

天然与高温高压合成金刚石的 RAMAN 与 PL 光谱研究

杨志军, 李红中, 周永章, 王晓悦, 罗 锋

中山大学地球科学系, 广东 广州 510275

摘 要 天然、Fe-C(H)系及 Ni-C 系高温高压合成金刚石的晶体形态、Raman 光谱及 PL 谱研究结果表明: Fe-C(H)系高温高压合成金刚石多为类似于天然金刚石的八面体形态, Ni-C 系高温高压合成金刚石的晶体形态多为六八面体;天然金刚石的品级最佳、所含缺陷最少, Fe-C(H)系高温高压合成金刚石次之, Ni-C 系高温高压合成金刚石品级最差、所含缺陷最多;金刚石在形成过程中,除结晶生长过程外,还应该存在“排杂”过程;人们在分析天然与 HPHT 合成金刚石形成过程之间的关联时,除要考虑两者形成的物质体系差异外,还应该充分关注时间、空间因素在金刚石形成过程中的意义。

关键词 金刚石; Raman 光谱; PL; 高温高压

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2009)12-3304-05

引 言

几个世纪以来,金刚石一直以其独特的物理、化学性能受到全世界相关科学家的高度关注。在来源上,人们已经可以通过天然金刚石矿的开采、高温高压(HPHT)合成、爆轰法合成及低压气相合成(如 CVD 等)等途径获得金刚石。在研究历史渊源上,天然与 HPHT 合成金刚石之间一直是相辅相成的,尤其是 1955 年美国通用电器公司公开宣称可重复性 HPHT 合成金刚石以来,人们更是高度关注两者之间可能存在的关联^[1, 2]。究其原因,可能与他们均属金刚石稳态生长下的产物有关。正因为如此,人们就试图通过对天然金刚石的研究来指导 HPHT 合成金刚石的工艺,以提高合成的产量、粒度及品级^[3]。同时,人们也试图通过对 HPHT 合成金刚石的研究来理解、探索天然金刚石的形成环境及地球深部的有关科学问题。然而,即便是当前,天然与 HPHT 合成金刚石均仍无统一的成因认识。值得进一步指出的是,用现行 HPHT 合成金刚石的生长机理也很难解释天然金刚石的形成过程。这是因为流体包裹体等的研究结果显示天然金刚石形成的物质体系是一个有机、无机共存的体系,且没有石墨及(或)金属等广为存在的证据。而工业上 HPHT 合成金刚石多以金属为触媒、石墨为碳源及叶腊石等为传压介质的无机物质体系^[2, 4]。

近期,作者^[5]与前人^[6, 7]的理论与实验研究表明:石墨经氢预处理以后,会造就成键方式为四面体 sp^3 杂化的类金

刚石碳区($nC_{sp^2} + XH \rightarrow (n-x-k)C_{sp^2} + xC_{sp^3}H + kC_{sp^3}$),这对于金刚石的成核是有利的。同时,含氢石墨在结构上是苯-芳香族分子的衍生物,这将在金刚石 HPHT 合成的物质体系中出现有机组分,使物质体系趋向于天然金刚石形成的物质体系,进而更有利于在天然与 HPHT 合成金刚石的形成解释中建立桥梁^[4]。

基于上述原因,本文以天然金刚石、未经氢预处理的石墨为碳源的 HPHT 合成金刚石及经氢预处理的石墨为碳源的 HPHT 合成金刚石为研究对象,结合拉曼光谱及光致发光谱(PL)可以进行无损、微区及深度分析的特点,对它们进行 Raman 光谱与 PL 谱表征,并分析其中可能存在的意义。

1 样品与实验

样品包括:(1)一粒淡黄色、透明的宝石级八面体天然金刚石;(2)Fe-C(H)系 HPHT 合成金刚石:以铁基合金为触媒、氢预处理多晶石墨片为碳源、叶腊石为传媒介质,在国产 CS-II 型六面顶压机上 HPHT 合成的金刚石。其中,石墨的氢处理为利用射频氢等离子体处理石墨片,气源为 H_2 ,压力为 8 Pa,氢的剂量为 15SCCM,处理功率为 100 W,时间为 30 min;(3)Ni-C 系 HPHT 合成金刚石:以镍基合金为触媒、多晶石墨片为碳源、叶腊石为传媒介质,在国产 CS-II 型六面顶压机上 HPHT 合成的金刚石。

利用 JSM-6460LV 型扫描电子显微镜对样品进行形貌照相。

收稿日期:2008-11-16, 修订日期:2009-02-18

基金项目:国家自然科学基金项目(40502007),中山大学重点培育计划项目(1132291)和广东省自然科学基金项目(905102750100088)资助

作者简介:杨志军,1971年生,中山大学地球科学系副教授 e-mail: yangzj@mail.sysu.edu.cn

Raman 光谱测定在 Renishaw invia 型显微共焦拉曼光谱仪上进行, 采用 514.5 nm 的 Ar^+ 激发线, 输出功率 20 mW, 最佳分辨率为 1 cm^{-1} , 光谱扫描范围为 $50 \sim 4\,000 \text{ cm}^{-1}$ 。自样品的表面 ($0 \mu\text{m}$) 开始, 每隔一定距离等间距向样品深部进行测定。另外, 利用波长为 514.5 nm 激发线进行光致发光光谱 (PL) 测定, 测定方式与 Raman 光谱相同。

2 金刚石的表征与分析

2.1 光学显微镜与 SEM 表征

从天然金刚石的体视光学显微镜照片 [图 1(a)] 和 SEM 照片 [图 1(b)] 可以看出, 该样品的晶体形态为略呈浑圆状的八面体, 这反映天然金刚石的形成过程中存在一定的溶蚀过程; Ni-C 系 HPHT 合成金刚石的 SEM 照片 [图 1(c)] 和正交偏光显微镜照片 [图 1(d)] 表明, 所合成的金刚石晶体形态为六八面体; Fe-C(H) 系 HPHT 合成金刚石的 SEM 照片 [图 1(e)] 和反射式偏光显微镜照片 [图 1(f)] 表明, 所合成的金刚石晶体形态多为八面体。对比三者的晶体形态可以看出, Fe-C(H) 系 HPHT 合成金刚石与天然金刚石的晶体形态相类似, 但前者的晶体形态多不完整, 且往往为多个晶体连生或聚集。另外, 也不呈浑圆状, 即溶蚀过程少。这也许与 HPH 合成金刚石的时间短, 而天然金刚石往往经过漫长的地质年代才形成有关^[3]。

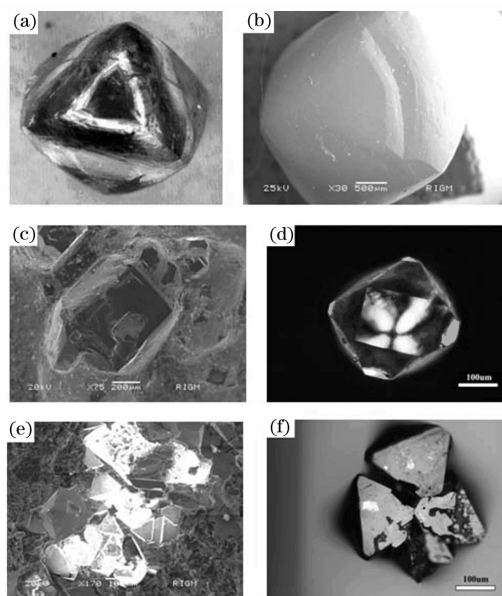


Fig. 1 Optical photographs and SEM images of the samples

(a, b): Natural diamond;

(c, d): HPHT synthetic diamonds from Ni-C system;

(e, f): HPHT synthetic diamonds from Fe-C(H) system

2.2 Raman 光谱表征

在天然金刚石的表面 ($0 \mu\text{m}$) 及表面以下 $100 \mu\text{m}$ 的 Raman 光谱图 [图 2(a)] 中, 金刚石的本征 Raman 光谱散射峰 ($1\,332.6 \text{ cm}^{-1}$) 均极其尖锐, 同时基线非常平直。这表明天然金刚石的结构有序度是很高的。将其中的 $2\,000 \sim 4\,000$

cm^{-1} Raman 光谱位移放大后, 除均在 $2\,457.47$ 和 $2\,666.1 \text{ cm}^{-1}$ 附近出现金刚石的二级 Raman 光谱散射峰^[8]外, 天然金刚石的表面 ($0 \mu\text{m}$) 的 Raman 光谱谱图还存在 $3\,768.74 \text{ cm}^{-1}$ 附近的散射峰。根据倍频峰强度的衰减规律, $3\,768.74 \text{ cm}^{-1}$ 附近的散射峰显然不应归属于金刚石的三级倍频, 也不可能为组合频。

Ni-C 系 HPHT 合成金刚石的表面 ($0 \mu\text{m}$) \rightarrow 表面以下 $100 \mu\text{m}$, 每隔 $25 \mu\text{m}$ 连续测得的 Raman 光谱图如图 2(b)。其中, 金刚石的本征 Raman 光谱散射峰 ($1\,332.6 \text{ cm}^{-1}$) 均比较尖锐, 但在大于 $1\,332.6 \text{ cm}^{-1}$ 后基线明显上升。同时, 在 $2\,078.9$ 和 $3\,778.8 \text{ cm}^{-1}$ 附近出现明显的散射峰。

Fe-C(H) 系 HPHT 合成金刚石的表面 ($0 \mu\text{m}$) \rightarrow 表面以下 $80 \mu\text{m}$, 每隔 $20 \mu\text{m}$ 连续测得的 Raman 光谱图如图 2(c)。在谱图中, 除尖锐的金刚石本征 Raman 光谱位移 ($1\,331.9 \text{ cm}^{-1}$) 外, 还存在 $3\,770.5 \text{ cm}^{-1}$ 附近的散射峰。同时, Raman 光谱谱线在大于 $1\,331.9 \text{ cm}^{-1}$ 后比较平直, 但在大于约 $3\,000 \text{ cm}^{-1}$ 后明显上升。值得进一步提出的是, 笔者前期在 Fe-C(H) 系 HPHT 合成金刚石的 Raman 光谱图中也检测到 $\sim 2\,062.13 \text{ cm}^{-1}$ 附近散射峰的存在^[4]。

根据谱图中基线的明显上升趋势及作者前期的研究结果^[4], $2\,078.9 \sim 3\,770 \text{ cm}^{-1}$ 附近的散射峰不属于倍频峰或组合频。同时, 基于本文所合成金刚石的物质体系, 也难于归属某基团。因此, 它们均应该是由缺陷所引起。如果从缺陷这个角度来分析, 那么谱图中大于金刚石本征 Raman 光谱散射峰 ($\sim 1\,332 \text{ cm}^{-1}$) 后基线的变化就暗示着天然金刚石的品级最佳, Fe-C(H) 系 HPHT 合成金刚石次之, 而 Ni-C 系 HPHT 合成金刚石最差。事实上, 人们的研究已经表明, 相比 Ni 较易进入金刚石的结构而言, Fe 较难于进入金刚石的结构, 因而当前更多的是关于金刚石中与 Ni 相关发光中心的报道^[9-11], 而与 Fe 相关发光中心则仅有个别报道^[12]。另一方面, 笔者前期的研究还指出, 氢可以补偿金刚石生长片层上的缺陷, 使金刚石生长片层能够较为平稳的进行^[4]。这也许正是 Fe-C(H) 系比 Ni-C 系 HPHT 合成金刚石品级高的原因之一。对于天然金刚石而言, 可以肯定其形成的物质环境远比 HPHT 合成要复杂, 比如人们在天然金刚石中发现了大量的包裹体等^[2]。但是, 天然金刚石的品级却更高, 这就似乎暗示着, 金刚石除了生长过程外, 还应该存在“排杂”过程。正是由于天然金刚石形成的空间较大、时间漫长, “排杂”能够较好地地进行, 因而结构有序度更高。同时, 这里也启示着, 如果想利用 HPHT 合成金刚石的生长机理去理解天然金刚石的形成过程, 人们除了要考虑金刚石形成的物质条件外, 还要充分关注时间与空间两个因素的重要性。

2.3 PL 谱表征

在天然金刚石的表面 ($0 \mu\text{m}$) \rightarrow 表面以下 $400 \mu\text{m}$, 每隔 $100 \mu\text{m}$ 连续测得 PL 谱图 (图 3)。从天然金刚石的完整 PL 谱 (图 3a) 可以看出, 天然金刚石中的光致发光中心并不多, 仅仅在表面测得零声子线 (ZPL) 位于 743 nm (1.668 eV) 的光致发光中心, 该发光中心对应于金刚石中的 GR1 心^[9, 13]。GR1 心的出现表明样品在地质历史时期中曾受到辐照的影响。考虑到金刚石的 Raman 光谱峰强度过大可能产生掩盖

峰位影响,因而对不包含 Raman 光谱峰位的 PL 谱进行放大,结果如图 3(b)。从[图 3(b)]可以看出,在样品中除 ZPL 为 743 nm(1.668 eV)的光致发光中心,还存在 ZPL 为 783 nm(1.583 eV)的光致发光中心,该发光中心被认为存在于 I a 型黄色金刚石中,因而可能与氮杂质有关^[9]。值得进一步指出的是,对比不同深度下 743 和 783 nm 发光中心的强度可以看出,从表面(0 μm) \rightarrow 表面以下-400 μm ,两者的强度均是逐渐减弱的。743 nm 发光中心的强度减弱表明样品受

到的辐射可能源于金刚石形成后期后,致使表面受辐射影响大,而内部小;783 nm 发光中心的强度减弱进一步表明天然金刚石形成可能存在“排杂”过程,样品的内部(-400 μm)由于形成时间较早,“排杂”时间更长,因而缺陷也就更少。同时,这里还暗示着天然金刚石形成可能是一个非常缓慢的过程,因为只有这样才能有效保证“排杂”效果与时间长短成正相关关系。

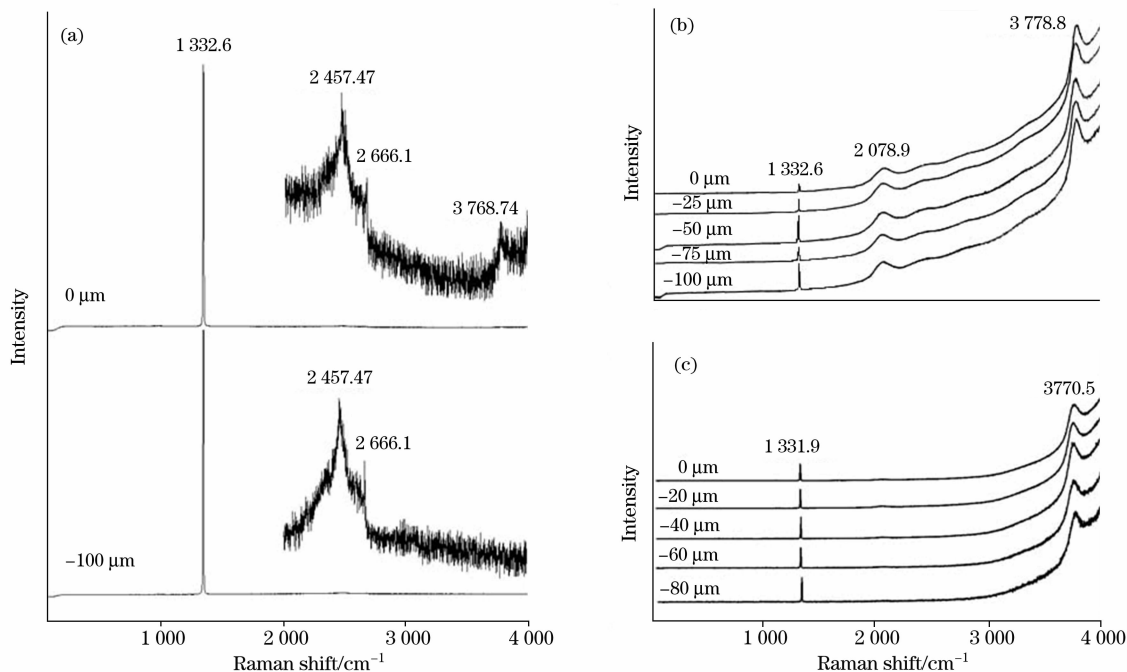


Fig. 2 Raman spectra of natural and HPHT synthetic diamonds from Ni-C and Fe-C(H) system

(a): Natural diamond; (b): Synthetic diamond from Ni-C system; (c): Synthetic diamond from Fe-C(H) system

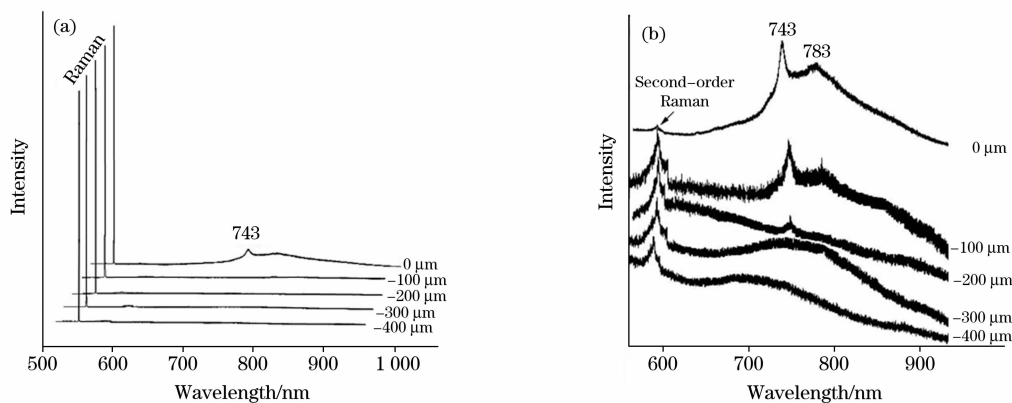


Fig. 3 PL spectra at different depth in the natural diamond

(a): Original PL spectral; (b): Enlarged PL spectra

采取与 Raman 光谱测定完全相同的方式,对 HPHT 合成金刚石进行 PL 谱测定(图 4)。从图 4 可以看出, Ni-C 系和 Fe-C(H)系 HPHT 合成金刚石的 PL 谱均明显显示光致发光中心的存在,尤其是在 ZPL 为 \sim 700 nm(1.770 eV)附近

存在明显的宽峰,且该峰呈不对称型,这表明其是由若干个峰组合而成的。对于 HPHT 合成金刚石而言,该发光中心一般认为是与 Ni, N 及它们各种组合所引起^[8],这对于 Ni-C 系 HPHT 合成金刚石而言是非常正常的。对于 Fe-C(H)系

HPHT 合成金刚石而言,所用的触媒为铁基合金,其中也含有一定含量的 Ni,因而出现该发光中心也是正常的。另外,图 4 中还有 ZPL 为 639 nm(1.942 eV)和 576 nm(2.152 eV)的光致发光中心,这两个发光中心在 HPHT 合成金刚石中往往较为普遍地存在,它们都与“氮+空穴心(N-V)⁻”缺陷有关,并分别对应于带负电的氮-空穴心(即[N-V]⁻)和中性的氮-空穴心(即[N-V]⁰)^[4, 9, 14]。在图 4(b)中,ZPL 为 576 nm(2.152 eV)附近没有检测到明显的峰,但笔者对 Fe-C(H)系 HPHT 合成金刚石的前期 PL 研究中也检测到该光致发光中心^[4],这说明 576 nm(2.152 eV)发光中心可能并不稳定存在。究其原因,需要进一步研究,尤其是与氢补偿空穴之间

是否存在某种关联值得探索。对于 ZPL 为 663.6 nm(1.867 eV)附近的肩式峰,可能与合成金刚石后期快速降温有关^[9]。需要特别指出的是,在 Ni-C 系 HPHT 合成金刚石的 PL 谱图中[图 4(a)],存在 ZPL 为 882 nm(1.406 eV)的光致发光中心,该发光中心往往出现在含 Ni 和 N 的合成金刚石中^[9, 12],这显然与镍基合金触媒的使用有关。对比图 4 中不同深度 PL 谱的变化特征可以看出,各个发光中心在不同的深度均存在,这也就暗示着 HPHT 合成金刚石由于所形成的时间非常短,生长速度过快,因而“排杂”过程相对难于进行,致使缺陷能够从里延续到外。

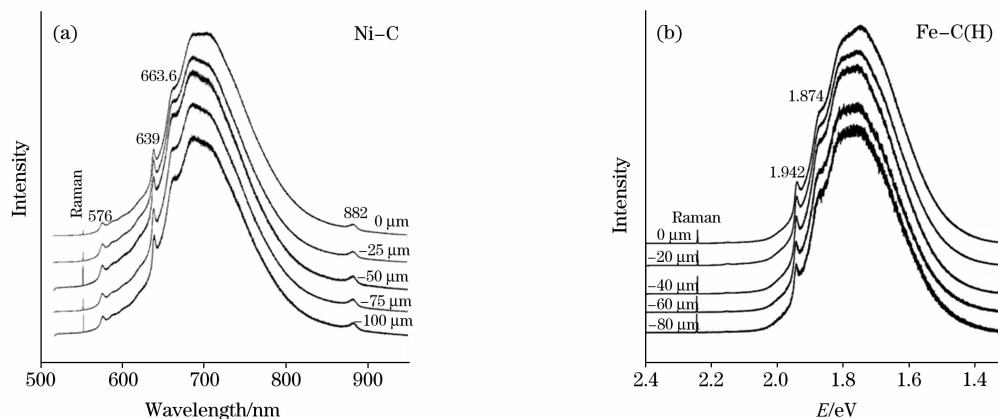


Fig. 4 PL spectra of the synthetic diamonds from Ni-C and Fe-C(H) system

(a): Ni-C; (b): Fe-C(H)

3 结 论

(1)从形成物质体系的角度出发,对石墨进行氢预处理,获取类似于天然金刚石的形成物质环境,可以 HPHT 合成出类似于天然金刚石(多为八面体)的晶体形态。同时,Fe-C(H)系 HPHT 合成金刚石的品级也介于天然与 Ni-C 系 HPHT 合成金刚石之间。

(2)在金刚石的形成过程中,除结晶生长外,还应该存在“排杂”过程。天然金刚石尽管形成的物质环境复杂,但由

于“排杂”过程能够有效进行,故缺陷相对较少;HPHT 合成金刚石由于形成的时间较短、空间较小,致使“排杂”过程受阻,故缺陷相对较多。由此看来,人们在分析天然与 HPHT 合成金刚石形成过程之间的关联时,除要考虑两者形成的物质体系差异外,还应该充分关注时间、空间因素在金刚石形成过程中的意义。

(3)Raman 光谱与 PL 谱可以有效地研究同属金刚石稳态生长下的天然与 HPHT 合成金刚石,尤其是进行不同深度的微区研究可以为其形成过程及环境提供信息。这种表征对其他晶化固态物质应该也是适用的。

参 考 文 献

- [1] Barnard A S, DipDT F G A A. The Diamond Formula; Diamond Synthesis-a Gemological Perspective. Oxford: Reed Educational and Professional Publishing Ltd., 2000. 3.
- [2] Field J E. The Properties of Natural and Synthetic Diamond. London: Academic Press, 1992. 345.
- [3] YANG Zhi-jun, PENG Ming-sheng, MENG Yu-fei, et al(杨志军, 彭明生, 蒙宇飞, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2007, 27(6): 1066.
- [4] YANG Zhi-jun, LI Hong-zhong, PENG Ming-sheng, et al(杨志军, 李红中, 彭明生, 等). Chinese Science Bulletin(科学通报), 2008, 53(1): 137.
- [5] YANG Zhi-jun, LIN Feng, LI Hong-zhong, et al(杨志军, 林峰, 李红中, 等). Superhard Material Engineering(超硬材料工程), 2007, 19(1): 1.
- [6] Dementjev A P, Petukhov M N. Diamond and Related Materials, 1997, 6: 486.
- [7] Kindlein W Jr., Livi R P, Balzaretto N M, et al. Diamond and Related Materials, 2000, 9: 22.
- [8] Herch H, Cappelli M A. Physical Review B, 1994, 49(5), 3213.

- [9] Zaitsev A M. Optical Properties of Diamond-A Data Handbook. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2001. 141.
- [10] Yeliseyev A, Babich Yu, Nadolinny V, et al. Diamond and Related Materials, 2002, 11: 22.
- [11] Collins A T. Diamond and Related Materials, 2000, 9: 417.
- [12] Iakoubovskii K, Adriaenssens G J. Journal of Physics: Condensed Matter, 2002, 14: L95.
- [13] Davies G, Lawson S C, Collins A T, et al. Physical Review B, 1992, 46(20): 13157.
- [14] Yeliseyev A P, Steeds J W, Babich Y N, et al. Diamonds & Related Materials, 2006, 15: 1886.

Raman and PL Spectra Studies of Natural and HPHT Synthetic Diamonds

YANG Zhi-jun, LI Hong-zhong, ZHOU Yong-zhang, WANG Xiao-yue, LUO Feng
Department of Geoscience, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China

Abstract Investigations of crystal habit, quality and defects analysis of natural diamond and HPHT synthetic diamonds from Fe-C(H) and Ni-C system by Raman and PL spectra indicate that most of the diamonds from Fe-C(H) system have an octahedral habit which is the main habit in natural diamond, while most of the diamonds from Ni-C system have a hexakisoctahedral habit. Because there are more photoluminescence centers in synthetic diamond from Ni-C system than that from Fe-C(H) system, and in synthetic diamond than in natural diamond, the quality of natural diamond is best though it forms in more polygenic environment, which suggested that during the process of diamond formation clearing “impurity” must occur. Therefore, the authors believe that not only the substance system variance but also time and space conditions for diamond formation should be considered when the authors try to probe into the relations of formation process between natural and HPHT synthetic diamonds.

Keywords Diamond; Raman; PL; HPHT

(Received Nov. 16, 2008; accepted Feb. 18, 2009)