

激光与光电子学进展

不同激发波长下典型化学气相沉积法合成钻石拉曼光谱异同特征

俞丹燕¹, 彭秋瑾¹, 张旭¹, 严雪俊¹, 周扬², 余思逸¹, 严俊^{1*}¹浙江方圆检测集团股份有限公司, 浙江 杭州 310013;²浙江科技学院信息与电子工程学院, 浙江 杭州 310023

摘要 在室温下分别以 405、532、785 nm 为激发波长对典型化学气相沉积法(CVD)合成钻石的拉曼(Raman)光谱特征进行了对比研究。结果表明:1)同一激发波长下,钻石及其中的光学缺陷对应的 Raman 特征峰随着激光能量的增大更趋明显,且对应的特征峰位不随激光能量的增大而频移。同为 II 型钻石,因不同颗钻石中的杂质元素的赋存不同或钻石后期的处理方式的差异导致同一激发波长下其对应的 Raman 谱图存在一定的差异;2)不同激发波长下,同一颗钻石的 Raman 光谱中在 1332 cm^{-1} 处均存在特征峰。同时,归属钻石的 Raman 本征峰并不随激发波长的改变而发生频移。相反,钻石中的杂质或经钻石自身后期处理等因素引起的光学缺陷的呈现形态与激发波长的选用密切相关。该研究工作对应用 Raman 光谱对钻石晶体结构信息进行表征及区分钻石的本征峰与其中的光学缺陷特征峰具有重要的指导意义。

关键词 光谱学; 合成钻石; 化学气相沉积; 拉曼光谱; 光致发光光谱; 激发波长; 光学缺陷

中图分类号 O433.4

文献标志码 A

DOI: 10.3788/LOP202259.2330002

Similarities and Differences of Raman Spectra of Typical Chemical Vapor Deposition-Grown Synthetic Diamonds Under Different Excitation Wavelengths

Yu Danyan¹, Peng Qiuji¹, Zhang Xu¹, Yan Xuejun¹, Zhou Yang², Yu Siyi¹, Yan Jun^{1*}¹Zhejiang Fangyuan Test Group Co., Ltd., Hangzhou 310013, Zhejiang, China;²College of Information and Electronic Engineering, Zhejiang University of Science and Technology, Hangzhou 310023, Zhejiang, China

Abstract Raman spectra of the typical chemical vapor deposition (CVD) synthetic diamonds were compared when excited with 405, 532, and 785 nm wavelengths, respectively, at room temperature. The results show that: 1) at the same excitation wavelength, the Raman peaks corresponding to the intrinsic structure or optical defects become more obvious with the increase of laser power, and the corresponding peak positions do not shift with the increase of laser energy. Moreover, there are some spectral differences even though these diamonds all belong to the type II, including the occurrence characteristics of impurity elements and the methods of treatment, which result to some differences for the Raman spectra during these diamonds are excited by the same wavelength; 2) the characteristic of sharp peak locates about 1332 cm^{-1} all existed in the Raman spectra of each of diamonds when excited under different wavelengths. Meanwhile, the intrinsic peaks of diamond do not shift with the change of excitation wavelength. On the contrary, the appearance of the optical defects caused by impurities or post-treatment is closely related to the selection of excitation wavelength. This work provides important guidance for the characterization of the structural information of diamond by Raman spectroscopy and the identification of intrinsic peak and optical defect characteristic peak of diamond.

Key words spectroscopy; synthetic diamond; chemical vapor deposition; Raman spectroscopy; photoluminescence spectroscopy; excitation wavelength; optical defect

收稿日期: 2022-02-15; 修回日期: 2022-03-17; 录用日期: 2022-06-17

基金项目: 浙江省质监系统科研项目(ZC20210124)、国家自然科学基金(51604242)、浙江省非金属矿工程技术研究中心开放课题(ZD2020K02)

通信作者: *yanj_zjut@163.com

1 引言

天然钻石是宝玉石矿物之一,具有极佳的硬度、优异的光学及热导特性。因此,长期以来一直是半导体材料领域经典的研究对象^[1]。此外,因其具有超宽禁带特征,使其同样在量子信息处理及量子计算中具有极为重要的应用^[2-3]。鉴于钻石在工业生产、珠宝首饰上的巨大应用市场,特别是在天然钻石资源日渐匮乏的背景下,科研人员自 20 世纪 50 年代就开始人工合成钻石的制备研究^[4-5]。

近年,合成钻石在其应用性能、品质等级(大小、净度、颜色等)上都发生了质的提升。然而就钻石相关的光谱检测技术而言,早期的相关工作主要聚焦在应用光谱设备探究钻石晶体结构特征、光学缺陷及相关缺陷对钻石的颜色、荧光产生的影响机制,如荧光光谱^[6-7]、光致发光(PL)光谱^[8-9]、红外(IR)光谱^[10]、阴极发光光谱^[11]、电子顺磁共振光谱^[12]、拉曼(Raman)光谱^[13]、紫外可见(UV-Vis)漫反射光谱^[14]等。其中,在上述光谱研究方法中,应用液氮环境及多个激发波长开展钻石的 PL 光谱检测则是最为主要的研究手段。同钻石的 PL 光谱研究一样,Raman 光谱在探究钻石晶体结构、光学缺陷特征上同样具有极重要且广泛的应用,但相比钻石的 PL 光谱研究,有关不同激发波长下钻石 Raman 光谱的研究工作则相对较少,特别是在室温下、基于同一激发波长、不同激发能量或同一激发波长、不同光栅条件下就不同类型钻石的 Raman 光谱的研究工作则更为少见。本文以 6 颗典型的 II 型化学气相沉积法(CVD)合成钻石为研究对象,以 1 颗 II 型天然钻石为参比样品,分别以紫外区 405 nm、可见光区 532 nm 与近红外区 785 nm 为激发波长对上述钻石开展相应的 Raman 光谱的异同特征研究,并进一步基于相关激发波长下的 PL 光谱对钻石晶体结构与光学缺陷特征进行探究分析。该工作对于 CVD 合成钻石的晶体结构、光学缺陷的认知具有较重要的指导意义,同时对于 CVD 合成属性的钻石鉴定具有重要的理论支撑作用。

2 实验样品及测试方法

2.1 实验样品

以 6 颗典型的 II 型 CVD 合成钻石为研究对象,样品编号为 0[#]、2[#]~6[#],质量大小为 0.54~1.53 ct [因钻石的质量国际上通用克拉(ct)表示,以下涉及钻石的质量均用 ct 表示]。其中 2[#]~6[#]合成钻石样品均经过了后期辐照或高温高压或辐照与高温高压复合处理。同时,本工作中辅以 1 颗 II 型天然钻石为参比样品,编号为 1[#],质量大小为 0.08 ct。上述样品均购置于深圳某珠宝销售公司。

2.2 测试方法

钻石类型及部分光学缺陷采用 Thermo Nicolet

IS5 红外光谱仪测试,分辨率为 $\pm 4 \text{ cm}^{-1}$,背景与样品扫描次数均为 64 次,采用漫反射法。鉴于样品中光学缺陷存在区域性分布不均特点,为使测试结果与样品中光学缺陷的整体信息一致,红外光谱的测试窗口略小于钻石台面。

UV-Vis 漫反射光谱采用 GEM-3000 光谱仪采集,波长范围为 200~800 nm,附积分球,单次测量积分时间为 90 ms,平均次数为 20 次,平滑宽度为 1。

Raman 与 PL 光谱均采用 Renishaw inVia 显微共焦激光 Raman 光谱仪测试,激发波长分别为 405 nm (30 mW)、532 nm (50 mW) 和 785 nm (100 mW),光栅大小分别为 600、1200、2400 g/mm,100 倍短焦物镜,测试聚焦模式为 High。Raman 光谱测试范围为 100~4000 cm^{-1} ,PL 光谱测试范围为 400~1000 nm。不同激发波长下样品的 Raman 与 PL 光谱测试时需选用合适的光栅型号。

钻石在超强短波下荧光及结构特征采用 De Beers DiamonView™ 钻石观察仪检测。荧光图像的获取采用设备自带的图像抓拍软件获得。

3 实验结果与讨论

3.1 样品 IR、UV-Vis 漫反射光谱与荧光图像特征

直至今日,大多数 CVD 合成钻石的类型基本为 II 型^[14-15],即在 IR 光谱的 1500~1000 cm^{-1} 区间无明显的与氮(N)杂质关联的特征峰位。本文 CVD 合成钻石及天然钻石样品经 IR 检测表明均为 II 型,见图 1(a)、1(b)。进一步对上述 CVD 合成钻石进行 UV-Vis 漫反射光谱分析,对应的谱图见图 1(c)、1(d)。其中,在 0[#]样品对应的 UV-Vis 漫反射光谱中明显可见 270 nm 处较强的吸收峰,前人将其归因于孤氮所致^[14,16],或称之为 C 心缺陷(N_s^0),上述 270 nm 峰位较多出现在 CVD 合成钻石中^[14],同时在 DiamonView™ 观测下对该钻石的台面处进行荧光及微观结构的观察,对应的荧光图像见图 1(c)中的插图,从中清晰可见钻石呈蓝白色荧光且可见近乎平行的结构条纹(插图中的箭头所示)。此外,在 3[#]、4[#]与 5[#]样品对应的 UV-Vis 谱图中,可见主要存在于 CVD 合成钻石中且归属于 Si 空位缺陷的 736.79 nm 处的特征吸收峰^[17]。

3.2 不同激发波长下样品的 Raman 光谱分析

分别在同一激发波长下、以不同的激发能量(软件界面以 Laser Power 为设置参数)就同一颗样品(以 0[#]样品为例)进行 Raman 光谱的对比分析,见图 2(a)~2(c),从中可见在同一激发波长下,样品的特征峰随着激光强度的增大逐渐显现,且 0[#]样品在不同的激发波长下其 Raman 光谱中均可见在 1332 cm^{-1} 处归属于钻石的本征峰^[18]。经进一步对比,在 405、532、785 nm 激发波长下,该本征峰未见明显频移,且 0[#]样品在更换不同的激发波长时,其对应的 Raman 光谱中还可见在 2179、2330、2460、2668 cm^{-1} 处的特征峰位。上述 4 处

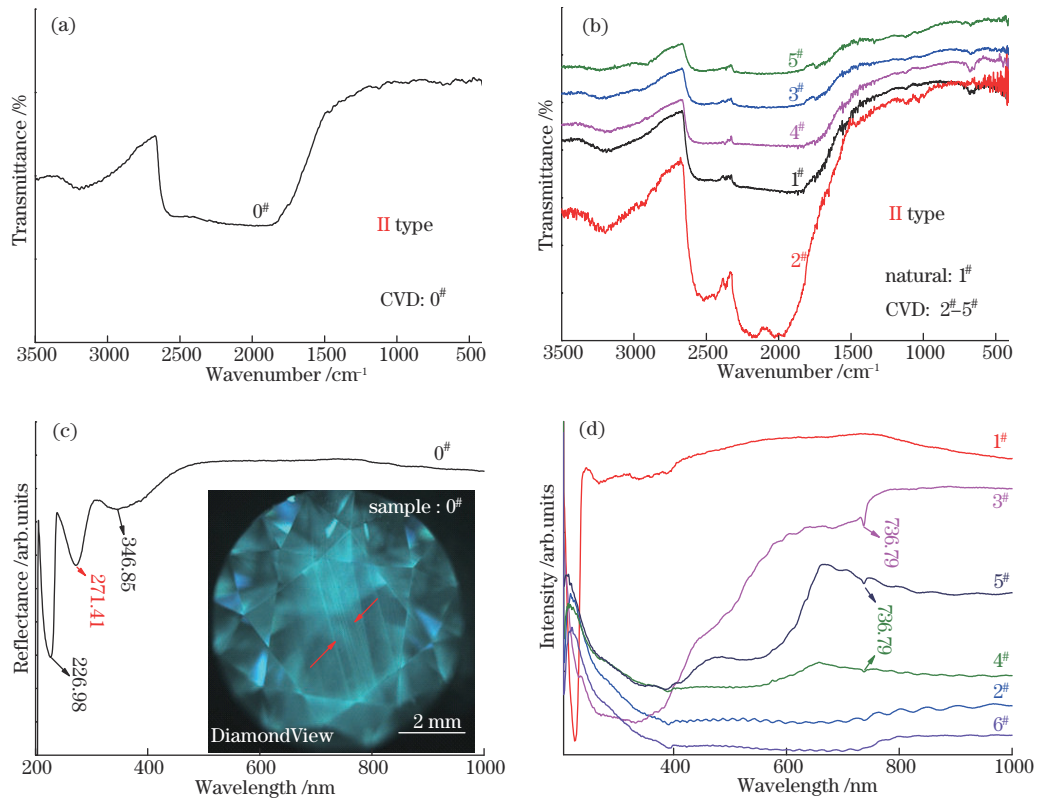


图 1 样品的(a)、(b)IR和(c)、(d)UV-Vis漫反射光谱[(c)中插图为0#样品对应的DiamondView™下的荧光图像]

Fig. 1 (a), (b) IR and (c), (d) UV-Vis reflectance spectra of samples [Inset in (c) is fluorescence image of sample 0# examined with DiamondView™]

特征峰与 1332 cm^{-1} 处钻石的本征峰表现出一致的特性,即峰位不随激发波长的改变而发生频移,可见上述 4 处特征峰应均为钻石的高阶特征峰。此外,相比于 405 、 785 nm 的激发波长,0# 样品在以 532 nm 为激发波长的 Raman 光谱中,还出现了在 3118.12 、 3648.66 cm^{-1} 处的特征峰,见图 2(b)。

进一步对 0#~6# 样品进行同一激发波长、不同钻石间及不同激发波长、同一颗钻石的 Raman 光谱特征的对比分析,见图 2(d)~2(f)。首先,0#~6# 样品在以 405 nm 为激发波长、激光能量同为 10% 的 Raman 光谱中,除 0# 与 3# 样品外其他样品在 628 cm^{-1} 处均可见归属 N3 的零声子线即 415 nm 吸收线[见图 2(d)、2(e)],可见上述部分 CVD 合成钻石中应含 N3 缺陷,与传统的基于 IR 光谱对以上钻石的 II 型归属定性存在明显的判定结论上的差异。同时可见,在 628 cm^{-1} 处存在较强特征峰的样品其对应的 $1400\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ 区间的荧光背景一般较高,如 2#、5# 与 6#。并进一步推断由于 2#、5# 与 6# 样品在该区间存在较强的荧光湮灭或削弱了对应谱图中 2179 、 2330 、 2460 、 2668 cm^{-1} 处的特征峰位。

其次,以 532 nm 为激发波长进行 1#~6# 钻石的 Raman 光谱检测,可以发现 2#~6# 样品在 3111 cm^{-1} 处均可见特征峰,见图 3(a)、3(b)。且在 3#~5# 样品中还可见 1419 cm^{-1} 处的特征峰。相比之下,上述两处的特

征峰在天然钻石 1# 样品中并不明显,见图 3(b)。进一步以 785 nm 为激发波长进行 1#~6# 样品检测,相应谱图见图 3(c)、3(d)。特别注意到,在图 3(c) 中 4# 样品的峰形及峰位特征明显有别于其他样品,特别是在 2017 cm^{-1} 处出现较强的特征峰。进一步对比 0#~6# 样品在以上 3 个不同激发波长下的 Raman 光谱在 $1400\sim 3000\text{ cm}^{-1}$ 区间的峰位特征,可见 0#、1# 样品在上述区间的峰位特征无明显改变。但 2#~6# 样品所对应的 $1400\sim 3000\text{ cm}^{-1}$ 区间的谱图及峰位特征随着激发波长的改变亦发生了明显的改变。

3.3 不同激发波长下钻石 Raman 光谱相关特征峰位的归属分析

如引言所述,前人应用 PL 光谱对钻石中的光学缺陷有较系统的论述。由此可借助 PL 光谱就上文中不同激发波长下钻石 Raman 谱图中出现的特征峰位的归属进行论述。以 0# 样品为例,在以 405 nm 为激发波长的 PL 光谱中,可见其在 428 nm 处出现归属钻石的本征特征峰(即对应 Raman 光谱中 1332 cm^{-1} 处的特征峰),见图 4(a)。与此同时,在样品对应的 PL 光谱的 444.23 、 447.21 、 449.83 、 454.07 nm 处存在强弱不等的特征峰,见图 4(b),以上 4 处峰位构成的峰形特征与相应激发波长下 Raman 光谱中的 2179 、 2330 、 2460 、 2668 cm^{-1} 处峰形特征完全吻合,见图 2(a)。

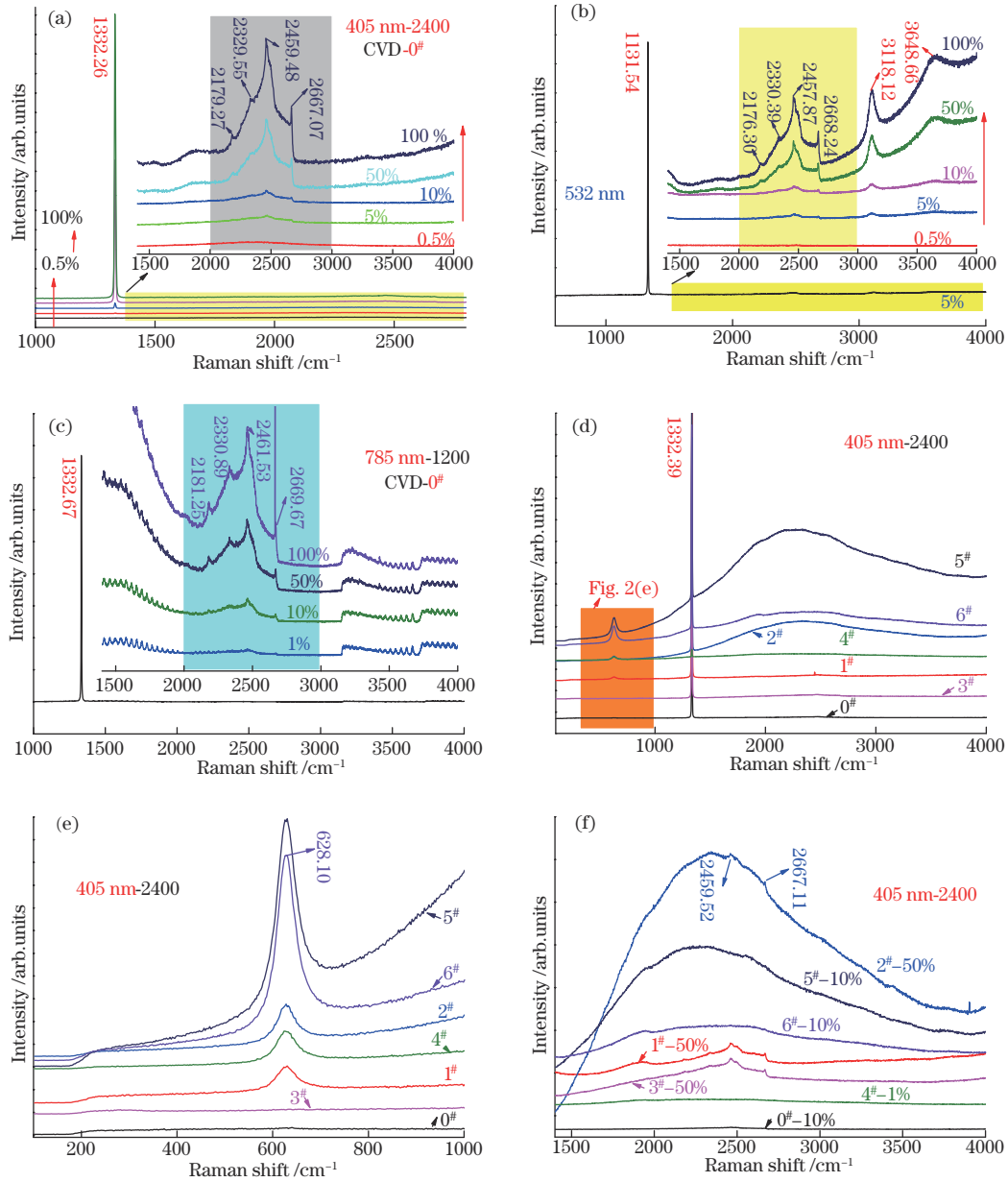


图 2 典型样品的 Raman 光谱。(a)~(c): 1# 样品分别在 405、532、785 nm 激发波长下的光谱; (d)~(f): 典型样品在 405 nm 激发波长下的 Raman 光谱

Fig. 2 Raman spectra of typical samples. (a)~(c): Raman spectra of sample 1# with 405, 532, and 785 nm laser excitation, respectively; (d)~(f): Raman spectra of typical samples with 405 nm laser excitation

在以 532 nm 为激发波长、以 2400 g/mm 为检测光栅的 0# 样品的 PL 光谱中,除出现 572.83 nm 处钻石本征峰外[对应该波长下拉曼光谱中 1331.54 cm⁻¹ 处的特征峰,分别见图 4(c)与图 2(b)],还可见系列的强弱不均的特征峰位,如 601.97、607.58、612.35、620.31、638.22、660.90、679.61 nm 处,其中可见因辐照退火或高温高压退火所致的 638.08 nm 处归属带负电的 N 空位光学缺陷^[19],该峰位对应于相应激发波长下 Raman 光谱中 3111~3118 cm⁻¹ 处的特征峰[见图 2(a)与图 3(a)、3(b)].但上述以 532 nm 为激发波长的 0# 样品的 PL 光谱中除存在 638 nm 处的特征峰外,还可见在 CVD 合成钻石中较少有报道的 660 nm[对应上

文图 2(b)及图 3(a)、3(b)中 3616~3658 cm⁻¹ 处的特征峰]与 679 nm 处峰位,相关位置峰位的归属问题待下一步工作再进一步展开。此外,在 0# 样品中未见因辐照退火产生的 575 nm 处的电中性的 N 空位缺陷特征峰^[19],即对应于相应激发波长下 Raman 光谱中 1418.48 cm⁻¹ 处的特征峰。由于在天然 II 型钻石中,一般而言其晶体结构中的 N 空位缺陷(包括 575 nm 与 637 nm 处的光学缺陷)的强度较弱,且 575 nm 处特征峰要明显强于 637 nm 处特征峰。本文鉴于 0# 样品的无色近无色及以 532 nm 为激发光源的 PL 光谱中未见 596/597 nm 处的特征峰,同时未明显可见 575 nm 处的峰位[见图 4(c)中的插图],据此推断 0# 钻石应经后期

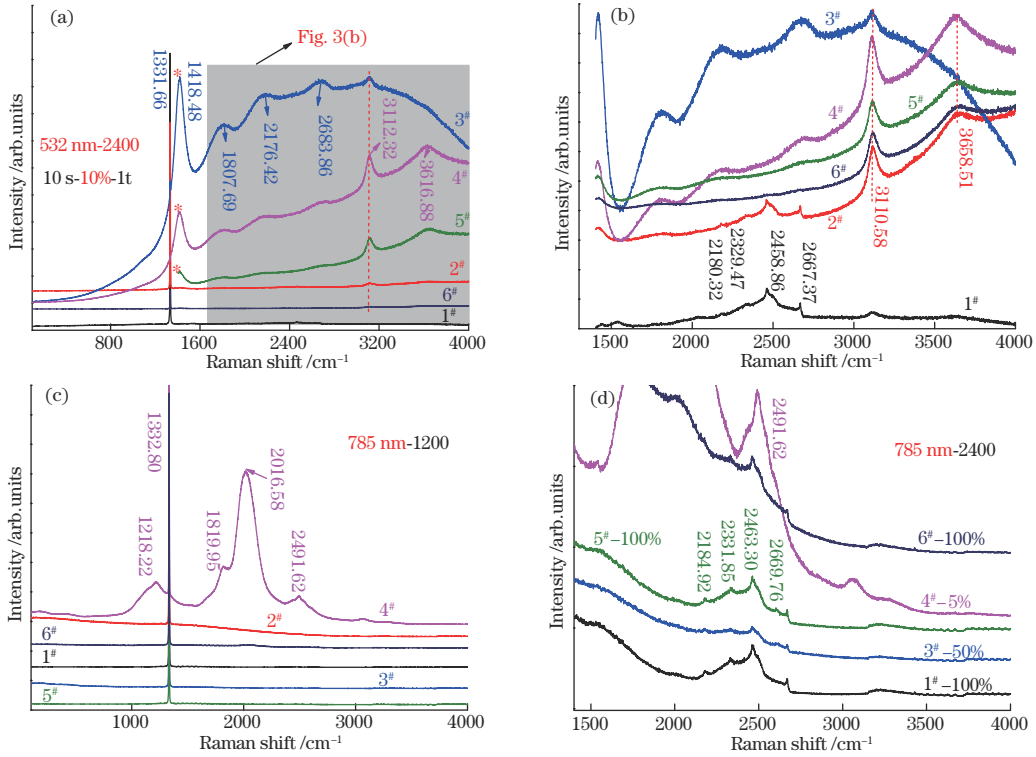


图 3 典型样品在(a)、(b) 532 nm和(c)、(d) 785 nm激发波长下的 Raman 光谱

Fig. 3 Raman spectra of typical samples with (a), (b) 532 nm and (c), (d) 785 nm laser excitation, respectively

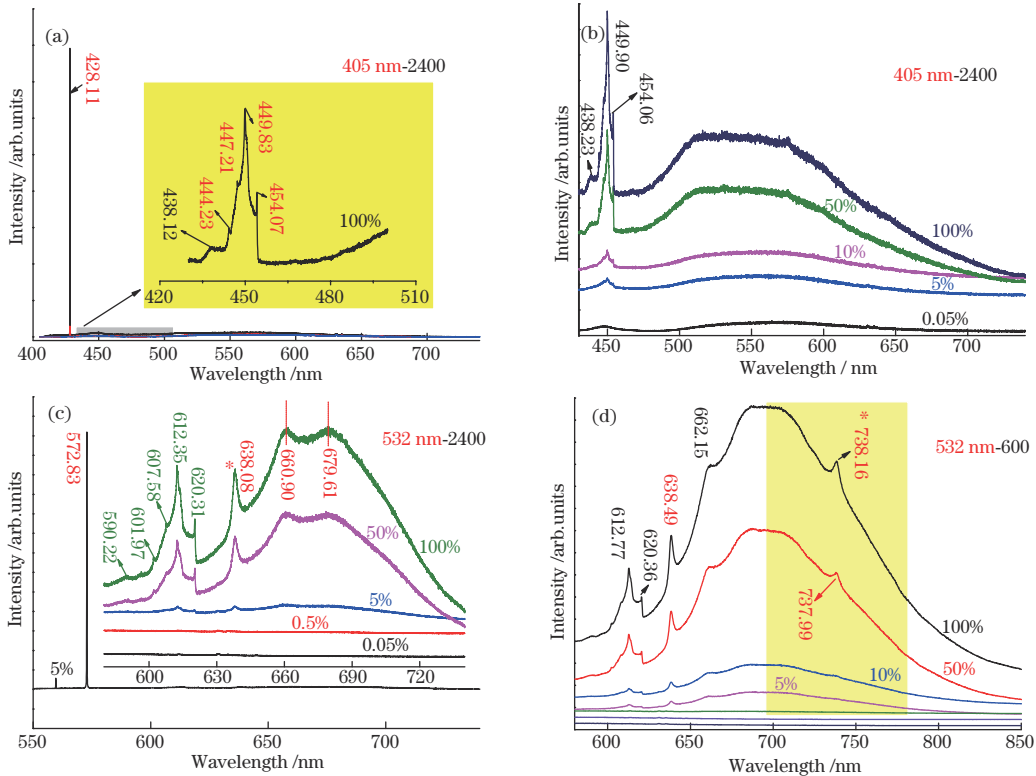


图 4 以(a)、(b) 405 nm和(c)、(d) 532 nm为激发波长的 0^0 样品的 PL 光谱

Fig. 4 PL spectra of sample 0^0 under (a), (b) 405 nm and (c), (d) 532 nm laser excitation, respectively

的高温高压处理。

此外,还发现同在 532 nm 的激发波长下,将 1200 g/mm 检测光栅更换为 600 g/mm 后, 0^0 样品的谱图在 738 nm 处可见主要存在于 CVD 合成钻石中 Si

空位缺陷的特征峰,且该峰的强度随着激光能量的增大而增强,见图 4(d)。结合本文课题组早期对该样品液氮温度下 PL 光谱的研究^[10],在同一激发波长下通过改变测试条件(如光栅参数)同样可检测出 0^0 样品在液

氮测试环境下出现的 Si-V 光学缺陷。

4 结 论

以紫外 (405 nm)、可见光 (532 nm) 与近红外 (785 nm) 为 CVD 合成钻石 Raman 光谱检测的不同区间激发波长, 对同一激发波长下、不同激光强度及同一样品在不同激发波长下的光谱异同特征进行了较系统的对比论述。

在同一激发波长下, 钻石的本征峰及其内部的杂质或经后期处理等产生的光学缺陷特征峰位随着激光能量的增大其峰位更趋明显。在不同的激发波长下, 所有钻石谱图中皆可见相对较强、峰形锐化的 1332 cm^{-1} 处的本征峰, 部分样品在 2179 、 2329 、 2460 、 2668 cm^{-1} 处均可见较弱的并同归属于钻石的本征峰, 且上述各处的特征峰位均不因激发波长的改变而发生频移。与此同时, 归属于钻石中的光学缺陷的特征峰的检出, 与所选的测试激发波长具有密切关联性, 也即同一样品在不同的激发波长下其晶体结构信息的表征结果存在相异性。

综上所述, 在对钻石的天然与合成属性、晶体结构信息的 Raman 与 PL 光谱检测工作中, 系统性开展不同测试条件下的样品对应的光谱特征对比研究十分必要, 如选用不同的激发波长、同一激发波长下增减激光能量、择优选用测试光栅参数等。该工作对于应用 Raman 与 PL 光谱在钻石鉴定及其相关的优化处理检测工作中具有较重要的指导作用与借鉴意义。

致谢 感谢同济大学亓利剑教授在相关钻石的 UV-Vis 漫反射光谱、PL 光谱及 Raman 光谱检测中给予的建议和指导, 雷尼绍 (上海) 贸易有限公司李兆芬老师对本工作提供了测试与解谱指导, 在此一并感谢!

参 考 文 献

- [1] Dong B, Shi C K, Xu Z W, et al. Temperature dependence of optical centers in Ib diamond characterized by photoluminescence spectra[J]. *Diamond and Related Materials*, 2021, 116: 108389.
- [2] Aharonovich I, Greentree A D, Prawer S. Diamond photonics[J]. *Nature Photonics*, 2011, 5(7): 397-405.
- [3] Aharonovich I, Neu E. Diamond nanophotonics[J]. *Advanced Optical Materials*, 2014, 2(10): 911-928.
- [4] Eaton-Magana S, Shigley J E. Observations on CVD-grown synthetic diamonds: a review[J]. *Gems & Gemology*, 2016, 52(3): 222-245.
- [5] Eaton-Magana S, Shigley J E, Breeding C M. Observations on HPHT-grown synthetic diamonds: a review[J]. *Gems & Gemology*, 2017, 53(3): 262-284.
- [6] Luo Y, Breeding C M. Fluorescence produced by optical defects in diamond: measurement, characterization, and challenges[J]. *Gems & Gemology*, 2013, 49(2): 82-97.
- [7] Eaton-Magana S, Post J E, Heaney P J, et al.

- Fluorescence spectra of colored diamonds using a rapid, mobile spectrometer[J]. *Gems & Gemology*, 2007, 43(4): 332-351.
- [8] Breeding C M, Eaton-Magana S, Shigley J E. Naturally colored yellow and orange gem diamonds: the nitrogen factor[J]. *Gems & Gemology*, 2020, 56(2): 194-219.
- [9] 严俊, 王小祥, 陶金波, 等. 天然钻石与合成钻石的特异性光谱初步研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2015, 35(10): 2723-2729.
- Yan J, Wang X X, Tao J B, et al. Preliminary study on the unique spectroscopic characteristics of natural and synthetic diamonds[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2015, 35(10): 2723-2729.
- [10] 严雪俊, 严俊, 方彪, 等. 钻石的紫外-可见-近红外光谱与光致发光光谱温敏特性及其鉴定指示意义[J]. *光学学报*, 2019, 39(9): 0930005.
- Yan X J, Yan J, Fang B, et al. Temperature sensitivity of UV-visible-near infrared and photoluminescence spectra of diamond and its significance for identification [J]. *Acta Optica Sinica*, 2019, 39(9): 0930005.
- [11] 陈美华, 路凤香, 狄敬如, 等. 辽宁瓦房店金刚石的阴极发光和红外光谱分析[J]. *科学通报*, 2000, 45(13): 1424-1428.
- Chen M H, Lu F X, Di J R, et al. Cathodic emission and infrared spectrum analysis of diamond in Wafangdian, Liaoning Province[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2000, 45(13): 1424-1428.
- [12] Khatsko E, Kobets M, Dergachev K, et al. High-frequency ESR spectra of the type Ib synthetic diamond and nanodiamond at low temperatures[J]. *Low Temperature Physics*, 2013, 39(12): 1055-1059.
- [13] May P W, Smith J A, Rosser K N. 785 nm Raman spectroscopy of CVD diamond films[J]. *Diamond and Related Materials*, 2008, 17(2): 199-203.
- [14] Martineau P M, Lawson S C, Taylor A J, et al. Identification of synthetic diamond grown using chemical vapor deposition (CVD)[J]. *Gems & Gemology*, 2004, 40(1): 2-25.
- [15] Eaton-Magana S, Ardon T, Breeding C M, et al. Natural-color D-to-Z diamonds: a crystal-clear perspective [J]. *Gems & Gemology*, 2020, 56(3): 318-335.
- [16] Wang W Y, Hall M, Moe K, et al. Latest-generation CVD-grown synthetic diamonds from Apollo diamond Inc [J]. *Gems and Gemology*, 2007, 43(4): 294-312.
- [17] Breeding C M, Wang W Y. Occurrence of the Si-V defect center in natural colorless gem diamonds[J]. *Diamond and Related Materials*, 2008, 17: 1335-1344.
- [18] Tallaire A, Collins A T, Charles D, et al. Characterisation of high-quality thick single-crystal diamond grown by CVD with a low nitrogen addition[J]. *Diamond and Related Materials*, 2006, 15(10): 1700-1707.
- [19] Shigley J E, Breeding C M. Optical defects in diamond: a quick reference chart[J]. *Gems & Gemology*, 2013, 49(2): 107-111.