

# HPHT合成宝石级金刚石触媒对品质的影响

## ——以国内三家公司近年合成金刚石为例\*

马瑛<sup>1</sup>, 庄郁晴<sup>1</sup>, 丘志力<sup>1,3</sup>, 邓小芹<sup>1</sup>, 陆太进<sup>2</sup>, 林培军<sup>4</sup>, 赖舒琪<sup>1</sup>

1. 中山大学地球科学与工程学院/广东省地球动力作用与地质灾害重点实验室/  
广东省地质过程与矿产资源探查重点实验室, 广东 珠海 519082
2. 自然资源部珠宝玉石首饰管理中心, 北京 100013
3. 广西隐伏金属矿产勘查重点实验室/桂林理工大学地球科学学院, 广西 桂林 541006
4. 中国冶金地质总局山东局测试中心, 山东 济南 250014

**摘要:** HPHT合成宝石级金刚石是重要的宝石和高新技术材料, 合成过程中必要的触媒是影响金刚石产品品质的关键性材料, 也是反演天然金刚石形成环境与机制的重要线索。本文收集了我国三家主流HPHT合成金刚石厂家(分别用HH, Z, J表示)的218颗金刚石样品, 对其形貌特点、光谱学特征进行了分析对比。选择其中9颗可以探索其合成触媒成分的样品, 进一步对其触媒诱导杂质成分与金刚石关系进行了分析, 以揭示国内最新合成HPHT宝石级金刚石合成过程触媒的改变对合成金刚石品质可能产生的影响。结果表明: 1) 宝石级金刚石无色样品触媒含有的金属元素主要为Fe、Co, 黄色样品的触媒元素主要为Ni、Mn、Co, 推测主要除氮剂为Ti、Al、Cu等元素; 2) 触媒中单一非金属杂质元素的加入使HPHT合成宝石级金刚石中更容易出现包裹体, 晶体表面容易形成三角凹坑等缺陷, 非金属元素触媒的配对加入对金刚石晶体的品质提高具有一定的促进作用; 3) Fe-Co触媒体系相较Fe-Ni体系更适合HPHT合成IIa型宝石级金刚石, Co代替Ni能够减少晶体中与Ni相关的缺陷, 提高合成金刚石的色级。研究结果对于反演天然金刚石形成环境以及HPHT合成宝石级金刚石的鉴定具有一定的启示作用。

**关键词:** HPHT合成金刚石; 触媒; 生长环境; 品质影响

**中图分类号:** TQ163 **文献标志码:** A **文章编号:** 0529-6579(2021)03-0068-10

## The catalysts of synthetic gem-quality HPHT diamonds and their impact on diamond quality: A case study of synthetic diamonds from three Chinese companies

MA Ying<sup>1</sup>, ZHUANG Yuqing<sup>1</sup>, QIU Zhili<sup>1,3</sup>, DENG Xiaoqin<sup>1</sup>, LU Taijin<sup>2</sup>, LIN Peijun<sup>4</sup>, LAI Shuqi<sup>1</sup>

1. School of Earth Sciences and Engineering/Key Laboratory of Geodynamic and Geological Hazards/  
Guangdong Key Laboratory of Geological Process and Mineral Resources Exploration,  
Sun Yat-sen University, Zhuhai 519082, China
2. National Gems & Jewelry Technology Administrative Center, Beijing 100013, China
3. Guangxi Key Laboratory of Exploration for Hidden Metallic Ore Deposits/College of Earth Sciences,  
Guilin University of Technology, Guilin 541006, China
4. The Testing Center of Shandong Bureau of China Metallurgy and Geology, Jinan 250014, China

\* 收稿日期: 2020-11-23 录用日期: 2020-11-28 网络首发日期: 2020-04-15

基金项目: 国家自然科学基金(42073008; 41473030)

作者简介: 马瑛(1984年生), 女; 研究方向: 矿物学和岩石学; E-mail: maying23@mail2.sysu.edu.cn

通信作者: 丘志力(1963年生), 男; 研究方向: 岩石学、宝石学和古玉文化; E-mail: qiuzhili@mail.sysu.edu.cn

**Abstract:** Synthetic HPHT gem-quality diamond is an important high-tech material. The necessary catalyst in its growing process controls the product quality and also contains important clues to track the forming environment and mechanism of natural diamond. In this paper, We collected 218 gem-quality diamond samples, which came from three major manufacturers of high temperature and high pressure (HPHT) diamond in China (denoted by HH, Z, J, respectively), and compared their morphological and spectroscopic characteristics. Among which, nine specific samples were selected to explore the synthetic catalyst components by analyzing the effects of catalyst-caused impurity, for the purpose to reveal the influence of catalyst change on the synthetic diamond during the growing process of the state-of-the-art of gem-quality HPHT diamond producing in China. The results are summarized into three aspects: 1) The catalysts of the colorless gem-quality HPHT diamonds mainly contain metal elements of Fe and Co, while those of the yellow diamond mainly contain metal elements of Ni, Mn and Co, indicating that the main nitrogen remover maybe Ti, Al and Cu elements. 2) Adding a single non-metallic element into the catalyst makes more inclusions in the HPHT diamond with triangle pits and defects on crystal surface. The synergistic doping of nonmetallic catalyst can improve the quality of diamond crystal. 3) Fe-Co system is more suitable for growing II a type gem-quality diamonds than Fe-Ni system; Co replacing Ni can reduce the Ni-related defects in crystals and improve the color grade of synthetic diamonds. These results have significance for tracking the forming environment of natural diamond and the identification of synthetic gem-quality HPHT diamond.

**Key words:** synthetic HPHT diamond; catalyst; growth environment; quality influence

高温高压 (HPHT) 合成金刚石的触媒材料主要包括: Fe、Co、Mn、Ni、Pt、Ru、Rh、Pd、Ir、Os、Ta、Cr等金属元素和P、S等非金属元素; 根据触媒的不同, 可划分为Ni-Mn-Co-C、Fe-Al-C、Fe-Ni-C、Fe-Ni-Si-C、Fe-C、Fe-S-C、Fe-Ni-Co-C、Ni-Mn-Co-Si-C、Fe-Ni-B-C体系; 触媒材料的加入, 可大大降低人工合成金刚石的温压条件, 却不可避免会导致金刚石内部产生与之相关的包裹体与杂质; 除了触媒材料带来的杂质, N、H、B是HPHT合成金刚石中常见的一类杂质元素, 它们的出现与设备中的导热材料/传压介质/空气等构成的触媒体系有关<sup>[1-7]</sup>。我国最初进行HPHT合成宝石级金刚石采用的触媒为Ni-Mn-Co体系, 2005年通过实验证明Fe-Ni-Co触媒体系更适合II a型宝石级金刚石的合成<sup>[2]</sup>, 2010年后尝试不断改变金属触媒以及非金属触媒来提高宝石级HPHT合成金刚石的尺寸和质量<sup>[8-12]</sup>。本文通过选择国内具有一定规模的3个厂家近3年的产品进行晶体形貌、光谱学以及包裹体成分的测试, 并将结果与其他厂家合成HPHT金刚石的相关特性进行对比, 以推断确定其触媒材料成分的改变/添加对HPHT合成金刚石品质的影响, 同时为II a型天然金刚石的生长过程提供部分可参考的线索。

## 1 样品准备与测试方法

### 1.1 测试样品与样品制备

**1.1.1 测试样品** 本研究共收集了样品218颗, 样品生产时间为2017~2019年, 来自我国三家具有一定规模的HPHT合成金刚石厂家, 其样品分别以HH、J、Z进行编号。其中HH与HH-X编号的样品为来自HH厂中无色样品, HH-H编号表示HH厂中黄色样品; J、Z编号分别为来自J与Z两厂无色样品。样品中共有无色金刚石195颗, 粒径为1~7 mm, 来自3个厂家; 黄色金刚石23颗, 粒径为2~4 mm, 来自HH厂家。典型样品特征见图1。

对金刚石样品观察发现, HH的无色样品中81%为六八面体的聚形, 19%为不规则晶形, 种晶接触面皆为(111)面, 六八面体(111)晶面较发育, (100)晶面较小, 例如图1中HH-X-1, 很少同时发育有(110)和(113)面。HH的黄色样品中91%的样品为六八面体的聚形, 9%的样品为不规则晶形, 种晶遗留坑多为断口状, 六八面体部分(111)面较发育, 部分(100)面发育(图1中HH-H-7)。J样品5%为六八面体的聚形, 95%为不规则晶形, 种晶接触面皆为(100)面, J样品直径1~2 mm样品中, 还有部分样品与黄绿色的种晶相连(图1, J-10), 晶体常呈长桶状或短柱状。Z样品皆为六八面体的聚形, 种晶接触面为

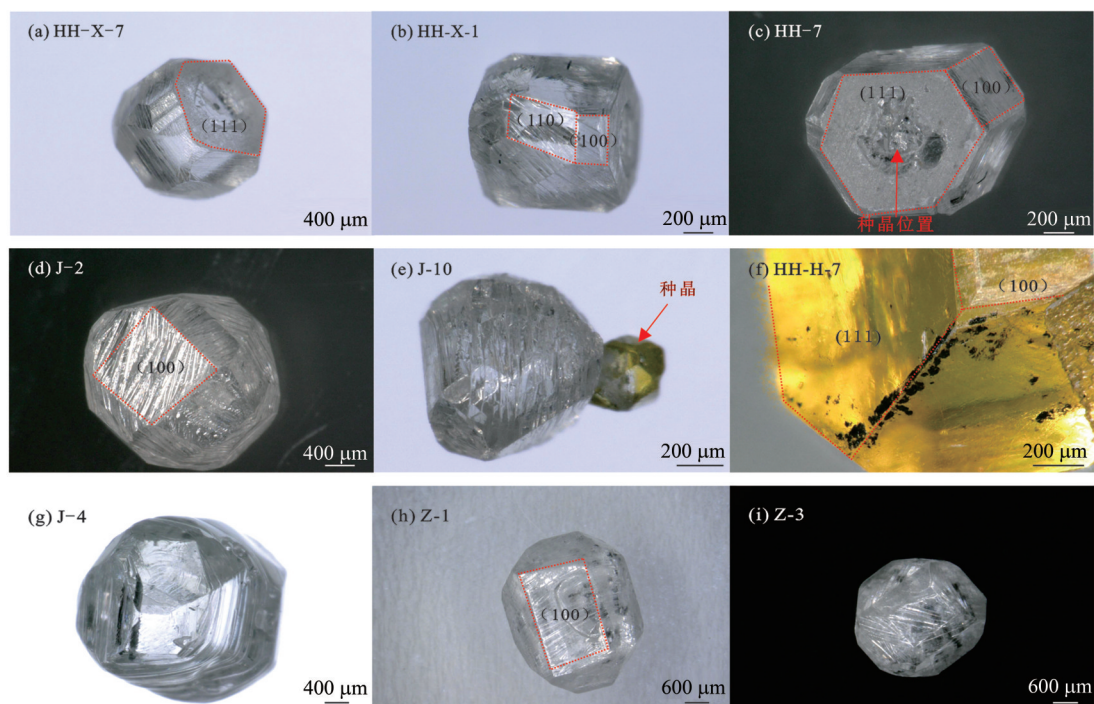


图 1 典型样品的特征

Fig. 1 The features of typical HPHT diamond samples

(100) 面 (图 1, Z-3), 为 (100) 面大, (111) 面小, (110) 和 (113) 面皆有发育的板状晶体 (图 1, Z-1)。

**1.1.2 样品制备** 样品的定向抛光与切割在广州柏志钻石有限公司进行。对所有样品都尽量选择其最大的 (111) 或者 (100) 面进行定向抛光; 对 36 颗样品进行了定向切片, 主要选择样品最大的 (111) 和 (100) 面进行切片, 部分样品选择其 (110) 和 (113) 面进行切片。切片前先用尚灵软件标出切割的位置, 再采用激光切片, 切片的厚度在 1 mm 左右。清洗工作在中山大学地球科学与工程学院实验室完成。使用超声波清洗仪对样品进行清洗。清洗时在超声波清洗仪中, 首先用强酸震荡 3 h, 之后用 75% 的酒精震荡 1 h, 去离子水震荡 1 h, 最后在烘干机中烘干。

## 1.2 仪器与方法

放大观察-拍照以及拉曼光谱与光致发光 (PL) 测试在中山大学地球科学与工程学院实验室完成。放大观察-拍照仪器为基恩士公司生产的型号为 VHX-5000 的超景深三维显微镜, 放大倍数为 20~500 倍。拉曼光谱、光致发光光谱与图像测试采用赛默飞公司生产的 Thermo Scientific DXR 2xi 拉曼光谱仪, 激光波长为 532、633 和 785 nm。拉曼光谱扫描范围为  $100 \sim 1\,700\text{ cm}^{-1}$ , 曝光时间为

10 s, 斑束直径为  $1\ \mu\text{m}$ , 扫描次数为 3 次, 光谱分辨率为  $1\text{ cm}^{-1}$ , 使用单晶硅片进行校准。PL 测试实验在低温液氮下 (温度在 123 K) 进行, 测试范围为  $400 \sim 1\,000\text{ nm}$ 。

触媒成分分析是通过测试样品包裹体成分进行, 该实验在中国冶金地质总局山东局测试中心进行, 采用激光剥蚀电感耦合等离子体质谱仪 (LA-ICP-MS, ThermoX2 ICP-MS 搭载 GeLas Pro 193nm 的激光剥蚀系统), 激光束斑采用  $20 \sim 30\ \mu\text{m}$ , 激光频率为 10 Hz。微量元素计算采用国际标准样品 SRM610 与 SRM612 进行, 不确定度为  $1\sigma$ 。

红外光谱测试在国家珠宝玉石质量监督检验中心深圳实验室完成。测试仪器为 Nicolet 6700 型傅里叶变换红外光谱仪, 扫描范围为  $400 \sim 4\,500\text{ cm}^{-1}$ , 分辨率  $8\text{ cm}^{-1}$ , 扫描次数 8~32 次。

## 2 结果

### 2.1 表面微形貌特征

对样品表面微形貌的观察显示, HH、J 和 Z 的无色样品表面常具有较粗的网状、树枝状、捆绳状密集的纹路, 纹路之间相互平行, 贯穿晶面, 且不间断 (见图 2), 与前人的观察结果相符<sup>[13-14]</sup>。HH 黄色样品主要有较细的蕨叶状、树枝状纹路,

见图2(HH-H-1、HH-H-16)。使用相同设备不同触媒材料合成的无色HPHT合成金刚石表面纹路差异不大,说明了HPHT合成金刚石表面较粗的纹路特征与触媒关系不大,本文推测该纹路可能是由其自身生长过程中的温度压力条件以及生长速率变化等引起。除上述纹路外,在含较多包裹体HH黄色样品的表面出现了不规则状凹坑,凹坑的出现实际上和金刚石中存在的包裹体有关,是HPHT合成金刚石生长过程中对触媒材料的排杂不充分形成的。采用不同触媒,包裹体的数量及分

布明显不同,显示出触媒的排杂对HPHT合成金刚石表面微型貌与晶体完整性有明显的影响。此外,本文在J样品中发现了平行分布的与天然金刚石表面相似的三角形凹坑<sup>[15]</sup>(图2,J-58),与前人研究硫掺杂金刚石样品表面出现的三角凹坑相似<sup>[16]</sup>。HPHT金刚石与天然金刚石表面三角形凹坑不同之处在于,HPHT金刚石的三角形凹坑具有一定的定向排列、且凹坑形态较为单一,缺少与天然金刚石表面三角形凹坑同时存在的六边形等凹坑。

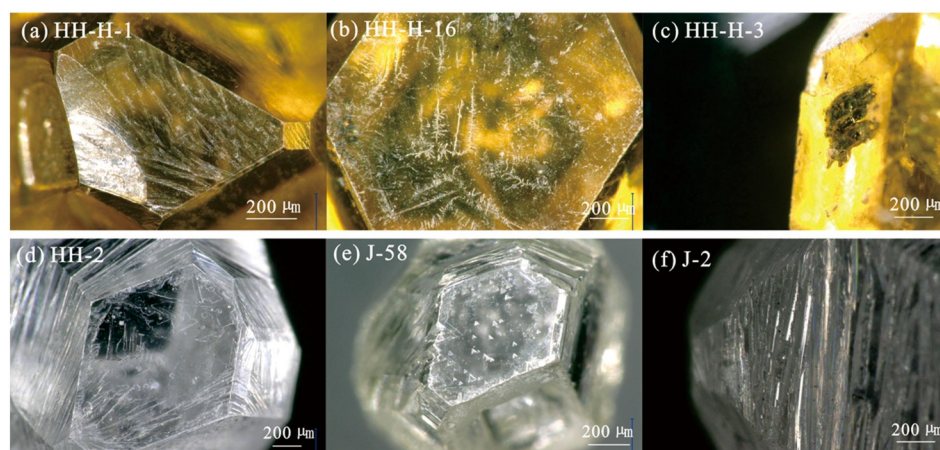


图2 样品的表面微型貌特征

Fig. 2 The features on the surface of the HPHT diamond samples

## 2.2 触媒成分

HPHT金刚石生长过程中,碳与HPHT设备内金属触媒-导热材料-传压介质-空气中的杂质会形成共熔体,在晶体成长过程中被夹持,进而形成包裹体。因此,HPHT合成金刚石的包裹体成分中保留了触媒材料的成分,通过分析HPHT合成金刚石的包裹体,可以反推并分析其触媒的成分组成特点。

本文采用LA-ICP-MS分析了其中9颗金刚石样品暴露在表面的金属化合物包裹体的化学成分。结果显示无色与黄色金刚石样品包裹体的成分有较大的区别,主要体现在Fe、Co、Mn和Ni这几个元素上。结合前人对中国小颗粒磨料级别(150~250 μm)黄色Ib型高温高压合成金刚石中包裹体的LA-ICP-MS分析结果<sup>[17]</sup>,归一化处理后按照三端元元素进行投图(图3)可以看出,本研究无色HPHT金刚石金属触媒主要为Fe、Co元素,而黄色的样品中则主要是Ni、Mn、Co元素,不同生产厂家的样品之间触媒成分的Fe/Ni、Co/Ni比值存在分区现象,证实了不同厂家相同颜色的产品之间

具有差异性(图4),为HPHT合成金刚石不同来源的鉴别提供了辅助性证据。无色样品微量元素Ti、Cu、Al的大致含量上总体大于黄色样品,初步推断,这几个元素可能起到了除氮的作用。上述结果证实了前人推断<sup>[18]</sup>(中国Ib型黄色HPHT合成金刚石采用了Fe-Ni触媒进行合成,IIa型无色采用Fe-Al、Fe-Co-Ni体系与Fe-Co体系)中的部分情况。济南金刚石科技有限公司(山东中乌)IIb型合成金刚石触媒主要采用Fe-Al-B、Fe-Mn-B体系(王笃福,私人通信)。结合前人的相关研究,对比不同生产机构所采用的触媒体系(见表1),本文推测HH黄色金刚石和J的无色金刚石触媒成分主要为Fe-Ni(S,P),HH和Z的无色金刚石触媒成分主要为Fe-Co(S,P),无色样品中加入了Ti、Cu、Al作为除氮剂。

## 2.3 拉曼光谱表征触媒特征

本文218粒样品拉曼本征峰集中在1332.7 cm<sup>-1</sup>附近(光谱分辨率1 cm<sup>-1</sup>)。在H黄色样品和J无色样品中,个别样品测得了1400 cm<sup>-1</sup>和1360 cm<sup>-1</sup>附近的石墨的G带和D带(图5),说

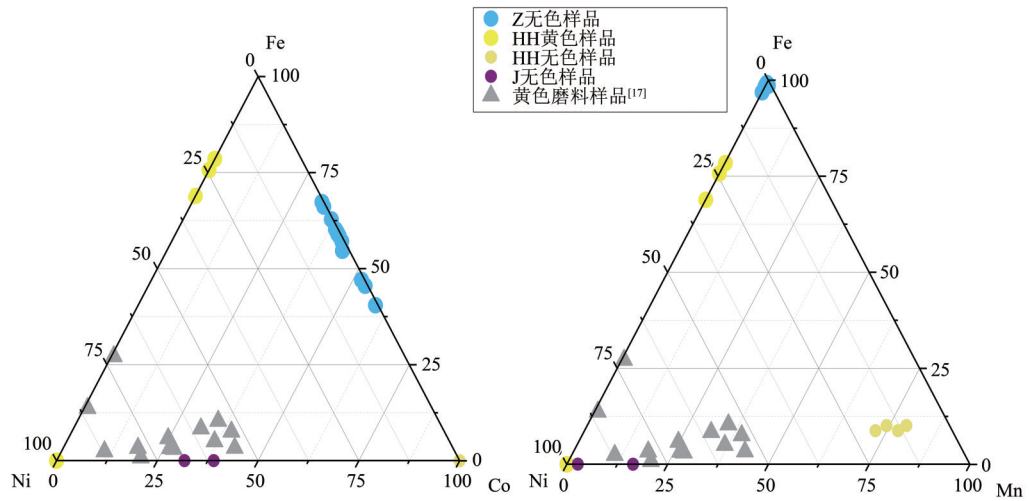


图 3 HPHT合成金刚石 Fe-Ni-Co与 Fe-Ni-Mn 三元分布图  
Fig. 3 Ternary distribution of Fe-Ni-Co and Fe-Ni-Mn elements

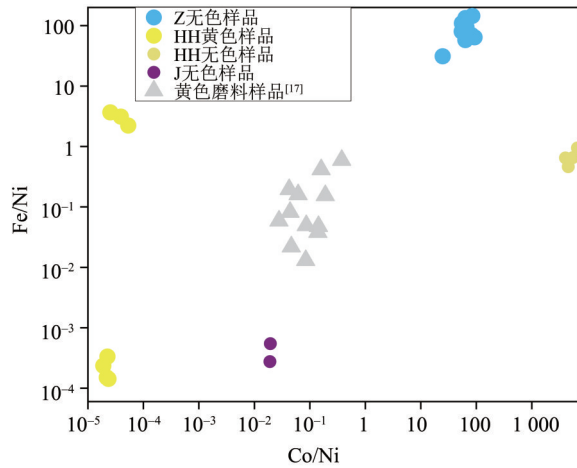


图 4 HPHT合成金刚石 Fe/Ni 和 Co/Ni 比值分布  
Fig. 4 Fe/Ni and Co/Ni ratios of HPHT diamonds

明在少数样品中仍然存在结构未转变的石墨，在拉曼图谱中部分黄色样品出现 N-V 缺陷相关的荧光发射峰。从拉曼光谱可以看出，总体上 Z 厂大颗粒无色样品较 J 厂小颗粒无色样品以及 HH 黄色样品的晶体质量更高。很少测得早年 HPHT 合成金刚石样品中向低波数 ( $1\ 325\ \text{cm}^{-1}$ ) 偏移的情况，有研究者认为拉曼峰位的偏移与触媒中的例如硫(S)、磷(P)、硼(B)的掺杂有关<sup>[21, 25]</sup>。

### 2.4 红外光谱表征触媒特征

从图 6 中可以看出，不同厂家、不同触媒成分合成的 HPHT 宝石级金刚石红外光谱表征的杂质特征具有一定差异，主要体现在 B, N, S, H, O 这些杂质元素上。无色金刚石没有明显的和氮相关的红外吸收。90% 以上无色样品均存在  $2\ 800\ \text{cm}^{-1}$ 、 $4\ 090\ \text{cm}^{-1}$  与硼相关的吸收峰，金刚石类型为 II b

表 1 合成厂家宝石级金刚石触媒类型以及生长设备

Table 1 Catalyst types and growth equipment of HPHT gem-quality synthetic diamond

来源	颜色	触媒	除氮剂	设备	资料来源
HH	黄色	Fe, Ni, Co, S, P	Ti, Al, Cu		
HH	无色	Fe, Co, Ni, S, P	Ti, Al, Cu	六面顶压机	本文
Z	无色	Fe, Co, Ni, S, P	Ti, Al, Cu		
J	无色	Fe, Co, Ni, S, P	Ti, Al, Cu		
国内其它商业机构	无、黄色	Fe, Co, Ni, Al, P	Al	六面顶压机	文献 <sup>[19-20]</sup>
国内实验室	无、黄色	Fe, Co, Ni, $\text{Fe}_{64}\text{Ni}_{36}$ , S, H, $\text{Ni}_{70}\text{Mn}_{25}\text{Co}_5$	Ti, Cu	六面顶压机	文献 <sup>[16, 18, 21]</sup>
俄罗斯 NDT	无色	Fe, Co, Ni	-	六面顶压机	文献 <sup>[22]</sup>
加拿大 AOTC-1	无色	Fe, Co, Ni	Zr, Hf, Cu	球状压机	文献 <sup>[23]</sup>
加拿大 AOTC-2	无色	Fe, Co	Zr, Al, Cu	环形压机	文献 <sup>[23]</sup>
英国 ELEMENT 6	无色	Fe, Ni	-	两面顶压机	文献 <sup>[24]</sup>

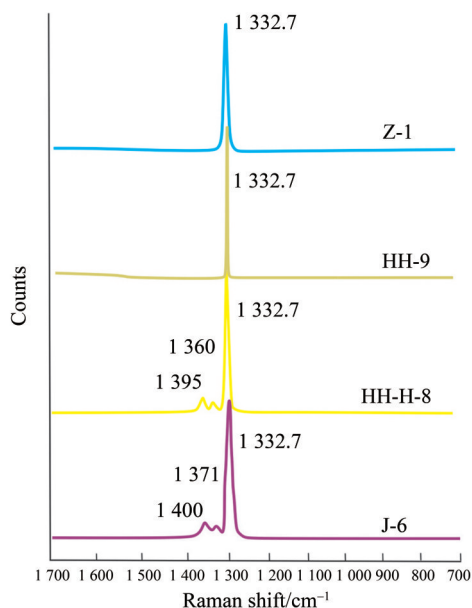


图5 HPHT合成宝石级金刚石典型样品的拉曼位移

Fig. 5 Raman peak of HPHT gem-quality synthetic diamonds

型, 无B相关吸收峰的为IIa型, 当B含量较高时呈现轻微的浅蓝色。HH-H黄色金刚石为Ib型, 具有 $1\,130\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,344\text{ cm}^{-1}$ 处与孤N相关的红外吸收峰。除此之外, 本文部分样品也含有 $847\text{ cm}^{-1}$ 处与S相关的红外吸收峰。H与J样品还具有

$3\,635$ 、 $3\,250$ 、 $3\,395$ 和 $1\,646\text{ cm}^{-1}$ 处与 $\text{H}_2\text{O}$ 的吸收峰(图6)。由于HPHT合成宝石级金刚石中N和B杂质的多少和导热材料/传压介质/空气等触媒体系有关, 因此, 上述结果显示了无色-黄色HPHT合成金刚石的触媒体系材料对金刚石的颜色起到的决定性作用。通过合成金刚石红外光谱可以表征HPHT合成金刚石与触媒体系之间存在的联系。

## 2.5 光致发光(PL)光谱/图像表征触媒杂质特征

HPHT合成金刚石的触媒材料除了在金刚石中形成肉眼可见的包裹体外, 其中的Ni、N等元素还会进入晶格形成杂质缺陷, 产生光致发光现象<sup>[27]</sup>。本文HPHT合成宝石级金刚石光致发光光谱中检测到最常见杂质元素Ni、Si和N的发光中心。

测试结果显示, 部分无色样品在 $325\text{ nm}$ 激光下具有 $483$ 、 $484$ 、 $489$ 、 $507$ 、 $513$ 、 $883$ 和 $884\text{ nm}$ 与Ni相关<sup>[27]</sup>的发射峰。在 $473\text{ nm}$ 激光器激发下极少部分具有 $503$ 、 $575\text{ nm}$ 与N相关的发射峰。在 $532\text{ nm}$ 激光下极少部分无色样品具有 $575\text{ nm}$ ( $\text{N-V}^0$ )、 $637\text{ nm}$ ( $\text{N-V}^-$ )、 $737\text{ nm}$ 与N和Si相关的发射峰。其中, J公司生产的大量无色产品具有 $737\text{ nm}$ 与Si相关的发射峰, 在 $633\text{ nm}$ 激光下少数具有 $693$ 、 $694$ 和 $737\text{ nm}$ 与Ni、Si相关的发射峰。

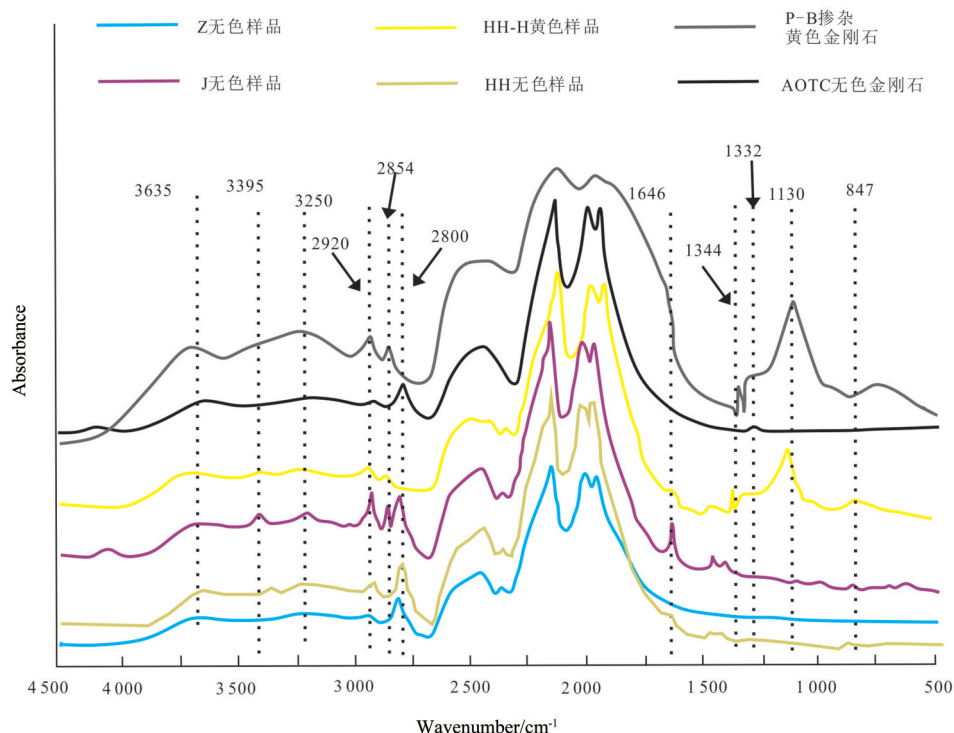


图6 HPHT合成金刚石红外光谱图对比

(P-B掺杂黄色金刚石与AOTC数据来源于文献[23,26])

Fig. 6 Infrared spectra comparison of HPHT gem-quality synthetic diamonds

在 785 nm 激光下具有 883 和 884 nm 的 Ni 相关的发射峰。位于 737、883 和 884 nm 的 PL 峰在加拿大 AOTC 公司与俄罗斯 NDT 公司生产的 HPHT 无色金刚石中也有出现, 除这 3 个峰外, 俄罗斯 NDT 公司还有 484 nm 的 PL 峰<sup>[22-23]</sup>, 测试没有发现前人在国内其它商业机构收集的无色、黄色样品中的 495、556 和 885 nm 的 PL 峰<sup>[20, 24]</sup>。其中, 694 nm (Ni-related) 在天然深部地幔无色 II a 型金刚石<sup>[29]</sup> 中也有发现。

此外, 样品的杂质缺陷与是否含有包裹体呈正相关(图 7), 显微图像中肉眼可见细小触媒包裹体区域(图 7a)与光致发光图像显示的 Ni 杂质分布(图 7b)相对应。对于净度 VS 以上的无色产品基本没有 PL 特征峰, 无法进行 PL 图像测试。本文认为没有检测到 PL 特征峰的样品, 并不能完全说明其内部没有杂质缺陷, 可能只是因为当前检测技术手段的限制无法测试获得可以辨别的结果。

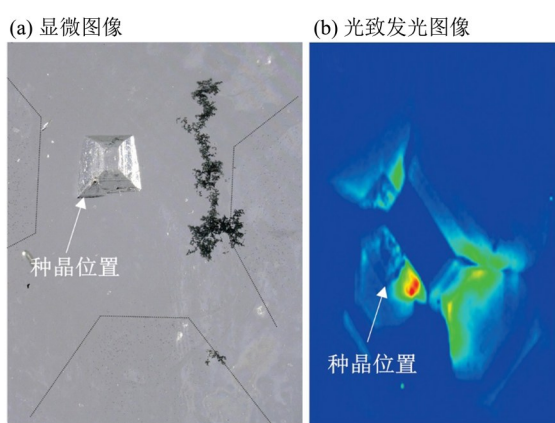


图 7 Z 厂无色 HPHT 宝石级金刚石样品 (Z-3) 的 Ni 缺陷 PL 光谱填图 (以 883 nm 峰高为基准)

Fig. 7 Ni-impurity PL mapping of colourless HPHT gem-quality diamond sample(Z-3)(883 nm peak height as the reference)

显然, 光致发光光谱特征显示, 含有杂质缺陷较多的 HPHT 合成宝石级金刚石材料很难满足电子-量子材料市场需求, 主要是触媒材料引起的杂质缺陷使 HPHT 合成金刚石在材料领域的应用受到了限制。

### 3 讨论

前人提出合成大颗粒高纯度的 II a 型金刚石 (N、B、Ni 的含量 < 0.1 mg/kg) 需要采用高纯的石墨作为碳源, 采用 Fe-Co 为触媒, Co 的占比需在 40%~60%, 并以 Ti(Cu)、Ti/Zr 等作为除氮剂<sup>[10, 22]</sup>。

并发现了天然无色高品质超深 II a 型高色级金刚石中钙钛矿包裹体以及含铝矿物、Ni 相关杂质峰的存在<sup>[28-29]</sup>, 证实了超深 II a 型高色级金刚石中 Fe、Ni、Ti、Al 等元素的存在, 这些元素与 HPHT 合成金刚石中具有一定的相似性。相似的元素特征指示了用 HPHT 合成金刚石反演天然金刚石形成环境的可能性, 暗示了其形成环境中具有类似 HPHT 合成金刚石中除氮触媒的成分 (Ti、Al) 的存在, 或许也是天然 II a 型金刚石高颜色级别的原因。这一点有待进一步的研究。

结合前人的研究成果, 通过对近年来我国宝石级 HPHT 合成金刚石的触媒成分的分析, 本文发现我国宝石级 HPHT 合成金刚石采用的触媒体系可能经过了 Fe-Ni-Mn-Co、Fe-Ni-Co 到 Fe-Ni、Fe-Ni (S, P) 再到 Fe-Co (S, P) 的转变。其中, S、P 等非金属触媒的掺杂, 以及金属 Co 代替 Ni 的转变, 可能是近年来我国宝石级合成金刚石技术飞跃的关键。HPHT 合成金刚石触媒对金刚石品质的影响主要体现在产生晶体微型貌改变以及产生杂质缺陷这两个方面。晶体微型貌的影响主要体现在影响合成金刚石晶体的完整程度, 而晶体杂质缺陷的影响主要体现在影响金刚石自身的结晶程度、颜色以及净度等几方面。

#### 3.1 触媒对金刚石晶体微型貌的影响

金刚石触媒对样品表面微型貌的改变主要体现在近表面包裹体处熔蚀凹坑与三角形凹坑上。天然金刚石表面的三角形凹坑普遍被认为是熔蚀作用产生的<sup>[15]</sup>, HPHT 合成金刚石表面三角凹坑并没有后期溶蚀, 其成因可能与位错作用、杂质 (S、H、B) 影响以及自身生长机制都有联系<sup>[30-33]</sup>, 自身生长机制表现为基本生长单元四面体的 (100) 和 (110) 面在金刚石晶体 (100) 面上相交, 也可以形成三角形凹坑<sup>[33]</sup>。

我国主流厂家在合成宝石级金刚石方面的突破, 得益于对触媒成分及比例有了较为精准的掌握。尤其是合成 II a 型金刚石, 其触媒体系十分复杂, 既要利用触媒降低合成金刚石的合成条件, 又要避免加入的触媒成分影响合成金刚石的品质。前人在这些方面做了大量的尝试, 例如, 在掺杂 S 的金刚石中, 发现随着 S 浓度升高, 合成金刚石的质量不断下降, 不仅会出现包裹体和表面凹坑, 晶体的色级也不断下降成棕色、或是黄绿色<sup>[9, 34]</sup>。于是开始采用 S、B 共同掺杂, 配合不同的比例调节, 发现在配合掺杂下包裹体与凹坑明显减少<sup>[21]</sup>。

表明S的掺杂是否有利于合成宝石级金刚石,取决于S的浓度及协同配对的掺杂元素。同时,触媒杂质也影响了晶面的发育,例如Z厂合成的无色金刚石中高指数面发育暗示其所采用的触媒主要成分中含有金属Co<sup>[22]</sup>。

前人研究表明在Fe-Ni合成金刚石体系中,当掺杂P的质量分数超过0.5%时会导致合成金刚石的温压条件升高,金刚石中的包裹体含量增加,金刚石表面变的更粗糙,容易产生连晶等负面效应,但掺杂H元素会使晶体生长速度变慢,从而改善这些负面影响<sup>[8, 10, 16, 35]</sup>。本文无色样品测出触媒中掺杂的S元素浓度较高,同时含有P元素,说明非金属触媒材料中合适的协同掺杂和比例获得了合理控制,有利于提高HPHT金刚石晶体的完整性,减少了凹陷出现的几率。

上述结果表明,在HPHT合成金刚石的生长过程中,触媒材料对金刚石表面较粗的网状、树枝状、捆绳状密集的纹路影响不大,但是对其表面的熔蚀空洞以及凹坑的多少及分布有一定的影响。非金属触媒(S、P、H、B)的配对协同掺杂对晶体表面空洞与凹坑的形成起到一定的抑制作用。

### 3.2 触媒对金刚石结晶程度与应力条件的影响

本文金刚石样品除个别HH黄色样品和J的无色小颗粒样品中部分含有石墨峰以外,拉曼本征峰集中在 $1\ 332.7\text{ cm}^{-1}$ ,体现了近年来大颗粒样品的高结晶程度以及相对均衡的应力条件。前人研究认为晶体表现为拉应力时,拉曼本征峰向低波数方向偏移;晶体表现为压应力时,拉曼峰向高波数方向偏移<sup>[21, 25]</sup>。拉曼本征峰的位移与非金属触媒的掺杂具有关联性,例如,HPHT合成的经S掺杂的无色、黄色金刚石拉曼位移均往低数偏移,可能与S进入金刚石的结构,使得金刚石内部产生拉张力有关<sup>[16]</sup>;S-B掺杂的金刚石拉曼位移往低数偏移的较S掺杂的金刚石少、被认为是B进入金刚石结构产生的压应力部分抵消了S产生的拉应力的结果<sup>[25]</sup>;P-B掺杂的黄色金刚石拉曼位移往高数偏移,则可能与进入金刚石结构的B产生的压应力大于进入金刚石结构的P产生拉应力有关<sup>[26]</sup>。本文样品的拉曼位移十分接近金刚石本征拉曼位移 $1\ 332\text{ cm}^{-1}$ ,可能是由于样品中S和P进入金刚石产生的拉应力,与B和H进入金刚石产生的压应力相互抵消形成了平衡。这从侧面说明了非金属触媒的成分/比例,对合成高质量的宝石级金刚石具有较为重要的影响,而金刚石拉曼光谱测试可

以表征出这种触媒体系的特征。

### 3.3 触媒对金刚石颜色、净度的影响

微量的P掺杂,有利于C-H键的形成<sup>[9-10, 26]</sup>,本文样品触媒化学成份中发现了少量的P,在红外中 $2\ 850$ 和 $2\ 920\text{ cm}^{-1}$ 处出现C-H相关较高强度的峰暗示了样品触媒中P杂质存在的可能性。前人在S掺杂的无色和黄色金刚石中均发现了S-C相关的 $847\text{ cm}^{-1}$ 处的红外吸收峰<sup>[26]</sup>,说明S进入了合成金刚石结构中,在S-H掺杂的金刚石红外测试中发现其含有C-H相关的 $2\ 850$ 和 $2\ 920\text{ cm}^{-1}$ 的吸收峰<sup>[16]</sup>,S-B共掺杂的黄色金刚石中可见 $1\ 298\text{ cm}^{-1}$ 处硼的吸收峰<sup>[21]</sup>,在P-B掺杂的金刚石样品中,同样具有 $2\ 850$ 和 $2\ 920\text{ cm}^{-1}$ 处C-H相关的峰,且强度较S-H掺杂的晶体更高<sup>[26]</sup>。在Fe-Ni体系中,合成S掺杂金刚石时发现S的浓度增加, $\text{NV}^-$ 和 $\text{NV}^0$ 的强度也随之增加<sup>[9, 16]</sup>, $\text{NV}^-$ 和 $\text{NV}^0$ 可以使金刚石呈褐色或是粉色(粉色的极少),是影响颜色的缺陷,说明了触媒对金刚石的晶格缺陷的形成具有明显的影响。

本文发现,Fe-Co为主要触媒和Fe-Ni为主的触媒含有的杂质缺陷具有差异。以Fe-Co为主要触媒的AOTC厂无色金刚石,HH厂无色金刚石,Z厂无色金刚石中不仅没有Ni相关的峰,也没有 $\text{NV}^0$ 和 $\text{NV}^-$ 等合成金刚石中常见的N相关的峰。而Fe-Ni为主要触媒合成的金刚石中,均有Ni、N相关的峰。且HH厂样品Fe-Ni-S合成体系中的黄色金刚石N相关的峰强度很高,在常温下就能测到。这一现象佐证了合成HPHT金刚石过程中Ni的存在,导致了 $\text{NV}^-$ 和 $\text{NV}^0$ 等和N相关的缺陷生成,而Co则可以减少N进入金刚石晶格中。与此同时,Ni杂质极易进入金刚石晶格,形成Ni或者Ni与N相关的缺陷,导致金刚石产生黄-绿色调<sup>[27]</sup>。HPHT合成金刚石中Co代替Ni能够减少晶体中的Ni、N相关的缺陷,有利于合成色级更高、质量更好的无色金刚石。

## 4 结 论

1) 本文测试的无色HPHT金刚石的金属触媒主要为Fe、Co元素,而黄色的样品则以Ni、Mn、Co元素为主。无色样品中微量元素Ti、Cu、Al的含量上总体大于黄色样品,推断这几个元素在HPHT新合成金刚石体系中起到了除氮剂的作用。推测天然IIa型金刚石中包含的Ti、Al等元素可能起到除氮剂的作用。

2) 近几年 HPHT 合成宝石级金刚石使用的触媒采用非金属杂质元素掺杂, 可以改变金刚石晶体的形貌, 产生与天然金刚石类似的三角形凹坑, 一定程度上指示了其生长过程中触媒体系的改变, 增加了合成与天然金刚石的鉴定的难度, 但也留下可以追踪的痕迹。

3) 非金属触媒成分的加入, 会改变金刚石光谱特征。以 Fe-Co 为主要触媒的 HPHT 合成金刚石较 Fe-Ni 触媒的金刚石含有更少的与 Ni 相关的发射峰, 与 N 相关的发射峰也随之减少。这一现象暗示 Ni 的存在, 有利于  $NV^-$  和  $NV^0$  等和 N 相关的缺陷生

成。合成无色高品质金刚石的关键在于对 Ni 杂质的控制。

综上所述, 合理的除氮剂配比、非金属触媒 (S、P、H、B 等) 的掺杂 (考虑掺杂浓度与协同配对掺杂)、有效的控制 Ni 杂质, 以减少包裹体、表面凹坑以及杂色的出现, 是提高 HPHT 合成金刚石品质的关键。HPHT 金刚石触媒中杂质成分的光谱可以在一定程度上揭示其形成环境, 为研究天然/合成金刚石的差异, 反演天然金刚石形成环境提供了新的思路。

#### 参考文献:

- [1] 臧传义, 付星球, 望贤成, 等. 在 Fe-Al-C 系统中合成优质 II a 型宝石级金刚石单晶[J]. 金刚石与磨料磨具工程, 2005, 149(5): 10-12.  
ZANG C Y, FU X Q, WANG X C, et al. Growth of high-quality type IIa gem diamonds in Fe-Al-C system[J]. Diamond & Abrasives Engineering, 2005, 149(5): 10-12.
- [2] 贾晓鹏. 优质 II a 型宝石级金刚石的合成技术[J]. 金刚石与磨料磨具工程, 2005, 147(3): 8-11.  
JIA X P. Technology of growing large crystal of high quality type-IIa diamond crystal[J]. Diamond & Abrasives Engineering, 2005, 147(3): 8-11.
- [3] 李尚升, 马红安, 臧传义, 等. 铝对生长 II a 型宝石级金刚石的影响[J]. 金刚石与磨料磨具工程, 2006, 151(1): 8-10  
LI S S, MA H A, ZANG C Y, et al. Effects of Al additive on the growth of type II a gem diamond[J]. Diamond & Abrasives Engineering, 2006, 151(1): 8-10.
- [4] 张和民, 马红安, 李小雷, 等. 添加剂硼对合成细颗粒金刚石单晶的影响[J]. 2008, 20(4): 4-6.  
ZHANG H M, MA H A, LI X L, et al. Effect of additive boron on the synthesis of fine monocrystal diamond[J]. Superhard Material Engineering, 2008, 20(4): 4-6.
- [5] 周林, 孙普男, 马红安, 等. Fe-C-S 系金刚石单晶的高温高压合成[J]. 金刚石与磨料磨具工程, 2011, 31(2): 1-3.  
ZHOU L, SUN P N, MA H A, et al. Synthesis of diamond single crystals in Fe-C-S system by high temperature and high pressure[J]. Diamond & Abrasives Engineering, 2011, 31(2): 1-3.
- [6] 郑友进, 贾晓鹏, 马红安. 添加剂 LiF 对 FeNi 粉末触媒合成金刚石的影响[J]. 功能材料, 2009, 40(8): 1359-1360.  
ZHENG Y J, JIA X P, MA H A. Influences of additive LiF on the synthesis of diamond using FeNi powder catalyst[J]. Journal of Functional Materials, 2009, 40(8): 1359-1360.
- [7] 郑友进, 彭立志, 王方标, 等. 纯 Fe 触媒体系下  $C_3N_6H_6$  对宝石级金刚石生长的影响[J]. 人工晶体学报, 2016, 45(4): 795-798.  
ZHENG Y J, PENG L Z, WANG F B, et al. Influence of  $C_3N_6H_6$  on the growth of gem grade diamond under pure Fe catalyst system[J]. Journal of Synthetic Crystals, 2016, 45(4): 795-798.
- [8] 胡美华, 毕宁, 李尚升, 等. 国产六面顶压机多晶种法合成宝石级金刚石单晶[J]. 物理学报, 2013, 62(18): 457-461.  
HU M H, BI N, LI S S, et al. Synthesis of gem diamond crystals by multi seed method using China-type cubic high-pressure apparatus[J]. Acta Physica Sinica, 2013, 62(18): 457-461.
- [9] 颜丙敏. 磷、氮、氢协同掺杂金刚石单晶的高温高压合成[D]. 长春: 吉林大学, 2014.
- [10] 房超. 新型氢掺杂大尺寸金刚石单晶的高温高压合成与退火研究[D]. 长春: 吉林大学, 2016.
- [11] 贾晓鹏. 新型掺杂大尺寸金刚石单晶的高温高压合成与表征[C]//第十八届中国高压科学学术会议缩编文集. 成都, 2016.
- [12] 李勇, 王应, 李尚升, 等. 硼硫协同掺杂金刚石的高压合成与电学性能研究[J]. 物理学报, 2019, 68(9): 238-244.  
LI Y, WANG Y, LI S S, et al. Synthesis of diamond co-doped with B and S under high pressure and high temperature and electrical properties of the synthesized diamond[J]. Acta Physica Sinica, 2019, 68(9): 238-244.
- [13] KANDA H, OHSAWA T. Growth hillocks on the (111) surface of high pressure synthetic diamond[J]. Diamond & Related Materials, 1996, 5(1): 8-12.
- [14] 吴旭旭, 陆太进, 杨池玉, 等. 高温高压合成钻石晶体表面微形貌观察及其成因探讨[J]. 岩矿测试, 2019, 38(4): 411-417.

- WU X X, LU T J, YANG C Y, et al. Observation of surface microstructure of HPHT synthetic diamond crystals and genesis discussion[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2019, 38(4): 411-417.
- [15] 薄昊楠, 丘志力, 陆太进, 等. 湖南沅水砂矿金刚石类型、形貌学特征及其对形成过程的指示[J]. *中山大学学报(自然科学版)*, 2019, 58(2): 45-57.
- BO H N, QIU Z L, LU T J, et al. The type and morphologic characteristics of Yuanshui river placer diamonds in Hunan and their significance in revealing origin[J]. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Sunyatseni*, 2019, 58(2): 45-57.
- [16] 陈宁. 硫(氢)掺杂金刚石单晶的高压合成及金刚石色心研究[D]. 长春:吉林大学, 2018.
- [17] LITASOV K D, KAGI H, BEKKER T B, et al. Cuboctahedral type Ib diamonds in ophiolitic chromitites and peridotites: the evidence for anthropogenic contamination[J]. *High Pressure Research*, 2019, 39(3): 1-9.
- [18] HE X M, DU M Y, ZHANG Y H, et al. Gemologic and spectroscopy properties of Chinese high-pressure high-temperature synthetic diamond[J]. *JOM*, 2019, 71(8): 2531-2540.
- [19] 陈海霞. 中国某公司高温高压合成钻石缺陷特征研究[D]. 石家庄:河北地质大学, 2018.
- [20] 梁榕, 兰延, 张天阳, 等. 山东产大颗粒高温高压合成钻石的多种谱学方法研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2019, 39(6): 1840-1845.
- LIANG R, LAN Y, ZHANG T Y, et al. Multi-spectroscopy studies on large grained HPHT synthetic diamonds from Shandong, China [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2019, 9(6): 1840 - 1845.
- [21] 张贺. 硼硫共掺杂 n 型金刚石大单晶研究[D]. 焦作:河南理工大学, 2017.
- [22] D'HAENENS-JOHANSSON U F S, KATRUSHA A, MOE K S, et al. Large colorless HPHT-grown synthetic gem diamonds from new diamond technology, Russia [J]. *Gems & Gemology*, 2015, 51(3): 260-279.
- [23] D'HAENENS-JOHANSSON U F S, MOE K S, JOHNSON P, et al. Near-colorless HPHT synthetic diamonds from AOTC Group[J]. *Gems & Gemology*, 2014, 50(1): 30-45.
- [24] 宋中华, 陆太进, 柯捷, 等. 国产大颗粒宝石级无色高压高温合成钻石的鉴定特征[J]. *宝石和宝石学杂志*, 2016, 18(3): 1-8.
- SONG Z H, LU T J, KE J, et al. Identification characteristic of large near-colourless HPHT synthetic diamond from China [J]. *Journal of Gems and Gemmology*. 2016, 18(3): 1-8.
- [25] 胡美华, 毕宁, 龚春生. 硼和氮掺杂金刚石单晶的合成与 Raman 光谱研究[J]. *人工晶体学报*, 2016, 45(6): 1477-1481.
- HU M H, BI N, GONG C S. Study on synthesis and raman spectra of boron and nitrogen doped diamond single crystals[J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2016, 45(6): 1477-1481.
- [26] 田静. 掺杂和不同降温条件下合成金刚石的晶体缺陷分析[D]. 秦皇岛:燕山大学, 2015.
- [27] ZAITSE V. *Optical electronic transitions* [M]. Berlin: Springer, 2001.
- [28] MA Y, LI H H, ZHU X X, et al. D-color natural IIa diamond with walstromite inclusion[J]. *Gems & Gemology*, 2018, 54(2): 241-244.
- [29] SMITH E M, SHIREY S B, NESTOLA F, et al. Large gem diamonds from metallic liquid in Earth's deep mantle[J]. *Science*, 2016, 354(6318): 1403-1405.
- [30] 陈奎, 臧传义, 陈立学, 等. 优质立方六面体金刚石大单晶的生长研究[J]. *人工晶体学报*, 2010, 39(2): 324-327.
- CHEN K, ZANG C Y, CHEN L X, et al. Growth of high-quality large cubic gem diamond crystals [J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2010, 39(2): 324-327.
- [31] 宫建红, 李木森, 王美, 等. 人造含硼金刚石单晶表面形貌与生长机制研究[J]. *人工晶体学报*, 2010, 39(1): 15-20.
- GONG J H, LI M S, WANG M, et al. Surface morphology and growth mechanism of the synthetic boron-doped diamond single crystals [J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2010, 39(1): 15-20.
- [32] 臧传义, 陈奎, 谌伦建, 等. 人工合成金刚石表面三角锥缺陷的存在机理研究[J]. *人工晶体学报*, 2010, 39(6): 1417-1421.
- ZANG C Y, CHEN K, SHEN L J, et al. Research on the existence mechanism of surface trigon defect on {111} surfaces of synthetic diamond [J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2010, 39(6): 1417-1421.
- [33] 宿庆财. 含硼金刚石单晶的微观结构与性能表征及其相关理论研究[D]. 济南:山东大学, 2008.
- [34] CHEN N, MA H, FANG C, et al. Synthesis and characterization of II a-type S-doped diamond in FeNi catalyst under high pressure and high temperature conditions [J]. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 2017, 66: 122-126.
- [35] 孙士帅. 硼、氮、氢对铁基触媒体系合成金刚石的影响研究[D]. 长春:吉林大学, 2014.