

Li₃N 添加金刚石单晶的高温高压生长研究*

肖宏宇^{1)†} 王帅²⁾ 康如威²⁾ 李勇¹⁾ 李尚升³⁾田昌海¹⁾ 王强¹⁾ 金慧¹⁾ 马红安^{1)‡}

1) (铜仁学院物理与电子信息工程学院, 铜仁 554300)

2) (铜仁学院材料与化学工程学院, 铜仁 554300)

3) (河南理工大学材料科学与工程学院, 焦作 454000)

(2024 年 12 月 25 日收到; 2025 年 1 月 16 日收到修改稿)

利用六面顶压机, 在 5.8 GPa, 1300 °C 的高温高压条件下, 以 Fe₅₀Ni₂₅Co₁₆ 合金作为触媒, 系统地开展了 Li₃N 添加金刚石单晶的生长研究. 首先, 考察了 Li₃N 添加比例对金刚石单晶生长的影响. 研究表明, 随着 Li₃N 添加比例的逐渐增加, 金刚石单晶的颜色逐渐由黄绿色、绿色、深绿色向墨绿色过渡, 其形貌逐渐由六面体、六八面体向八面体过渡, 且单晶的生长速度随 Li₃N 添加比例的增加而减小. 其次, 借助傅里叶红外 (FTIR) 光谱测试, 揭示了金刚石单晶的氮含量随着 Li₃N 添加比例的增加而增大, 并验证了提高金刚石生长压力可实现对金刚石单晶氮含量的提升. 再次, 结合拉曼 (Raman) 光谱测试, 阐述了金刚石单晶的拉曼特征峰随着 Li₃N 添加比例的增加而逐渐向低能端移动, 这与金刚石单晶的内应力随晶体内部氮含量的增加而增大有关. 最后, 通过光致发光光谱 (PL) 测试, 验证了本研究实现了具有 NV 色心金刚石单晶的高温高压制备. 另外, PL 光谱测试结果同时表明, 当金刚石中的氮含量不低于 4.93×10^{-4} 时, 晶体内部 NV 色心的零声子线强度会随着晶体氮含量的增加而显著降低.

关键词: 高温高压, 金刚石大单晶, 触媒, Li₃N**PACS:** 07.35.+k, 81.05.ug, 81.10.Aj**DOI:** 10.7498/aps.74.20241769**CSTR:** 32037.14.aps.74.20241769

1 引言

金刚石因兼具众多无可替代的极限特性, 已被广泛应用于工业、科技、国防、军事, 以及航空航天等众多领域^[1-6]. 直至目前, 金刚石合成的高温高压技术凭借其易于产业化、生产成本低等技术优势, 仍然在人工金刚石合成方面处于不可替代的地位. 高温高压法合成的人工金刚石内部常常含有各种

杂质元素. N 元素在自然界中极为富足, 且 N 元素也是高温高压金刚石内部最为常见的杂质元素之一. 当 N 元素以不同形式或含量在金刚石晶体内部出现时, 金刚石的力学、光学或电学性能等都会发生显著的变化. 含氮金刚石凭借某些特殊的物理性能, 可被广泛用于推动科技发展或服务于人类生产生活. 例如, 含氮金刚石与氮-空位色心 (NV) 相关的光学特性, 在量子比特计算、微弱场传感等领域的应用方面显现出了独特的性能优势.

* 国家自然科学基金 (批准号: 12064038)、贵州省科技厅自然科学基金项目 (批准号: 黔科合基础-ZK[2023]467, ZK[2021]021)、贵州省百层次人才项目 (批准号: GCCC[2023]087)、河南省科技攻关项目 (批准号: 232102231048) 和铜仁学院科研启动基金 (批准号: trxyDH2221) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: xiaohy0205@163.com

‡ 通信作者. E-mail: maha@jlu.edu.cn

自 20 世纪 50 年代人类实现金刚石的人工合成以来, 同金刚石内 N 杂质元素相关的实验或理论研究就一直受到研究者的广泛关注^[7-10]. 2022 年, Yelisseyev 等^[11]发表了低硫添加的 Fe-C 体系生长出的高温高压金刚石中氮杂质特征的研究, 借助光致发光光谱 (PL) 检测到了所生长金刚石样品中电中性氮-空位色心 (NV^0) 和带负电氮-空位色心 (NV^-) 的存在. 2021 年, Razgulov 等^[12]对高温高压金刚石中 SnV 色心的低温 PL 光谱特征进行了研究, 讨论了测试温度 (80—300 K) 及压力 (1 bar—9.39 GPa) (1 bar = 10^5 Pa) 对 NV 色心和 SnV 色心零声子线 (ZPL) 宽度及位置的影响. 2018 年, Bogdanov 等^[13]开展了关于高温高压微金刚石中 NV 色心光学性质的相关研究, 讨论了 NV 色心的 PL 光谱强度与金刚石中氮含量的关系问题. 2024 年, Li 等^[14]开展了触媒中 Ni 元素比例对金刚石单晶中氮缺陷影响的研究工作, 并给出 NV 零声子线 (ZPL) 强度与失去电荷的 N 原子数量有关的研究结论. 同年, Wang 等^[15]报道了 Fe_6N_2 添加剂对金刚石单晶生长影响的研究成果, 给出了金刚石生长速度会随着 Fe_6N_2 添加量的增加而减小等结论. 2024 年, Liu 等^[16]发表了 Si 添加对 Fe 基触媒生长金刚石单晶影响的研究成果, 讨论了 Fe, Ni, Si 元素比例与金刚石中氮杂质含量的关系问题. 2023 年, Nie 等^[17]发表了高温退火对高氮金刚石单晶性质影响的研究成果, 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. 因 Li_3N 在金刚石单晶生长的高温高压条件下可以分解, 故 Li_3N 可作为含氮金刚石单晶生长的氮添加剂. 直至目前, 在 Li_3N 添加金刚石单晶生长及性质研究方面鲜有报道.

在 5.8 GPa, 1300 °C 的高温高压条件下, 以 $Fe_{59}Ni_{25}Co_{16}$ 合金作为触媒, 本研究首先系统地开展了 Li_3N 添加金刚石单晶的生长实验, 并阐述了 Li_3N 添加比例对金刚石单晶颜色、形貌、生长速度及生长条件等的影响. 其次, 借助傅里叶微区红外 (FTIR) 光谱测试, 讨论了 Li_3N 添加比例对金刚石单晶氮杂质含量的影响. 再次, 利用拉曼 (Raman) 光谱分析, 对所合成金刚石单晶的结晶质量进行了标定. 最后, 利用 PL 光谱测试, 阐述了 Li_3N 添加比例对金刚石单晶内部 NV 色心零声子线强度的影响, 并对其微观机制进行了讨论. 本研究成果对于含氮金刚石单晶合成技术的完善、金刚石单晶光

学特性的应用, 以及基于 LiN_4 浅能级失主杂质的 n 型半导体金刚石单晶的实验制备及应用研究具有一定的参考价值.

2 实 验

采用国产六面顶压机 (型号: SPD-6×1200), 利用温度梯度法, 在 5.8 GPa, 1300 °C 的高温高压条件下, 以 $Fe_{59}Ni_{25}Co_{16}$ 合金作为触媒, 以高纯 Li_3N 粉 (纯度为 99.99%) 作为添加剂, 以工业用高纯石墨粉作为碳素源, 以具有完好结晶质量的工业级金刚石单晶的 (100) 晶向作为金刚石单晶的生长方向, 在保持 20 h 的生长时间不变的条件下, 研究组系统地开展了 Li_3N 添加金刚石单晶的高温高压合成研究. 合成金刚石单晶所用的生长组装见图 1.

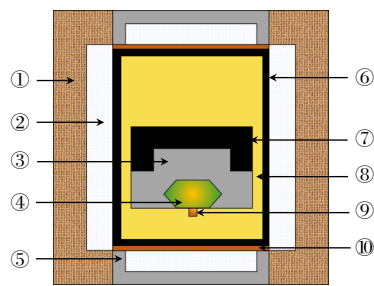


图 1 金刚石单晶的生长组装示意图. ①叶蜡石块; ②白云石衬管; ③触媒合金; ④金刚石单晶; ⑤导电钢帽; ⑥石墨加热管; ⑦碳素源; ⑧晶体生长容器; ⑨晶种; ⑩导电紫铜片
Fig. 1. Sample assembly to treat synthesis diamond single crystals. ① Synthetic block of pyrophyllite; ② dolomite lining tube; ③ catalyst alloy; ④ diamond single crystal; ⑤ conductive steel cap; ⑥ graphite heating tube; ⑦ carbon source; ⑧ crystal growth container; ⑨ seed crystals; ⑩ conductive copper sheet.

缓慢降压降温工艺 (slowly reduce pressure and temperature, SRPT) 处理: 在晶体生长结束之后, 通过运行时长为 90 min 的压力温度工艺曲线, 研究者将合成设备的压力温度设定由金刚石生长条件退回到常压室温条件. 采用 SRPT 工艺处理的目的是消除金刚石样品内部的部分应力以提高晶体品质. 酸洗工艺处理: 1) 粗洗. 将合成棒料放入沸腾的稀 HNO_3 内酸处理约 1 h, 以去除包覆在金刚石样品外围的合金触媒, 实现将金刚石单晶与触媒合金分离的目的. 2) 精洗. 将脱离的金刚石单晶放入沸腾的浓 H_2SO_4 和浓 HNO_3 混合溶液 (溶液重量比 $H_2SO_4:HNO_3 = 3:1$) 中处理约 2 h. 精洗的目的是去除附着在金刚石单晶表面的残余

触媒金属和石墨. 在光学显微镜下, 对金刚石样品进行表面形貌分析. 借助于微区红外光谱 (FTIR, Bruker Optics/ IFS Hyperion 3000M) 测试、拉曼光谱 (Raman Spectra, Renishaw inVia Raman microscope from the United Kingdom) 和 PL 光谱分析, 对金刚石单晶样品的 N 杂质含量、结晶质量和光学特性等进行标定.

3 结果与讨论

3.1 晶体生长

本研究首先在 5.8 GPa, 1300 °C 的压力温度条件下, 利用温度梯度法, 以 $\text{Fe}_{59}\text{Ni}_{25}\text{Co}_{16}$ 合金作为触媒, 以晶种的 (100) 晶向作为晶体生长方向, 选用占碳源不同质量比 (%) 的高纯 Li_3N 粉作为添加剂并放置到触媒合金竖直方向的中心位置, 在保持 20 h 的晶体生长时间不变的条件下, 系统地开展了 Li_3N 添加金刚石单晶的生长研究. 图 2(a)—(d) 给出了在上述条件下, 生长得到的不同 Li_3N 添加比例金刚石单晶的光学显微照片, 对应晶体的生长条件及品质特征详见表 1(序号 S1—S4). 图 2(a) 给出了在 0.25% Li_3N 添加比例下生长得到的金刚石单晶照片, 可以看出, 该晶体呈六面体板状形貌, 颜色呈黄绿色, 其生长速度为 1.85 mg/h. 从金刚石顶部及侧视内插图中均可看出, 该晶体内部无肉眼明显可见的金属包裹体. 图 2(b) 给出了在 0.35% Li_3N 添加比例下生长得到的六八面体金刚石单晶照片, 该晶体颜色呈绿色, 其生长速度降低为 1.65 mg/h. 该晶体除了在晶种上方有极少量点状包裹体外, 在其他区域无明显包裹体. 图 2(c) 给出了在 0.45% Li_3N 添加比例下生长得到的近八面体金刚石单晶照片. 晶体颜色呈深绿色, 生长速度下降到 1.36 mg/h. 该晶体在显微镜下内部无肉眼

可见的包裹体. 图 2(d) 给出了在 0.55% Li_3N 添加比例下生长得到的八面体金刚石单晶照片. 晶体颜色呈墨绿色且透光性较低, 其生长速度降低至 0.89 mg/h. 从晶体侧视照片可以看出, 该晶体内部无明显包裹体.

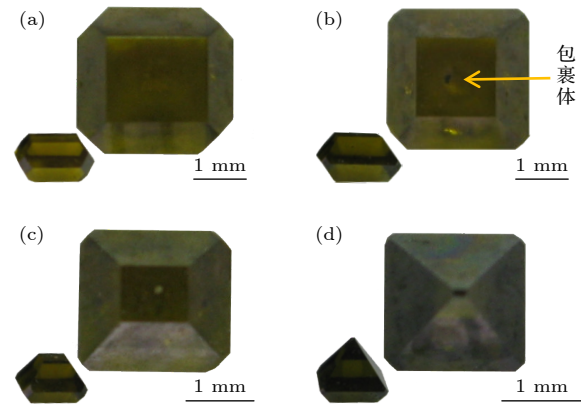


图 2 5.8 GPa 下不同 Li_3N 添加质量含量金刚石单晶的光学显微照片 (a) 0.25% Li_3N ; (b) 0.35% Li_3N ; (c) 0.45% Li_3N ; (d) 0.55% Li_3N

Fig. 2. Optical micrographs of diamond single crystals with different weight percent Li_3N addition ratios under 5.8 GPa: (a) 0.25% Li_3N ; (b) 0.35% Li_3N ; (c) 0.45% Li_3N ; (d) 0.55% Li_3N .

对图 2(a)—(d) 金刚石单晶的晶体生长情况进行总结如下: 1) 随着合成体系内 Li_3N 添加比例的逐渐增加 (0.25%—0.55%), 金刚石单晶的颜色逐步由黄绿色、绿色、深绿色向墨绿色过渡. 我们认为, 金刚石单晶颜色的变化是由于随着合成体系内 Li_3N 添加比例的逐渐增加而导致进入金刚石晶格内部的 N 元素数量增大引起的. 3.2 节关于金刚石 N 含量测试的结果也证实了我们的推测. 2) 金刚石单晶的形貌随着 Li_3N 添加比例的增加逐渐由六面体、六八面体向八面体过渡. 3) 金刚石单晶的生长速度随着 Li_3N 添加比例的增加而逐渐减小.

表 1 Li_3N 添加金刚石单晶的生长条件及晶体品质特征

Table 1. Growth conditions and crystal quality of Li_3N doped diamond single crystals.

样品	压力/GPa	温度/°C	Li_3N 添加比例/%	生长速度/(mg·h ⁻¹)	晶体品质
S1	5.8	1300	0.25	1.85	六面体, 无包裹体及表面凹坑 (图2(a))
S2	5.8	1300	0.35	1.65	六-八面体, 少量包裹体, 无表面凹坑 (图2(b))
S3	5.8	1300	0.45	1.36	近八面体, 无包裹体及表面凹坑 (图2(c))
S4	5.8	1300	0.55	0.89	八面体, 无包裹体及表面凹坑 (图2(d))
S5	5.8	1300	0.60	0.27	八面体, 表面存在沟壑状缺陷 (图4(a))
S6	5.6	1300	0.07	0.15	六八面体, 晶种附近较多包裹体 (图4(b))
S7	5.6	1300	0.08	0.09	六面体, 边缘出现较大尺寸孪晶 (图4(c))

我们认为, 在相同的合成压力及温度下, 导致金刚石单晶形貌和生长速度随 Li_3N 添加比例变化而变化的上述晶体生长规律出现的原因, 与在碳素的 P - T 相图内, 随着 Li_3N 添加比例的逐渐增加, 金刚石单晶生长的“V 形区”存在上移现象有关, 如图 3 所示. 在图 3 金刚石生长的 P - T 相图中, D-M 线为金刚石与触媒的共晶线, D-G 线为金刚石与石墨的平衡线, 两线所夹的“V 字形”区域称为金刚石生长的“V 形区”. 图 3 中右上方的内插图给出了六面体、六八面体和八面体不同形貌金刚石单晶在“V 形区”内的分布区域. 图 3(a) 对应的蓝色曲线为低 Li_3N 添加比例的“V 形区”曲线, 图 3(b) 的红色曲线为增加了 Li_3N 添加比例后上移的“V 形区”曲线. 从图 3 中可以看出, 位于蓝色“V 形区”六面体生长区域的 M 点 (5.8 GPa, 1300 °C) 同时处于上移的红色“V 形区”六八面体的生长区, 表明“V 形区”上移将导致晶体生长区域向高温端偏移, 这就解释了晶体生长结论 2) 给出的随着 Li_3N 添加比例的增加金刚石单晶的形貌逐渐由六面体、六八面体向八面体过渡的原因. 金刚石生长的溶剂理论表明, 生长金刚石的最低压力条件将随着“V 形区”的升高而升高. 相同的压力条件在低“V 形区”产生的晶体生长驱动力较高“V 形区”大, 且较大的生长驱动力会产生较快的晶体生长速度. 因此, 在本研究的上述晶体生长实验中, 即使固定 5.8 GPa 的合成压力不变, 因 Li_3N 添加比例增加而引起的“V 形

区”上移也会导致金刚石生长的驱动力变小, 进而出现金刚石单晶生长速度降低的现象, 这就是晶体生长结论 3) 中随着 Li_3N 添加比例的增加金刚石单晶的生长速度逐渐减小的原因.

为了进一步验证“V 形区”上移机制解释的正确性, 研究组一方面对相同压力温度条件 (5.8 GPa, 1300 °C) 下, 优质金刚石生长的 Li_3N 极限添加比例进行了考察. 另一方面, 固定 1300 °C 的温度条件不变, 将金刚石生长的压力降低至 5.6 GPa, 开展了低压下 Li_3N 添加金刚石单晶生长的相关研究. 研究得到的金刚石单晶照片如图 4 所示. 在表 1 的 S5—S7 中, 给出了图 4 对应晶体的生长条件及品质特征. 图 4(a) 为在 5.8 GPa, 1300 °C 的压力温度条件下, 添加 0.60% Li_3N 生长得到的金刚石单晶照片. 该晶体呈八面体形貌, 颜色为墨绿色且近乎不透光, 生长速度降低至 0.27 mg/h. 在晶体 (111) 晶面交界处附近出现了约占 1/6 晶体侧面积、深度较大的沟壑状凹坑缺陷. 我们认为, 该晶体凹坑缺陷的出现及生长速度的降低均由晶体生长压力偏低引起的, 这与上述 Li_3N 添加比例增加而导致的“V 形区”上移及晶体生长驱动力降低的原因分析吻合得很好. 图 4(b) 和图 4(c) 是在 5.6 GPa, 1300 °C 的压力温度 (图 3 中的 N 点) 条件下, 生长得到的 Li_3N 添加金刚石单晶照片. 在图 4(b) 中, 给出了添加 0.07% Li_3N 生长得到的金刚石单晶照片, 该晶体呈六八面体形貌, 颜色为黄绿色, 生长速度继续降低至 0.15 mg/h, 且在晶种附近出现了数量较多的包裹体. 图 4(c) 给出了添加 0.08% Li_3N 生长得到的绿色孪晶金刚石照片, 该晶体呈六面体形貌, 生长速度低至 0.09 mg/h. 在 5.6 GPa 的压力条件下, 当 Li_3N 添加比例高于 0.08% 时, 很难实现具有完整晶形的金刚石单晶生长. 图 4 中金刚石的晶体生长实验结果表明: 1) 在 5.8 GPa 的压力下, 当 Li_3N 添加比例高于 0.60% 时, 很难实现具有完整晶形的金刚石单晶生长. 2) 将金刚石生长压力由 5.8 GPa 降低至 5.6 GPa 时, 优质金刚石生长的 Li_3N 极限添加比例及晶体生长速度均会降低. 由此可见, 图 4 中降低金刚石生长压力后的晶体生长实验结果与图 2 中金刚石生长实验结果高度相似, 这也间接验证了 Li_3N 添加比例增加会导致“V 形区”上移现象出现的正确性. 除此之外, 本研究结果同时表明, 升高金刚石的生长压力是提升 Li_3N 极限添加比例的有效方法.

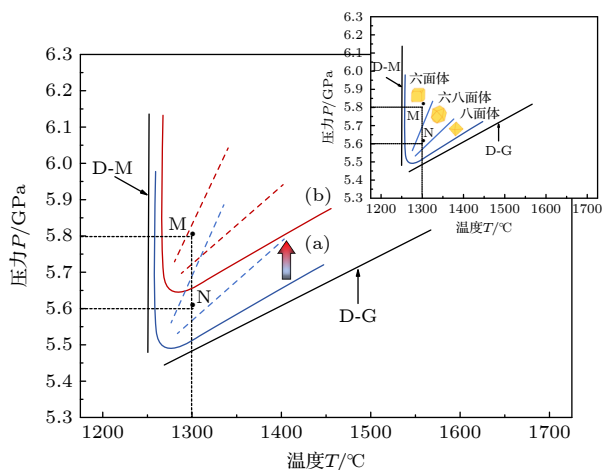


图 3 Li_3N 添加金刚石单晶生长“V 形区”上移示意图. (a) 低 Li_3N 添加的“V 形区”; (b) 高 Li_3N 添加的“V 形区”

Fig. 3. Schematic diagram of the upward movement of the “V-shaped region” with Li_3N doped diamond growth. (a) V-shaped region with low Li_3N addition; (b) V-shaped region with high Li_3N addition.

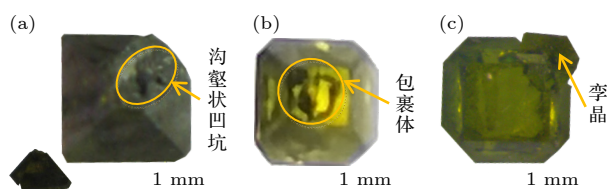


图4 不同压力及 Li_3N 添加比例下生长金刚石单晶的光学显微照片 (a) 5.8 GPa, 0.60% Li_3N ; (b) 5.6 GPa, 0.07% Li_3N ; (c) 5.6 GPa, 0.08% Li_3N

Fig. 4. Optical micrographs of diamond single crystals grown under different pressures and Li_3N addition ratios: (a) Under 5.8 GPa, for 0.60% Li_3N ; (b) under 5.6 GPa, for 0.07% Li_3N ; (c) under 5.6 GPa, for 0.08% Li_3N .

3.2 N 含量测试

傅里叶微区红外光谱 (FTIR) 测试作为一种无损测试手段, 可以用来对金刚石样品中的 N 元素含量进行标定 [13,15,17]. N 元素是人工金刚石和天然金刚石中最常见的杂质元素之一. 在未添加除氮剂的人工金刚石中也常常包含原子分数为 10^{-6} — 10^{-5} 的 N 杂质元素. 本研究借助红外光谱测试, 对表 1 中部分金刚石样品的 N 含量进行了表征. 在图 5 中给出了金刚石样品的红外光谱测试结果. 从测试结果中明显看出, 在测试样品中与离散态 C 心孤 N 原子相关的 1130 cm^{-1} 和 1344 cm^{-1} 位置处出现了标志性的特征峰, 而与聚集态 N 原子相关的 A 心特征峰 1282 cm^{-1} 和 B 心特征峰 1175 cm^{-1} 并未出现, 表明测试金刚石样品中只含有离散态的 C 心孤 N 原子而不含聚集态 N 杂质.

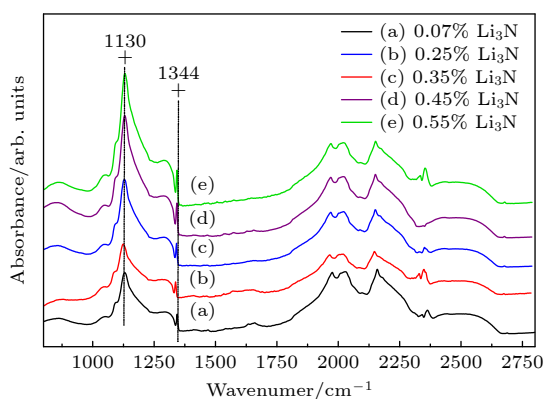


图5 不同 Li_3N 添加比例金刚石单晶的微区红外光谱 (a) S6; (b) S1; (c) S2; (d) S3; (e) S4

Fig. 5. FTIR spectra of diamond crystals synthesized under different Li_3N addition ratios: (a) S6; (b) S1; (c) S2; (d) S3; (e) S4.

样品的 N 含量 ($N_C(\times 10^{-6})$) 可由下列的公式计算得出:

$$N_C(\times 10^{-6}) = \frac{\mu(1130\text{ cm}^{-1})}{\mu(2120\text{ cm}^{-1})} \times 5.5 \times 25, \quad (1)$$

$$\mu(1130\text{ cm}^{-1}) = \frac{A(1290\text{ cm}^{-1}) - A(1370\text{ cm}^{-1})}{0.31}, \quad (2)$$

$$\begin{aligned} & \mu(2120\text{ cm}^{-1}) \\ &= \frac{40 \times A(2030\text{ cm}^{-1}) + 87 \times A(2160\text{ cm}^{-1})}{127} \\ & - A(2120\text{ cm}^{-1}). \end{aligned} \quad (3)$$

在上述公式中, $N_C(\times 10^{-6})$ 代表测试样品的离散态 C 心孤 N 元素含量 (因晶体中不含 A 心和 B 心聚集态 N 杂质, C 心 N 含量即为总 N 含量), μ 代表对应峰值的修正系数, A 代表对应峰值的吸收强度.

经计算得到的金刚石样品 N 元素含量 N_C 如表 2 所列. 在压力 5.6 GPa、添加 0.07% Li_3N 条件下, 生长得到的金刚石样品 (表 1 中 S6) 的氮含量为 3.56×10^{-4} . 当将金刚石的生长压力提高到 5.8 GPa, 分别添加质量含量 0.25%, 0.35%, 0.45% 和 0.55% 的 Li_3N 时, 生长得到的金刚石晶体 (表 1 中 S1—S4) 的 N 含量分别为 4.93×10^{-4} , 6.16×10^{-4} , 7.70×10^{-4} 和 8.92×10^{-4} . 结合晶体生长实验和红外光谱测试结果可以看出: 1) 随着 Li_3N 添加比例的增加, 金刚石晶体的 N 含量逐渐升高; 2) 提高金刚石的生长压力, 可以在更高的 Li_3N 添加比例下生长出氮含量更高的优质金刚石单晶. 本研究结论同时体现了高温高压技术在提升材料掺杂元素浓度方面存在的技术优越性.

表 2 Li_3N 添加金刚石单晶的氮含量

Table 2. Nitrogen contents of Li_3N doped diamond single crystals.

序号	Li_3N 添加质量 含量/%	C 心 N 含量 $N_C/\times 10^{-6}$	金刚石 样品
a	0.07	356	S6
b	0.25	493	S1
c	0.35	616	S2
d	0.45	770	S3
e	0.55	892	S4

3.3 Raman 光谱测试

拉曼光谱 (Raman spectra) 测试是一种用于表征金刚石单晶结晶质量的有效手段. 本研究采用拉曼光谱测试方法, 对 5.8 GPa 压力下生长的部分

金刚石样品 (表 1 中 S1—S4) 的结晶质量进行了标定. 拉曼光谱测试是在室温下 $350\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ 测量范围内开展的, 相应测试结果如图 6 所示. 金刚石标准的拉曼特征峰位于 1332 cm^{-1} 位置处. 从图 6 中的拉曼光谱测试结果可以看出, 当金刚石的 Li_3N 添加比例由 0.25%, 0.35%, 0.45% 增至 0.55% 时, 对应样品的拉曼特征峰分别出现在 1330.92 cm^{-1} , 1330.81 cm^{-1} , 1330.77 cm^{-1} 和 1330.50 cm^{-1} 位置处, 拉曼特征峰均向低能端发生了移动, 拉曼峰的偏移量 $\Delta\gamma$ 分别为 1.08 cm^{-1} , 1.19 cm^{-1} , 1.23 cm^{-1} 和 1.50 cm^{-1} .

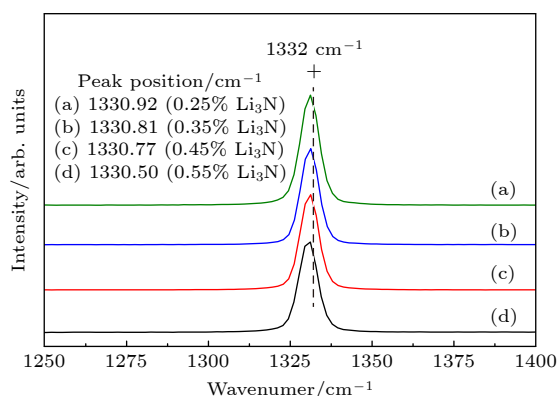


图 6 不同 Li_3N 添加比例金刚石单晶的 Raman 光谱测试结果 (a) S1; (b) S2; (c) S3; (d) S4

Fig. 6. Raman spectra of diamond crystals synthesized under different Li_3N addition ratios: (a) S1; (b) S2; (c) S3; (d) S4.

不同 Li_3N 添加比例金刚石单晶的内应力可由下列公式计算得出^[18]. 内应力的计算结果详见表 3.

$$\begin{aligned}\sigma_h (\text{MPa}) &= [\Delta\gamma (\text{cm}^{-1}) \times 1000] / 2.88 \\ &= \{[\gamma_0 - \gamma] \times 1000\} / 2.88,\end{aligned}\quad (4)$$

其中 $\sigma_h(\text{MPa})$ 为金刚石样品的内应力; γ_0 为金刚石标准的拉曼峰值 1332 cm^{-1} ; γ 为样品拉曼峰的测量值.

表 3 Li_3N 添加金刚石单晶的内应力 σ_h

Table 3. Internal stress of Li_3N doped diamond single crystals.

序号	拉曼峰值/ cm^{-1}	$\Delta\gamma/\text{cm}^{-1}$	内应力 σ_h/MPa
a	1330.92	1.08	375
b	1330.81	1.19	413
c	1330.77	1.23	427
e	1330.50	1.50	521

可见, 本研究随着触媒中 Li_3N 添加比例的逐渐增加 (由 0.25% 增至 0.55%), 金刚石单晶的拉曼

特征峰逐渐向低能端移动, 且金刚石单晶的内应力也随之增大 (由 375 MPa 增至 521 MPa). 根据研究组^[19]前期发表的研究论文的结论: 在我们的合成体系下, 当未添加 Li_3N 添加剂时, 所生长的 Ib 型金刚石单晶的拉曼特征峰值为 1331.99 cm^{-1} . 将本测试结果与前期研究结论进行对比发现, 本研究 Li_3N 在金刚石单晶生长腔内的添加导致了所生长金刚石单晶的拉曼特征峰向低能端移动, 且在晶体内部出现了随 Li_3N 添加比例增加而逐渐增大的内应力. 我们认为, Li_3N 在金刚石生长腔体内的添加会导致部分 N 元素进入金刚石晶格内部. 由于 N 原子的原子半径较 C 原子小, 当 N 元素进入金刚石并与 C 原子形成 C—N 键后, C—N 键的形成将导致金刚石单晶完好的面心立方晶格结构发生畸变, 进而拉应力会在金刚石晶体内部产生. 故此, 因 N 元素进入金刚石导致的晶格畸变是拉曼特征峰向低能端移动、内应力增加的根本原因.

3.4 PL 光谱分析

PL 光谱分析是一种具有高灵敏度、高精度和高光谱分辨率, 可用于测量材料缺陷的重要手段^[20–22]. 在室温环境下, 本研究使用 532 nm 波长的激光对不同 Li_3N 添加比例金刚石样品进行 PL 光谱分析, 分析结果如图 7 所示. 图 7 中的四条谱线均在 572 nm 位置处出现了金刚石的一阶拉曼位移峰, 以及在 b, c, d 三条谱线上的 612 nm 附近出现了金刚石的二阶拉曼位移峰. 一般情况下, 575 nm 对应于 NV^0 色心的零声子线, 而 637 nm 对应于 NV 色心的零声子线. 图 7 中四颗测试样品对应于 575 nm NV^0 色心的零声子线均缺失, 只在约 637 nm 处出现了 NV 色心的零声子线, 且该零声子线的强度随着 Li_3N 添加比例的增大而显著降低. 四条谱线中 NV^0 色心零声子线的缺失是由于: 在低氮含量的金刚石中, 绝大多数的空位均以电中性的状态存在, 这类金刚石的 PL 光谱中会出现 NV^0 色心的零声子线, 而金刚石氮含量越高就有越多的带负电空位在晶体中出现并可能占据主体地位, 导致 NV^0 色心的零声子线在高氮含量金刚石的 PL 光谱中缺失而出现 NV 色心的零声子线. 本研究参与测试的四颗金刚石样品的 N 含量均较高 (不低于 4.93×10^{-4}), 故只观察到 NV 色心的零声子线在谱线中出现. 在图 7(a) 样品谱线中约 660 和 698 nm 位置出现了两个总宽度

约为 70 nm 的 NV 色心声子边带, 该边带的出现也可作为 NV 色心存在的间接证据. 对于测试结果中出现的金刚石晶体 NV 色心的零声子线强度随着 Li_3N 添加比例 (或氮含量) 的增大而显著降低规律出现的原因, 我们认为可能与下列两点机制有关: 1) 当金刚石中的氮含量较低时, 晶体中带负电空位的数量会随着氮含量的增大而增加. 但当晶体中的带负电空位数量达到某一极值后, 随着氮原子数量的继续增加, 过剩的氮原子将与空位结合而起到消耗空位的作用, 从而导致 NV 色心数量逐渐降低、零声子线强度逐渐下降; 2) 参考密度泛函理论计算的结果^[23], LiN_4 是一种浅能级失主杂质, 含有 LiN_4 杂质的金刚石具有 n 型半导体特性. 在本研究 Li_3N 添加金刚石单晶的生长条件下, 随着 Li_3N 添加比例的持续增加而超过某一量值之后, 若持续发生下列反应: $\text{Li} + \text{VN}_m \rightarrow \text{LiN}_m$ ($m = 1, 2, 3, 4$), NV 色心将被 Li 元素不断消耗, 进而导致金刚石内 NV 色心数量逐渐减少、零声子线强度逐渐下降. 通过 PL 光谱分析证实: 利用温度梯度法, 我们成果实现了具有 NV 色心的 Li_3N 添加金刚石单晶的高温高压制备, 这对于金刚石单晶基于 NV 色心光学特性应用的相关研究具有一定的学术参考价值. 除此之外, 本研究对基于 LiN_4 浅能级失主杂质的 n 型半导体金刚石单晶的实验制备及应用研究也具有一定的参考价值.

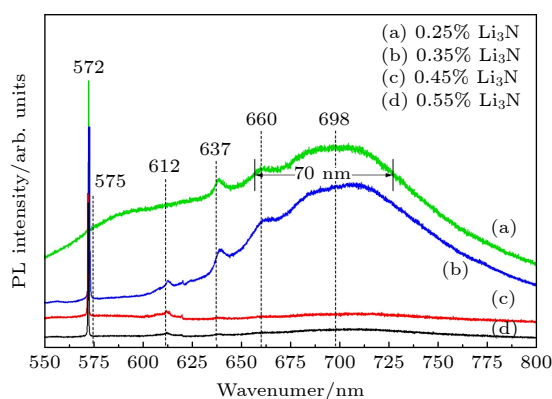


图 7 不同 Li_3N 添加比例金刚石单晶的 PL 光谱 (a) S1; (b) S2; (c) S3; (d) S4

Fig. 7. PL spectra of diamond crystals synthesized under different Li_3N addition ratios: (a) S1; (b) S2; (c) S3; (d) S4.

4 结 论

通过对不同 Li_3N 添加比例金刚石单晶的高温高压生长研究, 以及 N 含量测试、FTIR 光谱测试

和 PL 光谱分析, 得到了以下主要结论.

1) 在我们的合成体系下, 随着 Li_3N 添加比例的增加 (0.25%—0.55%), 金刚石单晶的颜色逐步由黄绿色、绿色、深绿色向墨绿色过渡, 其形貌逐渐由六面体、六八面体向八面体过渡, 且单晶的生长速度随 Li_3N 添加比例的增加而逐渐减小.

2) 在相同的压力温度条件下, 金刚石单晶的氮含量随着 Li_3N 添加比例的增加而增大. 提高金刚石生长压力可实现对金刚石单晶 N 含量的提升.

3) 拉曼光谱测试结果表明, 金刚石单晶的拉曼特征峰随着触媒中 Li_3N 添加比例的增加而逐渐向低能端移动, 这与金刚石单晶的内应力会随着晶体氮含量的增加而增大有关.

4) PL 光谱分析结果表明, 当金刚石中的氮含量不低于 4.93×10^{-4} 时, 晶体内 NV 色心的零声子线强度会随着晶体氮含量的增加而显著降低. 利用温度梯度法, 可以实现具有 NV 色心的 Li_3N 添加金刚石单晶的高温高压制备.

参考文献

- [1] Bovenkerk H P, Bundy F P, Hall H T, Strong H M, Wentorf Jr R H 1959 *Nature* **184** 1094
- [2] Li Y, Liao J H, Wang Y, She Y C, Xiao Z G, An J 2020 *Opt. Mater.* **101** 109735
- [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] Li Y, Chen X Z, Ran M W, She Y C, Xiao Z G, Hu M H, Wang Y, An J 2022 *Chin. Phys. B* **31** 046107
- [6] Borzdov Y, Pal'yanov Y, Kupriyanov I, Gusev V, Khokhryakov A, Sokol A, Efremov A 2002 *Diamond Relat. Mater.* **11** 1863
- [7] Ralchenko V, Sedov V, Martyanov A, Voronov V, Savin S, Khomich A 2022 *Carbon* **190** 10
- [8] 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]
- [9] Xiao H Y, Li Y, Bao Z G, She Y C, Wang Y, Li S S 2023 *Acta Phys. Sin.* **72** 020701 (in Chinese) [肖宏宇, 李勇, 鲍志刚, 余彦超, 王应, 李尚升 2023 *物理学报* **72** 020701]
- [10] Li Y, Wang S, Xiao H Y, Wang Q, Xiao Z G, She Y C, Wang Y 2024 *CrystEngComm* **26** 2190
- [11] Yeliseyev A P, Zhimulev E I, Karpovich Z A, Chepurov A A, Sonin V M, Chepurov A I 2022 *CrystEngComm* **24** 4408
- [12] Razgulov A A, Lyapin S G, Novikov A P, Ekimov E A 2021 *Diamond Relat. Mater.* **116** 108379
- [13] Bogdanov K V, Zhukovskaya M V, Osipov V Y, Ushakova E V, Baranov M A, Takai K, Rampersaud A, Baranov A V 2018 *APL Mater.* **6** 086104
- [14] Li M, Wang Z W, Teng Y, Zhao H Y, Li B W, Liu Y, Wang

- S X, Yang Z Z, Chen L C, Ma H A, Jia X P 2024 *Diamond Relat. Mater.* **141** 110605
- [15] Wang W H, Fang C, Chen L C, Zhang Z F, Zhang Y W, Wang Q Q, Biao W, Yang X, Ren W, Jia X P 2024 *Diamond Relat. Mater.* **142** 110863
- [16] Liu Y, Wang Z W, Teng Y, Li B W, Zhao H Y, Guo Q Y, Chen L C, Ma H A, Jia X P 2024 *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* **118** 106488
- [17] Nie Y, Li S S, Hu Q, Wang J Z, Hu M H, Su T C, Huang G F, Li Z C, Li Y, Xiao H Y 2023 *Opt. Mater.* **137** 113538
- [18] Catledge S A, Vohra Y K, Ladi R, Rai G 1996 *Diamond Relat. Mater.* **5** 1159
- [19] Xiao H Y, Li Y, Tian C H, Zhang W X, Wang Q, Xiao Z G, Wang Y, Jin H, Bao Z G, Zhou Z X 2024 *J. Synth. Cryst.* **53** 959 (in Chinese) [肖宏宇, 李勇, 田昌海, 张蔚曦, 王强, 肖政国, 王应, 金慧, 鲍志刚, 周振翔 2024 *人工晶体学报* **53** 959]
- [20] Capelli M, Heffernan A H, Ohshim T, Abe H, Jeske J, Hope A, Greentree A D, Reineck P, Gibson B C 2019 *Carbon* **143** 714
- [21] Sedova V, Martyanov A, Savin S, Bolshakov A, Bushuev E, Khomich A, Kudryavtsev O, Krivobok V, Nikolaev S, Ralchenko V 2018 *Diamond Relat. Mater.* **90** 47
- [22] Glinka Y D, Lin K W, Chang H C, Lin S H 1999 *J. Phys. Chem. B* **103** 4251
- [23] Moussa J E, Marom N, Sai N, Chelikowsky J R 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 226404

Study on the growth of Li₃N doped diamond single crystals under HPHT*

XIAO Hongyu^{1)†} WANG Shuai²⁾ KANG Ruwei²⁾ LI Yong¹⁾
 LI Shangsheng³⁾ TIAN Changhai¹⁾ WANG Qiang¹⁾
 JIN Hui¹⁾ MA Hongan^{1)‡}

¹⁾ (School of Physics and Electrical Engineering, Tongren University, Tongren 554300, China)

²⁾ (College of Material and Chemical Engineering, Tongren University, Tongren 554300, China)

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

(Received 25 December 2024; revised manuscript received 16 January 2025)

Abstract

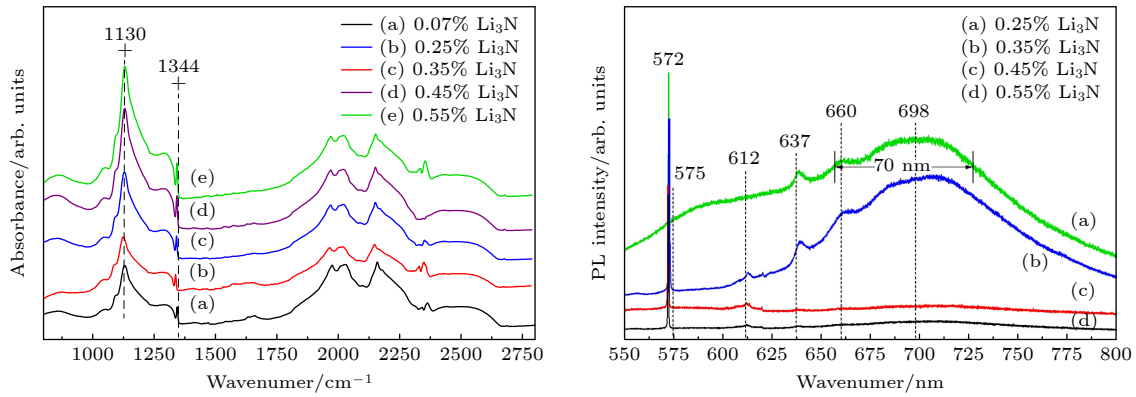
In the paper, under 5.8 GPa and 1300 °C, the Li₃N doped diamond single crystals were synthesized in a cubic anvil high pressure and high temperature apparatus. Firstly, Fe₅₉Ni₂₅Co₁₆ alloy was used as the catalyst, high-purity Li₃N powder was used as the additive, industrial high-purity graphite powder was used as the carbon source, and the (100) crystal orientation of industrial grade diamond single crystal with good crystalline quality was used as the growth direction of diamond single crystal, the effect of Li₃N addition ratio on the growth of diamond single crystals was systematically investigated with a growth time of 20 h. The research results indicate that with the increase of Li₃N addition ratio, the color of diamond single crystals gradually transitions from yellow green, green, and dark green to dark green, and their morphology gradually transitions from hexahedron, hexahedron to octahedron. Moreover, the growth rate of single crystals decreases with the gradual increase of Li₃N addition ratio, which can be attributed to the phenomenon of upward movement in the “V-shaped region” of diamond single crystal growth with the gradual increase of Li₃N addition ratio in the *P-T* phase diagram of carbon. Secondly, using Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, it was revealed that the nitrogen content of diamond single crystals increases with the increase of Li₃N addition ratio, and increasing

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 12064038), the Natural Science Program of Guizhou Province, China (Grant Nos. Qiankehejichu ZK[2023]467, ZK[2021]021), the Foundation for Excellent Scholars of Guizhou Province, China (Grant No. GCCC[2023]087), the Key Science and Technology Program of Henan Province, China (Grant No. 232102231048), and the Staring Foundation of Scientific Research of Tongren University, China (Grant No. trxyDH2221).

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

‡ Corresponding author. E-mail: maha@jlu.edu.cn

the diamond growth pressure can achieve the increase in the nitrogen content of diamond single crystals. Figure 5 shows FTIR spectra of diamond crystals synthesized under different Li_3N addition ratios. When the weight percent of Li_3N added to the catalyst is 0.55%, the nitrogen content of the grown diamond single crystal is 8.92×10^{-4} . Thirdly, Raman spectroscopy testing revealed that the Raman characteristic peak of diamond single crystals gradually shifts towards the low-energy end with the increase of Li_3N addition ratio, which is related to the increase of internal stress in diamond single crystals. Finally, the PL spectroscopy test results showed that this study achieved high temperature and high pressure preparation of diamond single crystals with NV^- color centers, and the zero phonon line intensity of NV^- color centers in the single crystals significantly decreased with the increase of crystal nitrogen content. Figure 7 shows PL spectra of diamond crystals synthesized under different Li_3N addition ratios.



Keywords: high temperature and high pressure, diamond single crystals, catalyst, Li_3N

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

DOI: [10.7498/aps.74.20241769](https://doi.org/10.7498/aps.74.20241769)

CSTR: [32037.14.aps.74.20241769](https://cstr.cn/32037.14.aps.74.20241769)

Li₃N添加金刚石单晶的高温高压生长研究

肖宏宇 王帅 康如威 李勇 李尚升 田昌海 王强 金慧 马红安

Study on the growth of Li₃N doped diamond single crystals under HPHT

XIAO Hongyu WANG Shuai KANG Ruwei LI Yong LI Shangsheng TIAN Changhai WANG Qiang
JIN Hui MA Hongan

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 74, 070701 (2025) DOI: 10.7498/aps.74.20241769

CSTR: 32037.14.aps.74.20241769

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.74.20241769>

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

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

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

物理学报. 2023, 72(2): 020701 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20221841>

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>

限域条件下氮分子的高温高压诱导聚合

High-pressure high-temperature induced polymerization of nitrogen molecules under restricted condition

物理学报. 2024, 73(8): 086102 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20240173>

立方大腔体静高压装置中叶腊石的传压及密封性能研究

Research on pressure transmission and sealing performance of pyrophyllite in a cubic large chamber static high-pressure device

物理学报. 2024, 73(1): 019101 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20231087>

氢终端单晶金刚石反相器特性

Characteristics of hydrogen terminated single crystalline diamond logic inverter

物理学报. 2022, 71(8): 088102 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211447>

单晶金刚石探测器对14 MeV单能中子的响应

Response to 14 MeV neutrons for single-crystal diamond detectors

物理学报. 2021, 70(20): 202901 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210891>