	添加锌比例/wt.%	颜色	尺寸/mm
a	6.2	1270—1350	六面体、六-八面体、八面体	0	黄色	3.3
b	6.3	1270—1320	六-八面体	0.8	浅黄色	2.9
c	6.3	1320—1350	六-八面体	0.8	浅黄色	3.0
d	6.4	1350—1360	六-八面体	1.6	浅黄色	3.0
e	6.4	1360—1400	八面体	1.6	浅黄色	3.0
f	6.4	1360—1400	八面体	3.0	近无色	2.4

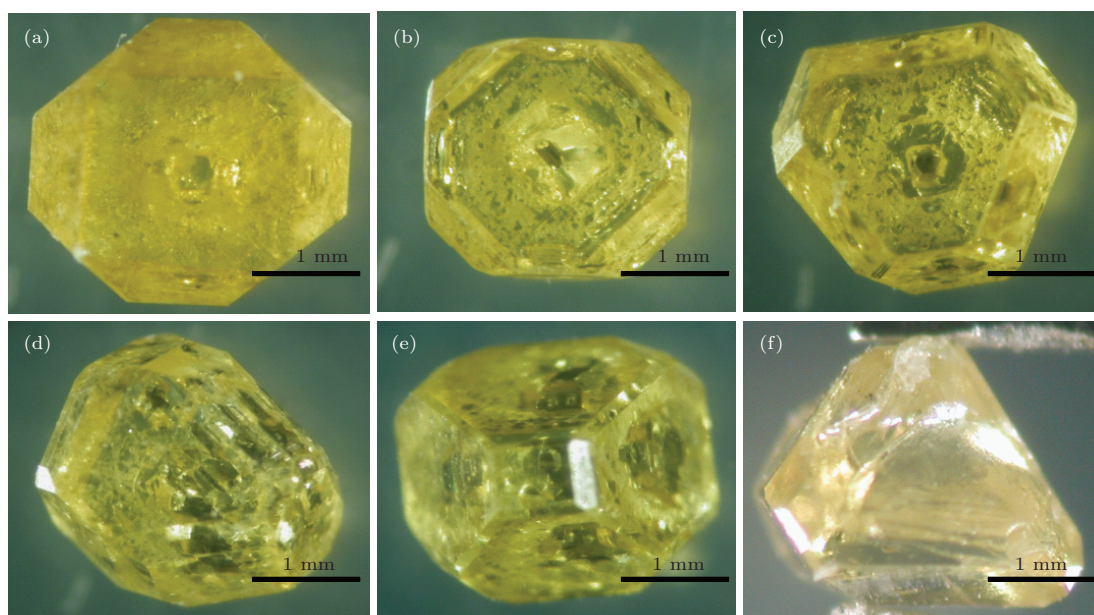


图2 (网刊彩色) 合成金刚石晶体照片 (a) 0 wt.% Zn; (b), (c) 0.8 wt.% Zn; (d), (e) 1.6 wt.% Zn; (f) 3.0 wt.% Zn

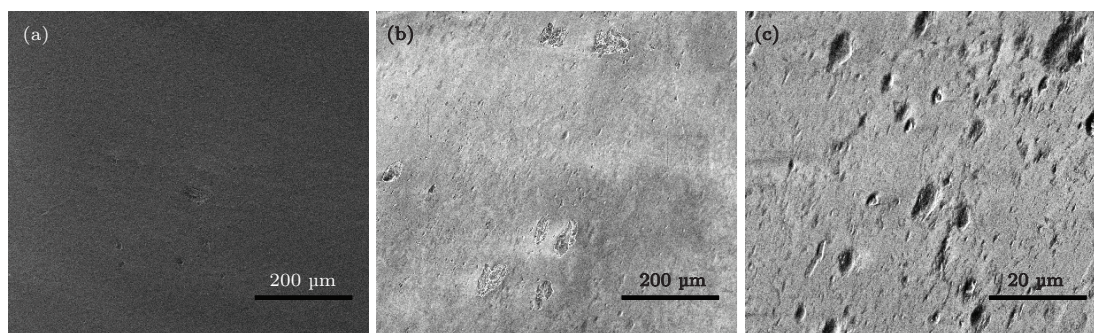


图3 添加不同比例锌粉合成晶体的SEM照片 (a) 0.8 wt.% Zn; (b), (c) 3.0 wt.% Zn; (c)是(b)的局部放大图

#### 4 合成晶体内部的氮杂质浓度

为了研究金刚石中氮杂质的存在形式和浓度,选取不同锌添加量合成的金刚石单晶进行了红外吸收光谱检测,结果如图4所示.从光谱图中可以看到1130和1344  $\text{cm}^{-1}$ 处出现较强的吸收峰,而1282  $\text{cm}^{-1}$ 处(A心)并没有出现吸收峰,这表明金刚石中的氮杂质主要以单一替代原子形式存在,即金刚石中的氮杂质以C心形式存在.从光谱图中还可以看到,随着触媒中锌添加量的逐渐增多,光谱中的1130和1344  $\text{cm}^{-1}$ 特征峰的吸收强度逐渐减弱,也就是说金刚石单晶中的氮含量随着锌添加量的增多逐渐降低.当锌掺杂量为3.0 wt.%时,红外光谱中的1130和1344  $\text{cm}^{-1}$ 特征峰已基本消失(如图4(d)).我们知道,典型Ib型金刚石晶体的氮含量与红外吸收光谱的单声子区域(900—1400  $\text{cm}^{-1}$ )的吸收强度成正比,红外吸收光谱的波数在1130  $\text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰对应的吸收系数乘以线性因子25就得到晶体的氮杂质含量<sup>[20,21]</sup>,晶体的氮含量可以通过下面的计算公式得到:

$$N(\text{ppm}) = [\mu(1130 \text{ cm}^{-1})/\mu(2120 \text{ cm}^{-1})] \times 5.5 \times 2.5,$$

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

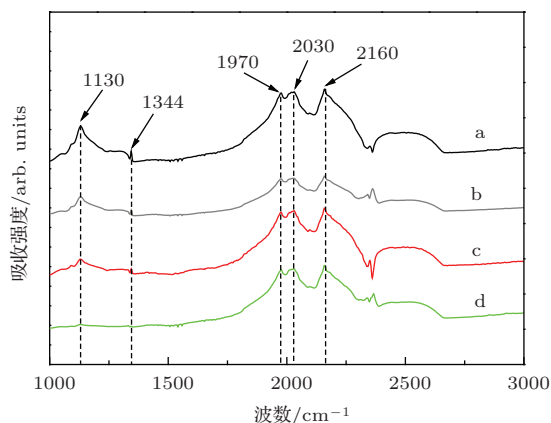


图4 (网刊彩色) 金刚石晶体的FTIR光谱

表2给出了晶体内部的氮杂质含量与锌添加量的对应关系.可以明显看出,随着锌添加量的逐渐增多,金刚石内部的氮杂质含量逐渐降低,这与红外光谱中氮吸收峰强度的变化趋势是一致的.

对于锌的除氮机制,分析认为存在两种可能原

因:一是锌的添加改变了触媒的溶氮能力,不同触媒其溶氮能力是不同的<sup>[22,23]</sup>.一般而言,合成腔体内的氮含量是一个常量,随着锌添加量的逐渐增多,触媒的溶氮能力逐渐增强,氮就越容易留在触媒中,导致进入金刚石结构中的氮杂质就越少;二是在金刚石合成初期,锌与氮形成氮化物并驻留在触媒熔体中,进而导致腔体内氮含量降低<sup>[24]</sup>,进入金刚石的氮杂质质量减少.

表2 合成金刚石单晶的氮含量

样品	添加 Zn 比例/wt.%	氮含量/ppm
		C 心
a	0	193
b	0.8	176
c	1.6	80
d	3.0	6

#### 5 金刚石晶体的拉曼光谱表征

为了研究锌添加对金刚石内部结构的影响,我们对部分金刚石单晶进行拉曼测试,结果如图5所示.通常用拉曼光谱半峰宽的变化来衡量晶体的结晶度.从图5可以观察到,在纯NiMnCo触媒体系中合成晶体的半峰宽为3.53  $\text{cm}^{-1}$ ,而在添加0.8 wt.% Zn的触媒体系下合成晶体的半峰宽为3.37  $\text{cm}^{-1}$ ,当锌的添加量为1.6 wt.%时,晶体半峰宽降为3.20  $\text{cm}^{-1}$ .随着锌添加量的增多,晶体的拉曼峰逐渐变窄.考虑到红外光谱测试结果,我们认为这与晶体内部氮含量降低有直接的关系.研究表明,氮杂质会影响金刚石的结晶度,使得晶体的拉曼峰变宽晶体质量变差<sup>[25]</sup>.因此我们认为,在锌添加量小于3.0 wt.%的研究范围内,锌的添加降低晶体内部氮杂质浓度,提高晶体的结晶度.

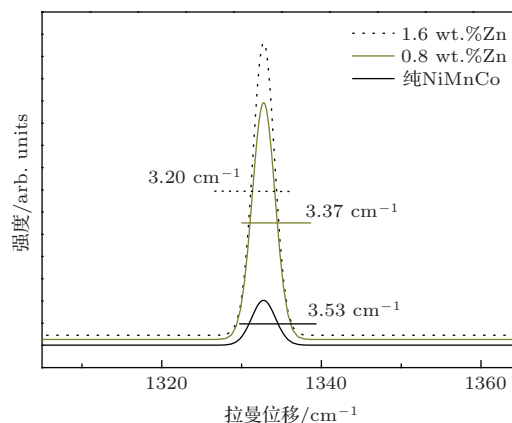


图5 (网刊彩色) 添加0.8 wt.% Zn, 1.6 wt.% Zn及纯NiMnCo合成晶体的拉曼图谱

## 6 结 论

本实验通过温度梯度法, 在 6.2—6.4 GPa, 1270—1400 °C 的条件下, 通过添加不同比例的锌粉成功合成出 3 mm 左右的大尺寸金刚石. 相对于普通 Ib 型金刚石晶体, 添加锌合成的晶体具有更好的光学性能. 合成过程中发现随着锌添加量逐渐增加, 晶体的颜色逐渐变浅, 晶体晶型由六面体变为八面体. 当锌粉的添加量达到 3.0 wt.% 时, 所合成的金刚石晶体表面产生凹坑, 影响金刚石的生长. 傅里叶红外光谱检测表明: 随着锌添加量的增多, 晶体内氮含量逐渐减少. 拉曼光谱测试结果表明: 在锌添加量小于 3.0 wt.% 的研究范围内, 锌添加有利于提高晶体结晶度.

## 参考文献

- [1] Kim Y D, Choi W, Wakimoto H, Usami S, Tomokage H, Ando T 1999 *Appl. Phys. Lett.* **75** 3219
- [2] Isoya J, Kanda H, Akaishi M, Morita Y, Ohshima T 1997 *Diamond Relat. Mater.* **6** 356
- [3] Li Y, Jia P X, Ma H A, Zhang J, Wang F B, Chen N, Feng Y G 2014 *Cryst. Eng. Commun.* **16** 7547
- [4] Hu M H, Ma H A, Yan B M, Zhang Z F, Li Y, Zhou Z X, Qin J M, Jia X P 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 078102 (in Chinese) [胡美华, 马红安, 颜丙敏, 张壮飞, 李勇, 周振翔, 秦杰明, 贾晓鹏 2012 物理学报 **61** 078102]
- [5] 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
- [6] 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
- [7] Bundy F P, Hall H T, Strong H M, Wentorf R H 1955 *Nature* **176** 51
- [8] Singhal S K, Kanda H 1995 *J. Cryst. Growth* **154** 297
- [9] Wakatsuki M 1966 *Jpn. J. Appl. Phys.* **5** 337
- [10] Hosomi S 1984 *Mater. Res. Bull.* **19** 479
- [11] Hosomi S, Nakamura Y, Tanaka S 1988 *Science and Technology of New Diamond* Tokyo, Japan, October 24–26, 1988 pp239–243
- [12] Kanda H, Singhal S K 1995 *J. Cryst. Growth* **154** 297
- [13] Palyanov Y N, Kupriyanov I N, Borzdov Y M, Sokol A G, Khokhryakov A F 2009 *Cryst. Growth Des.* **9** 2922
- [14] Akella J, Ganguly J, Grover R, Kennedy G 1973 *J. Phys. Chem. Solids* **34** 631
- [15] Kanda H, Akaishi M, Yamaoka S 1994 *Appl. Phys. Lett.* **65** 784
- [16] Liu X B, Ma H A, Zhang Z F, Zhao M, Guo W, Hu M H, Huang G F, Li Y, Jia X P 2011 *Diamond Relat. Mater.* **20** 468
- [17] 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
- [18] Kanda H, Akaishi M, Setaka N, Yamaoka S, Fukunaga O 1980 *J. Mater. Sci.* **15** 2743
- [19] Liang Z Z, Jia X, Ma H A, Zang C Y, Zhu P W, Guan Q F, Kanda H 2005 *Diamond Relat. Mater.* **14** 1932
- [20] Liang Z Z, Liang J Q, Zheng N, Jia X P, Li G J 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 8039 (in Chinese) [梁中翥, 梁静秋, 郑娜, 贾晓鹏, 李桂菊 2009 物理学报 **58** 8039]
- [21] Kanda H, Akaishi M, Yamaoka S 1999 *Diamond Relat. Mater.* **8** 1441
- [22] Kanda H 2000 *Braz. J. Phys.* **30** 482
- [23] Kanda H, Sato Y, Setaka N, Ohsawa T, Fukunaga O 1981 *Nippon Kagaku Kaishi* **9** 1349
- [24] Sumiya H, Satoh S 1996 *Diamond Relat. Mater.* **5** 1359
- [25] Sun S S, Jia X P, Zhang Z F, Li Y, Yan B M, Liu X B, Ma H A 2013 *J. Cryst. Growth* **377** 22

# Effect of additive zinc on larger diamond crystal growth\*

Zhou Zhen-Xiang<sup>1)</sup> Jia Xiao-Peng<sup>1)</sup> Li Yong<sup>2)</sup> Yan Bing-Min<sup>1)</sup> Wang Fang-Biao<sup>1)</sup>  
Fang Chao<sup>1)</sup> Chen Ning<sup>1)</sup> Li Ya-Dong<sup>1)</sup> Ma Hong-An<sup>1)†</sup>

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

2) (Tongren University, Tongren 554300, China)

( Received 27 July 2014; revised manuscript received 19 August 2014 )

## Abstract

The large single crystal diamonds are successfully synthesized in a NiMnCo-C system with the zinc additive in a series of the experiments at temperatures of 1270–1400 °C and pressures of 6.2–6.4 GPa by the temperature gradient growth. Morphology and structural properties of the synthesized diamond are characterized by optical microscope and scanning electron microscopy. The Raman spectrum is used to investigate the crystallization of synthesized diamond. The results show that the colors of synthetic diamond crystals change from yellow to light yellow and nearly disappears with the increase of the zinc additive. There are a large number of irregular pits in the surface of diamond crystal when the zinc additive is increased up to 3.0 wt.%. The Fourier transform infrared spectroscopy spectra reveal that the nitrogen impurity in the synthetic diamond crystal is predominantly in the form of C center (single substitutional nitrogen atoms), and the nitrogen concentration decreases with the increase of zinc additive. Two possibilities that the zinc powders can be used as the nitrogen getter are given. The Raman spectrum shows that the diamond crystallization can be improved when the zinc additive is less than 3.0 wt.%. We believe that our work is greatly helpful for deeply understanding the natural diamond genesis, enriching the types of diamonds, and expanding the application areas of synthetic diamond.

**Keywords:** diamond, catalyst, nitrogen concentration, zinc powders

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

**DOI:** 10.7498/aps.63.248104

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

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