

高温高压下掺硼宝石级金刚石单晶生长特性的研究*

肖宏宇¹⁾²⁾ 李尚升^{1)†} 秦玉琨²⁾ 梁中翥³⁾ 张永胜²⁾
张东梅²⁾ 张义顺¹⁾

1)(河南理工大学材料学院, 焦作 454000)

2)(洛阳理工学院数理部, 洛阳 471023)

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)

(2014年5月6日收到; 2014年5月22日收到修改稿)

本文在5.1—5.6 GPa, 1230—1600 °C的压力、温度条件下, 以FeNiMnCo作为触媒, 进行单质硼添加宝石级金刚石单晶的生长研究. 借助于有限元法, 对触媒内的温度场进行模拟. 研究得到了FeNiMnCo-C-B体系下, 金刚石单晶生长的 P - T 相图. 该体系下合成金刚石单晶的最低压力、温度条件分别为5.1 GPa, 1230 °C左右. 研究发现, 在单晶同一 $\{111\}$ 扇区内部, 硼元素呈内多外少的分布规律. 有限元模拟结果给出, 该分布规律是由在晶体生长过程中, $\{111\}$ 扇区的生长速度逐渐减小所致. $\{111\}$ 晶向的晶体生长实验结果表明, 硼元素优先从 $\{111\}$ 次扇区进入晶体. 研究发现, 这是该扇区生长速度相对较快, 硼元素扩散逃离可用时间短导致的. 另外, 同磨料级掺硼金刚石单晶生长相比, 对于温度梯度法生长掺硼宝石级金刚石单晶, 由于晶体的增厚速度较慢, 即使硼添加量相对较高, 也可以实现表面无凹坑缺陷的优质金刚石单晶的生长.

关键词: 高温高压, 温度梯度, 金刚石, 触媒

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

DOI: 10.7498/aps.63.198101

1 引言

金刚石是一种具有诸多优异极限特性的功能材料. 例如, 最大的硬度、最大的热导率、最宽的透光波段、耐强酸碱腐蚀、抗辐射等等. 在工业、科技、国防、医疗、微电子、航空航天等诸多领域都有其不可替代的应用价值^[1-3], 如可作为矿石开采的钻头、精密加工和超精密加工的刀具、大功率激光器散热片、DNA检测的刀片等等^[4,5]. 宝石级金刚石单晶由于尺寸较大, 更有利于发挥其诸多优异的极限特性. 采用高温高压的温度梯度法, 通过硼、磷等元素的添加, 可以实现半导体宝石级金刚石单晶的人工合成. 近年来, 半导体金刚石的应用受到广

泛关注, 如作为基底被制成金刚石基二极管、金刚石场效应管的金刚石半导体器件, 可应用于卫星通讯、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^[6-8].

2013年, Bormashov等对掺硼宝石级金刚石单晶的电学性质进行了系统研究. 研究得到测试样品的最高载流子浓度为 $3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ^[9]. Sun等通过在金刚石生长腔体内添加h-BN, 进行B, N共掺杂金刚石单晶的生长研究, 阐述了其生长及光学特性等^[10]. 2011年, Li等对B掺杂IIb型半导体金刚石单晶的生长及电学性质等进行了研究. 通过霍尔效应和微区红外测试, 证实了所合成的晶体为IIb型半导体金刚石单晶^[11]. 另外, 张等也报道了硼含量

* 国家自然科学基金青年科学基金(批准号: 61007023)和河南省教育厅项目(批准号: 13A140792, 12A430010, 13B140140)资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: xiaohy0205@163.com

对含硼金刚石单晶电学性能的影响^[12].

宝石级金刚石单晶的制备,多采用高温高压下的温度梯度法^[13-16].温度梯度法生长金刚石单晶,将小颗粒的高品级磨料金刚石单晶放置在反应腔体下方的低温端,金刚石碳源放于反应腔的高温端.高低温端温度梯度会导致碳素源与籽晶间触媒熔体中碳素浓度梯度的产生.在碳素浓度梯度的驱使下,碳素将自上而下扩散,并在籽晶上以金刚石相析出,进而实现晶体的外延生长.因此,触媒熔体内的温度梯度大小将决定碳素的析出速度,从而通过调节温度梯度,可实现对晶体生长速度的调节.触媒熔体内的温度场分布,也将直接影响所生长晶体的生长速度、杂质、缺陷,以及晶体的极限尺寸等等.有限单元是由Clough于1960年在处理平面连续体问题中首次提出的.有限元法在水利工程、机械工程、结构工程、道路工程、内燃机工程、材料加工工程、土木工程等诸多领域都得到了成功应用^[17-20].

本研究在高温高压下采用温度梯度法,以FeNiMnCo合金作为触媒,进行含硼宝石级金刚石单晶的生长实验.研究中首先对含硼金刚石单晶生长的压力、温度区间进行了考察,并最终给出了FeNiMnCo触媒生长单质硼添加宝石级金刚石单晶的*P-T*相图.其次,分别选用籽晶的{100}晶向和{111}晶向作为晶体生长方向,进行单晶生长实验.对硼元素在晶体{111}扇区内的分布规律进行了系统研究,并总结出了其分布规律.另外,借助于有限元法,对触媒熔体内的温度场分布进行模拟.模拟结果对硼元素在晶体{111}扇区内的分布规律给出了很好的解释.最后,借助于扫描电子显微镜,对所合成优质单晶的表面形貌进行观察分析.与膜生长法合成的单质硼添加磨料级金刚石单晶表面形貌进行对比.同时,结合有限元模拟的结果,对其形貌差异产生的机理进行了合理的阐述.本研究工作的开展,对p型半导体金刚石单晶的合成及应用问题研究,具有一定的学术参考价值.

2 实验

2.1 样品制备

在SPD6 × 1200型六面顶液压机上,利用温度梯度法进行掺硼宝石级金刚石单晶的生长实验.单晶生长的压力、温度条件分别为5.1—5.6 GPa,

1230—1600 °C.实验选用纯度为99.9%的高纯石墨粉作为单晶生长的碳素源(在晶体开始生长前,生长腔内达到金刚石生长条件后的15 min以内,石墨碳素源已完成由石墨相向金刚石相的转变).触媒选择FeNiMnCo合金板.籽晶为直径0.8 mm的优质磨料级金刚石单晶,生长方向为籽晶的{100}晶向或{111}晶向.添加剂硼选择占触媒合金不同重量比的高纯无定形硼粉.

提前将高纯石墨粉压制成碳源棒料,并放到150 °C的烘箱内烘制24 h.将碳源棒料、一定比例的触媒合金板、高纯硼粉,以及其他传压保温部件组装到叶蜡石合成块内,然后将合成块放到150 °C的烘箱内烘制10 h,取出后进行晶体生长实验.实验结束后,将样品块从叶蜡石块中取出,放入沸腾的稀硝酸中处理40 min.将晶体从酸中取出,在光学显微镜和扫描电子显微镜下对晶体表面及内部杂质情况进行观察.

2.2 有限元模型

借助有限元分析软件,进行掺硼宝石级金刚石单晶生长腔内触媒熔体中的温度场进行模拟分析.研究所选晶体生长腔的直径为10 mm,两加热WC顶锤之间电压为2.6 V,合成腔体中触媒熔体内的温度范围为1325—1352 °C,单晶生长腔体内的温度依靠石墨主发热管发热和石墨片辅助发热产生.其中金刚石、触媒、石墨的热导率分别为470, $19.45 + 0.0207T$, $98384 - 0.0366T + 5.535 \times 10^{-6}T^2$ (单位: $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)^[21-24].研究选用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.

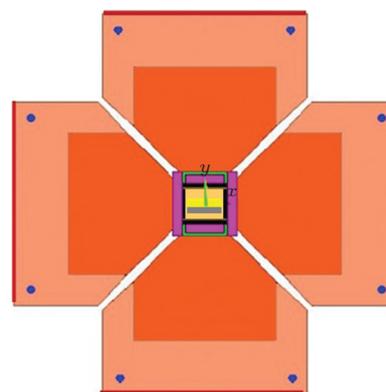


图1 有限元1/2实体模型

3 结果与讨论

3.1 单晶生长的 P - T 相图

采用高温高压下的温度梯度法生长宝石级金刚石单晶, P - T 相图内单晶生长区域的分布与触媒组分及添加剂特性有关. 本研究选用 FeNiMnCo 合金作为触媒溶剂, 在 5.0—5.7 GPa, 1200—1600 °C 的压力、温度条件下, 系统考察了硼添加宝石级金刚石单晶生长压力、温度区间的分布规律.

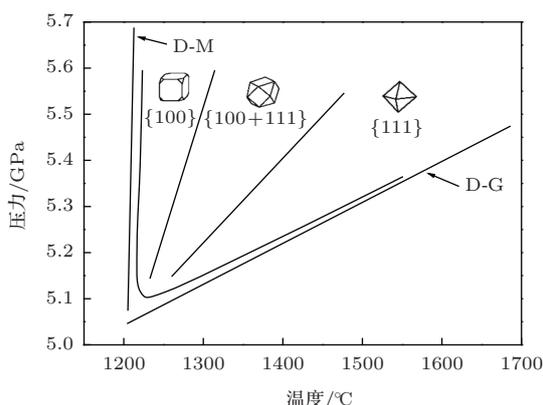


图2 硼掺杂金刚石生长的 P - T 相图

图2为研究得到的 P - T 相图中 FeNiMnCo 触媒生长掺硼宝石级金刚石单晶生长区域的分布规律. 图中的斜线 D-M 代表金刚石单晶与触媒合金的共晶线、斜线 D-G 代表金刚石单晶与石墨的平衡线. 它们所夹的 V 字形区域为生长掺硼金刚石单晶的 V 形区. 从相图中可以发现, FeNiMnCo 触媒生长掺硼金刚石单晶的最低压力、温度分别为 5.1 GPa, 1230 °C 左右. 同时, 在高温区生长八面体金刚石单晶的区间最宽, 低温区生长六面体金刚石单晶的区间最窄.

3.2 晶体生长

研究中以高品级磨料级金刚石单晶作为籽晶. 为了考察单晶生长方向与晶体内部硼元素分布方式的关系, 分别选用籽晶的 {100} 晶向和 {111} 晶向作为生长方向. 将占触媒合金不同重量比例的高纯硼粉添加到晶体生长腔内, 进行掺硼金刚石单晶的生长实验.

图3(a)—(d) 为研究中合成部分优质含硼金刚石单晶的光学显微照片. 为了更直观的反映硼元

素在晶体内的扇区分布规律, 图3(a')—(d') 给出了相应晶体的侧面光学显微照片. 表1给出了相应晶体的晶体生长方向、硼元素的添加比例, 以及其他晶体参数. 图3(a)为选择籽晶的 {100} 晶向作为生长方向, 硼添加量为 1.0 wt% 合成的晶体, 从晶体光学照片中明显看出, 硼元素优先从晶体的 {111} 扇区进入, 具有明显的区域选择性. 沿晶体的 {111} 扇区, 存在呈辐射状分布的黑色区域, 且在同一 {111} 扇区内部, 靠近籽晶的黑色区域较大、靠近晶体表面的黑色区域较小, 晶体的其他扇区基本呈浅黄色. 同图3(a)生长晶体相比, 同样选择籽晶的 {100} 晶向作为晶体生长方向, 当将硼添加量增加到 2.5 wt% 时, 图3(b)生长的晶体呈黑色. 从图3(b')的晶体侧面光学照片可以看出, 整个晶体在光学显微镜下不透光. 图3(c)是保持图3(a)生长晶体 1.0 wt% 硼添加量不变, 将晶体生长方向改为 {111} 晶向所合成的晶体. 从晶体光学照片中可以看出, 晶体内部有近六边形的黑色区域分布, 说明硼元素仍然优先选择从晶体的 {111} 扇区进入晶体, 但在晶体上方的 {111} 主扇区内并未观察到明显黑色区域的分布, 而在其他 {111} 次扇区明显呈黑色. 这一点从图3(c')晶体侧面光学照片上清晰可见. 说明同样对于 {111} 扇区, 硼元素的进入以 {111} 次扇区为主, 不具有均一性, 且在同一 {111} 次扇区内部, 黑色区域同样呈内大外小的分布规律. 图3(d)是保持籽晶的 {111} 晶向作为晶体生长方向不变, 将图3(c)生长晶体的硼添加量增加至 2.5 wt% 合成晶体的光学显微照片. 从晶体正面及图3(d')的侧面光学照片中可以看出, 整个晶体呈黑色, 在光学显微镜下几乎不透光.

表1 硼添加宝石级金刚石单晶的晶体特征

样品	生长晶向	硼添加量 /wt%	生长时间 /h	晶体重量 /mg	晶体尺寸 /mm
(a)	{100}	1.0	3	1.1	1.3
(b)	{100}	2.5	10	32.2	3.4
(c)	{111}	1.0	30	128.5	5.4
(d)	{111}	2.5	10	71.9	4.4

大量晶体生长实验结果表明: 硼元素优先从晶体的 {111} 扇区进入金刚石内部. 在本研究的 FeNiMnCo-C-B 合成体系下, 选择籽晶的 {100} 晶向作为晶体生长方向, 当硼添加量低于 1.5 wt% 时,

在晶体内部有呈辐射状的明显黑色区域存在. 在同一 $\{111\}$ 扇区内部, 在由籽晶指向晶体表面的方向上, 黑色区域呈逐渐减小的分布规律, 晶体的其他生长区域呈浅黄色或浅灰色. 当硼添加量高于 2.0 wt% 时, 所合成的掺硼金刚石呈黑色, 整个晶体在光学显微镜下不透光或几乎不透光; 而选择籽晶的 $\{111\}$ 晶向作为晶体生长方向时, 当硼添加量低于 1.5 wt% 时, 在晶体内部有呈近六边形的黑色区域

存在. 硼元素优先从 $\{111\}$ 次扇区进入晶体, 晶体正上方的 $\{111\}$ 主扇区大多无明显黑色区域存在, 硼元素在 $\{111\}$ 扇区的进入不具有均一性. 同样, 在同一 $\{111\}$ 次扇区内部, 在由籽晶指向晶体表面的方向上, 黑色区域仍然呈逐渐减小的分布规律. 当硼添加量高于 2.0 wt% 时, 所合成的含硼金刚石呈黑色, 整个晶体在光学显微镜下不透光或只有少部分透光.

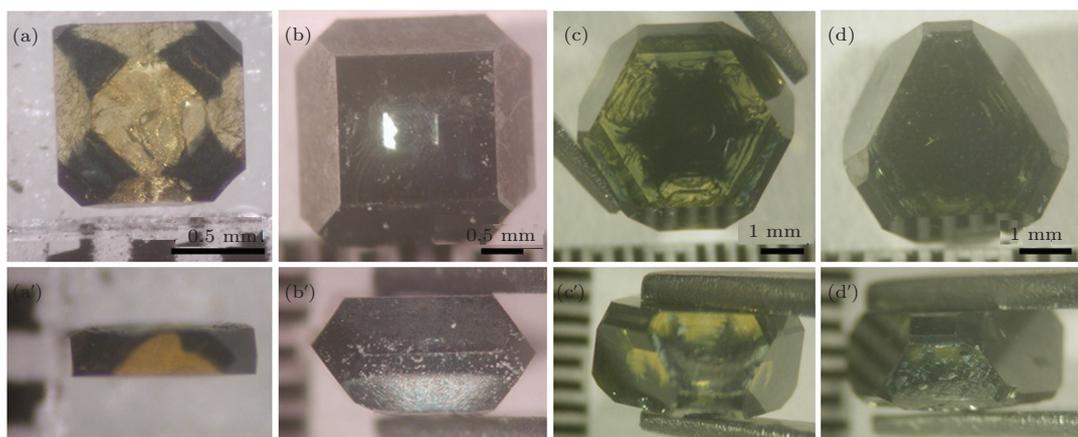


图3 硼掺杂金刚石单晶的光学显微照片

3.3 有限元模拟

为了找到上述硼元素在金刚石内部扇区分布规律的形成机理, 研究中借助于有限元法, 开展了触媒溶剂内温度场分布的有限元模拟研究.

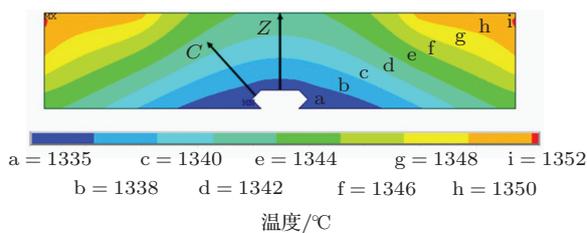


图4 (网刊彩色) 触媒中的温度场分布

图4为有限元模拟给出的触媒内温度场分布规律. 图中英文字母代表字母所在区域的温度值. 图下方给出了英文字母与温度的具体对应关系. 从模拟的结果可以看出, 在宝石级金刚石单晶的生长腔内, 触媒中的温度场分布是不均匀的, 生长中的晶体处于温度最低端. 为了进一步研究温度场分布与硼元素在金刚石内部扇区分布规律之间的关系, 研究拟合得到了沿 Z 轴和 C 轴方向触媒中的温度及温度梯度分布规律曲线, 如图5所示. 图5中的

温度曲线表明, 沿晶体正上方主生长方向 (Z 轴方向) 和与主生长面近邻的侧面生长方向 (C 轴方向), 腔体内的温度逐渐升高. 与此相反, 温度梯度曲线表明, 无论沿着 Z 轴方向, 还是沿着 C 轴方向, 触媒中的温度梯度都逐渐减小. 而且, 对于距晶体表面距离相同的点来说, C 轴上该点的温度梯度始终大于 Z 轴上对应点的温度梯度值.

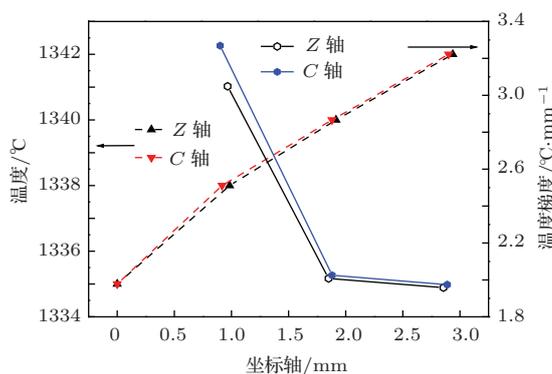


图5 触媒中的温度分布曲线和温度梯度分布曲线

对于温度梯度法生长掺硼宝石级金刚石单晶来说, 硼元素优先从晶体的 $\{111\}$ 扇区进入晶体. 本研究中, $\{100\}$ 晶向和 $\{111\}$ 晶向的晶体生长实

验都验证了这一结论. 有限元模拟的结果给出, 在晶体生长过程中, $\{111\}$ 扇区的前端晶体生长面处于温度梯度逐渐减小的温度场环境中. 由于温度梯度决定晶体的生长速度, 这样掺硼金刚石 $\{111\}$ 扇区的生长速度也会逐渐减小. 在掺硼金刚石生长过程中, 触媒熔体中的部分硼元素会被晶体俘获, 以替位式原子形式留在晶体中, 未被俘获的硼原子扩散出去需要一定的时间. 掺硼金刚石 $\{111\}$ 扇区的生长速度的逐渐减小, 会给硼元素的扩散提供越来越多的时间. 因此, 无论选择 $\{100\}$ 晶向还是 $\{111\}$ 晶向生长掺硼金刚石, 都会导致越靠近晶体表面 $\{111\}$ 扇区的硼含量越低. 这就揭示了为什么在同一 $\{111\}$ 扇区内部, 在由籽晶指向晶体表面的方向上, 黑色区域呈逐渐减小的分布规律. 图 5 中 C 轴的温度梯度曲线始终位于 Z 轴温度梯度曲线的上方, 表明当选择 $\{111\}$ 晶向生长含硼金刚石时, 其 $\{111\}$ 次扇区的生长速度要高于 $\{111\}$ 主扇区, 合成晶体的 $\{111\}$ 次扇区的硼含量应高于主扇区. 这刚好与上述实验结论一致, 即选择籽晶的 $\{111\}$ 晶向作为晶体生长方向时, 硼元素优先从 $\{111\}$ 次扇区进入晶体, 当硼的添加量不是很高 (低于 1.5 wt%) 时, 晶体正上方的 $\{111\}$ 主扇区大

多无明显黑色区域存在, 硼元素在 $\{111\}$ 扇区的进入不具有均一性.

3.4 表面形貌

借助于扫描电子显微镜, 分别对所合成的优质 $\{100\}$ 晶向和 $\{111\}$ 晶向硼掺杂宝石级金刚石单晶的表面形貌进行测试分析, 电镜测试结果如图 6 (a), (b) 所示. 图 6 (a) 是硼添加量为 2.5 wt%、生长方向为 $\{100\}$ 晶向, 所合成图 3 (b) 晶体的表面形貌照片. 从电镜照片上可以看出, $\{100\}$ 晶面除了有晶体生长过程中留下的常见纹理之外, 表面平整、无凹坑和沟壑等其他缺陷存在. 图 6 (b) 是图 3 (d) 对应晶体的电镜照片. 从照片上明显看出, $\{111\}$ 晶面除了一些不规则的生长凸起之外, 也无其他凹坑等缺陷存在. 为了考察硼添加对金刚石单晶生长的影响, 研究中, 同本课题组膜生长法、单质硼添加, 掺硼磨料级金刚石单晶生长的研究结果进行了对比分析^[25]. 掺硼磨料级金刚石单晶生长的研究结果指出: 即使硼添加量较低 (添加量为生长掺硼宝石级金刚石单晶的 0.1 倍, 甚至更低), 在所合成的金刚石单晶表面经常出现大量的凹坑生长缺陷, 且随着硼添加量的增加, 晶形的完整率也随

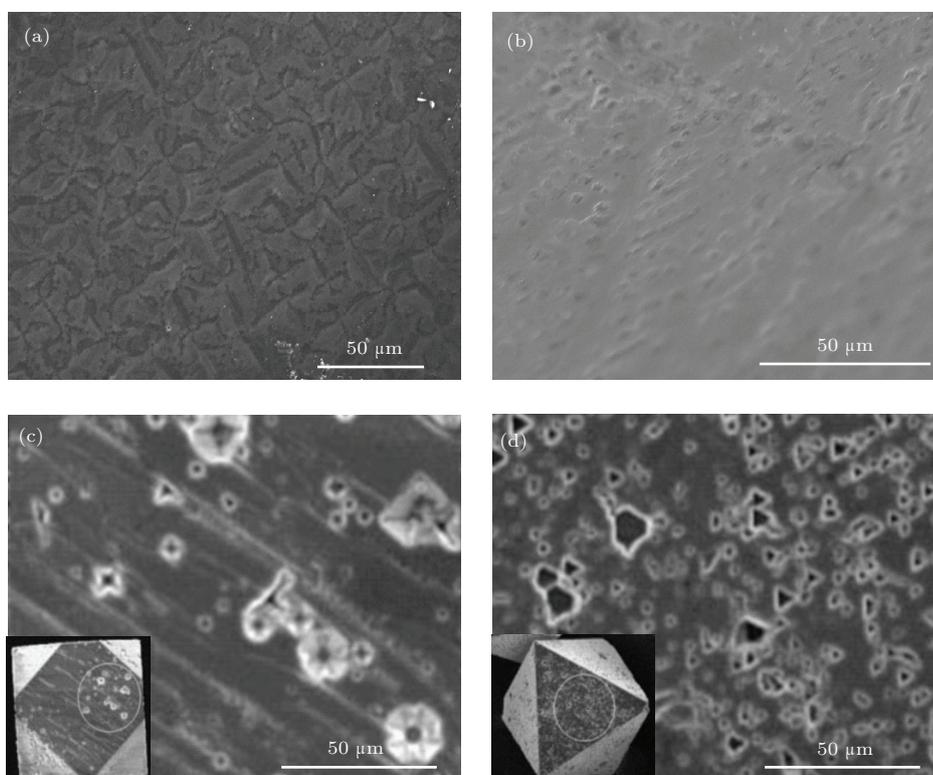


图 6 掺硼金刚石单晶表面 SEM 照片 (a) 宝石级金刚石 $\{100\}$ 晶面; (b) 宝石级金刚石 $\{111\}$ 晶面; (c) 磨料级金刚石 $\{100\}$ 晶面; (d) 磨料级金刚石 $\{111\}$ 晶面

之下降. 图 6(c) 为采用膜生长法, 硼添加量为 0.10 wt%, 合成的六面体掺硼金刚石单晶的电镜照片(晶体见图 6(c) 内插图、尺寸约为 0.3 mm). 从图中可以看出, 晶体表面有大量大小不一的方形凹坑缺陷存在. 图 6(d) 同样是采用膜生长法, 硼添加量为 0.25 wt%, 合成的八面体掺硼金刚石单晶的电镜照片(晶体见图 6(d) 内插图、尺寸约为 0.3 mm). 从电镜测试结果明显看出, 晶体表面有数量更多的三角状凹坑缺陷存在.

我们认为, 金刚石表面的凹坑缺陷是由于替位式硼元素的引入带来的金刚石晶格错乱, 在晶体生长过程中逐渐向晶体表面推进、延伸引起的. 而进入金刚石内硼元素的数量与晶体的增厚速度有关. 对于膜生长法, 金刚石单晶的增厚速度要比温度梯度法生长宝石级金刚石单晶大很多(生长直径为 0.3 mm 的单晶, 大约只需要 10—15 min 的生长时间). 过快的晶体增厚速度将使大量的硼元素在晶体生长过程中被俘获, 最终导致所合成晶体的缺陷增多. 因此, 同磨料级金刚石单晶生长相比, 对于温度梯度法生长掺硼宝石级金刚石单晶, 即使硼添加量增大了 10 倍(甚至更多), 也能够合成出表面无凹坑缺陷、晶形完整的优质金刚石单晶. 这与上述温度场对硼元素在宝石级金刚石单晶内扇区分布影响的研究结果也符合得很好.

4 结 论

通过高温高压下掺硼宝石级金刚石单晶的晶体生长实验, 以及触媒内温度场的有限元模拟, 得到以下结论:

1) 研究得到了 FeNiMnCo 触媒合金生长掺硼宝石级金刚石单晶的 P - T 相图. 合成单晶的最低压力、温度条件分别为 5.1 GPa, 1230 °C 左右.

2) 实验证实了硼元素优先从金刚石的 {111} 扇区进入晶体. 在掺硼宝石级金刚石单晶同一 {111} 扇区内部, 硼元素含量不具有均一性, 呈内多外少的分布规律. 这是由在晶体生长过程中, {111} 扇区的增长速度逐渐减小、硼元素扩散逃离可用时间越来越长导致的.

3) 选择籽晶的 {111} 晶向作为晶体生长方向时, 硼元素优先从 {111} 次扇区进入晶体. 有限元模拟的结果表明, 这与 {111} 次扇区的增长速度相对主扇区较大, 硼元素扩散逃离可用时间短有关.

4) 对于温度梯度法生长掺硼金刚石单晶, 由于晶体的增厚速度较慢, 即使硼添加量相对生长磨料级掺硼金刚石较高, 也可以合成出表面无凹坑缺陷的优质掺硼宝石级金刚石单晶.

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支持和张健琼、李战厂博士的讨论.

参考文献

- [1] Sumiya H, Toda N, Nishibayashi Y, Satoh S 1997 *Journal of Crystal Growth* **178** 485
- [2] Schein J, Campbell K M, Prasad R R, Prasad R R, Binder R, Krishnan M 2002 *Review of Scientific Instruments* **73** 18
- [3] Yamamoto M, Kumasaka T, Ishikawa T 2000 *Review of High Pressure Science and Technology* **10** 56
- [4] Sumiya H, Toda N, Satoh S 2002 *Journal of Crystal Growth* **237-239** 1281
- [5] Kanda H 2001 *Radiation Effects and Defects in Solids* **156** 163
- [6] El-Hajj H, Denisenko A, Kaiser A, Balmer R S, Kohn E 2008 *Diamond and Related Materials* **17** 1259
- [7] Guy O J, Doneddu D, Lodzinski M, Igc P, Albery R, Wilks S, Twitchen D 2007 *IDR. Industrial Diamond Review* **3** 65
- [8] Bundy F P, Bassett W A, Weathers M S, Hemley R J, Mao H U, Goncharov A F 1996 *Carbon* **34** 14
- [9] Bormashov V S, Tarelkin S A, Buga S G, Kuznetsov M S, Terentiev S A, Semenov A N, Blank V D 2013 *Diamond & Related Materials* **35** 19
- [10] Sun S S, Jia X P, Zhang Z F, Li Y, Yan B M, Liu X B, Ma H A 2013 *Journal of Crystal Growth* **377** 22
- [11] Li S S, Ma H A, Li X L, Su T C, Huang G F, Li Y, Jia X P 2011 *Chin. Phys. B* **20** 028103
- [12] Zhang N, Li M S, Zhang Y P, Tian B 2010 *Journal of Synthetic Crystals* **39** 295 (in Chinese) [张娜, 李木森, 张元培, 田斌 2010 人工晶体学报 **39** 295]
- [13] Bundy F P 1980 *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* **85** 6930
- [14] Naka S, Horii K, Takeda Y, Hanawa T 1976 *Nature* **259** 38
- [15] Sumiya H, Toda N, Satoh S 2005 *Sei Technical Review-English Edition* **60** 10
- [16] Chen K, Zhang L, Zang C Y, Zheng X G, Zhu Y G 2013 *Journal of Synthetic Crystals* **39** 324 (in Chinese) [陈奎, 张莉, 臧传义, 郑喜贵, 朱永刚 2013 人工晶体学报 **39** 324]
- [17] Xu R W, Guo L X, Fan T Q 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 170301 (in Chinese) [徐润汶, 郭立新, 范天奇 2013 物理学报 **62** 170301]
- [18] Yu G, Han Q G, Li M Z, Jia X P, Ma H A, Li Y F 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 040702 (in Chinese) [于歌, 韩奇钢, 李明哲, 贾晓鹏, 马红安, 李月芬 2012 物理学报 **61** 040702]
- [19] Li Z C, Jia X P, Huang G F, Hu M H, Li Y, Yan B M, Ma H A 2013 *Chin. Phys. B* **22** 014701

- [20] Ding Z D, Peng L M, Shi C H 2011 *Rock and Soil Mechanics* **32** 3387 (in Chinese) [丁祖德, 彭立敏, 施成华 2011 岩土力学 **32** 3387]
- [21] Xiao H Y, Su J F, Zhang Y S, Bao Z G 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 248101 (in Chinese) [肖宏宇, 苏剑峰, 张永胜, 鲍志刚 2012 物理学报 **61** 248101]
- [22] Nazare M H, Neves A J 2001 *Properties, Growth, and Applications of Diamond* (EMIS Datareview series No. 26) (INSPEC: Institution of Electrical Engineers)
- [23] Nishi T, Shibata H, Ohta H, Waseda Y 2003 *Met. Mat. Trans.* **A34A** 2801
- [24] Taylor R E, Davis F E, Powell R W 1969 *High Temperatures-High Pressures* **1** 663
- [25] Zang J Q 2008 *Ph. D. Dissertation* (Changchun: Jilin University) (in Chinese) [张健琼 2008 博士学位论文 (长春: 吉林大学)]

Studies on synthesis of boron-doped Gem-diamond single crystals under high temperature and high pressure*

Xiao Hong-Yu¹⁾²⁾ Li Shang-Sheng^{1)†} Qin Yu-Kun²⁾ Liang Zhong-Zhu³⁾
Zhang Yong-Sheng²⁾ Zhang Dong-Mei²⁾ Zhang Yi-Shun¹⁾

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

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

3) (State Key Laboratory of Applied Optics, Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China)

(Received 6 May 2014; revised manuscript received 22 May 2014)

Abstract

In this paper, by choosing catalyst of FeNiMnCo alloy, boron-doped diamond single crystals are synthesized under 5.1—5.6 GPa and 1230—1600 °C; the temperature field is studied by finite element method (FEM). First, the P - T phase diagram for diamond single crystal growth, in the synthesis system of FeNiMnCo-C-B, is obtained, and the lowest synthesis conditions of 5.1 GPa and 1230 °C is found in the studies. By simulation with FEM, it is found that the content of boron element should be less and less in the growth of diamond single crystal in the $\{111\}$ sector, and the reason is that the growth speed is reduced in the sectors. By growing diamond crystals with $\{111\}$ faces, it is also found that the content of boron element in $\{111\}$ secondary sector is greater than that in $\{111\}$ primary sector, which is due to the rapid growth of $\{111\}$ secondary sector. Compared with the synthesis of diamond single crystal by film growth method, the diamond crystals thus obtained has no pits, the doping content of boron can be greater, and the diamond can be synthesized by temperature gradient method.

Keywords: high temperature and high pressure, temperature gradient, diamond, catalyst

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

DOI: 10.7498/aps.63.198101

* Project supported by the Young Scientists Fund of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 61007023), and the Education Department of Henan Province, China (Grant Nos. 13A140792, 12A430010, 13B140140).

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