

钻石中硼受主电荷转移引发磷光的直接证据

李建军^{1,2}, 范澄兴³, 程佑法¹, 陈淑祥⁴, 李桂华², 田闯闯⁵

1. 国家黄金钻石制品质量监督检验中心, 山东 济南 250014
2. 山东省计量科学研究院, 山东省计量检测重点实验室, 山东 济南 250014
3. 国家首饰质量监督检验中心深圳实验室, 广东 深圳 518020
4. 齐鲁工业大学材料科学与工程学院, 山东 济南 250353
5. 山东省社会公正计量行, 山东 济南 250014

摘要 受主元素硼与不带电荷的替位硼进行电荷重组会导致钻石发出磷光, 但 II b 型钻石硼含量较高, 难以以为电荷重组与磷光的相关性提供直接证据。作者针对一粒在常光环境下近无色的钻石, 利用 Diamond-View™ 的深紫外强光源照射样品, 使之产生蓝绿色磷光, 结合前人研究, 推断该类型磷光与含硼元素有关。采集样品红外光谱, 在磷光消退前, 谱图呈现 $2\ 803\ \text{cm}^{-1}$ 吸收峰, 磷光消失后采集的红外谱图不显示 $2\ 803\ \text{cm}^{-1}$ 峰。这一实验中受主硼在紫外光激发下失去电子, 成为不带电荷的替位硼原子 (B^0), B^0 浓度升高超过红外光谱检测限, 红外光谱识别到 B^0 的存在, 即引发 $2\ 803\ \text{cm}^{-1}$ 吸收峰。处于激发态的电子返回基态与亚稳态的 B^0 结合过程释放出光子产生磷光。该实验首次直接证实了硼受主与无电荷替位硼之间的电荷重组转移会引发钻石磷光。

关键词 钻石; 硼电荷转移; 磷光; 直接证据

中图分类号: O434 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2017)06-1714-04

引言

研究钻石结构中的缺陷和杂质元素, 可以加深对钻石形成温压条件的了解, 为钻石材料的广深应用奠定理论基础。硼是钻石中常见的杂质元素, 对钻石的性质有重要影响。比如纯净的钻石是绝缘体, 但当钻石晶格中存在受主和施主对时, 可以成为半导体, 硼元素在金刚石中常扮演受主角色。随着硼浓度的提高, 钻石电导率也得到提高^[1]。而且在超低温(约 2.3 K)下, 富硼钻石可呈超导体^[2]。Eloise Gaillou 等人对 78 粒天然 II b 型钻石研究发现大多数天然蓝钻在室温下呈现磷光, 磷光发射中心大多位于 500 nm, 少数具有 660 nm 发光带^[3]。Eloise Gaillou 等与 Eaton-Magaña 等根据谱学特征, 推断全部或者部分磷光似乎是归因于“施主与受主的重组”: 即光学刺激激发电子, 让它困在离子化施主身上, 生成一个亚稳态中性施主, 这个亚稳态中性施主随后返回基态并释放出可见光, 同时这个电子与附近的中性受主结合^[3-4]。但他们的推论限于理论层面。国家黄金钻石制品质量监督检验中心近期在针对天然钻石颜色定量化研究中, 遇到一粒无

色样品, 其硼作为受主的指示谱峰与磷光直接相关, 从而为“硼受主电荷转移引发磷光”提供了最为直接的证据。

1 实验部分

针对一粒 0.08 ct(0.016 2 g)标准圆钻型切工、颜色级别为 F 的钻石进行测试。

借助尼高力 iS5 型红外光谱仪配 PIKE Technologies 公司的上置式漫反射附件(UpIR™ diffuse reflectance accessory), 分辨率设为 $8\ \text{cm}^{-1}$, 扫描计数设置为 8 次。采集样品的内反射中红外光谱图, 采图过程中, 红外入射信号自钻石冠部射入, 经亭部两次全反射后返回冠部, 进入红外光谱仪检测器, 因此全内反射谱图相当于钻石的透射谱图。如图 1 所示。

利用戴比尔斯集团旗下的 International Institute of Diamond Grading & Research (IIDGR)研发的 DiamondView™ 中的深紫外光源(波长小于 225 nm)照射样品, 使其呈现艳丽的蓝色。为避免手动关闭光源导致的时间延迟(样品磷光持续时间较短, 2~3 s 的时间延迟会导致实验现象不明显,

收稿日期: 2016-08-08, 修订日期: 2016-12-24

基金项目: 国家质量监督检验检疫总局科技发展计划项目(2012QK258)资助

作者简介: 李建军, 1976 年生, 国家黄金钻石制品质量监督检验中心暨山东省计量科学研究院高级工程师 e-mail: geoli@vip.sina.com

甚至实验失败), 强行打开 DiamondView™ 样品仓, 夹持样品迅速采集红外谱图。

仍使用上述红外光谱仪采集谱图, 但扫描计数设置为 4 次。在较暗的光线背景下, 可观察到此时样品呈带蓝调的绿色。并可观测到样品磷光衰减数秒后即消失。

重复上述 DiamondView™ 激发过程, 采集相似红外光谱图但扫描计数设为 8 次。

反复上述实验数次。

借助尼高力红外光谱仪自带软件 Omnic 识别扫描计数 4 次耗用时间为 3.95 s, 扫描计数 8 次耗用时间为 7.90 s。

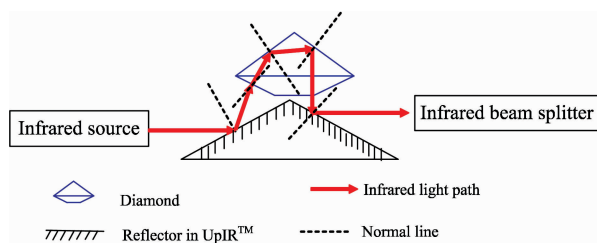


图 1 红外测试光路示意图

Fig. 1 The sketch map of the infrared beam

2 结果与讨论

如图 2 所示, 未经紫外光激发的样品红外光谱图(图 2 中黑色谱线)表现为典型的钻石本征吸收。此外, 在 1 400~1 100 cm^{-1} 间有弱的吸收峰, 3 107 cm^{-1} 处尖峰。

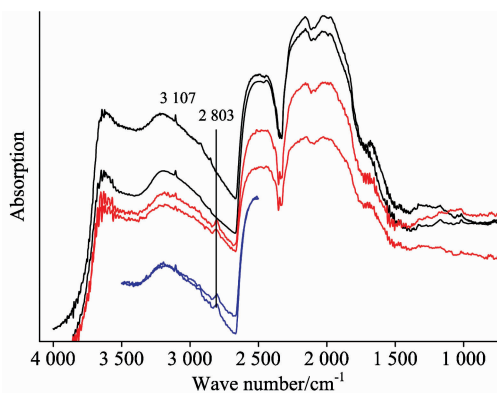


图 2 样品红外光谱图

黑色谱线, 无磷光时采集的谱图; 红色谱线, 磷光消失前采集到的红外光谱图; 蓝色谱线, 磷光释放过程中 3 500~2 500 cm^{-1} 间的红外光谱图

Fig. 2 The infrared spectra of a diamond

Black spectral lines, the spectrum collected from the diamond during no phosphorescence; Red lines, the spectra were collected during the phosphorescence observed; Blue lines, the spectra from 3 500 to 2 500 cm^{-1} were collected as the phosphorescence emission

磷光释放过程中, 扫描计数为 4 次的红外谱图, 相比而言无磷光状态的谱图, 多出了 2 803 cm^{-1} 吸收峰(图 2 中红色、蓝色谱线)。

扫描计数为 8 次的红外谱图, 即从强磷光开始扫描一直延续到磷光淬灭后仍继续采集谱图, 2 803 cm^{-1} 吸收峰在谱

图采集过程中消失(采谱计数大约达到 5~6 次时), 仍呈现图 2 中黑色谱线, 说明磷光与 2 803 cm^{-1} 峰具相关性。

反复修改扫描计数次数, 重新激发出磷光后采集谱图, 获得的结果与上述特征吸收一致。说明实验具有可重复性。2 803 cm^{-1} 峰与磷光相伴相随。

黑色和红色谱图 1 400~1 100 cm^{-1} 区域被认为与氮杂质有关。但由于样品较小, 结合反复实验采集到图谱对比, 认为谱图噪音明显, 尚不能完全排除 1 400~1 100 cm^{-1} 间的谱峰是噪音造成假象的可能性。

各个谱图呈现的 3 107 cm^{-1} 处尖峰早期被认为是 $[\text{sp}^2-\text{CH}=\text{CH}-]$ 引发^[5-7], 近来 Goss 等提出, 3 107 cm^{-1} 应归属于 VN_3H 缺陷结构^[8]。无论如何, 3 107 cm^{-1} 被认为与氢元素有关。

2 803 cm^{-1} 峰被认为是与无电荷补偿的硼元素有关^[3, 9-10]。但常规谱图中不呈现该峰, 因此, 样品认定为含氮的近似 II a 型钻石。但低于常规测试检测限的硼的存在, 也可以认为该钻石是含极微量 II b 型组份的 II a+II b 混合型钻石。

Eloise Gaillou 等采用氦紫外灯(Ocean Optics DH-2000; 215~400 nm)对含硼蓝色钻石进行激发照射, 样品可大多呈现以 500 nm 和/或 660 nm 为中心的磷光峰, 本文样品呈现蓝绿色磷光, 推断与 500 nm 为中心的磷光峰对应, 或者以该磷光峰为主要组份。由于 Eloise Gaillou 等研究对象专门选定为富硼的蓝色钻石, 因此他们推断 500 nm 磷光峰是硼作为电荷受主与某些施主重组引发的^[3]。我们实验中采用的 DiamondView™ 光源低于 225 nm, 能量处于 Eloise Gaillou 等采用光源的高能区, 更容易激发电子从基态跃迁到激发态。结合 Eloise Gaillou 等的实验, 就电子的形态而言, 理论上说受主离子硼在 DiamondView™ 高能激发下, 电子逃离硼的束缚呈游离态, 在钻石中自由迁移。但处于亚稳态的激发态电子寿命较短, 在数秒时间内释放光能而返回替位硼与碳共价结构中的空穴, 即返回基态。此过程样品发出带蓝色调的绿色磷光, 即 Eloise Gaillou 等测得的以 500 nm 为中心的磷光峰^[3]。

上述过程中, DiamondView™ 的能量激发钻石中多样化的受主(除了捕获空穴中含电子的硼外, 还可能是塑性变形引发的某些缺陷等等^[11])携带的电子, 使其处于激发态逃离受主的束缚。这对于原来扮演受主角色的硼元素而言, 转变成为了不带电荷的硼(B^0)原子, 从而引发红外光谱 2 803 cm^{-1} 吸收峰。随着激发的停止, B^0 浓度达到极大值, 然后激发态电子回到基态, B^0 浓度降低, 伴随磷光衰减, 直至磷光淬灭, B^0 浓度低于红外光谱检测限。

但是, 当钻石中的硼含量较高, 特别是足以引发钻石呈现蓝色时, 2 803 cm^{-1} 吸收强, 说明未获电荷补偿的硼浓度较高, B^0 与受主 B 间电子迁移较容易, 使得钻石具有导电性。但此时磷光强弱与 2 803 cm^{-1} 吸收峰的相关性难以直观呈现, 因而不能直接证明硼受主电荷转移引发磷光。

显然, 本样品硼受主含量趋于临界点, 即常态下不带电荷的硼原子与受主硼原子间的电荷重组低于红外光谱检测限, 在外来紫外光刺激下, 这一重组过程更加频繁, B^0 在短

时间内浓度增大而被红外光谱识别。

因此, 尽管本文中的样品含有微量的氢, 尚不能排除含有微量氮、及其他缺陷的情况。但就 B^0 与受主 B 间电荷转移、 B^0 与磷光相关性而言, 此样品是较为理想的演示模型。

这种较为特殊样品的罕见性, 以及该实验的偶然性, 导致尽管前人针对与硼有关的缺陷做了大量深入研究^[3-4, 12], 但都未发现本文介绍的有趣现象。因此, 就本文作者的知识而言, 本次实验首次为硼受主与无电荷替代硼之间的电荷重组转移会引发钻石磷光提供了直接的证据

3 结 论

对一粒常规红外光谱认为是 II a 型的钻石进行深紫外光激发, 进行磷光释放期的红外光谱测试与无磷光期红外光谱测试试验, 并对测试结果进行分析得到如下结论:

(1) 该样品硼含量极低, 以致于常规红外光谱无法识别到硼元素的存在; 但处于受主杂质地位的硼接近红外光谱检

测限, 对样品进行激发, 增加无电荷硼原子的浓度, 红外光谱即可识别到 B^0 。

(2) 经深紫外激发后的样品, 出现磷光, 并产生与硼有关的红外吸收, 证实了钻石含硼会使钻石具磷光效应。

(3) 与硼有关的红外吸收仅在磷光释放期呈现, 为含硼钻石中受主硼与无电荷补偿硼间电荷转移引发磷光提供了最直接的证据。

(4) 该样品所呈现的杂质种类相对简单, 硼含量趋于红外检测临界值, 这使之成为演示电荷转移引发磷光过程的完美模型。

当然, 尽管对该样品反复实验能较理想地复现实验结果, 但是如果能够幸运地碰到更多的这样的钻石样品, 或许能弥补因样品数量单一引发的实验结果偶然性。

致谢: 承蒙广州标旗电子科技有限公司宋金达先生提供样品, 作者深表谢意。感谢山东省质量技术监督评价中心田亮光博士给予的指导。

References

- [1] Zhang J Q, Ma H A, Jiang Y P, et al. *Diamond Relat. Mater.*, 2007, 16(2): 283.
- [2] Ekimov E A, Sidorov V A, Bauer E D, et al. *Nature*, 2004, 428(25): 542.
- [3] Eloi S, Gaillou E, Joffroy E, Post D, Rost D, et al. *American Mineralogist*, 2012, 97(1): 1.
- [4] Eaton-Magaña S, Post J E, Heaney P J, et al. *Geology*, 2008, 36(1): 83.
- [5] Field J E. *The Properties of Natural and Synthetic Diamond*. London: Academy Press, 1992. 46.
- [6] Woods G S, Collins A T. *J. Phys. Chem. Solids*, 1983, 44(5): 471.
- [7] Kiflawi L, Fisher D, Kanda H, et al. *Diamond and Related Materials*, 1996, 5(5): 1516.
- [8] Goss J P, Briddon P R, Hill V, et al. *J. Phys. Condens. Matter.*, 2014, 26(14): 145801.
- [9] Eaton-Magaña S, Lu R. *Diamond & Related Materials*, 2011, 20(7): 983.
- [10] Watanabe K, Lawson S C, Isoya J, et al. *Diamond and Related Materials*, 1997, 6(1): 99.
- [11] Fisher D, Sibley S J, Kelly C J. *Journal of Physics Condensed Matter*, 2009, 21(36): 364213.
- [12] Yan J, Wang X X, Tao J B, et al. *Spectrosc. Spectr. Anal.*, 2015, 35(10): 2723.

Direct Evidence of Charge Transfer at Boron Acceptors Being Linked to Phosphorescence in Diamond

LI Jian-jun^{1, 2}, FAN Cheng-xing³, CHENG You-fa¹, CHEN Shu-xiang⁴, LI Gui-hua¹, TIAN Min-min⁵

1. National Gold & Diamond Testing Center, Ji'nan 250014, China
2. Shandong Provincial Key Laboratory of Metrology and Measurement, Shandong Institute of Metrology, Ji'nan 250014, China
3. The Shenzhen Laboratory of National Jewellery Quality Supervision and Inspection Center, Shenzhen 518020, China
4. School of Material Science and Engineering, Qilu University of Technology, Ji'nan 250353, China
5. Social Justice and Measurement Station of Shandong Province, Ji'nan 250014, China

Abstract An almost colorless diamond observed under the condition of normal light was stimulated under deep ultraviolet light with the DiamondViewTM. It showed a vivid blue fluorescence and strong greenish blue phosphorescence. It indicated that the phosphorescent could last for a few seconds. The 2 803 cm^{-1} absorption peaks of the infrared spectra only appear during the phosphorescence released. As the phosphorescence disappeared, this peak would be absent. Theoretically speaking, the phosphorescence of diamond is related to charge transfer between the boron acceptor and a deep donor, changing the charge state of the

boron from compensated to uncompensated and back again. But, too much boron contained in the Type IIb diamond and other defects would disturb to prove the direct correlations between the change in the boron charge state and the emission of phosphorescence. This experiment shows that the $2\ 803\ \text{cm}^{-1}$ peak immediate data dependency on the phosphorescence gave the most direct evidence that the charge transfer at boron acceptors are foremost linked to phosphorescence in diamond. In essence, the boron acceptor would lose the electron being excited states with the DiamondViewTM and become the uncompensated boron to cause $2\ 803\ \text{cm}^{-1}$ peak. As the end of excitation from the deep ultraviolet, the uncompensated boron atom of metastable state would throw the excited states electron away. During the excited electrons return to the ground state, the diamond will show luminance as phosphorescence. The wavelength of the emitted photon depends on the distance between the donor and the acceptor, among other factors, for the boron acceptor, common is 500 or/and 660 nm. In this experiment, the phosphorescence band is more likely in the center at 500 nm because of the bluish green phosphorescence. This phenomenon is the first one found as the proof of charging transfer at boron acceptors causing phosphorescence in diamond.

Keywords Diamond; Charge transfer among boron atoms; Phosphorescence; The most direct evidence

(Received Aug. 8, 2016; accepted Dec. 24, 2016)

《光谱学与光谱分析》期刊社决定采用 ScholarOne Manuscripts 在线投稿审稿系统

《光谱学与光谱分析》期刊社与汤森路透集团签约,自 2010 年 12 月 1 日起《光谱学与光谱分析》决定采用 Thomson Reuters 旗下的 ScholarOne Manuscripts 在线投稿审稿系统。

- ScholarOne Manuscripts, 该系统不仅能轻松处理稿件,而且能提速科技交流。
- 全球已有 360 多家学会和出版社的 3 800 多种期刊选用了 ScholarOne Manuscripts 系统作为在线投稿、审稿平台,全球拥有超过 1 350 万的注册用户,代表着全球学术期刊在线投审稿的一流水平。
- ScholarOne Manuscripts 与 EndNote, Web of Science 无缝链接和整合;使科研探索、论文评阅和信息传播效率大为提高。
- ScholarOne Manuscripts 是汤森路透科技集团的一个业务部门,拥有丰富的学术期刊业务经验,为学术期刊提供综合管理工作流程系统,使期刊更有效管理投稿、同行评审、加工和发表过程,提高作者心中的专业形象,缩短论文发表时间,削减管理成本,帮助期刊提高科研绩效和实现学术创新。

《光谱学与光谱分析》采用“全球学术期刊首选的在线投稿审稿系统—ScholarOne Manuscripts”,势必对 2010 年 11 月 30 日以前向本刊投稿的作者在查阅稿件信息时,会带来某些不便,在此深表歉意!为了推进本刊的网络化、数字化、国际化进程,以实现与国际先进出版系统对接;为了不断提高期刊质量,加快网络化、数字化建设,加快与国际接轨的进程,希望能得到广大作者、读者们的支持与理解,对您的理解和配合深表感激。这是一件新事物,肯定有不周全、不完善的地方,让我们共同努力,不断改进和完善起来。

《光谱学与光谱分析》期刊社

2010 年 12 月 1 日