

掺氮金刚石的光学吸收与氮杂质含量的分析研究^{*}

梁中翥^{1)†} 梁静秋¹⁾ 郑娜²⁾ 贾晓鹏³⁾ 李桂菊¹⁾

1) 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所应用光学国家重点实验室, 长春 130033)

2) 中国科学院东北地理与农业生态研究所, 长春 130012)

3) 吉林大学超硬材料国家重点实验室, 长春 130012)

(2009 年 3 月 17 日收到, 2009 年 4 月 3 日收到修改稿)

研究了金刚石光学特性与氮杂质及其含量的关系, 从传统的金刚石氮含量标定方法出发, 修正了金刚石氮含量的计算方法, 并且用添加叠氮化钠的原料在六面顶压机上进行了高氮含量金刚石的制备研究. 随着体系中叠氮化钠的添加, 金刚石红外吸收谱在 $800\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$ 范围的吸收强度相对于基线不断升高, 这表明金刚石中存在的氮含量在随着叠氮化钠添加而升高, 金刚石在单声子区域吸收强度大大增强. 用含叠氮化钠的原料制备的金刚石呈现绿色、墨绿色甚至黑色, 颜色的深浅依赖于叠氮化钠添加的多少. 傅里叶红外光谱测试结果表明, 用含叠氮化钠的原料制备的金刚石的氮含量要远远高于普通制备金刚石的氮含量, 氮含量升高到 $1450\text{--}1600\text{ ppm}$. 氮杂质元素的增多将不利于金刚石的光谱透过性, 然而这种掺杂金刚石可以作为某些波段的多功能吸收辐射材料.

关键词: 金刚石, 光学材料, 杂质, 红外

PACC: 7865, 8115, 8160H, 9260W

1. 引 言

金刚石作为功能材料, 具有优异的光学性质, 在光学领域有着重要应用. 金刚石同时具有高热导率、高折射率、抗辐射、化学惰性、优异的电学性能和力学性能^[1-3], 可以作为光学上较好的具有复合功能的应用材料, 特别适用于同时有多种功能要求的军用、空间应用及其他的恶劣环境应用^[3-5]. 不含杂质的金刚石从紫外到远红外波段都具有高的透过率, 是大功率激光器和探测器的理想窗口材料, 也可作为光学透镜的保护膜^[2, 4, 6]. 利用金刚石优异的综合性能, 可以将金刚石制备成辐射探测器^[7]. 用金刚石膜制作导弹的雷达罩, 不仅可以使雷达波完全透过, 利用其优异的机械性能和高热导率性能, 还可以解决由于高速带来的尘埃撞击和高温骤变问题^[2, 4]. 然而, 当金刚石中存在杂质元素时, 其大部分性质将会有所改变^[1, 3, 5, 8], 尤其光学特性改变较大, 比如, 不含杂质的金刚石为无色, 而含有氮元素的金刚石显黄色、绿色、黑色或无色^[2, 3], 这些依赖于金刚石中杂

质元素的种类、存在状态以及含量的多少, 掺杂制备的金刚石膜具有紫外强吸收特性, 其光学带隙将减小^[9].

氮原子作为金刚石中(包括天然金刚石和人工制备金刚石)最普遍的杂质, 直接决定着金刚石的光学性质, 进而影响金刚石在工业发展和高科技技术中的潜在用途^[2, 3, 10-12]. 氮主要通过共价键与其他原子结合, 它的价电子杂化情况与碳类似. 但是, 因为氮原子最外层有五个电子, 这就使得其电子排布与碳原子不同. 由于氮的原子半径与碳原子的原子半径很接近, 所以氮原子容易进入金刚石晶体中并占据其晶格位置形成杂质原子, 由于氮原子比碳原子多一个电子, 氮原子多余的这个电子在金刚石中形成色心而使金刚石晶体呈现出多种颜色, 从而导致金刚石物理性质发生改变^[2, 10]. 杂质氮原子对金刚石的光学特性影响很大, 如果金刚石中还存在其他的杂质, 比如石墨、硼原子、金属包裹体等, 将会使金刚石具有更加复杂的颜色变化.

根据氮原子和硼原子的存在形式及其含量, 把金刚石分为四种类型: Ia, Ib, IIa 和 IIb 型^[13-15]. 一般

^{*} 吉林省科技发展计划(批准号: 20080122, 20090351), 国家自然科学基金(批准号: 40803021), 中国科学院知识创新工程领域前沿项目(批准号: J071Y32Q070)资助的课题.

[†] E-mail: liangzz@ciomp.ac.cn

说来,用于光学透镜机械研磨的 Ib 型金刚石多是黄色的,因为它在可见光吸收谱中有一个蓝光吸收带,人工制备的金刚石绝大多数都属此类型。IIa 型金刚石由于含氮极少,所以无色透明;IIb 型由于存在不同含量的硼杂质元素,所以金刚石显蓝色或黑色;Ia 型金刚石中氮原子多是聚集状态存在,由透射谱看,一般在可见光区也无吸收带,所以多数是无色的,但由于 Ia 型金刚石多是复合型,还存在其他各种色心,所以造成这类金刚石十分复杂的颜色。

不含杂质的金刚石在光学方面可以用作宽光谱透过材料,然而在金刚石中掺入大量的杂质元素后,其光学特性将发生较大变化,甚至能作为在宽光谱范围同时具有吸收特性的材料^[2,3]。由于金刚石集如此众多优异的性能于一身,特别适用于同时有多种功能要求的应用及其他恶劣环境,因此,非常有必要研究氮杂质元素的含量与金刚石的光学特性之间的关系,并且探索制备出不同氮含量的金刚石材料。为此,我们选择了石墨作为原料,铁镍合金($\text{Fe}_{80}\text{Ni}_{20}$)作为触媒,叠氮化钠(NaN_3)作为添加剂制备含氮杂质的金刚石,测试其光学特性,研究其氮杂质含量的标定方法,并且标定出金刚石中氮杂质的含量。该项工作对于将具有众多优异性能的金金刚石用于广阔的光学领域有着重要的意义。

2. 实验方法

制备金刚石的实验采用的设备为 SPD6 × 1200 型六面顶液压机。所用原料石墨为鳞片石墨,粒度为 200 目,粉末触媒为 $\text{Fe}_{80}\text{Ni}_{20}$,粒度为 200 目,添加剂为高纯氮化物叠氮化钠。

粉末触媒、鳞片石墨和 NaN_3 按一定的比例均匀混合后压制合成棒料,将压制好的棒料组装在叶蜡石合成块中。叶蜡石合成块在组装前经过 300 °C 焙烧处理以除去其中吸附的水分。实验用合成棒料有两种,一种为石墨、触媒按一定质量比混合;另一种为石墨、触媒也按一定质量比混合,并添加适当比例的 NaN_3 。

合成实验的条件为 5.0—5.7 GPa,1500—1750 K,合成时间为 15 min。卸压后,取出样品。样品经过酸处理和提纯后,利用傅里叶变换红外光谱仪对金刚石中氮含量进行了检测。傅里叶红外光谱测试是在 BRUKER IFS 66V/S Spectrometer & Hyperion 3000 Microscope 型傅里叶红外光谱仪上进行的。红外光谱

是在室温下测得,样品扫描次数为 500,测定时仪器分辨率为 2 cm^{-1} 。测试一粒金刚石的显微红外吸收谱图时,是把金刚石颗粒置于一片溴化钾压片上,把光谱仪的红外光束聚焦在要测试的金刚石上,并且调节红外光斑大小到正好把金刚石晶粒全部覆盖住,使其红外光斑仅仅通过这一粒金刚石。这就确保了测试出来的每一条谱图只代表这一粒金刚石中的氮杂质吸收情况。所以,不同粒的金刚石的红外吸收谱图是各不相同的,这也就是说,不同粒的金刚石含有不同含量的氮浓度。实验共用 82 个掺氮金刚石样品测试得到可供计算用的 75 条红外光谱图。

3. 氮杂质含量的标定方法及讨论

3.1. 氮杂质含量标准计算方法

不同类型的金刚石在红外吸收谱的单声子区域有自己的特征吸收峰^[14,15],而且氮杂质含量和这些特征峰的红外吸收系数存在线性关系,即

$$N_i(\text{ppm}) = K_i \times \alpha_i(\text{cm}^{-1}) \quad (i = A, B, C) \quad (1)$$

其中, N_i 为金刚石中氮杂质含量, K_i 为线性因子, α_i 为特征峰的吸收系数,所以金刚石中的氮含量可以由氮杂质的特征吸收峰的红外吸收系数来确定。

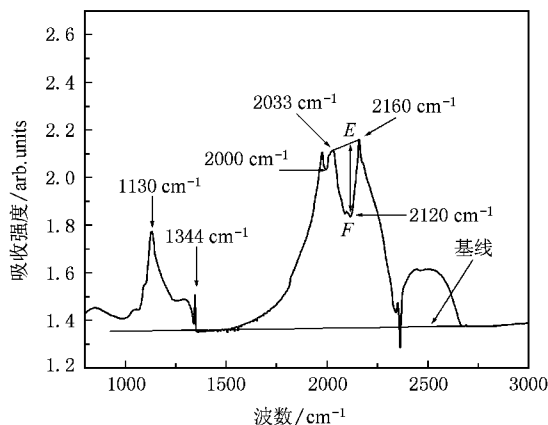


图 1 金刚石典型的红外吸收谱

人工制备的金刚石绝大多数都属 Ib 型,而公认的计算 Ib 型金刚石中氮含量的方法是: Ib 型金刚石的氮含量与傅里叶变换显微红外吸收谱的单声子区域 ($1000\text{—}1400\text{ cm}^{-1}$) 的吸收强度成正比,红外吸收谱的 1130 cm^{-1} 处的峰对应的吸收系数乘以线性因子 25 后就可以确定为 Ib 型金刚石中的氮杂质含量^[14,15]。对于其他类型的金刚石也类似于 Ib 型金刚

石,只是线性因子有所变化。

傅里叶变换显微红外吸收谱在双声子区域的吸收系数与金刚石中的氮杂质含量变化无关,其在 2000 cm^{-1} 处的吸收系数为 $12.3/\text{cm}^{[12,14,15]}$ 。用 2000 cm^{-1} 处的吸收强度标准去量化红外吸收谱在单声子区域与氮杂质相关的峰的吸收强度,然后把此吸收强度转化为碳氮吸收峰的吸收系数,然后利用氮含量计算公式就可以计算出金刚石中的氮含量^[14,15]。以图 1 中的谱图为例,计算氮含量的标准办法、步骤如下。

1) 分别从吸收谱图中得出 1130 cm^{-1} 处和 2000 cm^{-1} 处的吸收强度;

2) 用 2000 cm^{-1} 处的光谱吸收系数 ($12.3/\text{cm}$) 去量化红外吸收谱在 1130 cm^{-1} 处的吸收系数,然后用此吸收系数乘以线性因子 25 后就可以确定为 I_b 型金刚石中的氮杂质含量^[12,14,15], 即

$$N(\text{ppm}) = [\mu(1130)/\mu(2000)] \times 12.3 \times 25, \quad (2)$$

其中, N 表示傅里叶变换显微红外吸收谱对应的金刚石中的氮含量, μ 表示在对应波数处的吸收强度。

3.2. 氮杂质含量修正后的计算方法

以上方法对于基线较平的红外吸收谱是非常合适的。但是,当金刚石中氮杂质增多时,金刚石红外吸收谱的基线出现漂移,如图 2 所示,如果此时仍简单地按照上述方法标定金刚石中的氮含量,就会带来相对基线较平时的较大计算误差。基线的漂移引起 2000 cm^{-1} 处的吸收强度读数变小,而 1130 cm^{-1} 处吸收强度读数变大,若仍按标准方法来计算金刚石中的氮杂质含量,算出的值将偏大。因此,需要对标定的方法进行修正,对光谱采用另一种内标法计算。

如图 1 所示,选择红外吸收光谱的 $2033\text{—}2160\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收强度来作为标准,因为 2033 cm^{-1} 、 2160 cm^{-1} 两处横坐标相差仅有 27 cm^{-1} ,基线不平对这么短的一段距离带来的影响非常小,所以可以认为 2033 cm^{-1} 、 2160 cm^{-1} 两处之间基线是水平的。因此我们可以用处于这两波数之间的 2120 cm^{-1} 处的吸收强度为标准去度量碳氮峰的吸收强度,而 2120 cm^{-1} 处的吸收系数可以通过用标准方法在红外吸收谱中得来。

图 3 是对图 1 中 $2033\text{—}2160\text{ cm}^{-1}$ 处的红外吸收谱的放大,如图所示,连接 2033 、 2160 cm^{-1} 处两

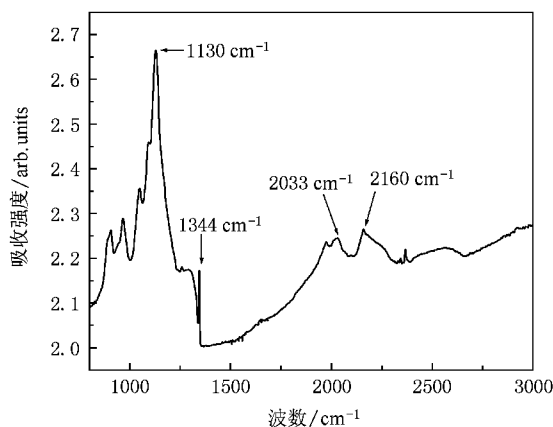


图 2 基线不平的红外光谱

峰,然后测量 EF 的高度, E 、 F 两点是对应于 2120 cm^{-1} 处的点。这个长度与 2000 cm^{-1} 处的吸收强度的比值乘以 $12.3/\text{cm}$ 就可以得到红外吸收谱中 EF 对应的吸收系数为 $5.5/\text{cm}$,因此我们可以用这一不受基线影响的标准去定量碳氮峰的强度。根据数学推导,整理变形即可得到 $\mu(2120)$ 的表达式,即

$$\mu(2120) = [40 \times A(2030) + 87 \times A(2160)] / 127 - A(2120). \quad (3)$$

由此,我们可以从公认的金 刚石氮含量计算公式推出适用于基线不平的红外谱图计算氮含量计算公式

$$N(\text{ppm}) = [\mu(1130)/\mu(2120)] \times 5.5 \times 25, \quad (4)$$

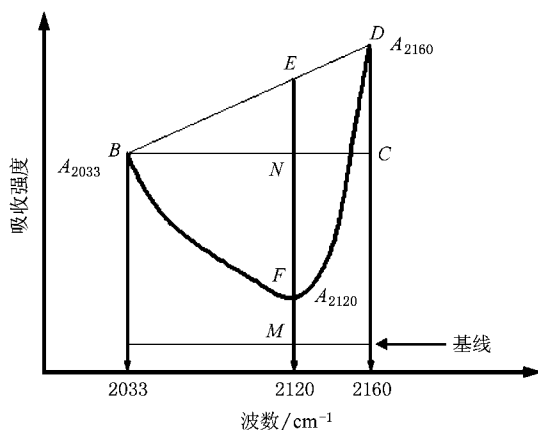


图 3 红外吸收谱的局部放大图

其中, μ 表示对应波数处的吸收系数, A 表示对应波数处的吸收强度, N 表示傅里叶变换显微红外吸收谱对应的金刚石中的氮含量。

3.3. 添加 NaN_3 体系制备金刚石的氮含量

对样品进行一系列的酸处理和提纯以后,在光学显微镜下对金刚石进行观测,用不含添加剂 NaN_3 的触媒制备的金刚石表面完整,晶体呈现淡黄色,并且透明.用含低重量百分比的添加剂 NaN_3 的触媒合成的金刚石晶体的晶面也比较完整,但是金刚石的颜色却发生了明显的变化,呈现出绿色或墨绿色,金刚石晶体中包裹体主要是呈雾状分布.由于晶体颜色为绿色或深绿色,晶体的透明性不如未含添加剂的触媒所合成的金刚石.用含高重量百分比的添加剂 NaN_3 的触媒合成的金刚石晶体,呈现出了墨绿色或黑色,金刚石透明性变差.

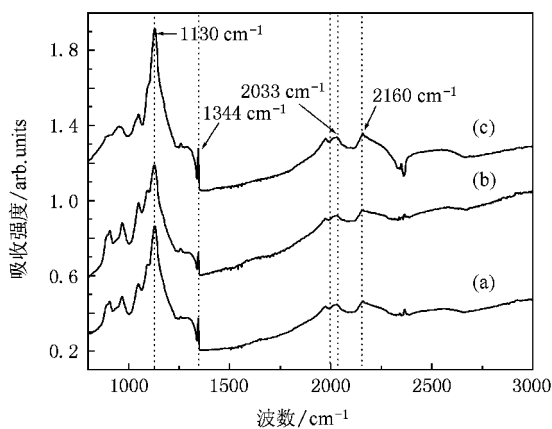


图4 添加 NaN_3 体系制备金刚石的红外吸收谱

图4是用含添加剂 NaN_3 的 $\text{Fe}_{80}\text{Ni}_{20}$ 触媒制备的金刚石的典型的傅里叶变换红外光谱图,从图中可看出金刚石的显微红外吸收光谱在单声子区域($800\text{—}1400\text{ cm}^{-1}$)和双声子区域($1400\text{—}2700\text{ cm}^{-1}$)的吸收情况.在单声子区域,碳氮键所对应的吸收峰都是在 1130 cm^{-1} 和 1344 cm^{-1} 处,所以用含添加剂 NaN_3 的触媒制备的金刚石与普通合成金刚石中的氮杂质都是以单取代形式存在,即两者都属于 Ib 型金刚石.从图中可以看出,随着体系中 NaN_3 的添加,金刚石红外吸收谱在 1130 cm^{-1} 处的吸收峰强度相对于基线是不断升高的,而在 2000 cm^{-1} 处附近的吸收峰却是相对于基线降低,这表明金刚石中存在的氮含量在随着 NaN_3 添加而升高,金刚石在单声子区域吸收强度大大增强.从图中还可以看出,添加 NaN_3 后的体系制备出的金刚石红外吸收谱比标准的普通合成金刚石红外吸收谱在下列波数处多出几个吸收峰 $906, 964, 1044$ 和 1091 cm^{-1} , 这些吸收峰

与金刚石中的包裹体的红外吸收有关.

表1是采用两种方法分别对图4中的三条红外吸收谱进行计算后得出的氮含量列表.从表中可知,修正氮含量计算方法后得到的氮含量比标准方法计算所得氮含量低 $65\text{—}110\text{ ppm}$, 偏差在 $4\%\text{—}8\%$.分析其他72条红外光谱的结果与上述结果类似,对于掺 NaN_3 的 $\text{Fe}_{80}\text{Ni}_{20}$ 触媒制备的金刚石,标准方法计算出来的氮含量比修正方法计算得到的氮含量大 $4\%\text{—}10\%$.这些结果表明,上述修正的 Ib 型金刚石的氮含量计算方法适用于基线不平的红外谱图,其计算的结果与用金刚石的标准氮含量计算方法差别不会超过 10% , 所以它不会严重地偏离真实氮含量值,而是对原来的方法计算这类谱图时的合适修正.

表1 两种方法分别计算出金刚石的氮含量

序号	标准方法计算 氮含量/ppm	修正方法计算 氮含量/ppm	偏差/%
a	1690	1594	6.02
b	1580	1476	7.05
c	1630	1563	4.29

通常在高温高压下使用高纯石墨和金属触媒作为主要原料合成的金刚石中氮的浓度在 300 ppm 左右^[12,13],文献报道的使用传统的金属触媒在高温高压条件下人工合成的金刚石中氮的浓度最高仅能达到 800 ppm ^[12].然而,用含添加剂 NaN_3 的 $\text{Fe}_{80}\text{Ni}_{20}$ 触媒制备的金刚石的氮含量要远远高于普通制备金刚石的氮含量.根据用含添加剂 NaN_3 的粉末触媒制备金刚石的傅里叶显微红外光谱分析表明,当体系中添加 NaN_3 的重量百分比为 0.4% 时,得到金刚石中氮的含量范围为 $1450\text{—}1600\text{ ppm}$.

4. 结 论

本文研究了金刚石光学特性与氮杂质及其含量的关系,研究了一种修正金刚石氮含量的计算方法,并且用添加了氮化物 NaN_3 的粉末触媒在六面顶压机上进行高氮含量金刚石的制备研究.用含添加剂 NaN_3 的触媒制备的金刚石呈现绿色、墨绿色甚至黑色,颜色的深浅依赖于叠氮化钠含量的多少.傅里叶红外光谱测试结果表明,制备的金刚石中的氮含量随着添加剂 NaN_3 在制备原料中的添加而升高到 $1450\text{—}1600\text{ ppm}$, 氮含量的升高,不利于金刚石的光谱透过性,但可以利用它作为某些波段的多功能吸收材料.

- [1] Koizumi S , Watanabe K , Hasegawa M , Kanda H 2001 *Science* **292** 1899
- [2] Davies G 1977 *Phys. Chem. Carbon* **13** 12
- [3] Kalish R 1999 *Carbon* **37** 781
- [4] Chen G H , Zhang Y 2002 *Fabrication and application of diamond film* (Beijing : Chemical Industry Press) p87 (in Chinese) [陈光华、张 阳 2002 金刚石薄膜的制备与应用(北京:化学工业出版社)第 87 页]
- [5] Ekimov E A , Sidorov V A , Bauer E D , Melnik N N , Curro N J , Thompson J D , Stishov S M 2004 *Nature* **428** 542
- [6] SU Q F , Liu J M , Wang L J , Shi W M , Xia Y B 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 5145 (in Chinese) [苏青峰、刘健敏、王林军、史伟民、夏义本 2006 物理学报 **55** 5145]
- [7] Wang L J , Liu J M , Su Q F , Shi W M , Xia Y B 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 2518 (in Chinese) [王林军、刘健敏、苏青峰、史伟民、夏义本 2006 物理学报 **55** 2518]
- [8] Liu F B , Wang J D , Chen D R 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 1171 (in Chinese) [刘峰斌、汪家道、陈大融 2008 物理学报 **57** 1171]
- [9] Xiao J R , Xu H , Guo A M , Wang H Y 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 1810 (in Chinese) [肖剑荣、徐 慧、郭爱敏、王焕友 2007 物理学报 **56** 1810]
- [10] Liang Z Z , Jia X , Zhu P W , Ma H A , Zang C Y , Qing J M , Guan Q F 2006 *Diamond Rel. Mater.* **15** 10
- [11] Karen M M 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 1325
- [12] Kanda H , Akaishi M , Yamaoka S 1999 *Diamond Rel. Mater.* **8** 1441
- [13] Borzdov Y , Palyanov Y , Kupriyanov I , Gusev V , Khokhryakov A 2002 *Diamond Rel. Mater.* **11** 1863
- [14] Kiflawi I , Mayer A E , Spear P M , Wyk J A , Woods G S 1994 *Phil. Mag. B* **69** 1141
- [15] Woods G S , Wyk J A , Collins A T 1990 *Phil. Mag. B* **62** 589

Optical absorbance of diamond doped with nitrogen and the nitrogen concentration analysis^{*}

Liang Zhong-Zhu^{1)†} Liang Jing-Qiu¹⁾ Zheng Na²⁾ Jia Xiao-Peng³⁾ Li Gui-Ju¹⁾

1) *State Key Laboratory of Applied Optics , Changchun Institute of Optics , Fine Mechanics and Physics , Chinese Academy of Sciences , Changchun 130033 , China*

2) *Northeast Institute of Geography and Agricultural Ecology , Chinese Academy of Sciences , Changchun 130012 , China*

3) *State Key Lab of Superhard Materials , Jilin University , Changchun 130012 , China*

(Received 17 March 2009 ; revised manuscript received 3 April 2009)

Abstract

The combination of outstanding properties , such as high thermal conductivity , high refractive index , extreme hardness , radiation resisting , and high insulation , makes diamond an ideal material for optical application under extreme requirements. The relationship between the optical absorbance of diamond doped with nitrogen and the nitrogen concentration were studied. The calculation method of nitrogen concentration used in this study was a modification of the typical calculation method. The high nitrogen concentration diamond was synthesized in Fe₃₀Ni₂₀-carbon and sodium azide system. The absorbant intensity of diamond increases in 800—1400 cm⁻¹ range. The nitrogen concentration in diamond increases with the increasing contents of NaN₃. The color of diamond changes with the increase of NaN₃ content , in the order of green , dark green and black. The diamond synthesized with addition of NaN₃ contains nitrogen exceeding 1450 ppm which is much higher than the normal diamond. The optical transmission of diamond decreases with the increase of nitrogen concentration. The diamond with nitrogen doping can be used as optical material with better absorbance and many physical characters at some wavenumber.

Keywords : diamond , optical materials , purity , IR

PACC : 7865 , 8115 , 8160H , 9260W

^{*} Project supported by the Development Program of Science and Technology of Jilin Province(Grant Nos. 20080122 , 20090351) , the National Natural Science Foundation of China(Grant No. 4080301) and the Funds of the Chinese Academy of Sciences for Key Topics in Innovation Engineering(Grant No. 071Y32Q070).

[†] E-mail : liangzz@ciomp.ac.cn