

培育钻石合成与分析进展

李建华^{1,2}, 胡军恒^{1,2}, 苏攀哲¹, 路继红¹, 臧金浩^{2,3}, 王裕昌^{1,2}

(1. 河南黄河旋风股份有限公司, 河南 许昌 461500; 2. 河南省金刚石光电材料与器件重点实验室,
河南 许昌 461500; 3. 郑州大学物理学院, 河南 郑州 450001)

摘要: 培育钻石合成技术的快速发展大幅度地提高了培育钻石的晶体尺寸和晶体质量, 拓宽了金刚石的应用领域, 为培育钻石的市场推广奠定了坚实的基础。本文回顾了国内外培育钻石合成技术的发展历程, 介绍了高压高温(HPHT)与化学气相沉积(CVD)工艺培育钻石的技术原理与特点, 分析了国内外培育钻石产品的性能与亟需解决的技术难题, 展望了培育钻石合成技术的发展方向。同时介绍了培育钻石光学性能、热学性能及半导体性能的分析测试原理和常用分析测试设备, 阐述了培育钻石产品在饰品、半导体、光学器件、声学器件、精密切削以及生物医学领域的应用现状与发展前景。

关键词: 培育钻石; HPHT; CVD; 检测

中图分类号: TS93

文献标识码: A

文章编号: 2096-9120(2021)06-0012-13

DOI: 10.15964/j.cnki.027jgg.2021.06.002

Progress in Synthesis and Analysis of Lab-Grown Diamond

LI Jianhua^{1,2}, HU Junheng^{1,2}, SU Panzhe¹, LU Jihong¹, ZANG Jinhao^{2,3}, WANG Yuchang^{1,2}

(1. Henan Huanghe Whirl Wind Co., LTD., Xuchang 461500, China; 2. Provincial Key Laboratory for Diamond Photoelectric Materic Materials&Devices, Xuchang 461500, China; 3. School of Physics, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: The rapid progress of lab-grown diamond technology has greatly improved the size and quality of lab-grown diamonds, which broadened the application field of diamond and laid a solid foundation for the market promotion. In this paper, the process of lab-grown diamond technology at home and abroad is reviewed. The mechanism and characteristics of high pressure high temperature (HPHT) and chemical vapor deposition (CVD) process are introduced, as well as the performance of lab-grown diamonds at home and abroad. The technical problems need to be solved are analyzed and the development direction of diamond synthesis technology in laboratory is prospected. At the same time, the analysis and testing principles of optical properties, thermal properties and semiconductor properties of lab-grown diamonds and common testing equipments are introduced. Lastly, the application status and development prospect of lab-grown diamond products in jewelry, semiconductor, optical devices, acoustic devices, precision cutting and biomedical fields are expounded.

Key words: lab-grown diamond; HPHT; CVD; testing

钻石通常指的是尺寸在 1 mm 以上的金刚石单晶。钻石具有很多优异的物理性能,硬度、热导率、纵波声速,这些性能都是现有材料中最高的,同时还具有高电阻率、高化学稳定性、宽禁带、低介电常数等特点,经过适当掺杂后还具有宽禁带、高电子迁移率等优点,更是第三代半导体的最佳解决方案。自然环境下生长的钻石其杂质成分复杂并且变化大,性能不稳定,难以满足工业需求,因此培育钻石合成技术与开发一直是晶体材料的研究热点。2003 年以来,培育钻石合成技术的突破性进展促进了培育钻石的大规模商业应用,为培育钻石市场的发展开创了新局面。本文简要回顾了培育钻石的发展历史,介绍其主要合成技术与分析方法的原理和特点。

1 培育钻石合成技术的发展与特点

培育钻石的合成方法分为两大类:高压高温温度差法(以下简称 HPHT 工艺)和化学气相沉积法(以下简称 CVD 工艺)。这两种方法采用的生长机理、生长条件以及原材料都存在显著差异。图 1 为金刚石/石墨相图^[1],HPHT 工艺的生长区间位于金刚石稳定区/石墨亚稳定区(靠近金刚石-石墨相平衡线的红色区域),CVD 工艺的生长区间位于石墨稳定/金刚石亚稳定区(底部绿色区域)。

1.1 HPHT 工艺培育钻石

1.1.1 HPHT 工艺原理与发展历程

HPHT 工艺培育钻石采用高纯度碳材料(金

刚石等)为原料,采用金属触媒(铁、镍、钴、锰等过渡金属及其合金)作为溶剂,生长温度一般约为 1 300~1 500 °C,生长压力一般约为 5.5~6.0 GPa^[2-7]。在实际合成过程中,碳源放置在触媒的高温端,晶种放置在触媒的低温端,在高压高温条件下,碳源溶解进入触媒,由于碳原子在触媒中的饱和溶解度随温度升高而增加,因此触媒高温区的碳原子浓度大于低温区,碳元素在浓度差的驱动下不断从高温区向低温区进行扩散,并在晶种表面外延生长形成培育钻石(图 2)。

1967 年,美国 GE 公司 Wentorf 等^[2]提出利用温度梯度法合成金刚石,并在 1971 年成功合成出 1 克拉(5 mm)的黄色(Ib 型)培育钻石^[3-5],随后 GE 公司开发除氮和掺硼技术,陆续合成出无色(IIa 型)和蓝色(IIb 型)培育钻石;日本住友电工 Sumiya 等^[6-7]在美国 GE 公司的基础上,改进了触媒成分,进一步提高了晶体质量和生长速度,N、B、Ni 等杂质含量降低到 0.1 mg/kg 以下,生长速度达到 6 mg/h;Element Six、Gemesis、NDT 等公司^[8-9]也先后进行 HPHT 工艺研究并进行商业推广(图 3)。上述公司开发的合成技术为培育钻石市场化推广奠定了坚实的基础,但是由于生产成本原因一直未能大规模应用。

中国 HPHT 工艺培育钻石的研究起始于 1975 年,并于 1977 年生长出 3 mm 黄色 Ib 型单晶金刚石^[10],但是一直没有获得质量和稳定性的突破。直到 2001 年,河南黄河旋风股份有限公司和吉林大学等单位先后投入资金对 HPHT 工艺进行深入研究,利用国产铰链式六

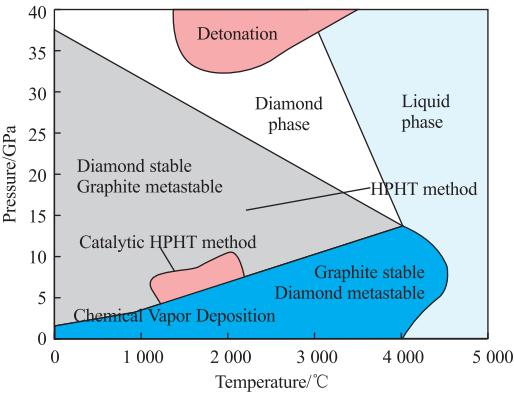


图 1 金刚石/石墨相图^[1]

Fig. 1 Diamond/graphite phase diagram^[1]

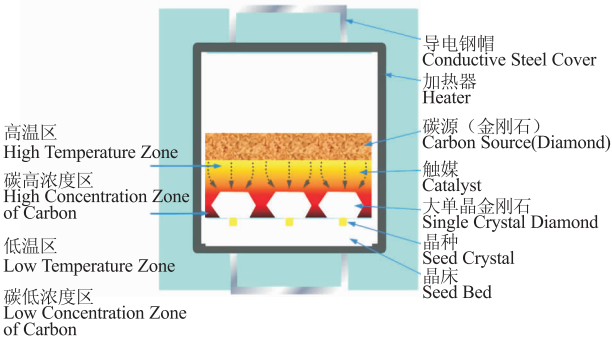


图 2 HPHT 工艺的原理图

Fig. 2 Schematic diagram of HPHT method

面顶高压装置,大幅度提升培育钻石产品质量和稳定性,生产效率也得到有效提升,培育钻石的生产成本降低到天然钻石的 30 %左右,并于

2014 年进行规模化应用,如图 4。从此中国 HPHT 工艺培育钻石的合成技术日益成熟,成为培育钻石国际市场的主力军^[11]。

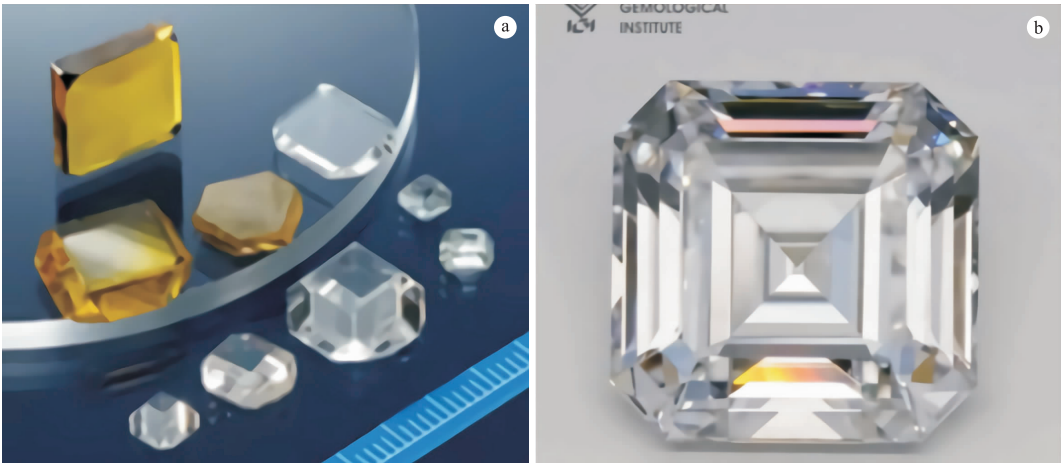


图 3 国外 HPHT 法培育钻石:a. 日本住友电工;b. 俄罗斯 NDT

Fig. 3 Foreign HPHT lab-grown diamonds: a. Sumitomo Electric of Japan; b. NDT of Russia

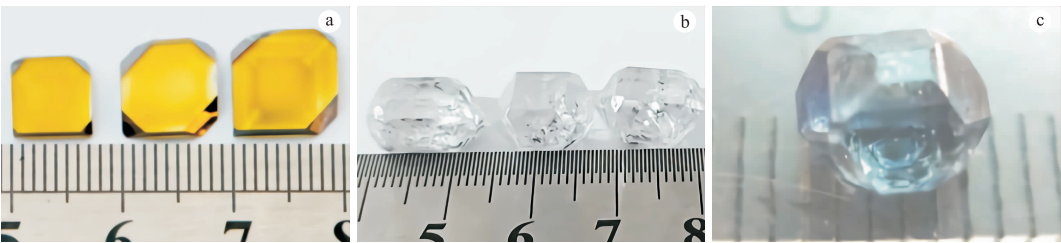


图 4 河南黄河旋风公司 HPHT 培育钻石样品:a. 黄色Ⅰb型;b. 无色Ⅱa型;c. 蓝色Ⅱb型

Fig. 4 HPHT lab-grown diamonds from Huanghe Whirl Wind Co., Ltd. from Henan Province:
a. yellow type Ib; b. colourless type IIa; c. blue type IIb

1.1.2 HPHT 工艺培育钻石的特点与现状

设备方面,HPHT 工艺采用国产铰链式六面顶高压装置,具有制造成本低、生产效率高的特点,中国磨料级金刚石的产业化得益于此,在此基础上研发的培育钻石的生产工艺具有生产效率高、重复性好的巨大优势,目前 80 % 以上的 HPHT 工艺培育钻石都是利用铰链式六面顶高压装置生产的,对顶砧、分裂球式、拉杆式等高压装置则存在腔体容量小、运行成本高等缺点,未能广泛应用(图 5)。

材料方面,HPHT 工艺培育钻石主要采用

高纯度的石墨或者金刚石作为碳源,采用铁、镍、钴、锰等过渡金属作为溶剂,并采用叶蜡石、白云石、氧化镁等绝缘材料作为传压密封介质。由于原材料中普遍含有氮,培育钻石一般为黄色(Ⅰb型);为了合成无色培育钻石(Ⅱa型),常常加入锆、钛、铝等活泼金属作为除氮剂;为了合成蓝色培育钻石(Ⅰb型),则需要在添加除氮剂的基础上添加微量的硼元素;锆、钛、铝、硼等元素的加入会导致金刚石内部杂质含量增加,因此无色与蓝色培育钻石的生长速度远低于黄色培育钻石^[6]。

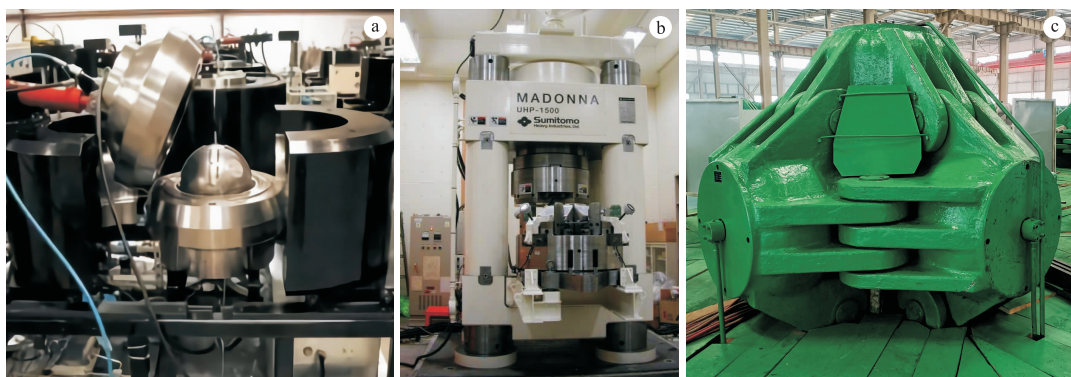


图5 高压高温装置:a. BARS/分裂球式压机;b. BELT/两面顶压机;c. 铰链式/六面顶压机

Fig. 5 HPHT devices: a. BARS type press; b. BELT type press; c. HING type cubic press

产品质量方面,受高压设备体积限制,培育钻石的有效生长空间很难突破 100 mm,因此 HPHT 工艺培育钻石的晶体尺寸提升空间有限。培育钻石的晶体质量与原辅材料纯度密切相关,并随着生长速度升高而降低^[6]。在培育钻石的长期生长过程中,传压介质等原辅材料中的杂质会不断进入金刚石晶体中,形成各种缺陷,因此高纯度的培育钻石不但需要大幅度提高原材料纯度,还需要严格控制生长速度。高纯度的原辅材料制备工艺复杂,生长速度的降低则大幅度延长合成时间,这都会导致生产成本急剧上升,限制了高纯度培育钻石的商业应用。进一步提高材料纯度、提高生长速度、降低生产成本是 HPHT 培育钻石的努力方向。

目前,我国 HPHT 培育钻石生产技术已经达到国际水平,主要生产商能够提供 10 mm 以上高品质大颗粒培育钻石,净度能够达到 VVS 以上,颜色等级能够达到 D 级,产品质量稳定,利用率高,成为国际培育钻石市场的主力军。

1.2 CVD 工艺培育钻石

1.2.1 CVD 工艺培育钻石的原理与发展历程

CVD 工艺培育钻石的生长在石墨稳定区进行,生长温度一般在 700 °C 以上,压力低于或等于大气压,主要原材料为含碳气体(甲烷等)和氢气。在实际生长过程中,甲烷等含碳气体在低压高温条件下分解形成含碳基团,并在衬底材料上外延生长。由于生长环境处于金刚石亚稳定区,金刚石与石墨会同时沉积在衬底表面。由于氢气在高温条件下蚀刻石墨的速度超过金刚石,所以 CVD 工艺

通入大量的氢气,有效去除沉积的石墨,从而形成高纯度的培育钻石。为了获得高质量的单晶材料,衬底材料通常采用单晶金刚石片,以促使含碳基团能够沿着单晶金刚石表面结构同质外延生长,形成严格意义上的单晶材料^[12]。

1958 年,美国联邦碳化硅公司成功在低压条件下合成了金刚石^[13];1994 年,德国弗劳恩霍夫研究所 Locher 等^[14]发现在气相沉积过程中,加入氮能够显著提高 CVD 工艺金刚石膜的生长速度;1998 年美国海军部利用 CH₄ 和 H₂ 混合气体在低压高温条件下进行培育钻石生长,沉积速度可达 200 μm/h^[15];2002 年,美国卡内基研究所利用微波等离子体化学气相沉积工艺,以 58 μm/h 的生长速度生长出高质量的培育钻石^[16];2003 年,阿波罗公司改进了 CVD 培育钻石生长工艺并实现商业化^[17];2017 年德国奥林斯堡大学 Schreck 利用微波等离子体工艺在铌单晶衬底上生长出 155 ct,约 92 mm 的单晶金刚石(图 6)^[18],创造了培育钻石合成的记录,但是晶体纯净度有待提高。

随着气相沉积技术的不断改进,逐渐发展出了热丝化学气相沉积、燃烧火焰化学气相沉积、射频等离子体化学气相沉积、直流等离子体化学气相沉积、微波等离子体气相沉积等不同的沉积工艺,衬底材料也包括多晶硅、单晶硅、氧化锆、钼、铌、金刚石单晶等材料^[19-23]。目前高质量的 CVD 培育钻石几乎全部利用微波等离子体加上金刚石单晶衬底的方式进行,并取得大规模的商业推广,其它工艺仍在研究阶段^[19]。

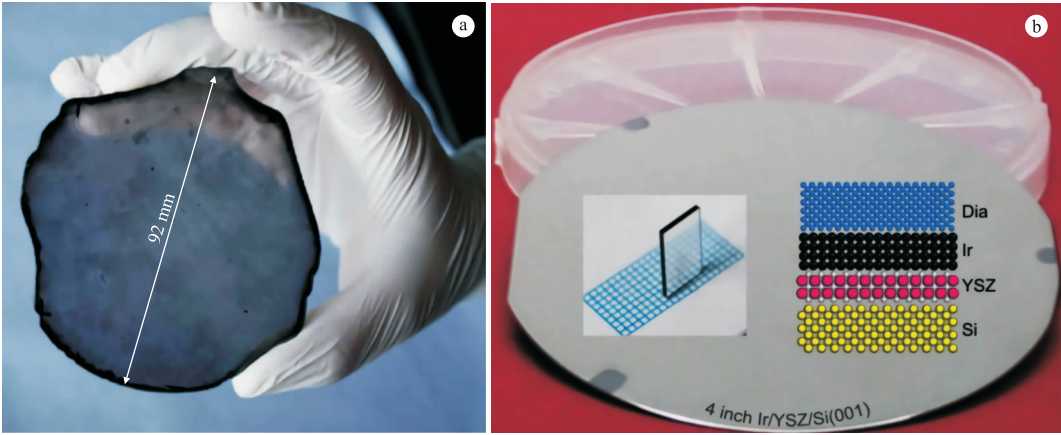


图6 大尺寸CVD培育钻石^[24]

Fig. 6 Large-size CVD lab-grown diamond^[24]

1.2.2 CVD 工艺培育钻石特点与现状

CVD 工艺培育钻石主要采用微波等离子体气相沉积设备(MPCVD),这种设备具有等离子体稳定性好、能量效率高、有效沉积面积大、杂质低的优点,有利于生长大尺寸高纯度培育钻石(图7)。目前为止,大尺寸单晶金刚

石衬底制备仍较为困难,大尺寸 CVD 培育钻石通常采用铱单晶等异质衬底^[18],或者将小尺寸单晶金刚石进行拼接^[24-25],这样能够提供大尺寸的衬底材料,从而生长出较大尺寸 CVD 的培育钻石,但是这两种工艺生长的培育钻石晶体存在大量缺陷,如图8。

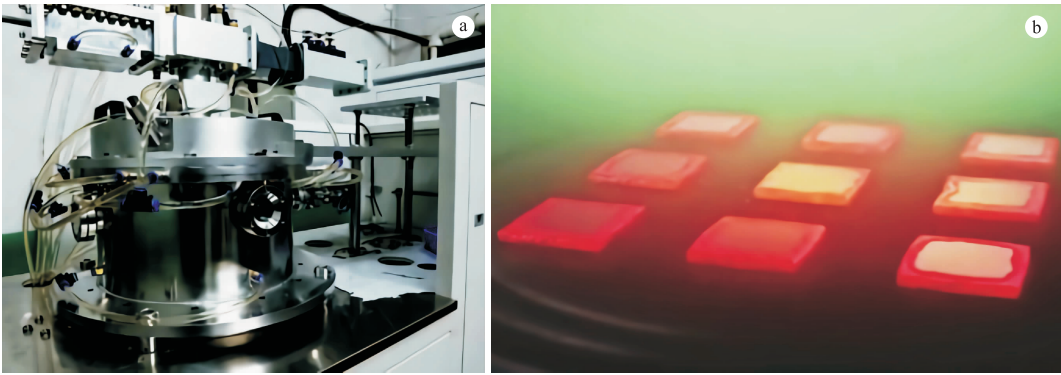


图7 MPCVD 工艺培育钻石:a. MPCVD 设备;b. 生长中的 MPCVD 培育钻石

Fig. 7 Diamond synthesis by MPCVD method: a. MPCVD device; b. MPCVD diamonds in growth

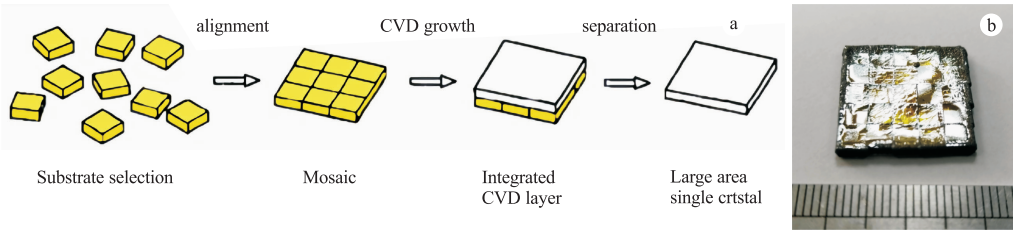


图8 衬底拼接生长大尺寸培育钻石^[24]: a. 金刚石衬底拼接示意图;b. 生长的大尺寸 CVD 培育钻石

Fig. 8 Growing large-size lab-grown diamonds by substrate splicing^[24]: a. Schematic diagram of diamond substrate splicing; b. Large-size CVD lab-grown diamond

与 HPHT 工艺相比,CVD 工艺培育钻石的有效生长空间大,原材料纯度高,有利于合成高纯度培育钻石,尤其是在掺杂处理方面具有较大优势,是培育钻石研究的热门课题,相关产品被广泛应用于珠宝首饰、电子器件、航空航天等领域,其中 MPCVD 法(微波等离子体化学气相沉积法)具有污染少、制备面积大、温度条件易控制的优点,是市场上主流的 CVD 工艺生产钻石的方法。但是,高纯度 CVD 培育钻石的生长速度比较低,为了提高生长速度,通常需要在生长过程中引入氮^[14],这会导致 CVD 培育钻石中杂质氮的含量升高,影响培育钻石质量等级。

我国在 CVD 工艺培育钻石方面的研究起步较晚,与国外同类产品相比存在着一定的差距。近年来,中科院宁波材料技术与工程研究所等单位在 CVD 培育钻石合成与掺杂方面取得了很大的突破,提高了国产 CVD 培育钻石的技术水平^[26-27]。

2 培育钻石的常用分析方法

随着培育钻石合成技术的提升与推广,产品质量不断提升,生产成本逐渐降低,培育钻石产品在消费饰品市场取得较广泛认可,并逐渐向光学器件、量子器件等尖端材料应用方向转变,呈现出井喷式的发展态势。然而,由于不同企业生产工艺、材料选择、组装结构以及工艺控制等方面的差异,培育钻石产品性能也存在明显差异,合理的检测分析方法能够为培育钻石产品提供准确、快速的质量分析数据,有利于钻石产品的应用研究与推广,下面介绍几种常见的培育钻石检测与分析方法。

2.1 4C 检测

4C 检测是应用于钻石饰品市场的分级方法,包括颜色等级(Colour)、重量等级(Carat)、净度等级(Clarity)、切工等级(Cut),是衡量钻石饰品价值的主要标准,一般采用人工分级,利用 10 倍放大镜、比色石、天平作为主要工具。目前中国的国家标准中 4C 检测只针对天然钻石,而美国宝石学院(GIA)的检测标准中不区分天然钻石和培育钻石。

2.2 吸收光谱分析

纯净的钻石(Ⅱa 型金刚石)具有最宽的光学透光波段(在紫外和中红外有部分吸收,其它波段几乎无吸收),但无论天然钻石还是培育钻石都存在或多或少的杂质元素,不同类型的杂质元素形成的晶格缺陷对培育钻石光学性质有着不同的影响,紫外-可见-近红外吸收光谱(UV-Vis-NIR)以及中红外吸收外光谱(MIR)是了解钻石内部杂质和缺陷的最简便方式,可以准确判断出其内部的杂质缺陷类型(图 9)。

紫外-可见吸收光谱是由电子能级跃迁产生,常被用来区分Ⅰ型和Ⅱ型钻石。当钻石存在一定浓度杂质元素时(氮、硼等元素),禁带至导带之间会生成至少一个杂质能级,产生杂质吸收峰。例如,氮杂质元素存在晶格中时,杂质能级跃迁至导带所吸收的能量在 2.2 eV (564 nm)~4.59 eV (270 nm) 之间,其中,孤氮原子缺陷对应于 270 nm 中心宽吸收峰,聚集形式氮原子对应于 230~300 nm 区间的强吸收、415.3 nm 处的 N3 心(3 个氮原子围绕一个空位)和 478 nm 处的 N2 心(N3 心中的两个氮原子)等,这些吸收光谱是区分Ⅰ型和Ⅱ型钻石的重要依据(图 10)^[28-29]。



图 9 紫外-可见-近红外分光光度计(a)和傅里叶变换红外光谱仪(b)

Fig. 9 UV-Vis-NIR spectrophotometer(a) and Fourier transform infrared spectrometer(b)

红外吸收光谱是由振动能级与转动能级跃迁产生,可以用来检测晶格中氮、硼、氢等杂质元素存在形式和含量(图 11)。在中红外吸收外吸收光谱中,钻石晶体的本征吸收峰为 2 030、2 160、2 350 cm^{-1} ,是由多声子吸收引起的^[30-32]。氮的相关吸收峰集中在 1 430~1 000 cm^{-1} ,其中 C 心(孤氮原子缺陷)在 1 130 cm^{-1} 和 1 344 cm^{-1} 处具有尖锐的吸收峰,C 心常用作判断 Ia、Ib 类的依据,如果 I 类钻石中存在 C 心则为 Ib 类^[33]; A 心(双氮原子对)的特征峰包括 1 282 cm^{-1} 处的尖锐吸收峰以及 1 215 cm^{-1} 处的小峰^[34]; B 心(四氮原子围绕一个空位)是由 A 心聚集形成,在 1 175 cm^{-1} 处有尖锐吸收峰,有时会伴随

1 100 cm^{-1} 的肩峰^[34];片状氮的吸收峰在红外区的 1 360 cm^{-1} 处^[34]。

氢杂质元素的红外光谱吸收峰在 2 850 cm^{-1} 和 2 920 cm^{-1} 处,为 sp^3 杂化的一 CH_2 — 基团反对称伸缩振动和对称伸缩振动所致。由于大部分氢原子在晶格中以反对称伸缩振动为主,2 920 cm^{-1} 处的吸收峰通常强于 2 850 cm^{-1} ^[31, 35]。

硼元素的吸收峰主要有 1 290、2 460、2 800、2 927 cm^{-1} ,其中,1 290 cm^{-1} 为硼杂质元素在金刚石中的单声子吸收峰,2 460、2 800、2 927 cm^{-1} 分别对应受主能级的第一、第二、第三激发态。II 型钻石中如果测得硼元素的吸收峰,则为 IIb 类钻石^[36-37]。

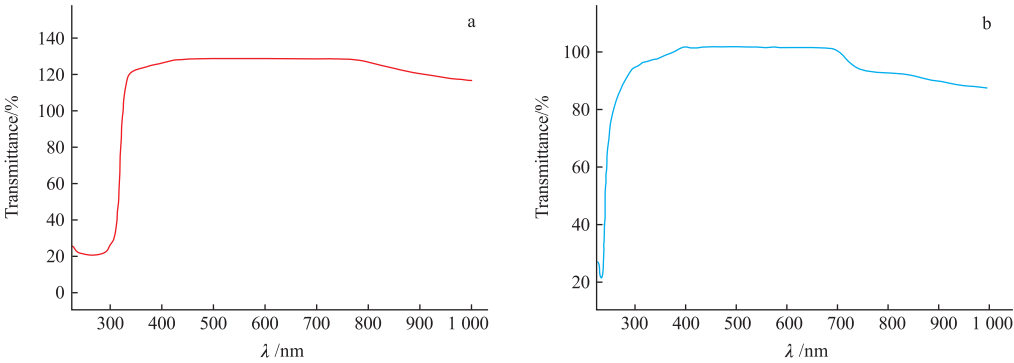


图 10 I 型钻石(a)和 II 型钻石(b)的紫外-可见-近红外吸收光谱^[29]
Fig. 10 UV-Vis-NIR absorption spectra of type I diamond(a) and type II diamond(b)^[29]

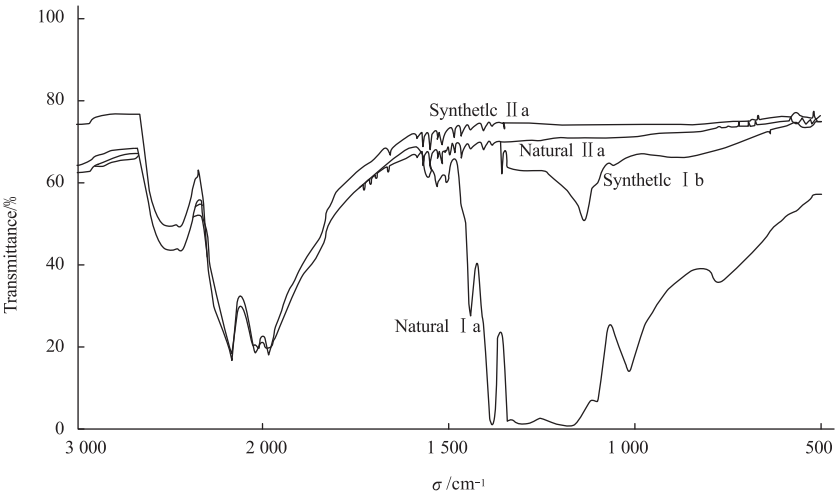


图 11 各种类型钻石的中红外光谱^[38]
Fig. 11 Mid-infrared spectra of various types of diamonds^[38]

2.3 光致发光光谱分析

晶体中的电子受到外部光子激发后跃迁至激发态,外部光子激发停止后,晶体中的激发态电子返回基态,同时释放特定频率光子,这一过程称为光致发光(Photoluminescence,简称 PL)。结构完整的超纯Ⅱa型钻石的光致发光光谱中只能观察到 Raman 峰,但当钻石内部包含氮、氢、硼等杂质元素以及晶体塑性变形引起的某些缺陷时,这些缺陷的会释放出不同频率的光子,光致发光光

谱分析能够利用这一特性用来分析钻石中的各种缺陷。钻石中常见的具有光致发光效应的色心有:GR1 中心(位于 741.2 nm 处,孤立的中性空位)、NV⁰ 中心(位于 575 nm 处,电中性的氮-空位)、NV⁻ 中心(位于 637 nm 处,带负电的氮-空位)、H3 中心(位于 503 nm 处,两个氮原子和一个中性空穴)、N3 中心(位于 415.2 nm,3 个氮原子围绕一个空位)、Si-V 中心(位于 737 nm 处)等^[39-41]。图 12 为 IaAB 型钻石光致发光光谱。

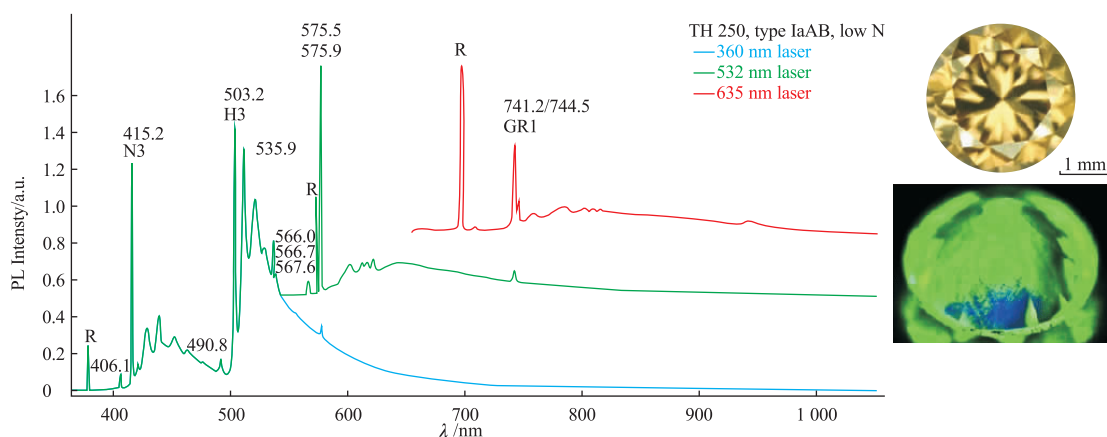


图 12 IaAB 型钻石光致发光光谱^[39]

Fig. 12 Photoluminescence spectra of type IaAB diamond^[39]

2.4 拉曼光谱分析

一定频率的光束对样品照射时,会发生一部分的能量交换,一部分散射光频率发生变化,这部分散射光频率与入射光频率差值为拉曼频移。拉曼频移只与分子能级有关,被称为分子结构的指纹谱,因此,通过拉曼光谱仪(图 13)测试不同物质的拉曼光谱可以推断出该物质的分子结构和组成^[42-43]。

钻石的拉曼光谱本征峰位为 $1\,332.5\text{ cm}^{-1}$, 钻石中无论掺杂任何元素都会导致晶体产生内应力,其峰位会发生一定量的偏移,受到压应力时,键长减小,拉曼峰位向高波数方向移动;相反受到张应力时,键长变长,峰位向低波数方移动。本征峰的半高宽反映了分子有序度,所以可用来表征晶体缺陷程度,半高宽越小,钻石的品质则越高,晶格越完美。大部分天然钻石和 HPHT 钻石只能观测到钻石的本征峰,而 CVD 培育钻石的拉曼光谱(图 14)大多会在 $1\,500 \sim 1\,600\text{ cm}^{-1}$ 之间存在 sp^2 态石墨相拉曼宽带^[29, 44-46]。



图 13 拉曼光谱仪

Fig. 13 Raman spectrometer

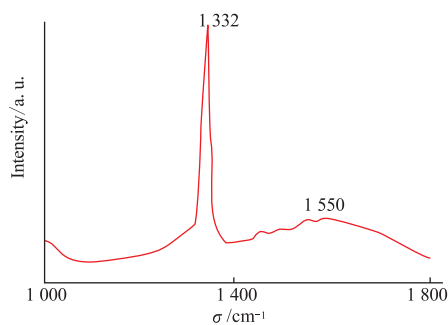


图 14 CVD 培育钻石的拉曼光谱^[46]

Fig. 14 Raman spectrum of CVD diamond^[46]

2.5 热导率分析

金刚石是热导率最高的材料,因此可通过热导率简单的将培育钻石与其他材料进行区分。常规热导率分析方法有稳态法和非稳态法两种两大类,其中稳态法分为热流法、保护热流法、保护热板法等;非稳态法分为激光闪射法、热线法等。其中,激光闪射法是一种非接触式的无损测试技术且样品制备简单,是理想的培育钻石材料热导率分析方法^[47]。激光闪射法通过直接测量材料的热扩散系数,再通过计算得到导热系数,激光闪射法导热系数测量仪如图 15 所示。

2.6 半导体性能分析

钻石经过适当元素掺杂可以形成 P 型半导体或 N 型半导体,具有高热导率、高载流子迁移率、低介电常数、高击穿电场、高载流子饱和速率等优异的物理和化学性质,被认为是制备下一代

高功率、高频、高温及低功率损耗电子器件最有希望的材料,有着广阔的应用前景。表 1 给出了几种半导体材料的各项性能对比^[48]。



图 15 激光闪射法导热系数测量仪
Fig. 15 Laser flash thermal conductivity measuring instrument

表 1 各种半导体材料的各项指数对比^[48]
Table 1 Index comparison of various semiconductor materials^[48]

	Si	GaAs	6H-SiC	GaN	钻石
带隙(eV)	1.10	1.43	3.10	3.45	5.45
饱和载流子速度($10^7\text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$)	1.00	1.00	2.00	220.00	1.00
电子迁移率($\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)	1 500	8 500	1 140	1 250	2 200
空穴迁移率($\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)	600	400	50	850	1 600
击穿电场($10^5\text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$)	3	6	30	>10	100
介电常数	11.80	1 250	9.60/10	9.00	5.50
比电阻($\Omega\cdot\text{cm}$)	1 000	10^8	$>10^{12}$	$>10^{10}$	$>10^{13}$
热导率($\text{W}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	1.50	0.46	4.90	1.30	22.00
Baliga 指数(Si 为 1)	1.00	9.50	13.10	—	357.20
Johnson 指数($10^{23}\text{ W}\cdot\Omega/\text{S}^2$)	2.30	9.10	911.90	122.60	2 533
Keyes 指数($10^7\text{ W}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{S}^{-1}$)	6.70	2.00	34.60	9.90	144.90

半导体性质分析方法有光谱分析、霍尔效应测试和电阻率测量等。紫外光谱、红外光谱以及拉曼光谱分析可以反映出材料的能带结构、掺杂所产生的受主能级或施主能级等信息^[49]。霍尔效应测试用于判断半导体是 N 型和 P 型,并推算

载流子浓度和载流子迁移率^[50],霍尔效应测试仪如图 16a。电阻率的测试方法有接触法和非接触法,接触法包含两探针法、三探针法、四探针法、范德堡法等^[51],其中四探针法是测量半导体电阻率最常见方法(图 16b)。

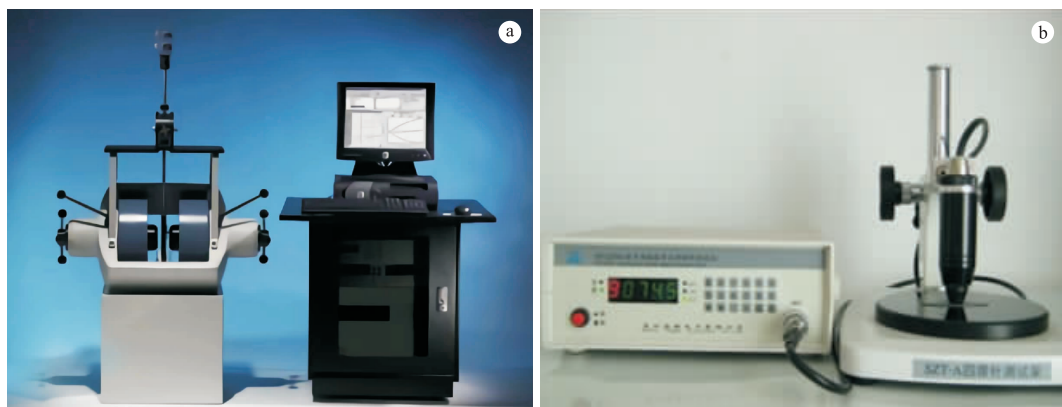


图 16 霍尔效应测试仪(a)和四探针法电阻率测试仪(b)

Fig. 16 Hall effect testing instrument(a) and four-probe resistivity testing instrument(b)

3 培育钻石应用现状与前景

由于金刚石具有优异的物理化学性能,使得培育钻石在精密切削刀具、耐磨器件、半导体及电子器件、低磁探测、光学窗口、生物医学、珠宝首饰等方面得到应用^[52-53]。

在珠宝饰品应用上,培育钻石在颜色、净度等方面可与天然钻石相媲美,在生产成本和价格方面具有明显优势。随着培育钻石分级标准的规范与完善,培育钻石在消费市场的认可度逐渐提高,近两年全球培育钻石行业迅速增长。根据美国管理咨询公司 Bain & Company (贝恩公司)和 Antwerp World Diamond Centre(安特卫普世界钻石中心)联合发布的第 10 期《全球钻石行业年度报告》,2020 年世界天然钻石总产量下降到 1.11 亿克拉,下降 20 %,而培育钻石产量达到 600 万至 700 万克拉,其中 50 %至 60 %培育钻石来自中国,采用高压高温技术生产,印度和美国成为 CVD 培育钻石的主要生产中心。随着国内外知名钻石品牌运营商和权威鉴定检测机构的加入,培育钻石行业发展逐渐规范,消费者认可度逐步提高,培育钻石在首饰消费市场具有较大的发展空间。

在电子应用领域,金刚石作为一种宽禁带半导体,具有抗辐射性能强、本征电阻率高、电子和空穴迁移快以及击穿电场强度高优点,可以满足高温、强辐射等严苛环境下的使用要求,主要应用于紫外光探测器、辐射探测器、场效应管和二极管等^[54-57]。

在光学应用领域,培育钻石兼具宽透光波段、耐热冲击、耐化学腐蚀及耐机械磨损等特性,在红外窗口、微波窗口、高功率激光窗口、热成像系统窗口、X 射线窗口等方面都有相应研究和应用^[29, 58-59]。

在声学应用领域,金刚石具有弹性模量高、密度低和强度高的优点,非常适用于制作高频、大功率声表面波器件,是制作高保真声学器件的理想材料。

在量子器件应用领域,含有氮-空位缺陷的培育钻石具有独特的量子特性,能够在室温下用特定光束对 NV 色心进行操作,具有相干时间长、荧光强度稳定、发光强度高的特点^[60],是极具研究价值和前景的量子比特载体之一。研究机构围绕 NV 色心进行了大量的实验研究,在 NV 色心的共聚焦扫描成像^[61]、低温及室温下 NV 色心的光谱研究^[62]、利用微波和光学方法操控自旋^[63]取得了大量的研究成果,在高精度磁场测量^[64]、生物成像^[65]、量子探测^[66]等方面取得了成功的应用。

另外,金刚石的高硬度、高耐磨性、低摩擦系数及良好的生物相容性,使其已经广泛应用于精密研磨切削、假体关节、心脏瓣膜、生物传感器等方面,成为现代制造业和医疗行业不可或缺的重要材料。

未来,随着培育钻石合成技术的进一步发展,大尺寸培育钻石晶体质量会进一步提高,成本逐渐降低,这会进一步推进培育钻石在电子器件、探测器、光学窗口、声学器件等功能材料领域的应用。

参考文献:

- [1] Bundy F P, Bovenkerk H P, Strong H M, et al. Diamond-graphite equilibrium line from growth and graphitization of diamond[J]. The Journal of Chemical Physics, 1961, 35(2): 383-391.
- [2] General Electric Company. Method of growing diamond on a diamond seed crystal;US,3297407[P]. 1967-01-10.
- [3] Strong H M, Wentorf R H. The Growth of large diamond crystals[J]. Naturwissenschaften, 1972, 59(1): 1-7.
- [4] Strong H M, Chrenko R M. Diamond growth rates and physical properties of laboratory-made diamond [J]. The Journal of Physical Chemistry, 1971, 75(12): 1 838-1 843.
- [5] Wentorf R H. Diamond growth rates[J]. The Journal of Physical Chemistry, 1971, 75(12): 1 833-1 837.
- [6] Sumiya H, Satoh S. High-pressure synthesis of high-purity diamond crystal[J]. Diamond and Related Materials, 1996, 5(11): 1 359-1 365.
- [7] Sumiya H, Harano K, Tamasaku K. HPHT synthesis and crystalline quality of large high-quality (001) and (111) diamond crystals[J]. Diamond and Related Materials, 2015, 58: 221-225.
- [8] Burns R C, Hansen J O, Spits R A, et al. Growth of high purity large synthetic diamond crystals[J]. Diamond and Related Materials, 1999, 8(8): 1 433-1 437.
- [9] 王裕昌. 人造大单晶金刚石的合成技术进展及主要应用[J]. 超硬材料工程, 2008, 20(6): 28-32.
Wang Y C. Advance on synthesis and major applications of large crystal diamond[J]. Superhard Material Engineering, 2008, 20(6): 28-32. (in Chinese)
- [10] 薛志麟. 压力与温度对用“晶种法”生长金刚石的影响[J]. 无机材料学报, 1981(Z1): 7-11.
Xue Z L. Influence of pressure and temperature on diamond growing by seed method[J]. Journal of Inorganic Materials, 1981(Z1): 7-11. (in Chinese)
- [11] 胡志方. 简述金刚石人工合成进展[J]. 冶金与材料, 2020, 40(3): 142-145.
Hu Z F. Briefly description of diamond synthesis progress [J]. Metallurgy Materials, 2020, 40(3): 142-145. (in Chinese)
- [12] Takeuchi N, Yamanashi Y, Saito Y, et al. 3D simulation of superconducting microwave devices with an electromagnetic-field simulator[J]. Physica C Superconductivity, 2009, 469(15): 1 662-1 665.
- [13] Union Carbide Corporation. Synthesis of diamond; US, 3030187, 3030188[P]. 1962-04-17.
- [14] Locher R, Wild C, Herres N, et al. Nitrogen stabilized <100> texture in chemical vapor deposited diamond films [J]. Applied Physics Letters, 1994, 65(1): 34-36.
- [15] The United States of America as represented by the Secretary of the Navy. High temperature, high rate, epitaxial synthesis of diamond in a laminar plasma;US,5704976[P]. 1998-01-06.
- [16] Carnegie Institution of Washington. Apparatus and method for diamond production;US,6858078[P]. 2005-02-22.
- [17] Apollo Diamond, Inc. System and method for producing synthetic diamond;US,7258741[P]. 2003-04-08.
- [18] Schreck M, Gsell S, Brescia R, et al. Ion bombardment induced buried lateral growth: The key mechanism for the synthesis of single crystal diamond wafers[J]. Scientific Reports, 2017, 7(1): 1-8.
- [19] 罗凯. 宝石级单晶金刚石外延生长的研究[D]. 武汉: 武汉大学, 2019.
Luo K. Study on epitaxial growth of gem-quality single crystal diamond[D]. Wuhan: Wuhan Institute of Technology, 2019. (in Chinese)
- [20] Kamo M, Sato Y, Matsumoto S, et al. Diamond synthesis from gas phase in microwave plasma[J]. Journal of Crystal Growth, 1983, 62(3): 642-644.
- [21] Saito Y, Matsuda S, Nogita S. Synthesis of diamond by decomposition of methane in microwave plasma[J]. Journal of Materials Science Letters, 1986, 5(5): 565-568.
- [22] Berthou H, Faure C, Hänni W, et al. Morphology and Raman spectra of diamond films grown with a plasma torch [J]. Diamond and Related Materials, 1999, 8(2): 636-639.
- [23] Konov V I, Prokhorov A M, Uglov S A, et al. CO₂ Laser-induced plasma CVD synthesis of diamond [J]. Applied Physics A, 1998, 66(5): 575-578.
- [24] Shu G, Dai B, Bolshakov A, et al. Coessential-connection by microwave plasma chemical vapor deposition: A common process towards wafer scale single crystal diamond [J]. Functional Diamond, 2021, 1(1): 47-62.
- [25] Geis M W, Efremov N N, Susalka R, et al. Mosaic diamond substrates approaching single-crystal quality using cube-shaped diamond seeds[J]. Diamond and Related Materials, 1994, 4(1): 76-82.
- [26] 刘金龙, 李成明, 朱肖华, 等. 探测器级单晶金刚石材料的生长[J]. 人工晶体学报, 2019, 48(11): 1 990-1 991.
Liu J L, Li C M, Zhu X H, et al. Growth of detector grade single crystal diamond[J]. Journal of Synthetic Crystals, 2019, 48(11): 1 990-1 991. (in Chinese)
- [27] 林晓棋, 满卫东, 吕继磊, 等. Ar 对微波等离子体 CVD 单晶金刚石生长的影响 [J]. 人工晶体学报, 2015, 44(2): 337-341.
Lin X Q, Man W D, Lyu J L, et al. Effect of argon addition on single crystal diamond synthesized by microwave plasma CVD[J]. Journal of Synthetic Crystals, 2015, 44(2): 337-341. (in Chinese)
- [28] 李建军, 范澄兴, 程佑法, 等. 金刚石 UV-Vis-MIR 光谱常见特征综述[J]. 人工晶体学报, 2021, 50(1): 158-166.
Li J J, Fan C X, Cheng Y F, et al. Review for frequent characteristics of diamond UV-Vis-MIR spectra[J]. Journal of Synthetic Crystals, 2021, 50(1): 158-166. (in Chinese)
- [29] 屠菊萍, 刘金龙, 邵思武, 等. 高质量单晶金刚石的合成、结构与光学性能研究[J]. 光学学报, 2020, 40(6): 205-212.

- Tu J P, Liu J L, Shao S W, et al. Synthesis, structure, and optical properties of a high-quality single-crystal diamond[J]. *Acta Optica Sinica*, 2020, 40(6): 205-212. (in Chinese)
- [30] Su L, Zhao C, Lou Q, et al. Efficient phosphorescence from synthetic diamonds[J]. *Carbon*, 2018, 130: 384-389.
- [31] Zhang Z F, Jia X P, Sun S S, et al. Effects of hydrogen impurity on diamond crystal growth process[J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2013 (38): 111-117.
- [32] Sumiya H, Satoh S, Yazu S. High-quality synthetic diamond crystals[J]. *The Review of High Pressure Science and Technology*, 1998(7): 960-965.
- [33] Zhang Y, Zang C, Ma H, et al. HPHT synthesis of large single crystal diamond doped with high nitrogen concentration[J]. *Diamond and Related Materials*, 2008, 17(2): 209-211.
- [34] Fallon P J, Brown L M, Barry J C, et al. Nitrogen determination and characterization in natural diamond platelets[J]. *Philosophical Magazine A*, 1995, 72(1): 21-37.
- [35] Fang C, Zhang Y, Shen W, et al. Synthesis and characterization of HPHT large single-crystal diamonds under the simultaneous influence of oxygen and hydrogen[J]. *Cryst Eng Comm*, 2017, 19(38): 5 727-5 734.
- [36] Sumiya H, Satoh S. High-pressure synthesis of high-purity diamond crystal[J]. *Diamond and Related Materials*, 1996, 5(11): 1 359-1 365.
- [37] Fernández-Lorenzo C, Araújo D, González-Mañas M, et al. Multi-technique analysis of high quality HPHT diamond crystal[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2012, 353(1): 115-119.
- [38] Sumiya H, Toda N, Nishibayashi Y, et al. Crystalline perfection of high purity synthetic diamond crystal[J]. *Journal of Crystal Growth*, 1997, 178(4): 485-494.
- [39] Hainschwang T, Notari F, Pamies G. A defect study and classification of brown diamonds with deformation-related color[J]. *Minerals*, 2020, 10(10): 903.
- [40] 张秀芝, 王凯悦, 李志宏, 等. 氮对金刚石缺陷发光的影响[J]. *物理学报*, 2015, 64(24): 390-394.
- Zhang X Z, Wang K Y, Li Z H, et al. Effect of nitrogen on luminescence of diamond defects[J]. *Acta Physica Sinica*, 2015, 64(24): 390-394. (in Chinese)
- [41] 徐永宽, 王军山, 陈建丽, 等. MPCVD 侧面扩展生长单晶金刚石形貌及光谱[J]. *半导体技术*, 2018, 43(9): 697-701.
- Xu Y K, Wang J S, Chen J L, et al. Morphology and spectroscopy of the single crystal diamond by MPCVD lateral growth[J]. *Semiconductor Technology*, 2018, 43(9): 697-701. (in Chinese)
- [42] 韩飞, 李尚升, 朱丽飞, 等. 激光拉曼光谱法在金刚石研究中的应用[J]. *人工晶体学报*, 2018, 47(5): 1 060-1 065.
- Han F, Li S S, Zhu L F, et al. Application of laser Raman spectroscopy method in research of diamond[J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2018, 47(5): 1 060-1 065. (in Chinese)
- [43] 孟令晶. 激光拉曼光谱成像系统的研制及其应用[D]. 桂林: 广西师范大学, 2011.
- Meng L J. Study and application of laser Raman spectroscopy mapping system[D]. Guilin: Guangxi Normal University, 2011. (in Chinese)
- [44] 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): 1 477-1 481.
- 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): 1 477-1 481. (in Chinese)
- [45] 匡同春, 刘正义. 激光拉曼光谱在 CVD 金刚石薄膜质量表征中的应用[J]. *理化检验(物理分册)*, 1997(7): 21-25.
- Kuang T C, Liu Z Y. Applications of laser Raman spectroscopy in characterizing the quality of CVD diamond films[J]. *Physical Testing and Chemical Analysis Part A (Physical Testing)*, 1997(7): 21-25. (in Chinese)
- [46] 叶永权, 匡同春, 雷淑梅, 等. 金刚石(膜)的拉曼光谱表征技术进展[J]. *金刚石与磨料磨具工程*, 2007(5): 17-21.
- Ye Y Q, Kuang T C, Lei S M, et al. Technique progress in Raman spectroscopy characterization of diamond or diamond film[J]. *Diamond & Abrasives Engineering*, 2007(5): 17-21. (in Chinese)
- [47] 冯丹丹. 电子封装用金刚石复合材料的制备及导热性能研究[D]. 天津: 天津大学, 2018.
- Feng D D. Preparation and thermal conductivity property of diamond composites for electronic packaging[D]. Tianjin: Tianjin University, 2018. (in Chinese)
- [48] 孙再吉. 金刚石半导体器件的研究与展望[J]. *电子工程师*, 2000(2): 39-42.
- Sun Z J. Study and prospect of diamond semiconductor devices[J]. *Electronic Engineers*, 2000(2): 39-42. (in Chinese)
- [49] 熊礼威, 汪建华, 满卫东, 等. 金刚石半导体研究进展[J]. *材料导报*, 2010, 24(7): 117-121.
- Xiong L W, Wang J H, Mang W D, et al. Progress in diamond semiconductor[J]. *Materials Reports*, 2010, 24(7): 117-121. (in Chinese)
- [50] 江铭波, 閔旭东, 徐国旺. 霍尔效应及霍尔元件在物理量测量中的应用[J]. *湖北工业大学学报*, 2011, 26(2): 142-144.
- Jiang M B, Yan X D, Xu G W. Hall effect and the application of Hall element in physical quantity measurement[J]. *Journal of Hubei University of Technology*, 2011, 26(2): 142-144. (in Chinese)
- [51] 李建昌, 王永, 王丹, 等. 半导体电学特性四探针测试技术的研究现状[J]. *真空*, 2011, 48(3): 1-7.
- Li J C, Wang Y, Wang D, et al. Progress of the four-probe technique for semiconductor conductivity characterization [J]. *Vacuum*, 2011, 48(3): 1-7. (in Chinese)
- [52] 陈亚男, 张烨, 郁万成, 等. 金刚石半导体材料和器件的研究现状[J]. *微纳电子技术*, 2017, 54(4): 217-228.
- Chen Y N, Zhang Y, Yu W C, et al. Research status of di-

- among semiconductor materials and devices[J]. *Micronano-electronic Technology*, 2017, 54(4): 217-228. (in Chinese)
- [53] 王艳丰, 王宏兴. MPCVD 单晶金刚石生长及其电子器件研究进展[J]. *人工晶体学报*, 2020, 49(11): 2 139-2 152. Wang Y F, Wang H X. Research progress of MPCVD single crystal diamond growth and diamond electronic devices [J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2020, 49(11): 2 139-2 152. (in Chinese)
- [54] 黄广伟, 吴坤, 陈晔, 等. 单晶金刚石探测器对 14MeV 单能中子响应研究[J]. *物理学报*, 2021, 70(20): 34-40. Huang G W, Wu K, Chen Y, et al. Response of single crystal diamond detector to 14MeV single energy neutrons[J]. *Acta Physica Sinica*, 2021, 70(20): 34-40. (in Chinese)
- [55] 童恒义, 汪渊, 周长庚, 等. 核辐射探测器金刚石膜制备技术研究[J]. *核电子学与探测技术*, 2014, 34(12): 1 499-1 503. Tong H Y, Wang Y, Zhou C G, et al. Study on diamond film preparation technology for nuclear radiation detector [J]. *Nuclear Electronics & Detection Technology*, 2014, 34(12): 1 499-1 503. (in Chinese)
- [56] Schmid G J, Koch J A, Lerche R A, et al. A neutron sensor based on single crystal CVD diamond[J]. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research. Section A, Accelerators, spectrometers, detectors and associated equipment*, 2004, 527(3): 554-561.
- [57] 吕智, 马忠强, 蒋燕麟, 等. 功能金刚石的发展现状及产业化前景[J]. *超硬材料工程*, 2020, 32(4): 22-34. Lyu Z, Ma Z Q, Jiang Y L, et al. The development status and industrialization prospect of functional diamond[J]. *Superhard Material Engineering*, 2020, 32(4): 22-34. (in Chinese)
- [58] 安晓明, 葛新岗, 刘晓晨, 等. 高功率 CO₂ 激光器 CVD 金刚石窗口制备研究[J]. *人工晶体学报*, 2021, 50(6): 1 010-1 015. An X M, Ge X G, Liu X C, et al. Preparation of CVD diamond window for high power CO₂ laser[J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2021, 50(6): 1 010-1 015. (in Chinese)
- [59] Ying X Y, Xu X M. CVD diamond thin film for IR optics and X-ray optic[J]. *Thin Solid Films*, 2000, 368(2): 297-299.
- [60] Jelezko F, Gaebel T, Popa I, et al. Observation of coherent oscillations in a single electron spin [J]. *Physical Review Letters*, 2004, 92(7): 76 401.
- [61] Gruber A, Dräbenstedt A, Tietz C, et al. Scanning confocal optical microscopy and magnetic resonance on single defect centers[J]. *Science*, 1997, 276(5 321): 2 012-2 014.
- [62] Jelezko F, Tietz C, Gruber A, et al. Spectroscopy of single N-V centers in diamond[J]. *Single Molecules*, 2001, 2(4): 255-260.
- [63] Forrest, Charnock T, Kennedy T A. Combined optical and microwave approach for performing quantum spin operations on the nitrogen-vacancy center in diamond[J]. *Physical Review B*, 2001, 64(4): 41 201.
- [64] Maze J R, Stanwix P L, Hodges J S, et al. Nanoscale magnetic sensing with an individual electronic spin in diamond [J]. *Nature*, 2008, 455(7 213): 644-647.
- [65] Yu S, Kang M, Chang H, et al. Bright fluorescent nanodiamonds: No photobleaching and low cytotoxicity[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2005, 127(50): 17 604-17 605.
- [66] Doherty M W, Struzhkin V V, Simpson D A, et al. Electronic properties and metrology applications of the diamond NV- center under pressure[J]. *Physical Review Letters*, 2014, 112(4): 47 601.