

Ib型金刚石大单晶的限形生长

王君卓 李尚升 宿太超 胡美华 胡强 吴玉敏 王健康 韩飞 于昆鹏 高广进 郭明明 贾晓鹏 马红安 肖宏宇

Shape controlled growth for type Ib large diamond crystals

Wang Jun-Zhuo Li Shang-Sheng Su Tai-Chao Hu Mei-Hua Hu Qiang Wu Yu-Min Wang Jian-Kang Han Fei Yu Kun-Peng Gao Guang-Jin Guo Ming-Ming Jia Xiao-Peng Ma Hong-An Xiao Hong-Yu

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 67, 168101 (2018) DOI: 10.7498/aps.67.20180356

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20180356>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2018/V67/I16>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

[高跨导氢终端多晶金刚石长沟道场效应晶体管特性研究](#)

Characterization of high-transconductance long-channel hydrogen-terminated polycrystal diamond field effect transistor

物理学报.2018, 67(6): 068101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20171965>

[单晶金刚石氢终端场效应晶体管特性](#)

Characteristics of H-terminated single crystalline diamond field effect transistors

物理学报.2017, 66(20): 208101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.208101>

[复合超硬材料的高压合成与研究](#)

Syntheses and studies of superhard composites under high pressure

物理学报.2017, 66(3): 038103 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.038103>

[铝-金刚石界面电子特性与界面肖特基势垒的杂化密度泛函理翻SE06的研究](#)

Interface electronic structure and the Schottky barrier at Al-diamond interface: hybrid density functional theory HSE06 investigation

物理学报.2017, 66(8): 088102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.088102>

[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>

Ib型金刚石大单晶的限形生长*

王君卓¹⁾ 李尚升^{1)†} 宿太超¹⁾ 胡美华¹⁾ 胡强²⁾ 吴玉敏¹⁾ 王健康¹⁾
 韩飞¹⁾ 于昆鹏¹⁾ 高广进¹⁾ 郭明明¹⁾ 贾晓鹏³⁾ 马红安³⁾ 肖宏宇⁴⁾

1) (河南理工大学材料科学与工程学院, 环境友好型无机材料河南省高校重点实验室培育基地, 焦作 454000)

2) (河南理工大学物理与电子信息学院, 焦作 454000)

3) (吉林大学超硬材料国家重点实验室, 长春 130022)

4) (洛阳理工学院数学与物理教学部, 洛阳 471023)

(2018年2月26日收到; 2018年4月17日收到修改稿)

金刚石的限形生长有利于其后续加工. 对于磨料级金刚石限形生长的研究已经比较透彻, 但金刚石大单晶的限形生长尚缺乏全面系统的研究. 本文以FeNi(64wt% : 36wt%)合金为触媒, 利用高温高压下的温度梯度法在5.6 GPa时对不同温度下分别沿(100)面和(111)面生长的Ib型金刚石大单晶的晶形进行了研究. 研究表明: 随着温度的升高, 沿(100)晶面生长的金刚石大单晶的晶形分别为板状、塔状直至尖塔状, 而沿(111)面生长的金刚石大单晶的晶形则分别为塔状和板状; 分析了不同温度下分别沿(100)面和(111)面生长金刚石大单晶不同晶形高径比的变化情况. 利用不同压力和温度下的金刚石大单晶合成实验绘制了沿(100)和(111)面生长金刚石大单晶的晶形在V形生长区域内的分布示意图, 表明沿(111)面生长的金刚石大单晶V形区温度下限明显比以(100)面生长的高, 而沿这两面生长金刚石大单晶的V形区温度上限差别并不明显. 对不同生长面V形区温度上下限的差别进行了解释, 据此实现了Ib型金刚石大单晶的限形生长.

关键词: 高温高压, 金刚石大单晶, 晶形, 高径比

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

DOI: 10.7498/aps.67.20180356

1 引言

自从20世纪50年代首次在实验室中合成了金刚石^[1]以来, 金刚石的研究受到了科学工作者的广泛关注. 虽然金刚石是集最大硬度、最大热导率、最小压缩率、最宽透光波段、最快的声传导速度、抗强酸强碱腐蚀等优异特性于一身的极限性功能材料^[2-5], 但由于受到其颗粒大小的限制, 过去应用最多的还是金刚石的超硬特性, 绝大多数金刚石(膜生长法合成的粒径小于1 mm的磨料级金刚石单晶, 也称工业级金刚石)都被消耗在机械加工领域^[6,7]. 1970年, Wentorf^[8]以及Strong和

Chrenko^[9]发明了高温高压下温度梯度法合成金刚石大单晶(粒径大于1 mm, 也称宝石级金刚石单晶)技术, 拓宽了金刚石的应用领域. 随着金刚石大单晶技术的不断进步^[10], 金刚石的应用领域也在不断扩大. 作为集合多种极限特性的功能材料, 金刚石的生产是一个高能耗的过程. 不同晶形的金刚石有不同的用途, 对于磨料级金刚石可以通过选形来应用在不同的场合; 对于金刚石大单晶而言, 塔状的金刚石可以用来做珠宝、金刚石对顶砧等, 板状的金刚石可以用来做精密切割刀具、窗口材料等. 金刚石因硬度最高而后期加工不易且成本较高, 因此金刚石的限形生长就具有十分重要的意义.

20世纪60年代, Bovenkerk等^[11]Bundy等^[12]

* 国家自然科学基金(批准号: 51772120)、河南省科技攻关项目(批准号: 172102210283, 162102210275)、河南省高校重点科研项目(批准号: 18A430017, 17A430020)和河南理工大学材料工程专业学位研究生专业实践示范基地(批准号: 2016YJD03)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: lishsh@hpu.edu.cn

对磨料级金刚石在V形生长区域内的晶形进行了研究. 随后, 张书达和朱瑶华^[13]及傅慧芳和朱正明^[14]对磨料级金刚石在V形区域内的形态变化做了深入分析. 他们研究得出的共同结论是在溶剂与金刚石的共晶线和金刚石与石墨的相平衡线所夹的V形金刚石生长区域内低温区、中温区和高温区金刚石晶形分别为六面体、六八面体和八面体, 如图1所示. 上述结果表明, 磨料级金刚石V形生长区域内低温区晶面以(100)为主, 中温区(100)和(111)晶面共存, 高温区以(111)面为主. 这说明金刚石晶体的外表面是由最易显露的、生长速度相对较慢的(100)面和(111)面组成的^[13]. 2005年, Sumiya等^[10]和Abbaschian等^[15]研究了金刚石大单晶的V形生长区域内(100)和(111)面发育情况, 这间接反映了金刚石晶体的形状; 近几年, 胡美华等^[16-18]研究了金刚石大单晶在V形生长区域内的晶面发育情况及掺杂对其的影响. 金刚石大单晶的相关研究表明, 其V形区域内不同温区决定其晶形的晶面发育情况和磨料级金刚石的类似.

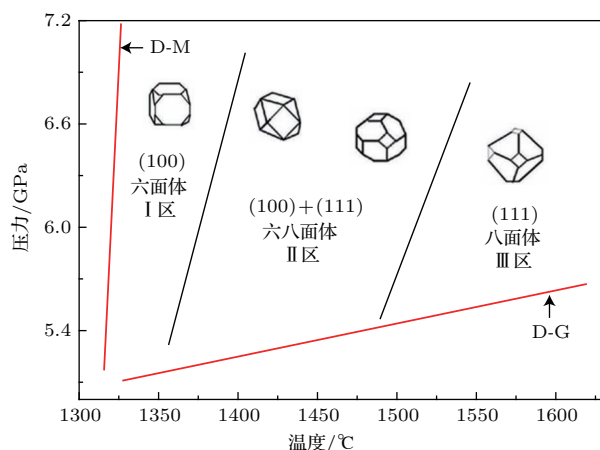


图1 磨料级金刚石V形生长区示意图

Fig. 1. The diagram of V-shaped area for industrial diamond growth.

相关研究表明: 利用温度梯度法添加晶核(或晶种)生长的金刚石大单晶与自发成核的膜生长法生长的磨料级金刚石单晶相比, 无论是生长方式还是生长结果都有较大的差异^[19,20]. 即相对于磨料级金刚石, 金刚石大单晶的形态变化更加复杂多样, 因此用磨料级金刚石单晶的形态变化情况来套用金刚石大单晶的情况并不适用. 上述金刚石大单晶在其V形生长区域内晶面发育情况的研究结果并不能准确反映不同生长面生长的金刚石大单晶在V形区域内的晶形分布情况.

虽然Xiao等^[21]曾引入高径比的概念来描述金刚石大单晶的形态, 并研究了在5.4 GPa压力下利用Ni₇₀Mn₂₅Co₅触媒沿(100)面生长金刚石大单晶的合成温度与其高径比及对应晶体质量之间的依赖关系. 但他们既没有全面考察沿(100)面生长金刚石大单晶V形区域内的晶形分布, 也没有考察沿(111)面生长金刚石大单晶的V形区内的晶形情况. 随着金刚石合成技术的发展, Ni₇₀Mn₂₅Co₅触媒因成本高昂已被价格低廉的Fe₆₄Ni₃₆触媒所取代. 鉴于此, 本文采用工业上常用的Fe₆₄Ni₃₆作触媒, 利用高温高压温度梯度法, 在不同压力和温度下分别沿(100), (111)晶面生长Ib型金刚石大单晶, 并利用高径比对其晶体形态做系统分析. 通过研究V形区内金刚石大单晶的形态变化, 实现了金刚石大单晶晶形的可控生长. 这对金刚石大单晶的工业生产具有一定的指导意义.

2 实验

实验是在国产六面顶压机(型号: SPD6×1200)上进行. 采用FeNi(64wt% : 36wt%)作为触媒, 采用99.9%高纯石墨为碳源. 籽晶选粒径为0.5 mm的优质六八面体单晶, 分别采用小单晶的(100)与(111)晶面为金刚石大单晶的生长面. 组装方式如图2所示. 合成实验结束后, 将样品放到沸腾的硝酸中处理1 h, 再放入体积比为3/1的浓硫酸与浓盐酸的混合溶液中处理1 h, 以保证所合成的金刚石表面无残留杂质. 利用高清显微镜对金刚

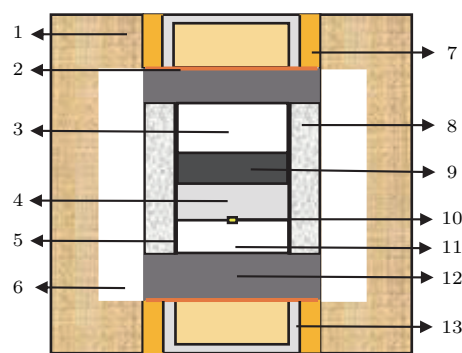


图2 组装腔体示意图 1, 叶蜡石; 2, 铜片; 3, 堵头; 4, 触媒; 5, 碳管; 6, 白云石内衬; 7, 白云石环; 8, 盐管; 9, 碳源; 10, 晶种; 11, 晶床; 12, 碳片; 13, 导电钢环

Fig. 2. Sketch map of the assembling chamber: 1, Pyrophyllite; 2, copper; 3, Plug; 4, catalyst; 5, carbon tube; 6, dolomite lining; 7, dolomite ring; 8, saline; 9, carbon source; 10, seed crystal; 11, crystal bed; 12, carbon sheet; 13, conductive steel ring.

石大单晶的形态进行拍照. 金刚石晶体的粒度和高度用螺旋测微器来测量, 据此可计算出其高径比.

实验合成温度根据 Pt6%Rh-Pt30%Rh 型热电偶测定的输入功率与温度之间的关系曲线进行标定. 合成金刚石腔体中压力根据铋 (Bi)、钡 (Ba)、铊 (Tl) 高压相变时电阻的突变所建立的油压和腔体的实际压力的定标曲线进行标定 [12]. 金刚石大单晶合成工艺曲线如图 3 所示. 工艺参数: 最高油压 73.5 MPa (腔体内部压力约 5.6 GPa); 升压时间 5 min; 保压时间 660 min (11 h); 降压时间 10 min. 加热方式为恒功率加热, 功率随合成温度变化的需要而调整, 送温压力为 35 MPa.

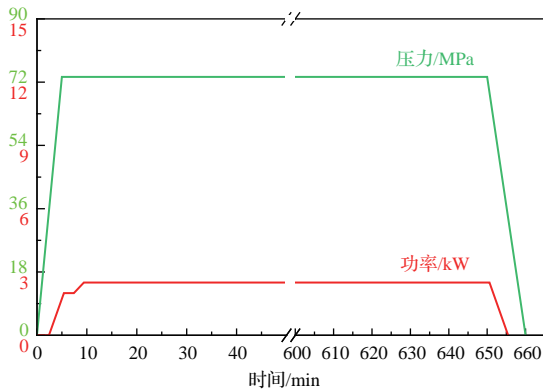


图3 工艺曲线示意图

Fig. 3. The process curve diagram of large diamonds synthesis.

3 结果与讨论

为了获取 Ib 型金刚石大单晶的晶形分布情况, 本文重点研究常用实验压力 (5.6 GPa) 及不同温度下在 Fe₆₄Ni₃₆ 触媒中沿 (100) 或 (111) 晶面生长的 Ib 型金刚石大单晶的晶形分布, 并利用高径比的概念对其晶形进行精确的表征. 以此为基础并根据另外两种压力 (5.3 GPa 和 5.9 GPa) 及不同温度下的 Ib 型金刚石大单晶的生长实验, 得出其沿不同生长

面下的 V 形区域内的晶形分布情况. 通过与磨料级金刚石单晶 V 形区内晶形分布情况进行对比分析, 探究 Ib 型金刚石大单晶晶形分布的成因.

3.1 不同温度下沿 (100) 或 (111) 面生长 Ib 型金刚石大单晶的晶形

以 (100) 面为生长面, 在 5.6 GPa 的压力、不同温度下金刚石大单晶的生长情况列于表 1.

表 1 不同温度下沿 (100) 晶面的金刚石大单晶生长情况
Table 1. The diamond crystals grown along (100) face at different temperatures.

编号	温度/°C	时间/h	晶形	直径	高度	高径比
1	1200.5	11	骸晶	—	—	—
2	1205.9	11	板状	3.46	1.28	0.37
3	1210.1	11	板状	3.48	1.46	0.42
4	1215.5	11	塔状	3.50	1.86	0.53
5	1225.9	11	塔状	3.55	2.35	0.66
6	1230.7	11	塔状	3.39	2.82	0.83
7	1260.3	11	尖塔	3.63	3.53	0.97
8	1290.1	11	尖塔	3.69	3.63	0.98
9	1360.2	11	尖塔	3.66	3.62	0.99
10	1370.2	11	连晶	—	—	—

从表 1 可以看出, 在 5.6 GPa 压力下, 当温度分别为 1200.5 °C 和 1370.2 °C 时沿 (100) 面分别生长出骸晶和连晶金刚石, 说明这两个温度点已经进入金刚石生长区域边缘的劣晶区, 这两个温度之间的 1206—1360 °C (154 °C) 范围是正常金刚石大单晶生长的区域 [16]. 在此生长温度范围内所生长的金刚石大单晶的晶形随温度由低到高分别为板状、塔状至尖塔状, 典型的晶形如图 4 所示. 其中板状的生长区间为 1206—1215 °C (9 °C), 塔状的生长区间为 1216—1260 °C (44 °C), 尖塔状的生长区间为 1261—1360 °C (99 °C).

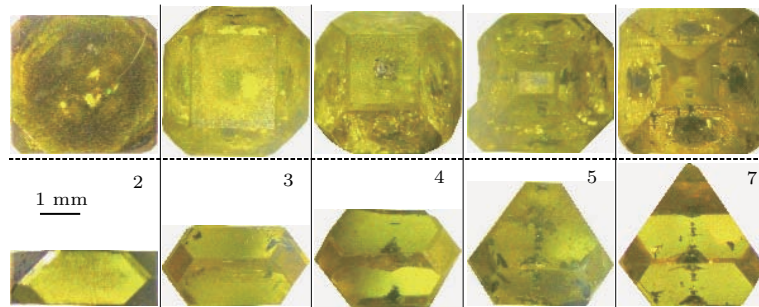


图 4 不同温度下沿 (100) 面生长的金刚石晶体

Fig. 4. The diamond crystals grown along (100) face at different temperatures.

以(111)晶面为生长面,在5.6 GPa的压力、不同温度下金刚石大单晶的生长情况列于表2.

从表2可以看出,在5.6 GPa压力下,当温度分别为1230.5 °C和1370.5 °C时,沿(111)面分别

表2 不同温度下沿(111)晶面的金刚石大单晶生长情况
Table 2. The diamond crystals grown along (111) face at different temperatures.

编号	温度/°C	时间/h	晶形	直径	高度	高径比
1	1227.5	11	骸晶	—	—	—
2	1233.4	11	塔状	3.80	2.44	0.64
3	1238.5	11	板状	3.65	1.72	0.47
4	1240.7	11	板状	3.63	1.61	0.44
5	1243.2	11	板状	3.75	1.50	0.40
6	1248.3	11	板状	3.73	1.47	0.39
7	1301.7	11	板状	3.82	1.36	0.36
8	1351.4	11	板状	3.78	1.34	0.35
9	1364.1	11	板状	3.89	1.38	0.35
10	1370.5	11	连晶	—	—	—

生长出骸晶和连晶金刚石,说明这两个温度点已经处在金刚石生长区域边缘的劣晶区,这两种温度之间的1233—1364 °C (131 °C)是正常金刚石大单晶生长区域.在此温度范围内所生长金刚石大单晶的晶形随温度由低到高分别为塔状至板状,典型的晶形如图5所示.其中塔状的生长区间为1233—1238 °C (5 °C),板状的生长区间为1239—1364 °C (125 °C).

表1和表2的两组实验结果表明:在5.6 GPa压力下,沿(100)或(111)晶面生长的金刚石大单晶低温区的晶形(板状或塔状)的生长温度区间范围均较窄,而对应中高温区的晶形(塔状乃至尖塔状或板状)的生长温度区间范围则较宽;与此同时,沿(111)面生长的金刚石大单晶的最低合成温度要明显高于沿(100)面生长的金刚石大单晶最低合成温度,而沿(111)面生长的最高合成温度比沿(100)面生长最高合成温度则高出不多.

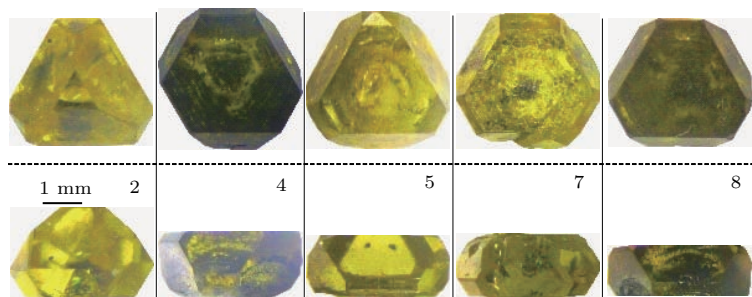


图5 不同温度下沿(111)面生长的晶体
Fig. 5. The diamond crystals grown along (111) face at different temperatures.

3.2 金刚石大单晶晶形的高径比分析

高径比是指金刚石大单晶的高度与粒径的比值^[21],高径比能准确表征金刚石大单晶的不同晶形.图6为不同晶形的金刚石高度和粒径的选取方式.为方便对不同晶形利用高径比来统一描述,根据图3和图4,不同高径比金刚石大单晶的晶形情况定义为:高径比低于0.5为板状,0.5—0.85为塔

状,0.86及以上为尖塔.

由图4和图5清晰可见,随着温度的升高,以(100)晶面生长的金刚石大单晶的高径比在逐渐提升,以(111)晶面生长的金刚石大单晶高径比在逐渐下降.即随着温度的升高,沿(100)面所生长的金刚石晶形由板状向塔状、再由塔状至尖塔状;而沿(111)面生长的金刚石晶形则由塔状向板状过渡、直至板状.

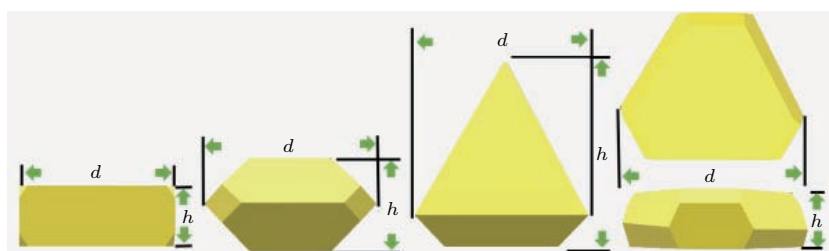


图6 高径比选取方式
Fig. 6. Selection method for theratio of height to diameter.

将沿(100)或(111)面生长金刚石大单晶的高径比与对应温度的关系绘成图7,可以看出:沿(100)面生长的晶体随着温度的升高在低温区高径比上升缓慢,中温区高径比急剧上升,高温区高径比趋于平稳;沿(111)面生长的金刚石晶体随着温度的升高在低温区高径比急剧下降,中温区高径比趋于平稳,在高温区金刚石大单晶的高径比则没有明显的变化.

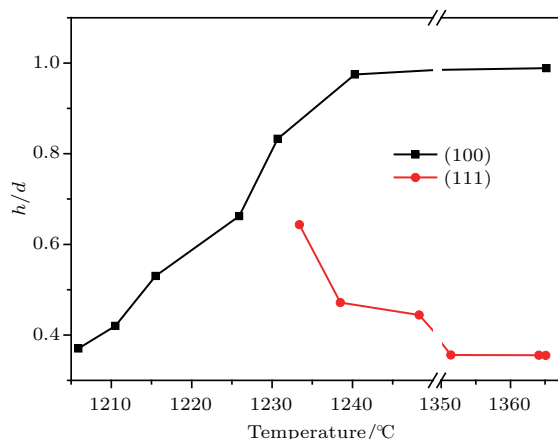


图7 金刚石大单晶的高径比与生长温度的对应关系
Fig. 7. The ratio height-diameter and the corresponding temperature of large diamond crystals.

3.3 V形区内金刚石大单晶晶形分布分析

根据3.1节5.6 GPa压力下的实验结果及5.3 GPa和5.9 GPa不同温度下金刚石大单晶的实验,绘制了V形区域内沿(100)面与(111)面所生

长金刚石大单晶晶形分布,如图8所示.

与3.1节结果类似,虽然在金刚石大单晶生长V形区内随着温度的升高,沿(100)面和(111)面所生长的金刚石晶形变化不一样,即沿(100)面金刚石晶形由板状到塔状乃至尖塔状,而沿(111)面所生长的金刚石晶形则由塔状到板状.沿这两种晶面生长金刚石大单晶的晶面发育都有低温区晶面以(100)为主、中温区(100)和(111)晶面共存、高温区晶面以(111)为主的特点.这与磨料级金刚石晶形在V形区随温度变化相比^[17,18],二者虽然在晶形外观上不一样,但其晶面的显露规律都是随着温度的升高,金刚石外表的晶面由低温区以(100)面为主逐渐过渡到高温区以(111)面为主.也就是说,磨料级金刚石与金刚石大单晶在V形区内的晶形分布,其内因与这两个面的生长速度变化有关,即随着温度的升高,金刚石(100)晶面的生长速度逐渐加快,同时(111)晶面的生长速度逐渐减慢.这也与布拉维法则(The Rule of Bravais)的“慢面显露、快面淹没”原则^[9]相符.因此,无论是膜生长法的磨料级金刚石还是温度梯度法的金刚石大单晶,其晶形的晶面显露规律都是一样的^[11,18].

虽然这两种方法在不同温区金刚石晶体晶面显露情况的分布类似,且其显露情况直接决定着其晶形,但二者生长金刚石的晶形明显不同.产生这种现象的原因是:膜生长法是自发成核,且晶核在触媒中可以向四周自由生长,由于温度的不同,可

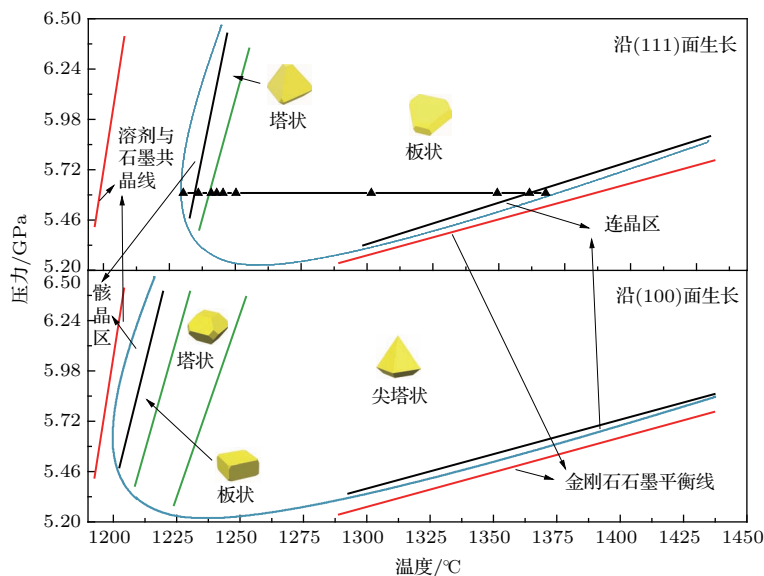


图8 不同生长面所生长的金刚石大单晶的V形生长区示意图

Fig. 8. The schematic of V-shaped growth area for large diamond crystals along different growth face.

形成六面体、六八面体、八面体等晶形; 温度梯度法需要在晶种面上外延生长, 即晶体只能在该晶面上侧生长, 这就造成了不同于磨料级金刚石的形态为: 板状、塔状、尖塔状等. 另外在实验中还发现, 若想在低温下沿(100)面生长出板状或沿(111)面生长出塔状金刚石大单晶, 其晶种面必须是非常标准的正方形与正三角形.

从图8可见, 沿(111)面生长的金刚石大单晶V形区需要的起始生长温度要比沿(100)面生长的起始温度明显偏高. 根据傅慧芳等^[14]的研究结果, 金刚石(111)的晶面能大于(100)的晶面能, 金刚石晶体形态取决于环境的能量状态, 这说明金刚石(111)晶面的存在比(100)晶面需要更高的外部能量. 前面不同温度下金刚石晶面发育情况的结论(低温区以(100)面为主、中温区(100)和(111)晶面过渡共存、高温区以(111)面为主)的内在原因也在于此. 因此沿(111)面生长金刚石大单晶就需要比沿(100)面更高的温度, 即沿(111)面生长的金刚石大单晶V形区起始生长温度明显比沿(100)面生长的起始温度高.

从图8还可发现, 沿(111)面生长的最高合成温度仅略高于沿(100)面生长的最高合成温度. 二者合成温度上限的差别并没有像其下限一样往上顺延. 这主要是由于一定压力下金刚石合成温度上限主要由金刚石和石墨的相平衡线来决定. 1961年, Bundy等^[12]对金刚石生长时与石墨之间的相平衡线进行研究, 表明, 该线位置主要取决于所采用的触媒, 金刚石不同生长面的晶面能对其两相平衡线没有直接影响. 因此, 上述以(100)面或(111)面生长时不同的晶面能对金刚石生长的温度上限影响不大.

4 结 论

实验以Fe₆₄Ni₃₆合金为触媒, 利用高压高温下的温度梯度法对不同压力和温度下分别沿(100)面和(111)面所生长Ib型金刚石大单晶的晶形进行了研究, 得到如下结果:

1) 在5.6 GPa压力下, 金刚石合成区域内, 随着温度的升高, 沿(100)晶面所生长的金刚石大单晶的晶形分别为板状(范围较窄)、塔状至尖塔状(范围较宽), 沿(111)面所生长的金刚石大单晶的晶形分别为塔状(范围较窄)和板状(范围较宽);

2) 利用高径比概念来准确定义金刚石大单晶

的不同晶形, 并以此分析了5.6 GPa时不同温度下分别沿(100)面和(111)面生长金刚石大单晶不同晶形的高径比变化情况;

3) 实验得到了沿(100)和(111)面生长金刚石大单晶的晶形在V形生长区域内的分布情况, 沿(111)面生长金刚石大单晶V形区域温度下限明显比沿(100)面生长的高, 而其上限则与沿(100)面生长的相差不多.

实验以此实现了Ib型金刚石大单晶的限形生长.

参考文献

- [1] Bundy F P, Hall H T, Strong H M, Wentorf R H 1955 *Nature* **176** 51
- [2] Chen Y N, Zhang Y, Yu W C, Gong M, Yang F, Liu R, Wang J M, Li L, Jing P, Wang Z G 2017 *Micronano Electron. Technol.* **54** 217 (in Chinese) [陈亚男, 张焯, 郁万成, 龚猛, 杨霏, 刘瑞, 王嘉铭, 李玲, 金鹏, 王占国 2017 微纳电子技术 **54** 217]
- [3] 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]
- [4] 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, 寇自力 2017 物理学报 **66** 038103]
- [5] Sumiya H, Toda N, Nishibayashi Y, Satoh S 1997 *J. Crystal Growth* **178** 485
- [6] Li Z, Jia P, Li L 2009 *Adv. Mater. Res.* **76** 678
- [7] Li Z H, Zhao B 2011 *Diamond & Abrasives Engineering* **31** 1 (in Chinese) [李志宏, 赵博 2011 金刚石与磨料磨具工程 **31** 1]
- [8] Wentorf R H 1971 *J. Phys. Chem.* **75** 1833
- [9] Strong H M, Chrenko R M 1971 *J. Phys. Chem.* **75** 1838
- [10] Sumiya H, Toda N, Satoh S 2005 *Sci. Tech. Rev.* **60** 10
- [11] Bovenkerk H P, Bundy F P, Hall H T, Strong H M, Wentorf R H 1959 *Nature* **184** 1094
- [12] Bundy F P, Bovenkerk H P, Strong H M, Wentorf R H 1961 *J. Chem. Phys.* **35** 383
- [13] Zhang S D, Zhu Y H 1995 *Chin. J. High Pressure Phys.* **9** 34 (in Chinese) [张书达, 朱瑶华 1995 高压物理学报 **9** 34]
- [14] Fu H F, Zhu C M 1980 *Geochimica* **1** 23 (in Chinese) [傅慧芳, 朱成明 1980 地球化学 **1** 23]
- [15] Abbaschian R, Zhu H, Clarke C 2005 *Diamond and Related Mater.* **14** 1916
- [16] Hu M H, Bi N, Li S S, Su T C, Li X L, Hu Q, Jia X P, Ma H A 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 188103 (in Chinese) [胡美华, 毕宁, 李尚升, 宿太超, 李小雷, 胡强, 贾晓鹏, 马红安 2013 物理学报 **62** 188103]
- [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 H, Li S S, Su T C, Hu M H, Li G H, Ma H A, Jia X P 2016 *Chin. Phys. B* **25** 118104

- [19] Sumiya H, Toda N, Satoh S 2002 *J. Crystal Growth* **237–239** 1281
 [20] Zhou L, Jia X P, Ma H A, Zhen Y J, Li Y T 2009 *Chin. Phys. B* **18** 333
 [21] Xiao H Y, Jia X P, Zang C Y, Li S S, Tian Y, Zhang Y F, Huang G F, Ma L Q, Ma H A 2008 *Chin. Phys. Lett.* **25** 1469

Shape controlled growth for type Ib large diamond crystals*

Wang Jun-Zhuo¹⁾ Li Shang-Sheng^{1)†} Su Tai-Chao¹⁾ Hu Mei-Hua¹⁾ Hu Qiang²⁾
 Wu Yu-Min¹⁾ Wang Jian-Kang¹⁾ Han Fei¹⁾ Yu Kun-Peng¹⁾ Gao Guang-Jin¹⁾
 Guo Ming-Ming¹⁾ Jia Xiao-Peng³⁾ Ma Hong-An³⁾ Xiao Hong-Yu⁴⁾

1) (School of Materials Science and Engineering, Henan Polytechnic University, Cultivating Base for Key Laboratory of Environment-Friendly Inorganic Materials in University of Henan Province, Jiaozuo 454000, China)

2) (School of Physics and Electronic Information Engineering, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454000, China)

3) (State Key Laboratory of Superhard Materials, Jilin University, Changchun 130022, China)

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

(Received 26 February 2018; revised manuscript received 17 April 2018)

Abstract

The shape controlled growth of diamond is beneficial to its subsequent processing. The shape controlled growth for abrasive grade diamond, whose particle size is less than 1 mm, has been studied extensively, while the shape controlled growth of large diamond crystals, which have important commercial and scientific applications, has not been investigated in detail. Therefore, it is necessary to do further researches. In this study, we synthesize large type Ib diamond crystals and investigate their growth shapes at pressures of 5.3–5.9 GPa and temperatures of 1200–1370 °C, by using Fe₆₄Ni₃₆ alloy as the catalyst and (100) or (111) face of seed as growth face. Experimental results show that for the diamond crystals grown along the (100) face, the crystal shapes presents plate shape at 1206–1215 °C, tower shape at 1216–1260 °C, and tower steeple shape at 1261–1360 °C; in sequence while for those grown along the (111) face, the crystal shape is of tower at 1233–1238 °C and becomes plate at 1239–1364 °C. The ratio of height to diameter, which can provide a standard to quantify the shape of a diamond, is used to describe the crystal shape in detail. For large diamond crystals growing along the (100) face, under a high pressure of 5.6 GPa, the ratio of height to diameter increases with temperature increasing but the ratio of height to diameter, when growing along the (111) face, decreases. The shape distributions of large diamond crystals in the V-shaped region can be determined in the experiments of large diamond crystal synthesis at different temperatures (1200–1370 °C) and pressures (5.3 GPa, 5.6 GPa, 5.9 GPa). The lower limit temperature of large diamond crystal growing along the (111) face in the V-shape region is obviously higher than that growing along the (100) face, but the difference between the higher limit temperatures for growing along these two faces is not obvious. The difference between the lower temperature limits of large diamond crystals growing along the (100) and (111) face can be explained by the different energies of the crystal surface and diamond/graphite equilibrium line in the phase diagram of carbon/alloy. Therefore, it has been realized that the shapes for type Ib large diamond crystals are controlled.

Keywords: high temperature and high pressure, large diamond crystal, the shape of crystal, the ratio of height to diameter

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

DOI: 10.7498/aps.67.20180356

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51772120), the Project for Key Science and Technology Research of Henan Province, China (Grant Nos. 172102210283, 162102210275), the Key Scientific Research Project in Colleges and Universities of Henan Province, China (Grant Nos. 18A430017, 17A430020), and Professional Practice Demonstration Base for Professional Degree Graduate in Material Engineering of Henan Polytechnic University, China (Grant No. 2016YJD03).

† Corresponding author. E-mail: lishsh@hpu.edu.cn