

温度对 Ib 型和 IIa 型金刚石大单晶 (100) 表面特征的影响

张贺 李尚升 宿太超 胡美华 周佑默 樊浩天 龚春生 贾晓鹏 马红安 肖宏宇

Effect of temperature on the (100) surface features of type Ib and type IIa large single crystal diamonds

Zhang He Li Shang-Sheng Su Tai-Chao Hu Mei-Hua Zhou You-Mo Fan Hao-Tian Gong Chun-Sheng Jia Xiao-Peng Ma Hong-An Xiao Hong-Yu

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 198103 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.198103

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.198103>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I19>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

添加 $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ 合成氢掺杂金刚石大单晶及其表征

Crystal growth and characterization of hydrogen-doped single diamond with $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ additive

物理学报.2015, 64(12): 128101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.128101>

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>

锌添加对大尺寸金刚石生长的影响

Effect of additive zinc on larger diamond crystal growth

物理学报.2014, 63(24): 248104 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.248104>

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表征

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>

温度对Ib型和IIa型金刚石大单晶(100)表面特征的影响*

张贺¹⁾ 李尚升^{1)†} 宿太超¹⁾ 胡美华¹⁾ 周佑默¹⁾ 樊浩天¹⁾ 龚春生¹⁾
贾晓鹏²⁾ 马红安²⁾ 肖宏宇³⁾

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)(吉林大学超硬材料国家重点实验室, 长春 130022)

3)(洛阳理工学院数学与物理教学部, 洛阳 471023)

(2015年5月8日收到; 2015年6月23日收到修改稿)

本文在 5.6 GPa, 1250—1340 °C 的条件下, 利用温度梯度法, 以 FeNiMnCo 合金为触媒, 沿籽晶的 (100) 晶面成功合成了不同晶形的优质 Ib 型和 IIa 型金刚石大单晶. 利用激光拉曼附件显微镜, 分别对上述不同温度下合成的两类金刚石样品上表面 (100) 面的中心区域及棱角区域进行观察分析. 研究发现, Ib 型和 IIa 型金刚石大单晶 (100) 晶面上从中心到棱角处黑色纹路的分布逐渐变黑变密集; 另外, 随着金刚石合成温度的升高, Ib 型金刚石大单晶 (100) 面上黑色纹路由稀疏逐渐变稠密, 而 IIa 型金刚石大单晶的黑色纹路较为稀疏; Ib 型金刚石大单晶的形貌特征表现为从低温晶体的不规则分布过渡到中温、高温晶体的典型树枝状分布. IIa 型金刚石大单晶 (100) 面特征随温度变化规律与 Ib 型的类似. 这两类金刚石大单晶表面特征的差异可能是由于 IIa 型金刚石具有比 Ib 型更小的生长速度和更少的氮含量. 最后, 对两类塔状金刚石大单晶进行拉曼光谱测试分析, 结果表明 IIa 型金刚石大单晶的品质较 Ib 型金刚石大单晶好.

关键词: 金刚石大单晶, 温度梯度法, 拉曼光谱, 晶体生长规律

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

DOI: 10.7498/aps.64.198103

1 引言

金刚石是一种用途广泛的极限功能材料, 其局限性主要表现在机械、热学、光学、化学和电学等五个方面^[1-8]. 采用高温高压膜生长法合成的小颗粒金刚石单晶常用其超硬特性, 应用在磨料磨具方面^[9,10]. 而高温高压温度梯度法合成的金刚石大单晶可以最大限度的发挥金刚石的极限特性, 使其应用范围扩展到极致^[11-16]. 由于高温高压合成金刚石大单晶具有不能在位实时观测的特殊性, 使得金刚石内在生长机理的研究受到很大限制^[8]. 本研究

对高温高压合成得到的金刚石晶体的表面微观形貌进行了系统研究, 揭示了高温高压下金刚石单晶生长的微观机理.

前人研究表明, 金刚石单晶表面特征多为树枝状、脉络状、螺旋式生长条纹等^[15-18]. Kanda 等曾研究了不同触媒体系下生长金刚石单晶的不同表面特征, 其研究结果指出, 在 Ni, Fe, Ni-Fe 合金触媒体系下合成的金刚石单晶表面发现有树枝状和脉络状条纹, 而在 NiSi, FeNiSi, FeNiSiTi 触媒体系下合成出的单晶表面未发现常规的树枝状条纹, 取而代之的是三角生长丘和直角生长凸起, 表明其具有螺旋生长机理. Kanda 分析认为, 金刚石晶体表

* 吉林大学超硬材料国家重点实验室开放课题 (批准号: 201203)、河南省教育厅重点资助 (批准号: 12A430010, 13A140792)、河南省高等学校矿业工程材料重点学科开放实验室开放基金 (批准号: KLMEM2014-15) 和河南理工大学创新型科研团队支持计划 (批准号: T2013-4) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: lishsh@hpu.edu.cn

面纹路是由在合成触媒的冷凝过程中碳原子在金属触媒纹理间沉积造成的^[15,16]. 臧传义等的研究指出, NiMnCo触媒体系下生长金刚石单晶不同晶向的表面特征不具有惟一性^[17,18].

上述报道主要研究了不同触媒合成金刚石晶体的表面特征及形成机理, 对不同合成温度与金刚石表面特征关系没有进行深入研究. 本文主要研究不同温度下在FeNiMnCo触媒体系中所合成两类金刚石大单晶的表面特征及内在机理.

2 实 验

在SPD6 × 1200型国产六面顶压机上, 利用高温高压条件下的温度梯度法, 进行金刚石大单晶的合成研究. 温度梯度法生长金刚石单晶的原理: 在合成金刚石的高温高压条件下, 碳溶解于合金触媒的熔体中, 由于合金熔体自上而下温度梯度的存在导致触媒中碳的溶解度存在差值. 溶解度差的存在使得碳素从高温区(上端)向低温区(下端)扩散, 扩散下来的碳在低温区过饱和而在籽晶表面以金刚石的形式外延析出, 进而实现金刚石单晶的生长^[2], 其生长原理如图1所示. 金刚石的生长速率与轴向温度梯度成正比, 通过调整实验组装进而调整腔体内触媒中轴向温度梯度来控制金刚石晶体生长速率.

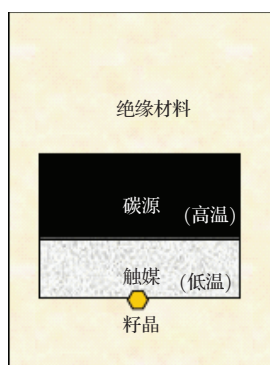


图1 (网刊彩色) 温度梯度法示意图

Fig. 1. (color online) Schematic diagram of temperature gradient method.

本研究采用高纯人造石墨作为碳源, 选用FeNiMnCo合金为触媒, 以粒径为0.5 mm的高品级六八面体金刚石单晶做为籽晶, 并选择其(100)面作为生长面. 借助于温度梯度法, 在压力为5.6 GPa, 温度约为1230—1350 °C, 实验分别制备出Ib型及IIa型金刚石单晶样品, 其中, IIa型金刚石单晶样

品的合成需在FiNiMnCo触媒中添加Ti/Cu做为除氮剂. 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内实际压力的定标曲线进行标定. 腔体中温度是根据Pt6%Rh/Pt30%Rh热电偶测定的输入功率与温度的对应曲线进行标定^[6]. 图1中腔体内触媒中的温度梯度是通过测量其顶部和底部中心点温度并将二者差值与两中心点距离求比值而获得的. 金刚石晶体的重量由高精密度电子称(精确到0.1 mg)称量. 利用激光拉曼光谱仪(Leica DM 2500 M)及附件显微镜测试, 对所合成的金刚石样品进行表面特征及内在原因进行分析.

3 结果与讨论

3.1 金刚石大单晶的生长

研究中在5.6 GPa的压力条件下, 进行了Ib型及IIa型金刚石大单晶的样品制备, 对应晶体照片如图2所示, 表1给出了其生长条件及结果. 图2中a, b, c给出了研究中所合成的Ib型金刚石大单晶样品的光学照片. 三颗金刚石晶体均以籽晶(100)晶面作为生长面. 从图中可以看出, a, b, c三颗金刚石晶体形貌分别为低温板状、中温塔状和高温尖塔状. 在光学显微镜下, 晶体内部均无肉眼可见的金属包裹体, 所合成晶体为优质晶体, 其尺寸约为3—4 mm. 图2中d, e, f为研究中制备的IIa型金刚石大单晶样品的光学照片. 从晶体照片上可以看出, 合成的d, e, f三颗IIa型金刚石单晶形貌分别为低温板状、中温塔状和高温尖塔状, 单晶尺寸在3—4 mm之间. 研究发现, 在1250 °C生长低温板状Ib型金刚石单晶的温度条件下, 无法合成出低温板状IIa型金刚石单晶, 这与Sumiya报道的Ti/Cu的加入使得生长金刚石的温度范围下限抬高20—30 °C的研究结果相符合^[3].

从表1的金刚石晶体生长条件及结果可以看出, 对于生长Ib型金刚石大单晶来说, 当晶体的生长温度由1250 °C提到1310 °C时, 所合成晶体由低温板状过渡到高温尖塔状. 对于所合成的IIa型金刚石大单晶来说, 当晶体的生长温度由1280 °C提到1340 °C时, 所合成晶体由低温板状变为高温尖塔状. 因此, 通过调节晶体生长温度, 可以实现对晶体形貌的控制, 且对于生长相同形貌的晶体而言, IIa型金刚石单晶的合成温度相比Ib型金刚石单晶较高; 当晶体生长的温度梯度由

18.1 °C·mm⁻¹ 提高到 36.5 °C·mm⁻¹ 时, 晶体的生长速度由 1.99 mg·h⁻¹ 增加到 4.33 mg·h⁻¹. 因此, 通过对温度梯度进行调整, 可以实现对晶体生长速率的控制; 另外, 研究中合成的 IIa 型金刚石单晶样品的生长速率较 Ib 型金刚石单晶小很多. 这是由于, 合成 IIa 型金刚石晶体过程中添加了 Ti/Cu 除氮剂, 使得内含杂质 (Ti/Cu 及其生成物) 的包裹体极易出现在合成的晶体中, 导致优质 IIa 型金刚石单晶的极限生长速率同 Ib 型金刚石单晶相比较小 [2-4]. 研究中通过在 IIa 型金刚石单晶合成组装下部添加辅助热源降低其腔体内轴向温度梯度来控制其生长速率. 通过这种方法将 IIa 型金刚石大单晶的生长速率严格控制在出现包裹体的数值

以下.

表 1 不同温度下金刚石大单晶的生长情况
Table 1. The conditions and the results of large diamond synthesized at different temperatures.

序号	温度 /°C	温度梯度 /°C·mm ⁻¹	生长时间/h	晶体重量/mg	生长速率 /mg·h ⁻¹	晶体形状
a	1250	36.3	20	83.2	4.16	板状
b	1280	36.2	20	81.6	4.08	塔状
c	1310	36.5	20	86.6	4.33	尖塔状
d	1280	18.2	20	40.2	2.01	板状
e	1310	18.1	40	79.6	1.99	塔状
f	1340	18.3	40	81.6	2.04	尖塔状

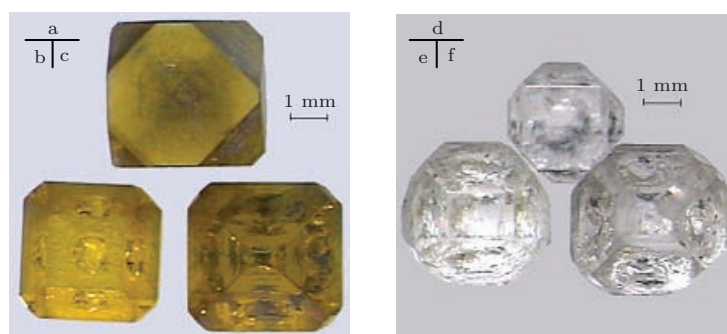


图 2 (网刊彩色) 不同温度下合成金刚石大单晶的光学照片 (a, b, c: Ib 型金刚石; d, e, f: IIa 型金刚石)

Fig. 2. The photographs of large diamond synthesized at different temperatures (a, b, c: type Ib diamond; d, e, f: type IIa diamond).

3.2 不同温度下合成金刚石大单晶的表面表征

3.2.1 Ib 型金刚石晶体的表面特征

利用激光拉曼附件显微镜, 分别对图 2 上述不同温度下合成的 a, b, c 三个 Ib 型金刚石样品上表面的中心区域及棱角区域进行观察分析, 图 3 为其测试分析结果. 图 3(a)–(c) 为对应晶体 (100) 晶面中心区域的测试照片, 图 3(a')–(c') 为对应同一晶面棱角区域的表面特征图.

从图 3 的测试结果明显看出, 在金刚石单晶顶部 (100) 表面, 均能观察到黑色纹路的出现. 黑色纹路就是金刚石晶体生长台阶的边缘. 黑色纹路的出现是由于生长台阶两侧存在高度差引起的. 此项研究结果表明, 在我们的合成体系下, 对于同一 (100) 生长晶面, 晶体呈阶梯式生长. 对于所有合成样品同一 (100) 晶面内的表面特征来说, 从中心到棱角处黑色纹路的分布逐渐变黑变密集. 这表

明棱角区域存在优先生长机理, 即溶质碳优先在 (100) 晶面的棱角区域析出. 通过对图 3(a)–(c) 的对比发现, 随着金刚石合成温度的升高, 金刚石大单晶顶部 (100) 面上黑色纹路由稀疏逐渐变稠密, 形貌特征从低温晶体的不规则分布过渡到中温、高温晶体的典型树枝状分布, 这表明随着晶体合成温度的升高, 晶体 (100) 晶面的生长台阶逐渐增多. 我们认为, 这是由于随着晶体合成温度的升高, 在晶体 (100) 晶向的碳素析出速度 (晶体生长速度) 逐渐增大所致. 温度梯度法生长金刚石单晶的晶体生长规律指出, 在金刚石生长的 V 形区内一定压力下随着温度的升高, 金刚石晶形由六面体到六八面体直至八面体, 即晶体的 (100) 面逐渐缩小 [1]. 由此根据晶体生长的“慢面显露快面淹没”的原则 [2] 可推出由低温到高温金刚石晶体的 (100) 面的轴向生长速度由慢到快, 即竖直轴向的生长速度逐渐变快, 水平径向的生长速度逐渐变慢. 径向生长使生长层平铺、扩展、融合, 轴向生

长使生长层垂直(100)面堆积^[2,3]. 当生长层径向扩展远快于轴向堆积, 测试结果表现为晶面纹路稀疏; 当轴向堆积过快, 测试结果表现为晶面纹路黑色变重且密集, 这是晶体的生长台阶高度变高

且数量增加在表面测试照片上的具体体现. 通过上述表面特征的测试及晶体生长机理的分析可以发现, 我们的研究结果与金刚石晶体生长规律相符合.

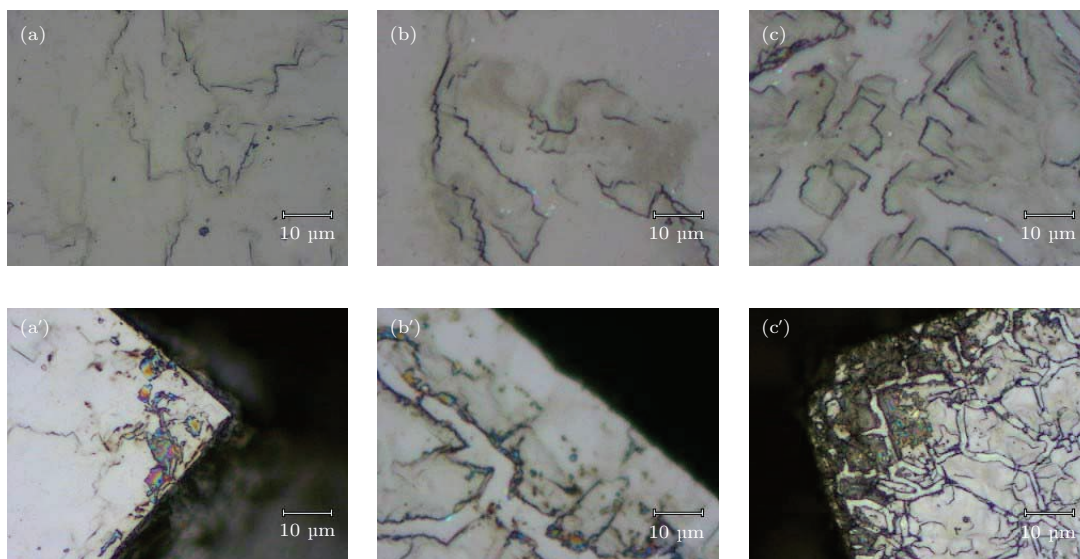


图3 (网刊彩色) 不同温度下合成Ib型金刚石大单晶表面中心及棱角处显微照片

Fig. 3. (color online) The microscopic photographs of surface centers and angularities of type Ib single crystal diamond synthesized at different temperatures.

3.2.2 IIa型金刚石晶体的表面特征

图4(a)—(c)和(a')—(c')分别为图2(d)—(f)中的IIa型金刚石大单晶的顶部(100)晶面中心及棱角区域处表面特征的测试结果. 图4(a)—(c)为顶部(100)面中心区域的显微照片, 图4(a')—(c')为对应同一晶面棱角区域. 很明显棱角纹路比表面

要更黑且密集. 图4(a)—(c)三图的纹路稀疏差异不大, 均为经典的树枝状. 即随着温度的升高所合成的金刚石顶部(100)面的纹路不像Ib型晶体的低中高温晶形之间纹路稀疏差别那么明显. 这在一定程度上也能说明IIa型金刚石晶体比Ib型晶体合成温度区间窄, 即在与前述合成金刚石同样的温度差别下, 不同温度下晶体轴向生长速度差别较小.

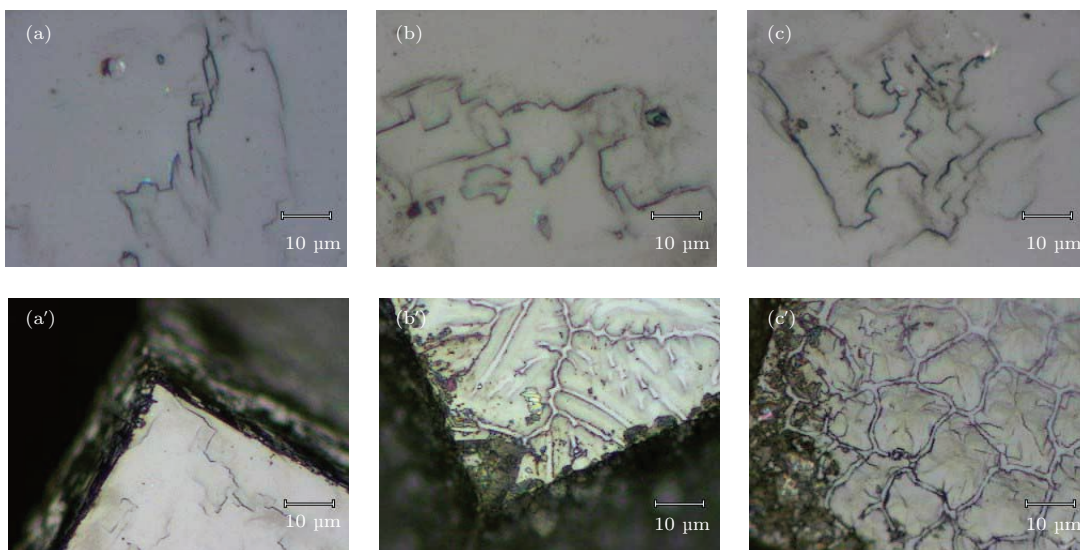


图4 (网刊彩色) 不同温度下合成IIa型金刚石大单晶表面及棱角处显微照片

Fig. 4. (color online) The microscopic photographs of surface edges and angularities of type IIa single crystal diamond synthesized at different temperatures.

综观图3和图4两组表面特征图,二者类似之处是棱角部分的纹路较中心区域的更密集,可以看出,无论是Ib型还是IIa型金刚石大单晶,棱角部分比晶面中心更容易接受溶质,均存在优先生长机理.

不同温度下两类金刚石表面特征不同之处在于Ib型金刚石晶体顶部(100)面黑色纹路较密集,棱角黑色纹路也更密集.由此可以说明对于优质单晶生长来说,Ib型金刚石晶体较IIa型金刚石晶体可以更快的接受溶质碳.表面生长纹理测试结果表明,IIa型金刚石晶体表面较Ib型金刚石晶体更加平整,表面纹理也不明显.这是由于高温高压下温度梯度法生长宝石级金刚石单晶,对于生长中晶体同一生长面的前端而言,晶面上化学能较低的区域处存在优先生长机理.因此,当晶体的生长速度较低时,碳素有更多的时间以填平因区域优先生长而呈现的沟壑状表面.因此,IIa型金刚石晶体的径向和轴向生长速率较低,导致其表面生长纹理特征与Ib型金刚石晶体存在上述差异.

IIa型金刚石晶体表面特征与Ib型金刚石晶体不同的原因除生长速度外,氮含量的不同可能也是其原因之一[3-5].一般来说,人造IIa型金刚石晶体内部氮含量小于1 ppm (parts per million),而Ib型人造金刚石晶体的含氮量则在数百ppm^[10,11].氮原子在Ib型金刚石晶体内部以替位式原子的形式存在,进而会改变其周围原有规则的晶格结构.我们认为,当发生畸变的晶格结构会对金刚石晶体生长发生不良影响.这种影响反应到晶体表面上就可能对晶体的表面特征产生不良的影响,即Ib型金刚石晶体表面纹路会更加明显.

3.3 拉曼光谱分析

为了确定我们合成金刚石大单晶的品质,研究中采用拉曼光谱仪,分别对图2的两类晶体中较典型的中温塔状晶体进行测试分析.测试结果如图5所示.

测试结果指出,两个测试样品都只出现了金刚石的特征峰,表明我们所合成的样品为金刚石单晶.Ib型金刚石大单晶的峰位出现在 1331.752 cm^{-1} 处,对应半高宽(拉曼特征峰强度的一半所对应的两个横坐标的数值的差)为 5.842 cm^{-1} ;IIa型金刚石大单晶的峰位出现在 1331.833 cm^{-1} 处,对应半高宽为 5.554 cm^{-1} .由此看出IIa型金刚石大单晶的峰位更接近金刚石标准拉曼峰 1332.7 cm^{-1} ,半

高宽也较小.众所周知,拉曼光谱的峰位与物质晶格结构有关,如果晶格结构有畸变,则拉曼光谱的峰位置会有偏移,同时也会使拉曼峰变宽,即半高宽变宽.半高宽的宽窄可以说明样品的品质,如果样品晶格结构比较单一且没畸变,则半高宽很窄,反之较宽^[4].因此,IIa型金刚石大单晶拉曼光谱峰位接近标准金刚石且半高宽窄(氮含量低引起),我们认为,Ib型金刚石单晶和IIa型金刚石单晶的表面特征不同,除了与二者的生长速度不同有关,可能两类晶体的氮含量不同也是其原因之一.

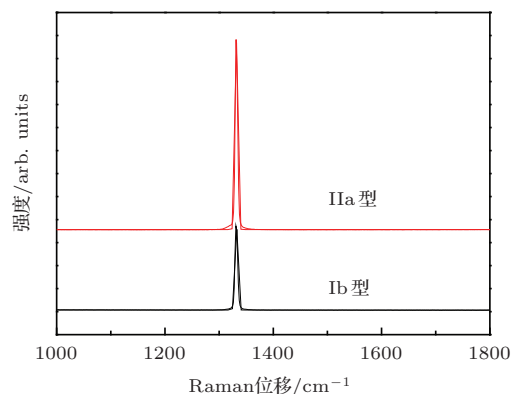


图5 (网刊彩色) 中温Ib型和IIa型金刚石大单晶的拉曼光谱图

Fig. 5. (color online) The diagram of Raman spectra of type Ib and type IIa large single diamonds which were synthesized at medium temperature.

4 结 论

通过高温高压下利用温度梯度法沿籽晶(100)面在不同温度下合成了不同晶形的Ib型和IIa型金刚石大单晶.利用激光拉曼光谱仪及显微附件分别对上述两类金刚石样品上表面(100)面进行观察分析及拉曼光谱分析.得出结论如下.

1) 同一晶面上Ib型金刚石大单晶顶部(100)面从中心到棱角处黑色纹路的分布逐渐变黑变密集;随着金刚石合成温度的升高,Ib型金刚石大单晶(100)面上黑色纹路由稀疏逐渐变稠密,形貌特征从低温晶体的不规则分布过渡到中温、高温晶体的典型树枝状分布.

2) 同一晶面上和不同温度下IIa型金刚石大单晶(100)面特征变化规律与Ib型的类似.IIa型金刚石大单晶表面特征随温度变化较Ib型金刚石相比,并不明显且Ib型金刚石的表面黑色纹路较IIa型的密集.

3) 两类金刚石大单晶(100)表面特征不同的原因除IIa型金刚石具有比Ib型较小的生长速度外,

氮含量的多少也是重要原因. IIa型金刚石大单晶因其几乎不含氮低导致其品质较Ib型金刚石大单晶好.

参考文献

- [1] Sumiya H, Toda N, Satoh S 2005 *Sci. Technical Review* **60** 10
- [2] Strong H M, Chrenko R M 1971 *J. Phys. Chem.* **75** 1838
- [3] Sumiya H, Toda N, Satoh S 2002 *Journal of Crystal Growth* **237-239** 1281
- [4] Sumiya H, Toda N, Nishibayashi Y, Satoh S 1997 *Journal of Crystal Growth* **178** 485
- [5] Li Y, Jia X P, Shi W, Leng S L, Ma H A, Sun S S, Wang F b, Chen N, Long Y 2014 *In. Journal of Refractory Metals and Hard Materials* **43** 147
- [6] 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
- [7] Hu M H, Li S S, Ma H A, Su T C, Li X L, Hu Q, Jia X P 2012 *Chin. Phys. B* **21** 098101
- [8] Li S S, Li X L, Ma H A, Su T C, Xiao H Y, Huang G F, Li Y, Zhang Y S, Jia X P 2011 *Chin. Phys. Lett.* **28** 068101
- [9] 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]
- [10] Liang Z Z, Liang J Q, Zheng N, Jia X P, Li G J 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 8039 (in Chinese) [梁中燾, 梁静秋, 郑娜, 贾晓鹏, 李桂菊 2009 物理学报 **58** 8039]
- [11] Yang Z J, Li H Z, Zhou Y Z, Wang X Y, Luo F 2009 *Spectroscopy and Spectral Analysis* **29** 3304 (in Chinese) [杨志军, 李红中, 周永章, 王晓悦, 罗锋 2009 光谱学与光谱分析 **29** 3304]
- [12] Hu M H, Bi N, Li S S, Su T C, Hu Q, Jia X P, Ma H A 2015 *In. Journal of Refractory Metals and Hard Materials* **48** 61
- [13] Yan B M, Jia X P, Sun S S, Zhou Z X, Chao F, Chen N, Li Y D, Li Y, Ma H A, Wang F b, Chen N, Long Y 2015 *In. Journal of Refractory Metals and Hard Materials* **48** 56
- [14] Xiao H Y, Li S S, Qin Y K, Liang Z Z, Zhang Y S, Zhang D M, Zhang Y S 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 198101 (in Chinese) [肖宏宇, 李尚升, 秦玉琨, 梁中燾, 张永胜, 张冬梅, 张义顺 2014 物理学报 **63** 198101]
- [15] Kanda H, Ohsawa, T, Fukunaga, O, Sunagawa, I 1989 *Journal of Crystal Growth* **94** 115
- [16] Kanda H, Ohsawa T 1996 *Diamond and Related Materials* **5** 8
- [17] Zang C Y, Huang G F, Ma H A, Jia X P 2007 *Chin. Phys. Lett.* **24** 2991
- [18] Zang C Y, Chen K, Hu Q, Huang G F, Chen X Z, Jia X P 2009 *Journal of Synthetic Crystals* **38** 677 (in Chinese) [臧传义, 陈奎, 胡强, 黄国锋, 陈孝洲, 贾晓鹏 2009 人工晶体学报 **38** 677]

Effect of temperature on the (100) surface features of type Ib and type IIa large single crystal diamonds*

Zhang He¹⁾ Li Shang-Sheng^{1)†} Su Tai-Chao¹⁾ Hu Mei-Hua¹⁾ Zhou You-Mo¹⁾
Fan Hao-Tian¹⁾ Gong Chun-Sheng¹⁾ Jia Xiao-Peng²⁾ Ma Hong-An²⁾ Xiao Hong-Yu³⁾

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

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

(Received 8 May 2015; revised manuscript received 23 June 2015)

Abstract

In this paper, by choosing FeNiMnCo alloy as a catalyst and the (100) face of a seed crystal as the growth face, high quality type Ib and type IIa large diamond single crystals (diameter about 3–4 mm) can be successfully synthesized using temperature gradient method, at 5.6 GPa pressure and different temperatures between 1250–1340 °C. To control the diamond crystal morphology, the growth temperature should be adjusted. Then the morphology of the synthesized large diamonds is plate-like at low temperatures, tower-like at medium temperatures, and spire tower-like at high temperatures. For the same crystal morphology, the synthetic temperature of type IIa diamond single crystals is about 30 °C higher than that of type Ib. The central and angularity regions of the top (100) surface, for the synthesized samples of type Ib and type IIa large diamond single crystals at different temperatures, are examined by laser Raman microscope respectively. It is found that the black lines of the type Ib and type IIa large diamond single crystals become dimmed and dense on the same top surface from center to the edge. It is indicated that the priority growth mechanism is in the angularity regions, compared with the central regions. Namely the solute of carbon is primarily precipitated in the angularity regions of the (100) surface. With increasing synthesis temperature, the black lines on the top surface (100) of type Ib diamond single crystals become gradually denser, and the characteristics of the lines are transformed from irregular distribution to typical dendritic distribution. The reason of the above results is that the rate of carbon deposition (the growth rate of diamond crystal), which is along the direction of the diamond crystal [100], will gradually rise as the synthesis temperature of the crystal is increased. The characteristics of the lines on the top surfaces (100) of type IIa large diamond single crystals, which are synthesized under different temperatures, are similar to that of type Ib. However, the lines on the top (100) surface of type IIa diamonds are not so obvious and denser than that of type Ib diamonds at different synthesis temperatures. Similar characteristics of lines on the top (100) surface of both types of diamond single crystals can be explained by the axis and radial growth rate variation at different temperatures. These different characteristics of the lines are due to the fact that the growth rate of type IIa diamonds is slower than that of type Ib diamonds, and the nitrogen concentrations in type IIa diamonds are lower than those of type Ib diamonds. Finally, the full width at half maximum (5.554 cm^{-1}) of the tower-like type IIa diamond is narrower than that (5.842 cm^{-1}) of tower-like type Ib diamond from the test of Raman spectra. It is shown that the quality of type IIa diamond single crystals is better than that of type Ib.

Keywords: large diamond crystal, temperature gradient method, Raman spectra, crystal growth law

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

DOI: 10.7498/aps.64.198103

* Project supported by the Open Project of State Key Laboratory of Superhard Materials (Jilin University), China (Grant No. 201203), the Education Department of Henan Province, China (Grant Nos. 12A430010, 13A140792), the Opening Project of Henan Key Discipline Open Laboratory of Mining Engineering Materials, China (Grant No. KLMEM 2014-15), and the Program for Innovative Research Team of Henan Polytechnic University, China (Grant No. T2013-4).

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