DOI: 10.11858/gywlxb.20190708

籽晶{100}面形状对高温高压合成金刚石大单晶的影响

王 遥,马红安,杨志强,丁路遥,王战轲,贾晓鹏

(吉林大学物理学院超硬材料国家重点实验室,吉林 长春 130012)

摘要: 选用不同形状的{100}金刚石籽晶面,以 NiMnCo 合金为触媒,利用温度梯度法在压力为 5.5 GPa、温度为 1260～1300 ℃ 的条件下,合成 Ib 型金刚石大单晶。通过光学显微镜和电子显微镜对晶体的形貌进行表征。研究发现,将合成籽晶的{100}晶面切割成不同形状,只会令晶体的长宽比发生改变,晶体并不会因籽晶形状的改变而偏离{100}晶体的正常形貌。晶体的合成质量受到籽晶长宽比的影响:在籽晶长宽比较小的情况下,晶体的合成质量能够得到保证;但当籽晶长宽比过大时,合成晶体的下表面出现较多缺陷。关于籽晶形状对晶体生长情况影响的研究,揭示了籽晶形状与合成晶体形貌之间的关系,有利于更深入理解晶体的生长过程和外延生长机理,对于今后合成不同形貌的金刚石具有借鉴意义。同时此项研究有助于扩大籽晶的选取范围,降低籽晶的选择难度,提升工业级金刚石的利用率,为合成金刚石大单晶的籽晶选取提供了技术支持。

关键词: 籽晶形貌;金刚石合成;高温高压;温度梯度法

中图分类号: O521.3 **文献标识码:** A

金刚石是具有众多优良性质的极限功能材料,拥有优良的光学、热学和电学性质以及最大的机械硬度,许多领域对金刚石及其相关材料的需求量越来越大[1−7]。随着对人工合成金刚石研究的不断深入,人们发现人工合成金刚石的结果与合成使用的籽晶具有密切的联系[8−11]。因此,对于籽晶的研究引起了众多科研工作者的兴趣。Hirmke 等[12] 的研究表明在化学气相沉积(Chemical Vapor Deposition)合成体系中,籽晶基底的缺陷是造成晶体缺陷的重要原因。刘晓兵等[8] 的研究表明,在高温高压膜生长法(Film Growth Method)体系中金刚石单晶的生长速度、晶向和形貌都会受到籽晶的影响,初期籽晶的形貌和原始晶面的晶体取向决定了合成晶体的形貌。

温度梯度法(Temperature Gradient Method)是目前合成金刚石大单晶最主要的手段,所合成金刚石晶体的品质更为突出,应用范围也更为广泛[13−16]。通过膜生长法合成的工业级金刚石单晶通常被用来作为温度梯度法合成金刚石大单晶的籽晶。臧传义等[9−10] 的研究表明,在温度梯度法体系中,改变籽晶的粒度会影响晶体的生长速度和合成质量,改变选用籽晶的晶面会影响晶体形貌和晶体随温度的变化趋势。但是关于籽晶的形状与合成晶体之间的关系目前尚未见报道。由于缺乏对籽晶形状与合成晶体之间关系的认识,目前常挑选优质的{100}晶面作为籽晶的晶面以获得优质晶体。然而从市场上获得的工业级金刚石合格率偏低,晶面常有缺陷或变形,所以使用时需要从大量的籽晶中进行精细的挑选,造成对工业级金刚石以及人工的浪费。因此,研究异形{100}籽晶对金刚石人工合成的影响,对

* **收稿日期:** 2019-01-10; **修回日期:** 2019-01-22

基金项目: 国家自然科学基金(11604246, 51772120, 51872112, 11804305);吉林省科技发展计划(20180201079GX)

作者简介: 王 遥(1993—),男,硕士研究生,主要从事高温高压合成研究. E-mail: 923221532@qq.com

通信作者: 马红安(1974—),男,博士,教授,主要从事高温高压合成研究. E-mail: maha@jlu.edu.cn
贾晓鹏(1962—),男,博士,教授,主要从事高温高压合成研究. E-mail: jiaxp@jlu.edu.cn

工业生产中如何挑选合适的籽晶以及扩大籽晶的选择范围具有指导意义，对今后合成特殊形貌的金刚石单晶也有借鉴意义。

1　实　验

1.1　实验组装和样品处理

实验组装见图 1。实验所用的仪器是国产铰链式六面顶压机（SPD6×1200），通过电加热方式获得实验所需的温度[17–18]。所有实验使用的异形籽晶都是由{100}金刚石单晶经激光切割而成，置于腔体的低温端。碳源由高纯度（99.99%）鳞片状石墨粉压制而成，置于腔体的高温端。触媒为 NiMnCo 合金，置于碳源与籽晶之间。合成时，在高温高压作用下碳素溶解在触媒中，由于触媒上下端存在温度梯度，使得碳素在触媒中的溶解度存在差值，高温端溶解度大，低温端溶解度小。溶解度的差值使得碳素不断从高温端向低温端扩散，扩散的碳素在低温端过饱和并在籽晶上以金刚石的形式析出，如此实现金刚石晶体的不断生长[19–21]。合成前将组装好的实验模块放入 120 ℃ 烘箱内烘制 3 h 后再进行实验，以排除空气中吸附的水分对实验结果的影响。合成结束后，将样品置于体积比为 1∶3 的浓硫酸和浓硝酸混合液中进行热处理，以清除晶体表面的杂质。

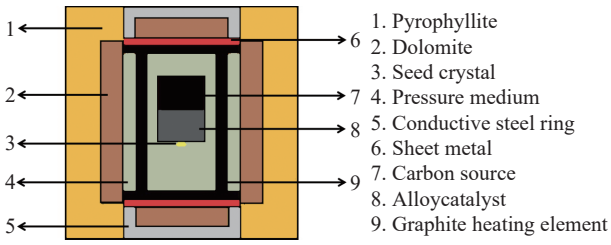


图 1　实验组装示意图

Fig. 1　Schematic of experimental assembly

在实验过程中，合成压力根据标压物质 Bi、Tl、Ba 的高压相变点所建立的油压与腔体压力关系标定，合成温度则根据 Pt6%Rh-Pt30%Rh 热电偶测定的输入功率与腔体温度之间的关系标定[22–23]。

1.2　样品表征

样品经酸处理后，通过光学显微镜观察其宏观形貌和晶体质量，对合成晶体及籽晶的形貌尺寸进行对比，以研究籽晶形貌与晶体形貌之间的关系。通过扫描电子显微镜（SEM）观察晶体籽晶部位的微观形貌，进一步从微观上分析金刚石的外延生长机理。

2　分析和讨论

2.1　合成金刚石形貌与籽晶形状的关系

实验结果如表 1 所示。实验在 NiMnCo-C 体系中进行，合成压力约为 5.5 GPa，合成温度为 1260～1300 ℃，通过改变籽晶{100}面的形状进行合成实验。在实验中将籽晶的{100}晶面用激光分别切割成正方形、圆形、正三角形（Equilateral Triangle, ET）、直角三角形（Right Triangle, RT）、大长宽比长方形（Large Aspect Ratio Rectangle, LARR）等不同图形，如图 2 所示。用切割成不同形状的籽晶在相同

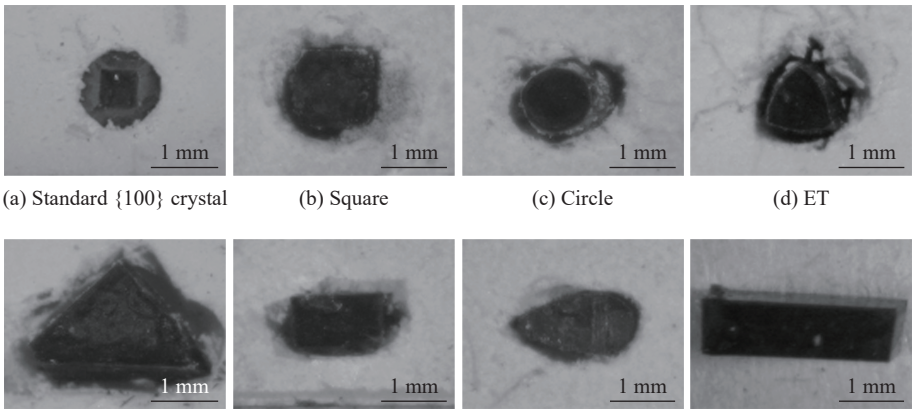
表 1　不同形貌籽晶合成晶体的实验结果

Table 1　Synthesis experimental results of seed crystal with different morphologies

Sample No.	Seed shape	Seed size/mm	Synthesis time/h	Crystal size/mm
a	Uncut	0.8/0.8	18	3.5/3.3
b	Square	1.1/1.1	8	2.9/2.9
c	Circle	1.0/1.0	7	2.3/2.1
d	ET	1.1/0.9	12	3.1/3.0
e	RT	2.2/1.4	11	3.5/2.9
f	Rectangle	1.3/0.9	11	2.5/2.2
g	Droplet	1.6/0.8	12	4.0/3.0
h	LARR	2.6/0.8	11	4.9/3.6

的条件下合成金刚石，合成情况如图 2 所示。为了更直观地研究晶体形貌与籽晶的关系，本研究给出了晶体的上下表面形貌图像。从图 2 中可以看出，籽晶的位置均大体位于晶体的中心。

图 3(a)所示晶体是由未经切割的{100}籽晶合成的标准{100}晶体。将籽晶切割成边长为 1.1 mm 的正方形时，如图 2(b)所示，在合成时间为 8 h 的条件下，合成晶体长 2.9 mm，宽 2.9 mm，晶体长宽比为 1.0，如图 3(b)所示。对比图 3(a)和图 3(b)可以看出，两块晶体的形貌相近，表明切割成正方形的籽晶和未经切割的籽晶合成出的晶体效果是相同的。将籽晶切割为直径为 1 mm 的圆形时，如图 2(c)所

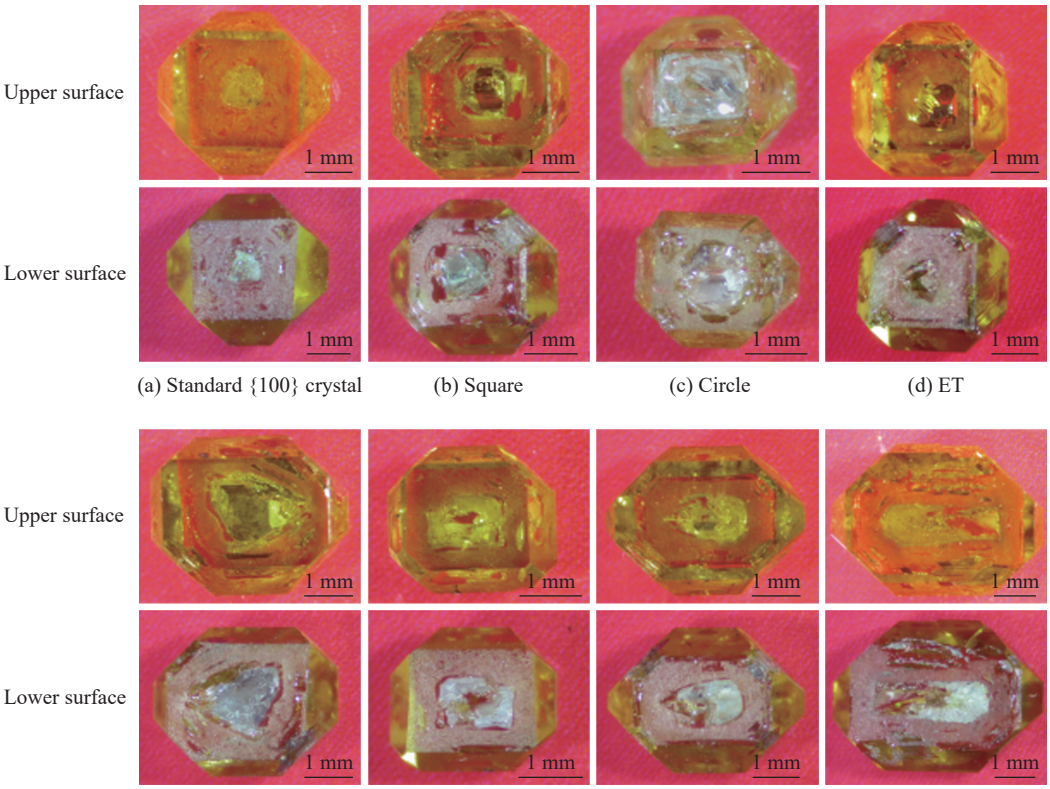


(a) Standard {100} crystal　(b) Square　(c) Circle　(d) ET

(e) RT　(f) Rectangle　(g) Droplet　(h) LARR

图 2　实验用籽晶

Fig. 2　The seed crystal



(a) Standard {100} crystal　(b) Square　(c) Circle　(d) ET

(e) RT　(f) Rectangle　(g) Droplet　(h) LARR

图 3　不同形貌籽晶合成的金刚石晶体上下表面

Fig. 3　The upper and lower surfaces of diamonds synthesized by seed crystals with different morphologies

示，在合成时间为 7 h 的条件下，合成晶体长宽比为 1.1，晶体上表面在合成后期出现熔坑，但和籽晶接触的下表面仍然完好，见图 3(c)。将籽晶切割成边长为 1.1 mm 的等边三角形(长与高的比值为 1.2)时，如图 2(d)所示，在合成时间为 12 h 的条件下，合成晶体的长为 3.1 mm，宽为 3.0 mm，长宽比为 1.0，如图 3(d)所示。对比图 3(a)～图 3(d)发现，由于籽晶具有较好的旋转对称性，晶体在三维生长过程中同族晶面的生长速度相同。因此圆形、三角形和正方形籽晶合成的晶体都与{100}晶体的形状相同，合成晶体依然保持着旋转对称性和中心对称性，并未体现出圆形或三角形的特征。

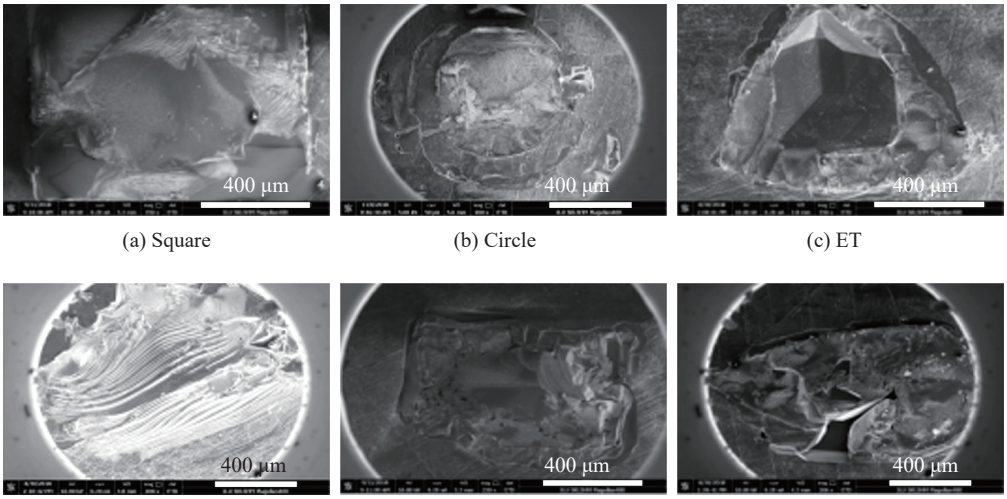
将籽晶切割成长度为 2.2 mm、高为 1.4 mm(长和高的比值为 1.6)的直角三角形时，如图 2(e)所示，在合成时间为 11 h 的条件下，合成晶体长 3.5 mm，宽 2.5 mm，长宽比为 1.2，如图 3(e)所示。将籽晶切割成长为 1.3 mm、宽为 0.9 mm(长宽比为 1.4)的长方形时，如图 2(f)所示，在合成时间为 11 h 的条件下，合成晶体长 2.5 mm，宽 2.2 mm，长宽比为 1.1，如图 3(f)所示。将籽晶切割成长为 1.6 mm、宽为 0.8 mm(长宽比为 2.0)的水滴状时，如图 2(g)所示，在合成时间为 12 h 的条件下，合成晶体的长 4.0 mm，宽 3.0 mm，长宽比为 1.3，如图 3(g)所示。对比图 3(b)、图 3(d)和图 3(e)、图 3(f)可以看出，水滴状籽晶与直角三角形籽晶对合成晶体的影响几乎等效于长方形籽晶，仅起到拉长晶体的作用，合成晶体的整体形貌仍然接近一个{100}晶体的形貌。从图 3(f)和图 3(g)可以看出，虽然水滴形和直角三角形籽晶的中心对称性较差，但合成晶体却能保持良好的中心对称性。实验结果表明，由于在金刚石晶体的三维生长过程中，晶体同族晶面的生长速度相同，晶体表面随着晶体的生长而不断远离籽晶，籽晶对晶体形貌的影响随着晶体的生长而不断弱化。因此，晶体不会同籽晶一样呈现直角三角形或水滴形，仍然具有中心对称性和轴对称性。

上述实验都是在籽晶长宽比小于 2 的条件下进行的，籽晶长宽比的差异相对不大，合成晶体的长宽比也比较小，合成晶体的质量较高，缺陷较少，晶体颜色呈现淡黄色。当籽晶的长宽比大幅度增加时，如图 2(h)所示，将籽晶的{100}面切割成长为 2.6 mm、宽为 0.8 mm(长宽比为 3.3)的大长宽比长方形，在合成时间为 11 h 的条件下，合成晶体长 4.9 mm，宽 3.6 mm，长宽比仅为 1.4。可以看出，该晶体的长宽比远远小于籽晶的长宽比，如图 3(h)所示。与图 3(f)相比，二者的合成时间和合成条件相同，籽晶的长宽比由 1.4 增加到 3.3，但合成晶体的长宽比仅由 1.1 增长到 1.4；并且晶体的下表面出现很多缺陷，但上表面却能保持光滑。该现象可以从两方面进行分析。一方面，合成腔体采取旁热式加热，晶床的导热性较差，使晶床轴向存在温差[23−24]。籽晶长宽比的增大令籽晶长度变得过长，由于籽晶受晶床温差的影响比较明显，由此导致初期晶体生长不均匀。籽晶面积大幅度增加，超过了合成优质籽晶的临界粒度[5]。因此，合成晶体的质量变差，晶体下表面出现明显的缺陷，如图 3(h)所示。另一方面，金刚石具有极高的热导率，随着晶体的生长，上表面远离晶床，晶体受晶床温差的影响变小，生长变得稳定。因此，晶体下表面出现缺陷，但上表面却能保持完整。实验结果表明：籽晶长宽比的大幅度增加对合成晶体长宽比的影响相对有限，晶体长宽比的改变量小于籽晶长宽比的改变量；过度增大籽晶长宽比会降低晶体的合成质量，导致晶体下表面出现缺陷。

2.2　微观形貌分析

通过 SEM 显微照片(见图 4)，可以更加清晰地看到不同形状的籽晶在晶体上留下的痕迹，更加直观地观察籽晶与晶体接触面的微观形貌。

SEM 照片显示，利用不同形状籽晶合成的晶体，虽然籽晶在晶体上留下了清晰的印记，但是与图 3 对比可以看出，籽晶本身的形状并没有在晶体上得到体现，利用不同形状籽晶合成的晶体形貌仍然和{100}晶体相同。该现象可以从晶体生长模式来考虑。金刚石在生长过程中，碳原子的排布方式由籽晶的晶格结构和晶体取向决定，二者并没有随着籽晶形状的变化而发生改变，因此碳原子的排布方式也没有发生改变[8]。另外，采用温度梯度法合成晶体时，晶体在籽晶上的生长是由中间向四周的三维生长模式，晶体形状并不受限于籽晶形状。所以改变籽晶的形状后，晶体仍然按照{100}晶面的固有生长模式生长{100}晶体。



(a) Square　(b) Circle　(c) ET

(d) RT　(e) Rectangle　(f) Droplet

图 4　籽晶部位的 SEM 照片

Fig. 4　SEM photos at the location of seed crystals

3　结　论

在高温高压下利用温度梯度法，选用不同形状的{100}籽晶合成金刚石大单晶，研究了金刚石的生长情况，得出如下结论：(1)使用不同形状{100}籽晶合成的晶体，其形貌仍然趋近于正常的{100}晶体；(2){100}籽晶的形状对晶体形状造成的影响主要体现在长宽比上，当籽晶的长宽比改变后，晶体长宽比也会随之发生相应的改变，但改变量小于籽晶长宽比的改变量；(3)籽晶形状的改变和长宽比的少量改变并不影响晶体的合成质量，但在籽晶长宽比过大时，晶体下表面会出现明显的缺陷，晶体合成质量随之降低。研究证明了利用温度梯度法生长金刚石时，晶体只会按照{100}籽晶晶面的固有生长模式生长，晶体形貌不会因为籽晶晶面形状的改变而发生根本性变化。该项研究揭示了籽晶形状与合成晶体形貌之间的关系，扩大了合成金刚石时对于籽晶{100}面形状的选择范围，降低了合成成本，对金刚石外延生长的研究和理解具有重要意义。

感谢吉林大学超硬材料国家重点实验室贾晓鹏教授课题组的全体成员。

参考文献:

[1] 严世胜, 彭鸿雁, 赵志斌, 等. 掺氮金刚石电极性能及其氧化降解硝基苯研究 [J]. 无机材料学报, 2018, 33(5): 565–569.
YAN S S, PENG H Y, ZHAO Z B, et al. Nitrogen-doped diamond electrode property and anodic catalytic degradation of nitrobenzene [J]. Journal of Inorganic Materials, 2018, 33(5): 565–569.

[2] 董亮, 王艳辉, 臧建兵. 金刚石基燃料电池催化剂的研究进展 [J]. 无机材料学报, 2017, 32(7): 673–680.
DONG L, WANG Y H, ZANG J B. Recent progress in diamond-based electrocatalysts for fuel cells [J]. Journal of Inorganic Materials, 2017, 32(7): 673–680.

[3] SOMMER A P, ZHU D, WIORA M, et al. The top of the biomimetic triangle [J]. Journal of Bionic Engineering, 2008, 5(2): 91–94.

[4] JAEGER M D, HYUN S, DAY A R, et al. Resistivity of boron-doped diamond microcrystals [J]. Applied Physics Letters, 1998, 72(19): 2445–2447.

[5] BURNS R C, DAVIS G. Growth of synthetic diamond [M]//FIELD J E. The Properties of Natural and Synthetic Diamond. London: Academic Press, 1992: 396–422.

[6] BURNS R C. The manufacture and application of de beers large crystal synthetic diamond [M]//SAITO S, FUKUNAGA O, YOSHIKAWA M. Science and Technology of New Diamond. Tokyo: KTK Scientific Publishers, 1990.

[7] SOMMER A P, ZHU D, BRHNE K. Surface conductivity on hydrogen-terminated nanocrystalline diamond: implication of ordered water layers [J]. Crystal Growth and Design, 2007, 7(11): 2298–2301.

[8] LIU X B, JIA X P, GUO X K, et al. Experimental evidence for nucleation and growth mechanism of diamond by seed-assisted method at high pressure and high temperature [J]. Crystal Growth & Design, 2010, 10(7): 2895–2900.

[9] 臧传义, 马红安, 田宇, 等. 利用不同籽晶面生长优质宝石级金刚石单晶 [J]. 吉林大学学报(工学版), 2006, 36(1): 10–13.
ZANG C Y, MA H A, TIAN Y, et al. Growth of high-quality gem diamonds with different seed facets [J]. Journal of Jilin University (Engineering and Technology Edition), 2006, 36(1): 10–13.

[10] 臧传义, 马红安, 肖宏宇, 等. 用不同粒度的籽晶生长优质宝石级金刚石单晶 [J]. 人工晶体学报, 2006, 35(2): 355–358.
ZANG C Y, MA H A, XIAO H Y, et al. Growth of large high-quality single crystal diamond with seeds of different grain sizes [J]. Journal of Synthetic Crystals, 2006, 35(2): 355–358.

[11] 刘晓晨, 郭辉, 安晓明, 等. CVD 法制备高质量金刚石单晶研究进展 [J]. 人工晶体学报, 2017, 46(10): 1897–1901.
LIU X C, GUO H, AN X M, et al. Progress of high quality diamond single crystal prepared by CVD method [J]. Journal of Synthetic Crystals, 2017, 46(10): 1897–1901.

[12] HIRMKE J, SCHWARZ S, ROTTMAIR C, et al. Diamond single crystal growth in hot filament CVD [J]. Diamond and Related Materials, 2006, 15(4): 536–541.

[13] HU M H, BI N, LI S S, et al. Studies on synthesis and growth mechanism of high quality sheet cubic diamond crystals under high pressure and high temperature conditions [J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2015, 48: 61–64.

[14] LI Z C, JIA X P, HUANG G F, et al. FEM simulations and experimental studies of the temperature field in a large diamond crystal growth cell [J]. Chinese Physics B, 2013, 22(1): 014701.

[15] 李尚升. 优质Ⅱa 型宝石级金刚石的高温高压合成及机理研究 [D]. 长春: 吉林大学, 2009.
LI S S. Growth of large high-quality type Ⅱa diamond crystals and research of the mechanism under HPHT [D]. Changchun: Jilin University, 2009.

[16] 臧传义. 优质Ⅰb 型宝石级金刚石单晶的合成及机理研究 [D]. 长春: 吉林大学, 2006.
ZANG C Y. Growth of large high-quality type Ⅰb diamond crystals and research of the mechanism [D]. Changchun: Jilin University, 2006.

[17] HAN Q G, MA H A, HUANG G F, et al. Hybrid-anvil: a suitable anvil for large volume cubic high pressure apparatus [J]. Review of Scientific Instruments, 2009, 80(9): 096107.

[18] HAN Q G, LIU B, HU M, et al. Design an effective solution for commercial production and scientific research on gem-quality, large, single-crystal diamond by high pressure and high temperature [J]. Crystal Growth & Design, 2011, 11(4): 1000–1005.

[19] HU M H, LI S S, MA H A, et al. Effects of a carbon convection field on large diamond growth under high-pressure high-temperature conditions [J]. Chinese Physics B, 2012, 21(9): 098101.

[20] LI Y, JIA X P, HU M H, et al. Growth and annealing study of hydrogen-doped single diamond crystals under high pressure and high temperature [J]. Chinese Physics B, 2012, 21(5): 058101.

[21] LIN I C, LIN C J, TUAN W H. Growth of diamond crystals in Fe-Ni metallic catalysis [J]. Diamond and Related Materials, 2011, 20(1): 42–47.

[22] LI S S, MA H A, LI X L, et al. Synthesis and characterization of p-type boron-doped Ⅱb diamond large single crystals [J]. Chinese Physics B, 2011, 20(2): 028103.

[23] LI Y D, JIA X P, YAN B M, et al. Effects of catalyst height on diamond crystal morphology under high pressure and high temperature [J]. Chinese Physics B, 2016, 25(4): 048103.

[24] LI Y D, JIA X P, CHEN N, et al. Method to eliminate the surface growth defects of large single crystal diamonds: an effective solution to improve the utilization rate for commercial production [J]. CrystEngComm, 2016, 18(36): 6889–6894.

Effects of {100} Seed Crystal Surface with Different Shape on the HPHT Synthetic Large Single Crystal Diamonds

WANG Yao, MA Hong'an, YANG Zhiqiang, DING Luyao, WANG Zhanke, JIA Xiaopeng

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

Abstract: A series of high-quality Ib diamonds was successfully synthesized by {100} seed crystals with different shapes in NiMnCo-C system, using the temperature gradient method at pressure of 5.5 GPa and temperature of 1260–1300 ℃. The morphology of the crystal was characterized by optical microscopy and electron microscopy. It is found that cutting the {100} surface of synthetic seed crystal into different shapes will only change the aspect ratio of the crystal, and the crystal will not deviate from the normal morphology of {100} crystal due to the change of the shape of seed crystal. The quality of crystal synthesis is affected by the aspect ratio of the seed. When the ratio of length to width of seed crystal is small, the quality of crystal synthesis can be guaranteed and high quality crystal can be synthesized. However, there are many defects in the lower surface of synthetic crystal when the ratio of seed length to width is too large. This study reveals the relationship between seed shape and synthetic crystal morphology, which is conducive to a deeper understanding of crystal growth process and epitaxial growth mechanism. This study will be useful for future synthesis of diamond with different morphologies. At the same time, this research will help to expand the scope of seed crystal selection, reduce the difficulty of seed crystal selection, improve the utilization rate of industrial grade diamond, and provide technical support for the seed crystal selection of synthetic large single crystal diamond.

Keywords: seed crystal morphology; diamond synthesis; high temperature and high pressure; temperature gradient method