

# 触媒组分对高温高压金刚石大单晶生长及裂纹缺陷的影响\*

肖宏宇<sup>1)</sup> 李勇<sup>1)†</sup> 鲍志刚<sup>2)</sup> 余彦超<sup>1)</sup> 王应<sup>1)</sup> 李尚升<sup>3)‡</sup>

1) (铜仁学院大数据学院, 铜仁 554300)

2) (洛阳理工学院数学与物理教学部, 洛阳 471023)

3) (河南理工大学材料科学与工程学院, 焦作 454000)

(2022年9月21日收到; 2022年10月20日收到修改稿)

本文利用六面顶压机, 在 5.6 GPa, 1250—1450 °C 的高压高温条件下, 分别选用 FeNiCo 和 NiMnCo 触媒合金开展了金刚石大单晶的生长实验, 系统地考察了触媒组分对金刚石单晶裂纹缺陷的影响. 首先, 通过对两种组分触媒晶体生长实验对比发现, 金刚石大单晶裂纹缺陷出现的概率与触媒组分相关联. 同 NiMnCo 触媒相比, FeNiCo 触媒生长的金刚石单晶更容易出现生长裂纹. 我们认为, 这与 FeNiCo 触媒黏度高、流动性差、碳素输运能力差、生长中晶体比表面积大, 进而导致其对生长条件稳定性的要求较高有关. 其次, 两种触媒极限增重速度和生长时间的关系曲线表明, 相同生长时间条件下, NiMnCo 触媒生长金刚石单晶的极限增重速度相对较大. 再次, 扫描电子显微镜测试结果表明, 裂纹缺陷的出现与否同晶体表面平整度的高低无必然联系, 表面平整度高的金刚石单晶内部也可能存在裂纹缺陷. 最后, 经对金刚石单晶傅里叶微区红外测试结果进行分析, 得出了氮杂质含量的高低与金刚石单晶裂纹缺陷的出现与否无内在关联性的研究结论.

**关键词:** 高温高压, 金刚石大单晶, 触媒, 裂纹缺陷

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

**DOI:** 10.7498/aps.72.20221841

## 1 引言

金刚石因其自身具备的诸多极限特性, 已在工业、科技、国防、军事、医疗卫生和航空航天等多个领域取得广泛应用<sup>[1-9]</sup>. 伴随着金刚石合成技术半个多世纪以来的发展与突破, 人造金刚石在推动科技发展和服务人类生活过程中所起的作用, 正受到越来越多科研工作者和相关从业人员的广泛关注. 进入新世纪以来, 随着中国六面顶压机缸径的逐年大型化和化学气相沉积 (CVD) 法生长金刚石单晶

技术的不断完善, 国内金刚石大单晶的产业化发展迅速<sup>[10,11]</sup>. 金刚石大单晶的应用拓展正展现出前所未有的勃勃生机<sup>[12]</sup>.

对于高温高压金刚石单晶生长而言, 触媒合金成分及特性是影响晶体生长的关键要素<sup>[13,14]</sup>. 2021年, Strelchuk 等<sup>[15]</sup>发表了在 FeAl 触媒合金体系下, B 掺杂高温高压金刚石不同扇区的形貌、结构和光学特征的研究成果. 2020年, Soffner 等<sup>[16]</sup>报道了 Mg 添加对 NiMn 触媒合金生长金刚石单晶的影响, 得出随 Mg 添加浓度的增加晶体形貌将从八面体转变为立方八面体形貌等结论. 2021年,

\* 国家自然科学基金 (批准号: 12064038)、河南省高等学校重点科研项目计划 (批准号: 20B140009) 和贵州省科技厅重点项目 (批准号: 黔科合基础-ZK[2021] 重点 019) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: likaiyong6@163.com

‡ 通信作者. E-mail: lishsh@hpu.edu.cn

苗等<sup>[17]</sup>以 FeNi 合金作为触媒,发表了硼氮协同掺杂高温高压金刚石单晶生长的研究成果,给出了氮元素的介入在降低硼掺杂金刚石载流子浓度的同时会提升晶体载流子迁移率的研究结论. 2020 年,李等<sup>[18]</sup>将  $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$  添加到 FeNiCo-C 体系中,合成得到了不包含单个替位氮元素而只含聚集态氮元素的金刚石单晶. 2017 年,李等<sup>[19]</sup>发表了 NiMnCo 和 FeNiCo 触媒对生长 IIa 型金刚石单晶影响的研究结果,得出了 Ti/Cu 除氮剂对于 FeNiCo 触媒的除氮效果较好的研究结论. 近年来,研究者对于高温高压金刚石单晶生长的相关研究,主要集中在不同触媒合金体系下生长金刚石的晶体形貌、杂质含量和电光学性质等方面,在触媒合金特性对金刚石单晶裂纹缺陷影响方面还未见报道.

在高温高压条件下,采取温度梯度法生长金刚石大单晶,因晶体裂纹缺陷与外围生长环境、样品组装稳定性、生长速度、合成工艺和触媒合金组分等诸多因素相关联,其成因较为复杂. 本研究围绕 FeNiCo 和 NiMnCo 两种触媒对高温高压金刚石大单晶生长及裂纹缺陷的影响,开展了较为系统的研究. 首先,在金刚石单晶裂纹缺陷出现的生长周期内,研究者开展了两种触媒生长金刚石大单晶的对比实验. 研究得到了同 FeNiCo 触媒相比, NiMnCo 触媒生长金刚石大单晶不易出现裂纹缺陷的实验结论,并对其微观机制问题进行了探讨. 其次,通过对金刚石单晶极限增重速度的分析,揭示了本研究选用两种触媒极限增重速度与生长时间关系的规律曲线. 再次,借助扫描电子显微镜 (SEM) 测试手段,对所合成金刚石晶体的表面形貌特征进行了标定. 最后,利用傅里叶微区红外 (FTIR) 测试,计算得到了检测金刚石样品的氮杂质含量. 研究得到了氮杂质含量的高低与金刚石单晶裂纹缺陷的出现与否无内在关联性的研究结论. 本研究成果对揭示金刚石大单晶裂纹缺陷的形成机理和完善金刚石大单晶的合成技术具有一定的积极促进作用.

## 2 实验

利用温度梯度法,选用铰链梁式六面顶高压高温合成设备,在 5.6 GPa, 1250—1450 °C 的高压高温条件下,以低指数 (100) 或 (111) 晶面相对发达的优质磨料级金刚石单晶作为引晶,以 FeNiCo 和 NiMnCo 合金作为触媒,以经过高温处理的纯度

为 99.99% 的高纯石墨粉作为碳源,开展了触媒组分对金刚石大单晶裂纹缺陷、增重速度、表面形貌和氮杂质含量等影响的系统研究. 图 1 给出了本研究用于金刚石大单晶生长的组装示意图.

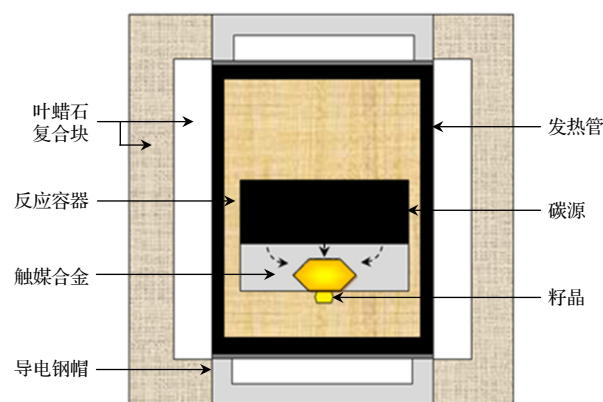


图 1 金刚石大单晶的生长组装示意图

Fig. 1. Sample assembly to treat synthesis diamond single crystals.

研究者将晶体增重与生长时间的比值,称为金刚石的增重速度. 在一定生长时间条件下,将生长优质金刚石单晶的最大增重速度称为该生长时间的极限增重速度. 研究中,通过改变发热体的形状来调节温度梯度,进而实现对金刚石单晶增重速度的调节.

## 3 结果与讨论

### 3.1 裂纹缺陷

在高温高压金刚石大单晶的各类晶体缺陷中,晶体裂纹缺陷对单晶品质的破坏程度远超前于杂质、包裹体、表面凹坑等其他晶体缺陷. 金刚石晶体中一旦出现裂纹,晶体的使用价值就几乎完全丧失. 在前期发表的研究论文中,我们重点讨论了降温工艺对金刚石单晶生长中裂晶问题的影响<sup>[20]</sup>. 为了更进一步探寻裂晶现象出现的规律,更好地揭示金刚石大单晶的生长规律和生长机理,研究者开展了触媒组分对金刚石大单晶裂纹缺陷影响的相关研究.

本研究选择在裂晶现象经常出现的 10 月至 11 月内,开展触媒组分对金刚石大单晶裂纹缺陷影响的晶体生长研究. 在前期研究中,课题组通过在晶体生长结束后引入缓慢降温工艺,有效地抑制了裂晶现象的发生<sup>[20]</sup>. 为了避免缓慢降温工艺处

理对本研究结论的干扰, 本研究并未在晶体生长实验中采取缓慢降温工艺. 研究在 5.6 GPa, 1250—1450 °C 的超高压高温极端条件下, 利用温度梯度法, 选用 FeNiCo 和 NiMnCo 两种合金作为触媒, 系统地开展了金刚石大单晶的晶体生长实验. 图 2 给出了采用上述两种触媒合金生长得到的部分金刚石单晶的光学显微照片. 图 2(a) 给出了选择 FeNiCo 合金作为触媒, 以籽晶的 (100) 晶向作为晶体生长方向合成得到的重量为 68.2 mg 的金刚石单晶照片. 从图 2(a) 照片中可以看出, 该晶体呈板状形貌, 晶体内部无明显肉眼可见的金属包裹体, 但在主生长方向的 (100) 扇区内部出现了大致与晶面边线平行、长度约为 3/5 晶体直径的裂纹. 图 2(b) 给出了同样选择 FeNiCo 合金作为触媒, 但以籽晶的 (111) 晶向作为晶体生长方向合成得到的重量为 15.6 mg 的金刚石单晶照片. 晶体除了在底部有少量点状和片状包裹体外, 在其他区域无明显包裹体出现, 但在晶体左上方 (111) 扇区内部出现了长度约为 1/4 晶体直径的裂纹. 图 2(c) 所示晶体为在相同的晶体生长环境下, 以籽晶的 (100) 晶向作为晶体生长方向, 触媒更换为 NiMnCo 合金, 课题组生长得到的重量为 60.9 mg 的金刚石单晶照片. 晶体呈板状形貌, 在晶体底部外围区域存在少量条状包裹体 (包裹体经打磨可以去除, 不影响晶体品质), 晶体品质为内部无裂纹的优质晶体. 图 2(d) 所示晶体为选用 NiMnCo 合金作为触媒, 以籽晶的 (111) 晶向作为晶体生长方向合成得到的重量为 17.8 mg 的金刚石单晶照片. 该晶体除了在籽晶与主晶体断面附近存在两处点状包裹外, 其他区域无明显包裹体出现, 内部也无晶体裂纹出现, 金刚石品质为优质.

为了考察触媒合金组分对金刚石单晶裂纹缺陷的影响, 研究者分别选用上述两种触媒进一步开展了晶体生长对比实验. 表 1 给出了部分晶体生长实验结果. 在表 1 的对比实验中可以看出, 选用 FeNiCo 触媒生长的 5 颗金刚石晶体中, 有 3 颗晶体出现了裂纹缺陷 (裂晶占比 60%); 而在选用 NiMnCo 触媒生长的 5 颗金刚石晶体中, 有 1 颗晶体出现了裂纹缺陷 (裂晶占比 20%). 通过对本研究晶体生长实验结果进行归纳总结得出结论: 在相同晶体生长条件下, 在 FeNiCo 触媒合金生长的金刚石单晶中, 晶体裂纹缺陷出现的概率要明显高于 NiMnCo 触媒合金所生长晶体.

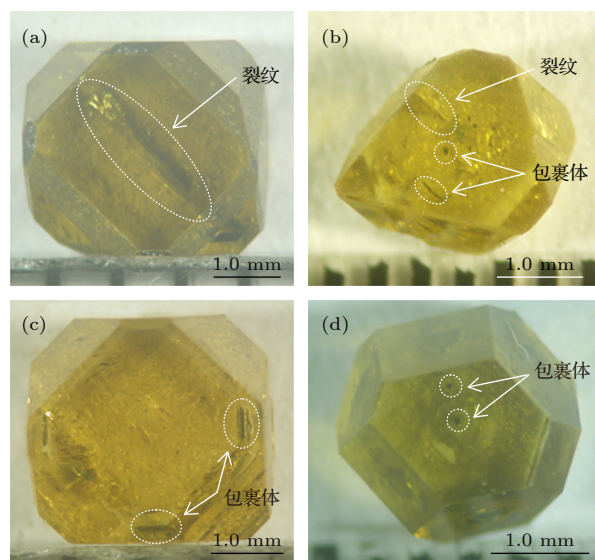


图 2 两种组分触媒生长金刚石大单晶的光学显微照片 (a), (b) FeNiCo 触媒; (c), (d) NiMnCo 触媒

Fig. 2. Optical micrographs of large diamond single crystals grown with two component catalysts: (a), (b) FeNiCo catalyst; (c), (d) NiMnCo catalyst.

表 1 两种触媒生长金刚石单晶的对比实验  
Table 1. Comparative experiment of diamond single crystal growth with two kinds of catalysts.

样品	触媒组分	晶体重量/mg	晶体裂纹
S1	FeNiCo	68.2	有, 裂纹长约3/5晶体直径(图2(a))
S2	FeNiCo	15.6	有, 裂纹长约1/4晶体直径(图2(b))
S3	FeNiCo	19.8	有, 晶体裂为2部分
S4	FeNiCo	20.9	无
S5	FeNiCo	18.3	无
S6	NiMnCo	60.9	无(图2(c))
S7	NiMnCo	17.8	无(图2(d))
S8	NiMnCo	21.6	无
S9	NiMnCo	19.4	无
S10	NiMnCo	18.5	有, 晶体裂开为5部分

下面进行晶体生长机理分析. 1) 在高温高压条件下, 采用温度梯度法合成金刚石大单晶, 在晶体生长结束后压力温度退回到常压常温的过程中, 金刚石晶体会承受较大的内应力和触媒外应力作用. 另外, 由于金刚石单晶是在液态触媒中进行外延生长, 生长缺陷和杂质元素不可避免地会在合成晶体中出现. 我们认为, 金刚石晶体裂纹缺陷的出现是由于生长缺陷和杂质元素的存在降低了晶体的抗压强度. 当晶体受到的内外应力超过其抗压强度时, 将出现大量的 C—C 共价键断裂, 进而导致

在金刚石晶体内部出现了宏观的晶体裂纹. 2) 在相同的晶体生长条件下, 与 NiMnCo 触媒合金相比较, 采用 FeNiCo 触媒合金生长的金刚石大单晶中更容易出现晶体裂纹. 我们认为, 这与 FeNiCo 触媒合金黏性相对较高、最终导致其抗外部环境波动能力差有关. 课题组曾对触媒黏性对优质克拉级金刚石单晶生长的影响开展过相关研究<sup>[21]</sup>, 曾得出高黏性触媒较低黏性触媒流动性差、碳素输运能力低的研究结论. 金刚石晶体外延生长遵循化学能最低原理, 晶体前端生长面不是同步生长, 晶面边缘区域优先生长, 而晶面内部区域生长相对滞后且多呈阶梯形生长<sup>[22]</sup>. 我们认为, 在金刚石前端生长面的滞后生长区域, 高黏性触媒相对较低的碳素输运能力会使其生长速度更加滞后, 其晶面生长的同步性相对低黏性触媒所生长晶体更差, 从而会形成相对较大的“比表面积”. 因金刚石大单晶的合成周期较长(几十甚至上百小时), 当晶体生长的外部环境发生较大波动(如昼夜温差较大)时, 晶体生长缺陷更容易在“比表面积较大/晶面生长同步性差”的高黏性触媒所合成晶体中出现, 进而降低所合成晶体品质, 最终导致金刚石单晶在晶体生长结束时的内外应力作用下出现裂纹缺陷. 因此, 在相同的晶体生长条件下, 当分别采用黏性相对较高的 FeNiCo 触媒和低黏性的 NiMnCo 触媒生长金刚石晶体时, 裂纹缺陷在 FeNiCo 触媒所生长晶体中出现的概率更大.

### 3.2 增重速度

在高温高压合成设备上, 以籽晶的 (100) 晶向作为晶体生长方向, 在 24 h 的合成周期内, 本研究分别对 FeNiCo 合金和 NiMnCo 合金生长优质金刚石大单晶的极限增重速度进行了系统研究, 研究得到了优质金刚石大单晶极限增重速度与生长时间关系的晶体生长规律曲线, 如图 3 所示.

两种触媒合金生长金刚石单晶的极限增重速度与生长时间的关系曲线表明(见图 3): 1) 高温高压法生长金刚石大单晶, 单晶的极限增重速度随着晶体生长时间的延长而逐渐增大; 2) 在晶体生长时间相同的条件下, NiMnCo 触媒生长金刚石晶体的极限增重速度均高于 FeNiCo 触媒. 金刚石大单晶极限增重速度随生长时间的延长而逐渐增加. 这是由于随着晶体生长时间的延长, 金刚石晶体的尺寸逐渐变大, 晶体接收碳素的能力也随之增强, 进

而导致优质金刚石单晶的极限增重速度逐渐增大. 在生长时间相同的条件下, 同 FeNiCo 触媒相比, NiMnCo 触媒生长金刚石单晶的极限增重速度较大. 对应于 24 h 的生长时间, FeNiCo 触媒生长金刚石单晶的极限增重速度为 3.69 mg/h, NiMnCo 触媒生长金刚石单晶的极限增重速度为 4.01 mg/h. 我们认为, 低黏性触媒的流动性较好, 导致其对碳素的输运能力相对较强. 在相同晶体生长时间内, 低黏性触媒可以提高更充足的碳素用于金刚石单晶外延生长. 因此, 低黏性 NiMnCo 触媒生长金刚石单晶的极限增重速度要高于 FeNiCo 触媒.

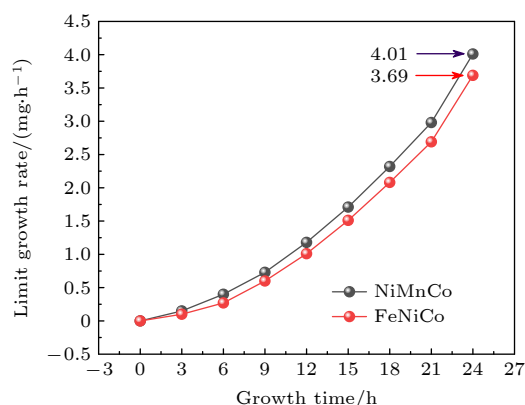


图 3 两种触媒体系生长金刚石单晶极限增重速度与生长时间的关系曲线

Fig. 3. The relationship between the limit growth rate and the growth time of diamond crystal grown with two kinds of catalyst systems.

### 3.3 SEM 测试

利用 SEM 测试手段分别对 FeNiCo 触媒和 NiMnCo 触媒生长金刚石大单晶的表面特征进行表征. 图 4 给出了图 2(a)–(d) 所示金刚石单晶的表面形貌测试结果. SEM 测试结果表明, 测试样品的表面均较为平整. 图 4(a) 和图 4(b) 是采用 FeNiCo 触媒生长金刚石大单晶的表面特征测试照片. 以 (100) 晶向作为生长方向, 图 4(a) 测试晶体(图 2(a) 所示晶体) 在视窗下方区域有少量“块状或条状凸起”外, 晶体表面存在数量较多的椭圆形浅坑或弯曲的浅沟, 晶体表面整体较为平整. 以 (111) 晶向作为生长方向, 图 4(b) 测试晶体(图 2(b) 所示晶体) 在视窗下方区域存在一定数量的“点状凸起”, 晶体表面其他区域较为平整, 其晶体表面平整度优于图 2(a) 所示晶体. 图 4(c), (d) 是采用 NiMnCo 触媒生长金刚石大单晶的表面特征测试照片. 以

(100) 晶向作为生长方向, 图 4(c) 测试晶体 (图 2(c) 所示晶体) 表面除了在右半边出现了金刚石生长常见的“枝蔓状生长纹理”外<sup>[23]</sup>, 在晶体表面左方存在一定数量的点状凸起, 但晶体表面整体较为平整. 以 (111) 晶向作为生长方向, 图 4(d) 测试晶体 (图 2(d) 所示晶体) 除掉在视窗左侧区域存在少量“点状或条状凸起”外, 其他区域无明显的凹坑或凸起, 晶体表面整体平整度较高.

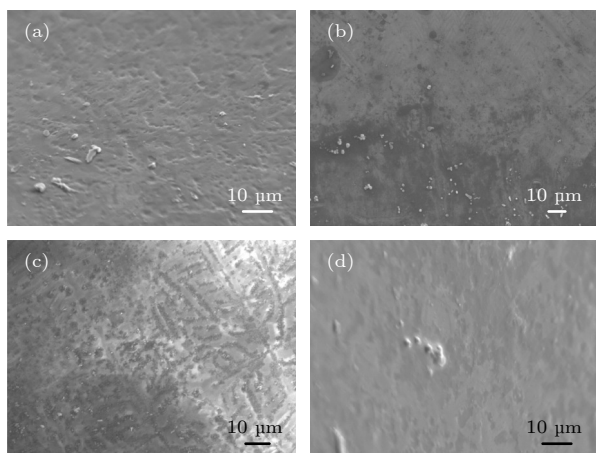


图 4 两种触媒生长金刚石单晶的 SEM 测试结果 (a) 图 2(a) 所示晶体; (b) 图 2(b) 所示晶体; (c) 图 2(c) 所示晶体; (d) 图 2(d) 所示晶体

Fig. 4. Scanning electron microscope photographs of diamond single crystals using different seed-crystals in diameters: (a) Diamond crystal of Fig. 2(a); (b) diamond crystal of Fig. 2(b); (c) diamond crystal of Fig. 2(c); (d) diamond crystal of Fig. 2(d).

如前所述, 图 4(a) 和图 4(b) SEM 测试样品存在裂纹缺陷, 而图 4(c) 和图 4(d) 表明样品为不存在裂纹缺陷的优质金刚石单晶. 综合 SEM 测试结果和金刚石晶体裂纹存在情况可以得出结论: 对于高温高压条件下生长的金刚石大单晶而言, 裂纹缺陷的出现与否同晶体表面平整度的高低无必然联系, 即使晶体的表面平整度较高, 裂纹缺陷也有可能在晶体内部出现.

### 3.4 N 含量测试

研究中采用微区红外测试 (FTIR) 方法对金刚石单晶的氮含量进行表征<sup>[24–26]</sup>. 本研究在傅里叶红外光谱仪上分别对 FeNiCo 触媒和 NiMnCo 触媒生长金刚石单晶的 N 杂质含量进行了标定. (关于 N 含量的计算方法, 可以参考文献<sup>[20]</sup>, 这里不再赘述.)

在图 5 所示的测试谱中, 分别给出了采用上述两种触媒生长的图 2(a) 和图 2(c) 对应晶体的 FTIR 测试结果. 通过对样品测试结果进行计算得出: 对于图 5(a) FeNiCo 触媒合成的金刚石单晶 (图 2(a) 对应晶体), 其氮含量约为  $3.66 \times 10^{-4}$ ; 图 5(b) NiMnCo 触媒合成的金刚石样品 (图 2(c) 对应晶体) 氮杂质含量约为  $4.48 \times 10^{-4}$ . 综合上述研究结果, 在氮杂质含量相对较低的图 2(a) 金刚石单晶内部出现了裂纹缺陷, 而在氮杂质含量相对较高的图 2(c) 金刚石单晶内部无裂纹缺陷. 由此可见, 金刚石单晶氮杂质含量高不是导致其内部出现裂纹缺陷的原因. 因此, 氮杂质含量的高低与金刚石单晶裂纹缺陷的出现与否无内在关联性.

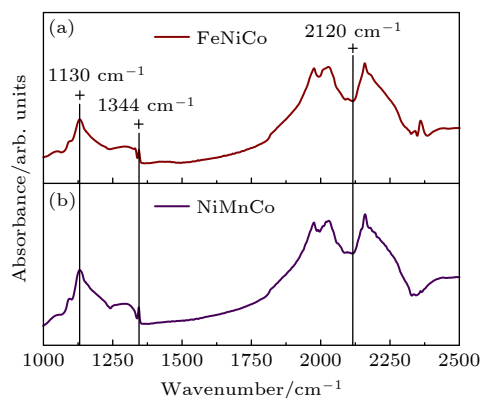


图 5 金刚石大单晶的微区红外吸收谱测试  
Fig. 5. FTIR curve of diamond single crystals.

## 4 结论

通过对 FeNiCo 和 NiMnCo 触媒生长金刚石单晶的裂纹缺陷出现规律进行总结、极限增重速度分析、表面形貌标定和 N 杂质含量测试, 得到了以下主要结论.

1) 在裂晶现象出现的金刚石生长周期内, 采用高黏性 FeNiCo 触媒合成金刚石单晶的裂纹缺陷出现概率要明显高于低黏性的 NiMnCo 触媒.

2) 优质金刚石大单晶的极限增重速度随生长时间的延长而逐渐增大; 对于本研究选用的两种触媒, 在相同生长时间和生长条件下, NiMnCo 触媒生长晶体的极限增重速度相对较大.

3) 金刚石单晶裂纹缺陷与晶体表面平整度无内在关联性, 即使金刚石晶体的表面平整度较好, 但在晶体内部也可能有裂纹缺陷出现.

4) 氮杂质含量的高低与金刚石单晶裂纹缺陷

的出现与否无内在关联性, 在氮杂质含量较低的金  
刚石晶体内部, 也可能有裂纹缺陷出现。

## 参考文献

- [1] Strong H M 1963 *J. Phys. Chem.* **39** 2057
- [2] Bovenkerk H P, Bundy F P, Hall H T, Strong H M, Wentorf Jr R H 1959 *Nature* **184** 1094
- [3] Ma Y M, Eremets M, Oganov A R, Xie Y, Trojan, Medvedev S 2009 *Nature* **458** 182
- [4] Liu X B, Chen X, Singh D J, Stern R A, Wu J S, Petitgirard S, Bina C R, Jacobsen S D 2019 *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **116** 7703
- [5] Pallyanov Y N, Borzdov Y, Kupriyanov I, Gusev V, Khokhryakov A, Sokol A 2001 *Diamond Relat. Mater.* **10** 2145
- [6] Pallyanov Y N, Kupriyanov I N, Borzdov Y M, Sokol A G, Khokhryakov A F 2009 *Cryst. Growth Des.* **9** 2922
- [7] Borzdov Y, Pallyanov Y, Kupriyanov I, Gusev V, Khokhryakov A, Sokol A, Efremov A 2002 *Diamond Relat. Mater.* **11** 1863
- [8] 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
- [9] Wang C X 2021 *Ph. D. Dissertation* (Changchun: Jilin University) (in Chinese) [王春晓 2021 博士学位论文 (长春: 吉林大学)]
- [10] Ralchenko V, Sedov V, Martyanov A, et al. 2022 *Carbon* **190** 10
- [11] Meng X M, Tang W Z, Hei L F, Li C M, Askari S J, Chen G C, Lu F X 2008 *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* **26** 485
- [12] Yao Y, Sang D D, Duan S S, Wang Q L, Liu C L 2021 *Nanotechnology* **32** 332501
- [13] Sumiya H, Toda N, Satoh S 2002 *J. Cryst. Growth* **237-239** 1281
- [14] Kanekoa J, Yonezawa C, Kasugai Y, Sumiya H, Nishitani T 2000 *Diamond Relat. Mater.* **9** 2019
- [15] Strelchuk V V, Nikolenko A S, Lytvyn P M, Ivakhnenko S O, Kovalenko T V, Danlyenko I M, Malyyuta S V 2021 *Semicond. Phys. Quantum* **24** 261
- [16] Soffner L T S, Dos Santos A A A, Trindade D W, Filgueira M, Azevedo M G 2020 *J. Cryst. Growth* **550** 125888
- [17] Miao X Y, Ma H A, Zhang Z F, Chen L C, Zhou L J, Li M S, Jia X P 2021 *Chin. Phys. B* **30** 068102
- [18] Li Y, Liao J H, Wang Y, She Y C, Xiao Z G, An J 2020 *Opt. Mater.* **101** 109735
- [19] Li S S, Zhang H, Su T C, Hu Q, Hu M H, Gong C S, Ma H A, Jia X P, Li Y, Xiao H Y 2017 *Chin. Phys. B* **26** 068102
- [20] Xiao H Y, Qin Y K, Liu L N, Bao Z G, Tang C J, Sun R R, Zhang Y S, Li S S, Jia X P 2018 *Acta Phys. Sin.* **67** 140702 (in Chinese) [肖宏宇, 秦玉琨, 刘利娜, 鲍志刚, 唐春娟, 孙瑞瑞, 张永胜, 李尚升, 贾晓鹏 2018 物理学报 **67** 140702]
- [21] Strong H M, Hanneman R E 1967 *J. Chem. Phys.* **46** 3668
- [22] Xiao H Y, Qin Y K, Li S S, Ma H A, Jia X P 2011 *Diamond Abrasives Eng.* **31** 25 (in Chinese) [肖宏宇, 秦玉琨, 李尚升, 马红安, 贾晓鹏 2011 金刚石与磨料磨具工程 **31** 25]
- [23] Wentorf R H, Jr 1971 *J. Phys. Chem.* **76** 18
- [24] 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
- [25] Kiflawi I, Mayer A E, Spear P M, van Wyk J A, Woods G S 1994 *Philos. Mag. B* **9** 1141
- [26] Fang C, Shen W X, Zhang Y W, Mu P Y, Zhang Z F, Jia X P 2019 *Cryst. Growth Des.* **19** 3955

# Effect of catalyst composition on growth and crack defects of large diamond single crystal under high temperature and pressure\*

Xiao Hong-Yu<sup>1)</sup> Li Yong<sup>1)†</sup> Bao Zhi-Gang<sup>2)</sup> She Yan-Chao<sup>1)</sup>  
Wang Ying<sup>1)</sup> Li Shang-Sheng<sup>3)‡</sup>

1) (*School of Data Science, Tongren University, Tongren 554300, China*)

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

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

( Received 21 September 2022; revised manuscript received 20 October 2022 )

## Abstract

Under the condition of 5.6 GPa and 1250–1450 °C, the diamond single crystals are synthesized in a cubic anvil high-pressure and high-temperature apparatus. High-purity FeNiCo solvents or NiMnCo solvents are chosen as the catalysts. High-purity (99.99%) graphite powders selected as a carbon source. High-quality abrasive grade diamond single crystals with relatively developed (100) or (111) crystal planes are used as crystal seeds. The effects of catalyst composition on crack defects in diamond single crystals are studied carefully. Firstly, using FeNiCo and NiMnCo catalysts respectively, we carry out the diamond single crystal growth experiments. It is found that under the same crystal growth condition, the probability of crystal crack defects in diamond single crystals grown with FeNiCo catalyst is significantly higher than that of crystals grown with NiMnCo catalyst. We believe that this is related to the high viscosity, poor fluidity of FeNiCo catalyst melt, and the large specific surface area of the crystal during growth, which leads to its high requirements for the stability of growth conditions. Secondly, the relationship between the growth time and the limit weight gain speed of the diamond single crystal synthesized, respectively, by FeNiCo catalyst and NiMnCo catalyst are investigated. The results are shown below. 1) The limiting growth rate of diamond single crystal increases with the growth time going by. 2) In the same growth time, the limit growth rate of diamond crystal grown with NiMnCo catalyst is higher than that of diamond crystal grown with FeNiCo catalyst. Thirdly, by scanning electron microscopy (SEM), we calibrate the surface morphology of the synthesized diamond single crystal. The test results show that the diamond single crystal has a high surface flatness. Even for the crystals with crack defects in the interior, the surface flatness is still good. However, Fourier transform infrared (FTIR) measurements show that the nitrogen impurity content of diamond crystal grown by FeNiCo catalyst with crack defect is about  $3.66 \times 10^{-4}$ . The content of nitrogen impurity in the crystal grown by NiMnCo catalyst without crack defect is about  $4.88 \times 10^{-4}$ . The results show that there is no direct correlation between nitrogen impurity content and crack defects in diamond crystal.

**Keywords:** high temperature and high pressure, diamond single crystals, catalyst, crack defect

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

**DOI:** 10.7498/aps.72.20221841

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 12064038), the Natural Science Foundation of the Henan Higher Education Institutions of China (Grant No. 20B140009), and the Key Projects of Guizhou Provincial Science and Technology Department, China (Grant No. Qiankehejichu ZK [2021] Key 019).

† Corresponding author. E-mail: [likaiyong6@163.com](mailto:likaiyong6@163.com)

‡ Corresponding author. E-mail: [lishsh@hpu.edu.cn](mailto:lishsh@hpu.edu.cn)

## 触媒组分对高温高压金刚石大单晶生长及裂纹缺陷的影响

肖宏宇 李勇 鲍志刚 余彦超 王应 李尚升

### Effect of catalyst composition on growth and crack defects of large diamond single crystal under high temperature and pressure

Xiao Hong-Yu Li Yong Bao Zhi-Gang She Yan-Chao Wang Ying Li Shang-Sheng

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 72, 020701 (2023) DOI: 10.7498/aps.72.20221841

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.72.20221841>

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

---

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

#### 高温高压下金刚石大单晶研究进展

Research progress of large diamond single crystals under high pressure and high temperature

物理学报. 2020, 69(23): 238101 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200692>

#### Ib型金刚石大单晶的限形生长

Shape controlled growth for type Ib large diamond crystals

物理学报. 2018, 67(16): 168101 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180356>

#### 降温工艺对宝石级金刚石单晶品质的影响

Effects of cooling process on qualities of Gem-diamond single crystals

物理学报. 2018, 67(14): 140702 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180207>

#### 籽晶尺寸对宝石级金刚石单晶生长的影响

Effects of seed crystal size on growth of gem-diamond single crystal

物理学报. 2019, 68(2): 020701 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20181855>

#### 硼硫协同掺杂金刚石的高压合成与电学性能研究

Synthesis of diamond co-doped with B and S under high pressure and high temperature and electrical properties of the synthesized diamond

物理学报. 2019, 68(9): 098101 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190133>

#### 稠密流体氮高温高压相变及物态方程

Phase transition and equation of state of dense liquid nitrogen at high temperature and high pressure

物理学报. 2022, 71(15): 158701 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220124>