

# 温度梯度法宝石级金刚石的合成及表征\*

肖宏宇<sup>†</sup> 苏剑峰 张永胜 鲍志刚

(洛阳理工学院数理部, 洛阳 471023)

(2012年4月5日收到; 2012年6月30日收到修改稿)

利用温度梯度法, 在 5.0—5.7 GPa, 1250—1600 °C 条件下, 研究了 FeNiMnCo 触媒合成宝石级金刚石的温度和压力区间, 给出了  $P$ - $T$  相图. 基于有限元法的温度场模拟及碳素浓度梯度拟合结果表明, I 型温度场只适合生长大尺寸优质板状及小尺寸塔状金刚石单晶; II 型温度场可以合成出大尺寸优质板状或塔状金刚石单晶. 该结论被 Ib 型及掺硼宝石级金刚石晶体生长实验所证实. 提出碳素浓度梯度是决定晶体生长速度及合成晶体品质的关键因素. 研究得到了只有触媒中温度场分布与晶体尺寸、形貌相匹配时, 才能合成出优质宝石级金刚石单晶的晶体生长规律. 揭示了 {110} 和 {113} 高指数晶面在 Ib 型金刚石“V”形区内的分布规律. 通过傅里叶红外光谱检测发现, FeNiMnCo 触媒合成金刚石的氮含量较低, 较低的氮含量是由铁会降低金刚石氮含量所致. 氮含量低有利于金刚石的光谱透过性.

**关键词:** 金刚石, 触媒, 温度梯度法, 有限元法

**PACS:** 81.05.Ug, 81.10.Aj, 07.05.Tp

## 1 引言

金刚石作为一种功能材料, 其应用领域遍及工业、科技、国防, 以及微电子、通讯、航空航天等高科技领域<sup>[1-3]</sup>, 例如, 金刚石可作为高功率激光器上的散热片、红外分光用的窗口材料、导弹的防护罩等<sup>[4,5]</sup>, 以磨料级金刚石为原料制成的金刚石工具在工业、生产中的应用也非常广泛<sup>[6,7]</sup>. 在未添加除氮剂和掺杂元素的条件下, 采用温度梯度法合成的宝石级金刚石为黄色 Ib 型金刚石单晶. 近年来, 随着材料工业和精密机械工业的发展, 大颗粒宝石级金刚石的应用越来越受到相关科研工作者的广泛关注<sup>[8,9]</sup>. 当金刚石中存在杂质元素时, 其大部分性质将有所改变, 比如, 在黄色 Ib 型宝石级金刚石单晶的合成腔体内添加硼、磷元素后, 合成的掺杂金刚石分别具有 p 型和 n 型半导体特性. 而高质量半导体金刚石作为第三代半导体的代表性材料, 可制成金刚石半导体器件, 应用于卫星通

讯、信号中转站和高分辨率相阵雷达, 以及紫外发光和探测等领域<sup>[10-12]</sup>.

1970 年, G. E. 公司首次利用温度梯度法合成出了具有完整晶形的优质宝石级金刚石单晶. 近年来, CVD 法也可用来生长宝石级金刚石单晶, 但直至目前, 温度梯度法仍是生长宝石级金刚石单晶最有效的合成方法. 温度梯度法 (TGM) 生长金刚石单晶, 碳源被放置在高温端, 籽晶放置在低温端. 宝石级金刚石单晶的生长过程是金刚石的溶解和再析出过程. 由于触媒中的碳素浓度与温度有关, 高温端和低温端碳素浓度梯度的存在, 促使碳素由高温端向低温端扩散, 并在籽晶上析出, 实现晶体的外延生长. 因此, 合成腔体内温度场的分布决定碳素的析出路径及速率, 合成晶体的品质也主要由温度场分布决定. 本文关于腔体内温度场分布的研究对提高金刚石单晶品质及增大晶体尺寸具有重要的现实意义. 另外, 宝石级金刚石单晶的生长要在高于 5.0 GPa, 1200 °C 的压力、温度条件下进行, 而合成腔体内温度场的在位标定一直是困扰

\* 国家自然科学基金 (批准号:50572032,50801030) 资助的课题.

<sup>†</sup> E-mail: hongyuxiao\_2005@yahoo.com.cn

研究者的技术难题. 利用有限元法可以有效地对腔体内的温度场进行模拟, 本文对合成腔体内温度场的深入研究将有助于推动宝石级金刚石合成技术的发展.

另外, 本研究对宝石级金刚石单晶  $\{110\}$  和  $\{113\}$  高指数晶面在金刚石生长“V”形区内的分布规律进行了系统地研究. 金刚石单晶沿各个晶向的机械性能不同, 合成具有复杂晶面的宝石级金刚石单晶有助于改善金刚石制品的性能. 借助傅里叶变换红外光谱仪, 对 Ib 型及掺硼金刚石单晶中的氮元素含量进行了表征, 此项工作对宝石级金刚石单晶在光学领域的应用具有一定的学术参考价值.

## 2 实验

### 2.1 样品制备

宝石级金刚石单晶的制备设备为 SPD6 × 1200 型六面顶液压机. 单晶的合成条件是压力 5.2—5.6 GPa、温度 1250—1600 °C. 所用碳源为纯度 99.9% 的高纯石墨粉 (在压力和温度达到合成条件后的 10 min 内, 碳源已经全部转化为金刚石. 此时, 晶体还没有开始生长). 触媒为 FeNiMnCo 合金板. 籽晶为尺寸 0.5 mm × 0.5 mm 的  $\{100\}$  晶向优质磨料级金刚石单晶. 掺硼宝石级金刚石晶体生长实验选择适当比例的高纯无定形硼粉作为添加剂.

石墨粉被压制成碳源棒料, 将碳源棒料和一定比例的触媒合金板组装到叶蜡石合成块内, 并将组装好的合成块放到 150 °C 的烘箱内烘制 10 h, 取出后进行晶体生长实验. 实验采用的碳源棒料有两种: 一种是由石墨粉直接压制的碳源棒料, 用来合成黄色 Ib 型宝石级金刚石单晶; 另一种是将石墨粉、高纯硼粉按一定比例均匀混合后压制的碳源棒料, 用来合成掺硼宝石级金刚石单晶.

### 2.2 有限元模型

借助有限元分析 (FEM) 软件, 对合成宝石级金刚石单晶的六面顶压机高压合成腔体进行温度场分析. 合成条件为电压 2.75 V, 腔体中心触媒温度达到 1325 °C 左右. 选用 Solid69 和 Fluid142 单元, 建立有限元 1/2 实体模型, 如图 1 所示. 采用热-电耦合场进行稳态分析.

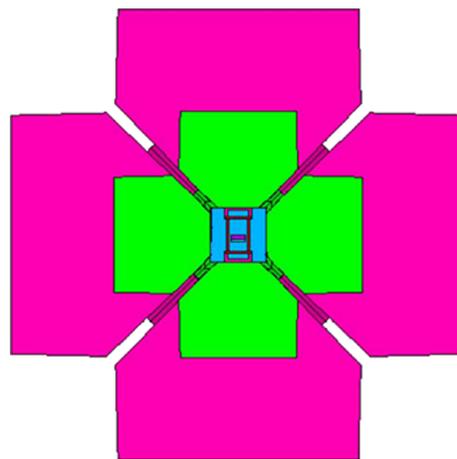


图 1 有限元 1/2 实体模型

### 2.3 样品表征

实验样品放入按一定比例混合的浓  $H_2SO_4$  和浓  $HNO_3$  中加热处理后, 借助光学显微镜观察金刚石样品的表面形貌及金属包裹体的分布情况; 利用 BRUKER IFS 66V/S Spectrometer & Hyperion 3000 Microscope 型傅里叶红外光谱仪对优质 Ib 型及掺硼宝石级金刚石样品的氮含量进行检测.

## 3 结果与讨论

### 3.1 宝石级金刚石生长的 $P-T$ 相图

宝石级金刚石单晶在  $P-T$  相图内的生长区域随触媒特性的改变而变化. 本研究在合成优质宝石级金刚石单晶之前, 在 5.0—5.7 GPa, 1250—1600 °C 的压力、温度范围内, 首先对 FeNiMnCo 触媒生长宝石级金刚石单晶的压力及温度区间进行了研究.

图 2 为研究得到的 FeNiMnCo 触媒生长宝石级金刚石的  $P-T$  相图. 图中斜线 D-M 是金刚石与触媒的共晶线、斜线 D-G 为金刚石与石墨的平衡线. 它们所夹的区域为宝石级金刚石单晶的生长区域, 我们形象的称其为“V”形区. 从图中还可以看出, FeNiMnCo 触媒生长宝石级金刚石的最低压力和温度分别为 5.2 GPa 和 1250 °C 左右, 且在低温区生长六面体板状金刚石单晶的区域也较宽.

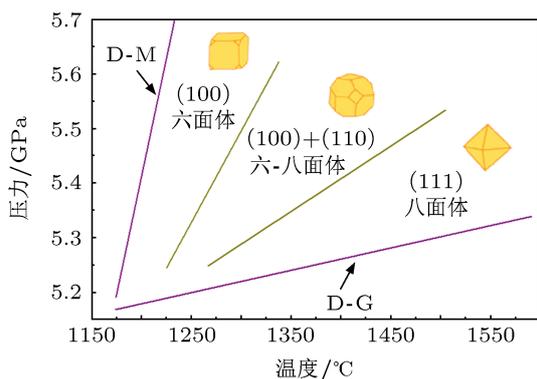


图2 FeNiMnCo触媒生长宝石级金刚石的P-T相图

### 3.2 温度场的有限元模拟

将有限元法应用于合成腔体辅助设计. 研究中设计了两种合成腔体 (I型和II型), 图3给出了两种腔体触媒熔体中的温度场分布图. 图中曲线为等温线, 图下方给出了曲线颜色与等温线温度的对应关系. 从模拟结果可以看出, 在宝石级金刚石单晶生长过程中, 触媒中的温度分布是不均匀的. 生长中的晶体处于温度最低端, 沿轴向(Z轴方向)温度逐渐升高, 且两种合成腔体内的温度场分布也存在较大差异. 为了进一步考察温度场对金刚石单晶生长的影响, 研究中进一步拟合得到了触媒中心沿Z轴的温度及碳素浓度梯度分布规律曲线, 如图4所示. 从图4(a)温度分布的拟合结果可以看出, 沿Z轴方向两种温度场的温度都是逐渐升高的; 图4(b)碳素浓度梯度曲线表明, I型温度场的碳素浓度梯度沿Z轴先减小后增大, 在Z = 1.15 mm左右时, 碳素浓度梯度取得最小值; II型温度场的碳素浓度梯度分布与I型温度场刚好相反, 沿Z轴碳素浓度梯度先增大后减小, 在Z = 1.30 mm左右时, 碳素浓度梯度取得最大值.

采用上述两种温度场的合成腔体进行大单晶的生长实验. 图5是本研究合成的部分Ib型及掺硼金刚石单晶光学显微照片, 表1给出了对应晶体的温度场类型及晶体参数. 大量晶体生长实验结果表明: 选择I型温度场, 当合成晶体高度不超过1.15 mm时, 可以得到晶形完好、内部无可见金属包裹体的优质板状或塔状Ib型及掺硼金刚石单晶. 当晶体高度超过1.15 mm时, 金属包裹体将出现在所合成的塔状晶体中, I型温度场只适合生长小尺寸塔状晶体(高度 < 1.15 mm)或低温板状晶体(从图5(d)晶体光学照片上, 观察不到其内部是否存在包裹体, 但从其正向{111}面清晰的熔

坑可以断定, 其内部存在大量金属包裹体. 因为, 熔坑的产生是由于晶体内部包裹体延伸到晶体表面, 在酸处理过程中与强酸发生了反应, 于是在金刚石表面留下凹坑缺陷; 选择II型温度场, 可以有效避免包裹体在晶体中出现, 可以合成出晶形完好、内部无可见包裹体的优质大尺寸板状或塔状宝石级金刚石单晶. 可见, 研究中关于碳素浓度梯度的拟合结果与晶体生长实验结果吻合得很好.

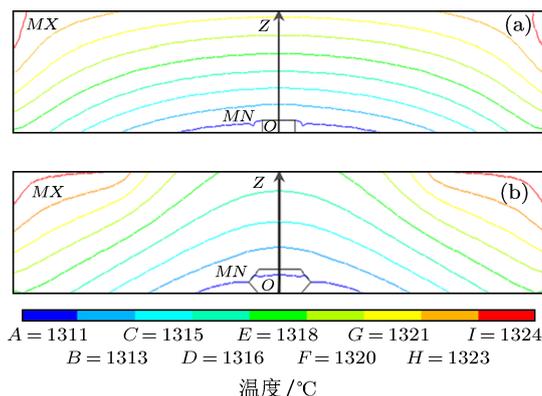


图3 触媒中的温度场分布图

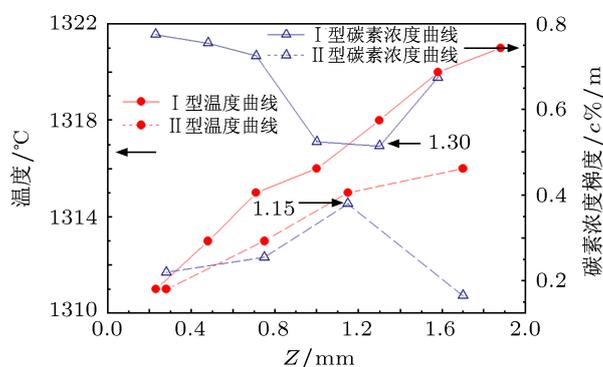


图4 触媒中温度场及碳素浓度梯度沿轴向(Z轴)的分布规律

传统观点认为, 温度梯度是宝石级金刚石单晶生长的驱动力, 温度梯度大小决定合成晶体品质的优劣. 本研究发现, 温度场中的碳素浓度梯度分布才是决定晶体生长速度, 并最终决定合成晶体品质的关键因素. 温度场的模拟结果表明, 两种温度场的碳素浓度梯度分布刚好相反. 对于I型温度场, 当Z > 1.15 mm时, 碳素浓度梯度沿轴向逐渐增大; 对于II型温度场, 当Z > 1.30 mm时, 碳素浓度梯度沿轴向逐渐减小. 晶体生长规律给出, 对于大尺寸优质低温板状(六面体)晶体, 随着晶体的长大, 生长中、后期顶端{100}面逐渐增大, 故

对碳素的接收能力逐渐增强, 在较快的生长速度下也可以合成优质晶体. 而对于大尺寸优质高温塔状(八面体)晶体, 随着晶体的长大, 生长中、后期顶端 {100}面逐渐减小且对碳素的接收能力也逐渐减弱, 只有在较慢的生长速度下才能生长出优质晶体, 过快的生长速度将会导致金属触媒以包

裹体的形式残留在晶体中. 结合晶体生长规律和温度场模拟结果可以得出结论: 碳素浓度梯度决定晶体生长速度. 由于 II 型温度场的碳素浓度梯度分布与塔状晶体生长规律相吻合, 采用该温度场才合成出了大尺寸优质 Ib 型及掺硼宝石级金刚石单晶.

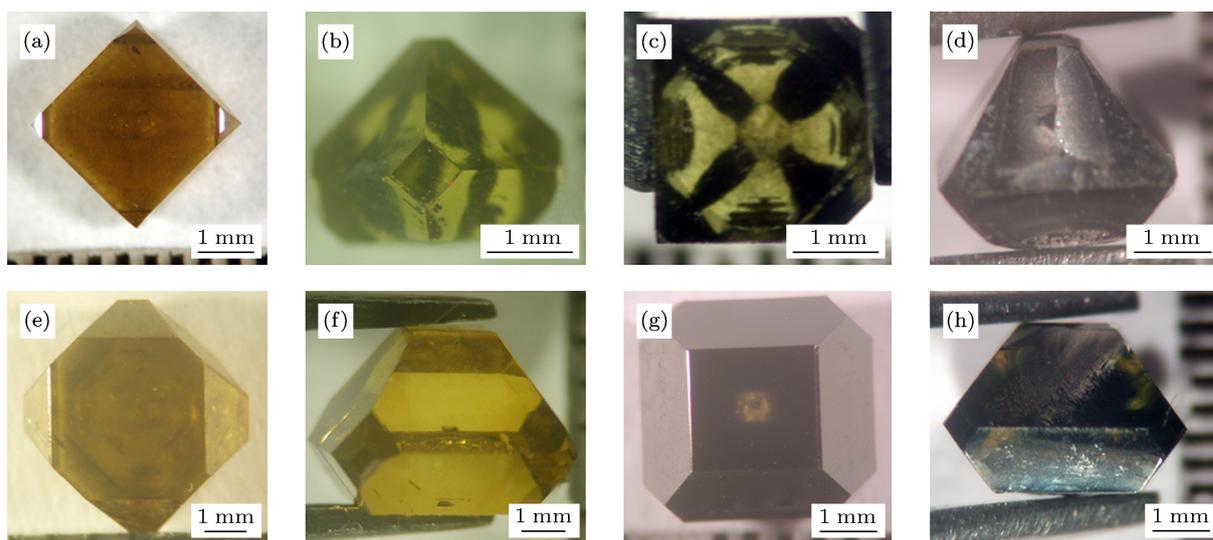


图 5 Ib 型及掺硼金刚石单晶光学显微照片

表 1 图 5 中金刚石样品对应温度场类型及晶体参数

样品	温度场类型	金刚石类型	高度 /mm	重量 /ct	包裹体含量	晶体品质
(a)	I	Ib	1.14	0.17	○	优
(b)	I	Ib	2.72	0.20	●●	劣
(c)	I	掺硼	1.13	0.16	○	优
(d)	I	掺硼	2.74	0.22	●●●	劣
(e)	II	Ib	2.51	0.81	○	优
(f)	II	Ib	4.20	1.23	○	优
(g)	II	掺硼	2.24	0.29	○	优
(h)	II	掺硼	3.04	0.55	○	优

注: 表中“○”代表无可包裹体;“●”的多少代表包裹体含量的多少.

以上理论及实验研究结果表明, 温度梯度决定晶体生长速度的传统观点是不确切的. 晶体生长速度与温度梯度有关, 但晶体生长速度最终由温度场的碳素浓度梯度分布决定. 本研究得到了高温高压温度梯度法宝石级金刚石单晶的生长规律: 碳素浓度梯度决定晶体生长速度, 只有碳素浓度梯度分布与合成晶体尺寸、形貌相匹配时, 才能合成出优质宝石级金刚石单晶.

### 3.3 高指数晶面的分布规律

前期研究结果表明, 在合成的优质 Ib 型金刚石单晶中, 除了常见的 {100}和 {111}主导晶面外, 高指数的 {110}和 {113}晶面常常在所合成的晶体中出现<sup>[13]</sup>. 为了考察高指数晶面在金刚石生长“V”形区内的分布规律, 本研究分别系统考察了高指数晶面与生长时间、生长温度及生长压力的关系.

在考察高指数晶面与晶体生长时间关系的过程中, 在 3.0—50.0 h 的生长时间范围内, 分别在不同的生长温度及生长压力下进行了大量的晶体生长实验. 研究表明, 当选择了适当的生长温度和生长压力, 上述两种高指数晶面均会出现在合成的晶体中. 因此, {110}和 {113}高指数晶面的出现与生长时间没有关系. 经过对高指数晶面与生长温度、生长压力关系考察的实验数据进行整理、归纳, 得到了上述两种高指数晶面在晶体生长“V”形区内的分布规律, 如图 6 所示. 可以看出, 在 5.2—5.7 GPa, 1250—1600 °C 的压力、温度条件下, 在“V”形区内很宽的区域都存在 {113}高指数晶面; 而除了在“V”形区左侧靠近金刚石与触媒金属共晶线 (D-M 线) 的狭小区域内不存在 {110}高指数晶面外, 在其他很宽的区域也都存在 {110}高指数晶面. {110}晶面在“V”形区内的存在区域略小于 {113}晶面. 另外, {110}和 {113}高指数晶面很少出现在所合成的掺硼宝石级金刚石单晶中.

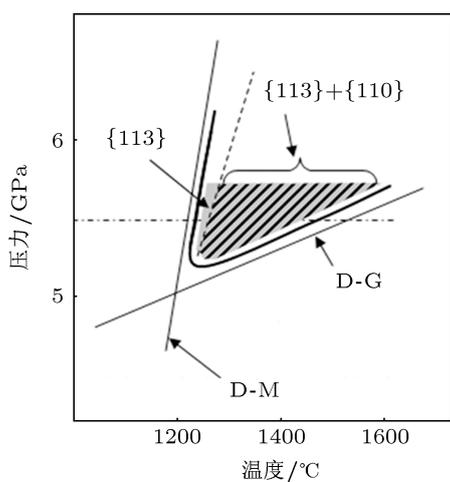


图 6 “V”形区内 {110}和 {113}高指数晶面的分布规律

众所周知, 金刚石的外延生长呈阶梯式生长, 对于任何一个晶体来说, 各晶面之间以及同一晶面的各部分之间的生长速度都不相同. 在我们的合成体系下, 高指数晶面上上述分布规律的出现, 是由于在金刚石单晶生长“V”形区的大部分区域内, 相对于 {100}和 {111}常见主导晶面而言, Ib 型宝石级金刚石单晶的 {110}和 {113}高指数晶面的平均相对生长速度不是很大, 使其在最终合成的晶体中得以保留. 而对于所合成的掺硼宝石级金刚石单晶, 其高指数晶面的平均相对生长速度较大, 在晶体生

长过程中优先消失, 导致 {110}和 {113}高指数晶面在合成的晶体中无法保留下来.

### 3.4 金刚石中 N 含量的测试

不同类型的金刚石, 由于其中氮的含量或存在形式不同, 而呈现不同颜色. Ib 型宝石级金刚石中的氮以离散态形式存在于晶格格点处, 晶体一般呈黄色. 掺硼金刚石单晶含有硼、氮两种替位式元素, 在两种元素的共同作用下, 晶体一般呈灰色或黑色. 为了确定 FeNiMnCo 触媒合成宝石级金刚石单晶的氮含量, 对合成的黄色和掺硼金刚石样品进行了红外吸收谱测试.

图 7(a) 为黄色 Ib 型金刚石样品的红外吸收谱. 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<sup>-1</sup>) 的吸收强度成正比, 将红外吸收谱 1130 cm<sup>-1</sup> 处特征峰的吸收系数乘以线性因子 25 就得到了其氮含量 [14,15]. 图 7(b) 为掺硼金刚石的红外吸收谱. 掺硼金刚石的氮含量可以通过下面的公式计算得到

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

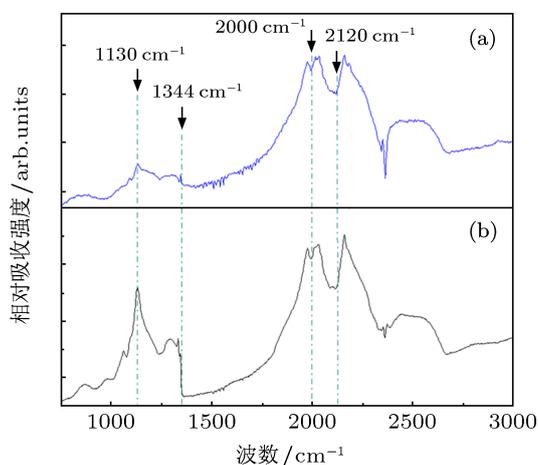


图 7 金刚石样品的红外吸收谱 (a) Ib 型金刚石; (b) 掺硼金刚石

其中,  $\mu(1130)$ ,  $\mu(2120)$  分别为 1130 cm<sup>-1</sup>, 2120 cm<sup>-1</sup> 处的吸收系数,  $N$  为晶体的氮含量. 通过计算可知, 黄色 Ib 型金刚石和掺硼金刚石样品的氮含量分别为 109 ppm 和 228 ppm 左右. 此研究结果表明, FeNiMnCo 触媒合成的金刚石氮含量较低, 这与文献 [16] 关于铁会降低金刚石中氮含量的结果相一致. 较低的氮含量有利于金刚石的光谱透过性.

## 4 结 论

本文研究了 5.0—5.7 GPa, 1250—1600 °C 条件下, FeNiMnCo 触媒合成宝石级金刚石的压力和温度范围, 给出了  $P$ - $T$  相图. 合成腔体的有限元模拟及碳素浓度梯度拟合结果表明, I 型温度场只适合生长大尺寸优质板状及小尺寸塔状金刚石单晶. II 型温度场可以合成出大尺寸优质板状或塔状金刚石单晶. 理论与实验结果符合得很好. 有别于温度梯度决定合成晶体品质的传统观点, 阐述了碳素浓度梯度才是决定晶体生长速度及合成晶体品质的

关键因素. 给出了只有触媒中温度场分布与晶体尺寸、形貌相匹配时, 才能合成出优质宝石级金刚石单晶的晶体生长规律. 揭示了 {110} 和 {113} 高指数晶面在 Ib 型金刚石“V”形区内的分布规律. 借助傅里叶红外光谱检测发现, FeNiMnCo 触媒合成金刚石的氮含量较低, 较低的氮含量是由铁会降低金刚石中氮含量所致. 氮含量低有利于金刚石的光谱透过性.

感谢吉林大学超硬材料国家重点实验室贾晓鹏、马红安教授对本研究的资助和田宇、李战厂博士的讨论.

- [1] Yamamoto M, Kumasaka T, Ishikawa T 2000 *Rev. High Press. Sci. Tech.* **10** 56
- [2] Sumiya H, Toda N, Satoh S 1999 *Rev. High Press. Sci. Tech.* **9** 255
- [3] Isoya J, Kanda H, Akaishi M, Morita Y, Ohshima T 1997 *Diamond Rel. Mater.* **6** 356
- [4] Klein C A 2002 *Diamond Rel. Mater.* **11** 218
- [5] Ying X T, Luo J L, Wang P N, Cui M Q, Zhao Y D, Li G, Zhu P P 2003 *Diamond Rel. Mater.* **12** 719
- [6] Xie J, Tamaki J 2006 *Aviation Journal of Materials Processing Technology* **180** 83
- [7] Moseley S G, Bohn K P, Goedickemeier M 2009 *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* **27** 394
- [8] Zong W J, Cheng K, Li D, Sun T, Liang Y C 2007 *International Journal of Machine Tools and Manufacture* **47** 852
- [9] Sharif Uddin M, Seah K H W, Rahman M, Li X P, Liu K 2007 *Journal of Materials Processing Technology* **185** 24
- [10] Hajj H E, Denisenko A, Kaiser A, Balmer R S, Kohn E 2008 *Diamond Rel. Mater.* **17** 1259
- [11] Doneddu D, Guy O J, Dunstan P R, Maffei G G, Teng K S, Wilks S P, Lgic P, Twitchen D, Clement R M 2007 *Surf. Sci.* **602** 1135
- [12] Wang L J, Liu J M, Su Q F, Shi W M, Xia Y B 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 2518 (in Chinese) [王林军, 刘健敏, 苏清峰, 史伟民, 夏义本 2006 物理学报 **55** 2518]
- [13] Xiao H Y, Jia X P, Ma H A, Li S S, Li Y, Zhao M 2010 *Chinese Science Bulletin* **55** 1
- [14] Kanda H, Akaishi M, Yamaoka S 1999 *Diamond Rel. Mater.* **8** 1441
- [15] 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]
- [16] 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 2009 物理学报 **60** 058102]

# Synthesis and characterization of the Gem-diamond by temperature gradient method\*

Xiao Hong-Yu<sup>†</sup> Su Jian-Feng Zhang Yong-Sheng Bao Zhi-Gang

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

(Received 5 April 2012; revised manuscript received 30 June 2012)

## Abstract

At pressure 5.0–5.7 GPa and temperature 1250–1600 °C, the conditions of synthesis Gem-diamond are reported using FeNiMnCo catalyst by temperature gradient method (TGM), and the  $P$ - $T$  phase diagram is given. Temperature field and carbon concentration gradient are simulated based on finite element method (FEM). The results of simulation and experiment show that type-I temperature field is suitable for growing high-quality large sheet-shaped Gem-diamond and small tower-shaped Gem-diamond; however, choosing type-II temperature field, both large sheet-shaped Gem-diamond and large tower-shaped Gem-diamond can be synthesized (type-Ib diamond and boron-doped diamond). On this basis, the growth speed and crystal quality are found to be determined by the carbon concentration gradient, and the rule that high-quality Gem-diamond can be synthesized when temperature field is suitable for the size and shape of diamond growing is given. The pressure and temperature regions for  $\{110\}$  and  $\{113\}$  faces to exist are studied. According to the analysis of Fourier infrared spectroscopy, it is found that the nitrogen concentrations in type-Ib and boron-doped diamonds synthesized by FeNiMnCo catalyst, which are due to the influence of Fe element, are lower than that of normal diamond. The diamond with low nitrogen can be used as an optical material with better transmission characteristics.

**Keywords:** diamond, catalyst, TGM, FEM

**PACS:** 81.05.Ug, 81.10.Aj, 07.05.Tp

---

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 50572032, 50801030).

<sup>†</sup> E-mail: hongyuxiao.2005@yahoo.com.cn