

2 高温高压下 FeNiCo-C 体系中磷掺金刚石的 3 合成与表征

4 张浩波, 胡美华, 李尚升, 刘迪, 和莎莎, 李晓晓, 王振阳

5 (河南理工大学材料科学与工程学院, 河南 焦作 454003)

6
7 **摘要** 为探究磷掺杂对金刚石晶体生长的影响, 在 5.5 GPa、1300 °C 的条件下, 将 Fe₃P 掺入 FeNiCo-C 体
8 系中, 采用温度梯度法沿(111)晶面合成了磷掺杂金刚石单晶。对合成的金刚石样品进行傅里叶变换红外
9 光谱、拉曼光谱、光致发光光谱以及 X 射线光电子能谱测试。随着 Fe₃P 添加量的上升, 金刚石晶体颜色逐
10 渐变浅, 晶体结构由八面体向六-八面体转变。金刚石晶体中氮杂质含量随着 Fe₃P 添加量的上升呈下降趋
11 势, 原因是 Fe₃P 的掺入改变了触媒特性, 使触媒的氮溶解度增加, 从而减少进入金刚石内部的氮原子数
12 量。磷掺杂会使金刚石晶体内应力增大, 产生晶格畸变, 降低金刚石质量, 这一结论可通过金刚石拉曼峰
13 位偏移和半高宽变化得到证实。磷原子的掺入不利于金刚石晶体中 NV 色心的形成。X 射线光电子能谱测
14 试结果证实了磷元素成功进入金刚石晶体内部。研究成果对完善磷掺杂金刚石晶体合成机理以及推动磷掺
15 杂金刚石晶体的潜在应用提供了参考。

16 **关键词:** 高温高压; 金刚石单晶; 超硬材料; 磷掺杂

17 **中图分类号:** O521.3 **文献标识码:** A

18
19 金刚石因其高硬度、高导热性、宽透光波段、高载流子迁移率和耐腐蚀性等突出优势,
20 被广泛应用于航空航天、国防、机械加工等领域^[1-6], 在电子器件应用方面金刚石同样拥有
21 巨大的潜力。科研人员在金刚石大单晶的合成过程中有目的地向金刚石晶格中掺入杂质来
22 改变金刚石的性能^[7]。该技术可用于开发具有特殊性能的金刚石晶体, 以满足实际生产中
23 的需求。目前以硼(B)为掺杂元素的 p 型金刚石的研究已较为成熟, 但 n 型半导体金刚石的制
24 备一直是一个具有挑战性的课题。这主要是由于在施主元素掺杂过程中存在固溶度低和施
25 主能级深等难题限制了该领域的进展。磷被认为是最佳的单元素施主杂质, 它在金刚石晶
26 体中可产生 n 型导电且磷在金刚石晶体中的施主能级较浅。目前对于磷掺杂金刚石晶体的研
27 究主要集中在化学气相沉积法合成的金刚石薄膜上^[8-10]。虽然高温高压(High pressure and
28 high temperature, HPHT)合成金刚石的技术凭借其易于产业化、生产成本低等技术优势在
29 人工金刚石晶体合成方面处于不可替代的地位, 但 HPHT 条件下合成磷掺杂金刚石仍是一
30 个尚未被深入探索的研究领域。在 HPHT 条件下合成磷掺杂金刚石晶体方面, Hu 等^[11]将元
31 素红磷加入到 FeNi-C 体系中, 揭示了 P 的添加改变了金刚石的生长条件, 导致晶体表面更
32 粗糙且内部缺陷增加。Palyanov 等^[12]在 HPHT 条件下使用磷单质为掺杂剂合成磷掺杂金刚石
33 晶体, 得出了磷掺入金刚石的效率随着生长温度的降低而增加的结论。Gong 等^[13]合成了磷
34 掺杂金刚石晶体, 对样品进行了拉曼光谱测试, 证明随着磷掺杂含量的上升金刚石中缺陷
35 和杂质原子也会增加。Yu 等^[14]使用 Mn₃P₂ 作磷源进行合成金刚石晶体的实验, 利用温度梯
36 度法合成出的磷掺杂金刚石相较于磷单质作磷源所合成的金刚石, 金刚石晶体内磷元素含

*收稿日期: 2025-12-26; 修回日期: 2026-02-08

基金项目: 国家自然科学基金(52072113)

作者简介: 张浩波(2001-), 男, 硕士研究生, 主要从事金刚石晶体的高温高压合成与性能研究. E-mail: 2213639769@qq.com

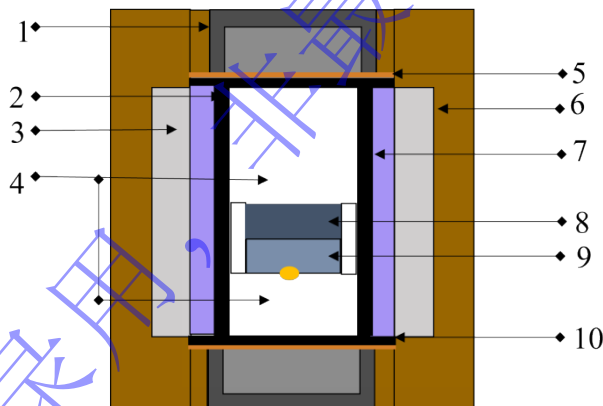
通讯作者: 胡美华(1982-), 男, 博士, 副教授, 主要从事超硬材料的高压合成与性能研究. E-mail: humh@hpu.edu.cn

37 量得到显著提升。Guo R A等^[15]使用一种高压热扩散方法制备磷掺杂金刚石，该方法利用
38 高压缩小掺杂原子与碳原子之间的体积差，并利用热扩散将磷杂质掺入金刚石。Guo Z H等
39 ^[16]使用Fe₃P作为磷源FeNi-C体系中合成金刚石晶体，在成功合成磷掺杂金刚石的基础上还
40 避免引入额外杂质。

41 上述研究大多在FeNi-C体系以及NiMnCo-C体系中掺入磷源合成磷掺杂金刚石晶体。
42 众所周知，合金触媒中较大的镍含量会增加金刚石晶体合成效率，但镍元素对氮有较强的
43 亲和力，触媒中镍元素比例过大时易将氮带入金刚石晶格导致合成的金刚石晶形欠佳^[17]。
44 因此在兼顾金刚石合成效率的基础上，本研究减少铁基触媒中镍的比例同时引入少量的钴，
45 在HPHT条件下将Fe₃P作为磷源加入至FeNiCo-C体系中合成磷掺杂金刚石晶体，并揭示磷
46 杂质对金刚石晶体形貌、氮杂质含量、结晶质量以及内部NV⁻色心零声子线强度的影响。
47 本研究的发现有望为掺磷金刚石的应用提供具有价值的技术支持并完善磷掺杂金刚石的生
48 长机制。

49 1 实验部分

50 本实验采用温度梯度法，在国产六面顶压机（SPD-6×1200型）中进行。在5.5
51 GPa、1300 °C的高温高压条件下，以高纯石墨(纯度为99.9%，麦克林)作为碳源，以FeNiCo
52 合金(54：29：17，质量比)作为触媒，为避免在金刚石合成过程中引入额外的杂质元素以
53 高纯Fe₃P粉(纯度为99.5%，麦克林)作为添加剂，使用尺寸在0.6-0.8 mm的合成金刚石作为
54 籽晶并以其(111)面作为初始生长晶面，生长时间均为12小时(h)，进行磷掺杂金刚石晶体合
55 成实验。合成组装如图1所示。实验使用的合成压力是通过铋(Bi)、钡(Ba)以及铊(Tl)在特定
56 的压力下发生相变来进行标定；合成温度是通过Pt-Rh 30%/Pt-Rh 6%热电偶的电动势与温度
57 的对应关系来进行标定^[18]。



58 图1 温度梯度法合成金刚石晶体腔体示意图

59 1. 钢帽；2. 石墨管；3. 白云石内衬；4. 堵头/晶床；5. 铜片；6. 叶蜡石；7. 盐管；8. 碳源；9. 合
60 金触媒；10. 碳片。

61 Fig. 1 Schematic diagram of diamond growth cell via the temperature gradient method

62 1. steel cap; 2. graphite tube; 3. dolomite liner; 4. piug/crystal bed; 5. copper sheet; 6. pyrophyllite; 7 salt
63 tube; 8. carbon source; 9. alloy catalyst; 10. carbon sheet

64 实验结束之后，将取出的样品放入煮沸的稀硝酸中去除金属触媒，随后将金刚石晶体
65 放入硝酸和硫酸混合溶液(硫酸：硝酸=3：1)中去除晶体表面残留的石墨。使用光学显微镜
66 确认晶体形貌。借助傅里叶变换红外光谱(Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR)检
67 测金刚石晶体内部N含量以及N存在状态；使用拉曼(Raman)光谱对晶体质量进行表征，信
68 号使用液氮冷却的CCD相机记录，光谱分辨率设置为1 cm⁻¹，波长为532 nm；使用光致发
69 光(Photoluminescence, PL)光谱研究晶体内部NV⁻色心零声子线强度，其激光波长为532 n
70 m；使用X射线光电子能谱(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)探究晶体内部磷原子存
71 在形式。
72

73 2 结果与讨论

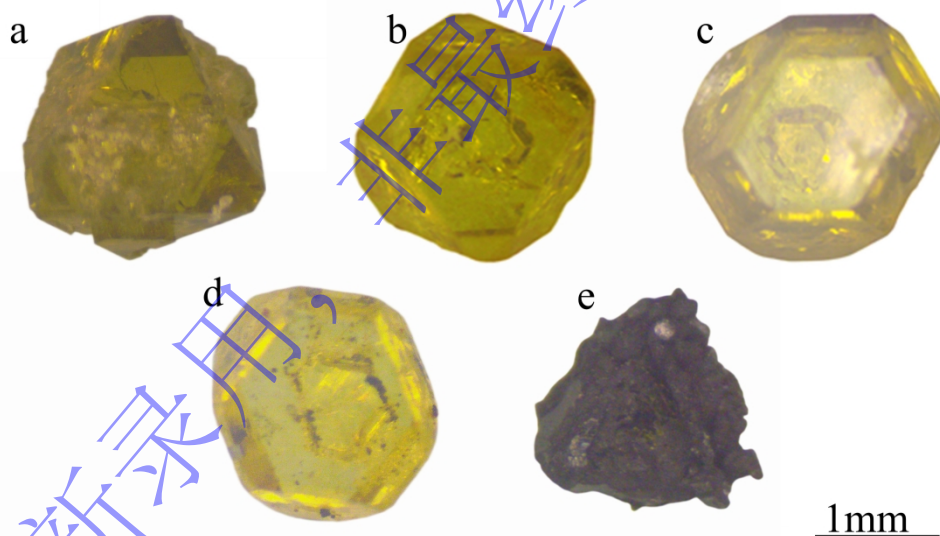
74 图2展示的是在5.5 GPa、1300 °C的高温高压条件下，在FeNiCo-C体系中添加占碳源不
75 同质量分数的高纯Fe₃P粉末，沿(111)面生长的I b型金刚石晶体。各个晶体Fe₃P添加量和金
76 刚石晶体生长结果见表1。

77 表1 P掺杂金刚石晶体形貌及颜色

78 Table 1 Morphology and color of P-doped diamond crystals

Samples	Fe ₃ P additive wt. %	Morphology	Color	Inclusion
a	1	octahedron	yellow	no
b	2	hexoctahedral	yellow	little
c	4	hexoctahedral	light yellow	little
d	6	hexoctahedral	light yellow	many
e	8	skeletal crystal	dark	/

79



80

81 图2 不同Fe₃P添加量金刚石晶体的光学显微照片

82 Fig. 2 Optical micrographs of diamond crystals with different Fe₃P content

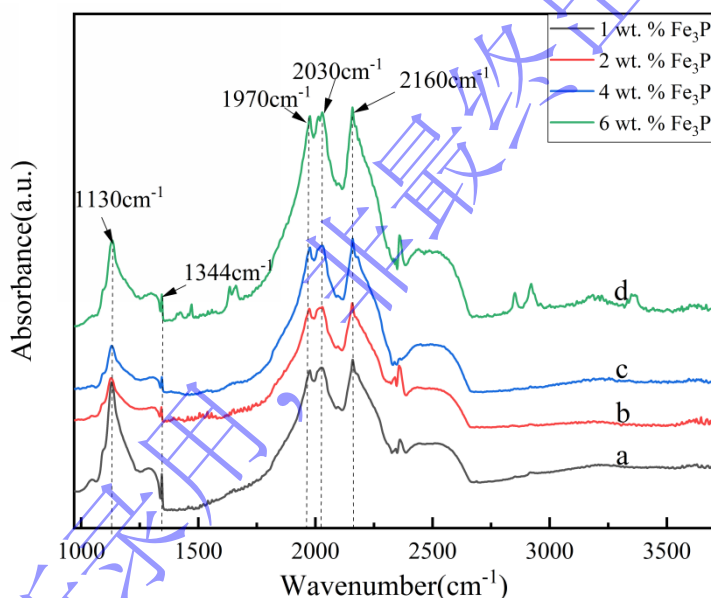
83 (a)1 wt. % Fe₃P (b)2 wt. % Fe₃P (c)4 wt. % Fe₃P (d)6 wt. % Fe₃P (e)8 wt. % Fe₃P

84 观察金刚石晶体的光学照片，我们可以看出，随着Fe₃P掺量的增加(1 wt. %-8 wt. %)金
85 刚石晶体的晶型由八面体转化为六-八面体直至变为骸晶。同时我们发现样品(a)-(d)的晶型
86 主要以(111)面为主，这是因为在金刚石生长过程中各晶面趋向于能量最低的状态，而金刚
87 石中(111)面是碳原子密堆积面，因此(111)晶面能量最低^[19]。从而出现了随着Fe₃P掺量的增
88 加金刚石晶体的生长更加趋向于(111)面的情况。当Fe₃P掺量增加到8 wt. %，金刚石晶体转
89 变成骸晶，这是由于磷的原子半径大于碳原子，掺杂后在晶体结构中诱导产生过饱和空位。
90 这些过饱和空位在高压高温条件下会聚集塌陷形成位错线，导致晶体内部出现位错界面，
91 为骸晶的形成提供了条件^[20]。在金刚石晶体的生长过程中，作为杂质的磷原子的存在就会
92 导致碳原子层堆叠结构遭到破坏，引起晶体内部应力集中并产生晶格畸变，最终导致金刚
93 石晶体转变为骸晶。

94 在先前的研究中证实了金刚石合成压力不变但温度升高时,沿(111)面生长的金刚石晶
95 体会从六面体转变为六-八面体直至八面体^[21]。在本实验中,合成压力和温度不变的条件
96 下,随着Fe₃P掺量的增加晶体从八面体到六-八面体直至骸晶,这种现象产生的原因是:
97 Fe₃P的加入使金刚石晶体生长的“V型区”上移^[22]。当使用Fe、Ni、Co、Mn及其合金在
98 的过渡金属元素作为金刚石晶体合成过程的触媒时,会降低石墨向金刚石转化所需要的温
99 度和压力。相比之下,磷作为非金属元素进入到合金催化剂中会使晶体生长需要更高的合
100 成条件^[23]。由此我们可以总结出Fe₃P改变金刚石晶体生长“V型区”的机理是:Fe₃P的掺
101 入改变了触媒活性,使其对石墨的溶解度改变从而使金刚石生长的“V型区”上移。

102 同时我们也观察到随着Fe₃P掺量的增加金刚石晶体颜色逐渐变浅,内部包裹体数量增
103 多的现象。众所周知,Ib型金刚石晶体的颜色在一定程度上受晶格中离散态孤氮原子(C心)
104 的影响。因此我们推测,随着Fe₃P掺量增加,磷掺杂金刚石晶体中C心含量降低,这一假
105 设随后通过傅里叶变换红外光谱(FTIR)表征结果得到证实。

106 傅里叶变换红外光谱测试在不破坏金刚石晶体的前提下,能够有效地识别金刚石内部
107 的杂质元素及其存在形式,因此我们用其对金刚石晶体的氮杂质测试和分析,证实上述分
108 析。图3展示了掺P金刚石晶体红外光谱测试结果。金刚石的特征峰分别位于1970 cm⁻¹,
109 2030 cm⁻¹和2160 cm⁻¹,它们都是由C-C键的振动能级引起的^[24-25]。位于1130 cm⁻¹和1344 cm⁻¹
110 的峰为C心相关特征峰,且图中并未出现聚集态氮原子A心相关峰(1282 cm⁻¹)和B心相关峰
111 (1175 cm⁻¹),可能由于金刚石晶体样品中A心和B心浓度低于检测线所以未识别出,因此我
112 们把C心含量作为晶体中总的氮含量。



113

图3 不同Fe₃P添加量金刚石单晶的红外光谱图

114

Fig. 3 FTIR spectra of diamond crystals synthesized under different Fe₃P content

115

116 根据红外光谱测试得到的数据,我们对该批金刚石晶体进行氮含量的计算。氮含量计
117 算公式如下^[26-27]:

118

$$C_N(\text{ppm}) = \mu(1130 \text{ cm}^{-1}) / \mu(2120 \text{ cm}^{-1}) \times 5.5 \times 25 \quad (1)$$

119

$$\mu(1130 \text{ cm}^{-1}) = [A(1290 \text{ cm}^{-1}) - A(1370 \text{ cm}^{-1})] / 0.31 \quad (2)$$

120

$$\mu(2120 \text{ cm}^{-1}) = [40 \times A(2030 \text{ cm}^{-1}) + 87A(2160 \text{ cm}^{-1})] / 127 - A(2120 \text{ cm}^{-1}) \quad (3)$$

121

122 其中C_N为C心浓度(因测试晶体样品的中未检测出A心和B心,所以C心浓度即为晶体
123 中总的氮浓度),μ为对于特征峰的吸收系数,A是相应特征峰的吸收强度。表2展示了各
124 个金刚石晶体中N含量计算结果。从表中可以看出金刚石晶体样品氮含量随着Fe₃P掺入量
125 的增加呈下降趋势,说明磷元素的掺入抑制了氮元素进入金刚石晶格。引起金刚石晶体N

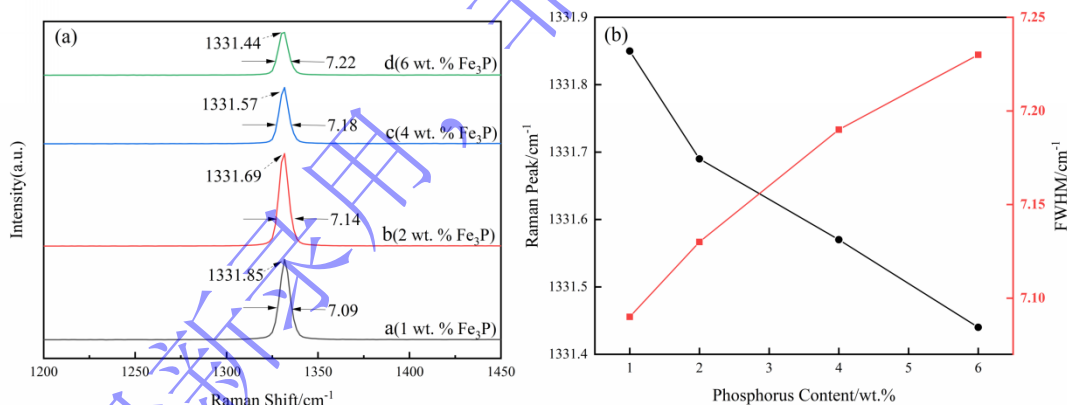
126 含量改变的原因主要有两种：引入额外的N源和改变合金触媒溶剂对N原子的溶解度^[28]。
127 当触媒对氮杂质的溶解度升高时，会使进入金刚石晶体中的氮原子减少，反之亦然。所以
128 本实验中观察到的金刚石晶体中氮含量变化的原因是：磷元素进入到合成体系中时会影响
129 合金触媒的溶氮能力以及熔融态触媒的流动性，从而使金属触媒对氮的溶解度上升^[29]，造
130 成进入金刚石晶体中的氮杂质数量减少，这一效应在磷掺杂金刚石晶体上宏观表现为随着
131 Fe₃P掺杂量的上升，晶体颜色逐渐变浅。

132 表2 P掺杂金刚石晶体氮含量

133 Table 2 Nitrogen concentration of P-doped diamond crystals

Samples	a	b	c	d
C _N /ppm	387	157	134	111

134 本实验通过对金刚石晶体进行拉曼光谱分析，以探究磷含量变化对金刚石晶体内部结
135 构的影响。图4展示了Fe₃P添加量对于金刚石晶体的拉曼峰位及半高宽的影响。由图4(a)和
136 (b)所示，磷掺杂金刚石单晶的拉曼光谱呈现出高信噪比，其谱图中仅在1332.0 cm⁻¹附近存
137 在一个强且尖锐的峰，该峰被明确归属于金刚石的典型拉曼特征峰，是由C—C键的sp³杂
138 化所引起的。随着Fe₃P添加量的持续上升，金刚石晶体的特征峰强度会逐渐减弱，这与
139 Yan等^[30]的研究成果相吻合。当Fe₃P添加量由1 wt. %、2 wt. %、4 wt. %至6 wt. %，相对应
140 的金刚石晶体的拉曼特征峰分别位于1331.85 cm⁻¹、1331.69 cm⁻¹、1331.57 cm⁻¹和
141 1331.44 cm⁻¹，对应的金刚石晶体特征峰的半高宽(Full width at half maximum, FWHM)分
142 别为7.09 cm⁻¹、7.14 cm⁻¹、7.18 cm⁻¹和7.22 cm⁻¹，随着Fe₃P添加量上升金刚石晶体特征峰
143 持续向左偏移且金刚石晶体特征峰FWHM逐渐变大。金刚石的拉曼峰位及其半高宽与晶体
144 质量有关，当晶体中晶格缺陷变多、晶体内部应力增加、晶格畸变程度增加就使晶体品质
145 变差，体现在拉曼光谱中是峰位偏移和半高宽增大^[31-32]。



146
147 图4 (a)不同Fe₃P添加量金刚石单晶的Raman光谱测试结果；(b)不同Fe₃P添加量金刚石单晶的拉曼峰位
148 和半高宽

149 Fig. 4 (a) Raman spectra of diamond crystals synthesized under different Fe₃P content; (b) Raman peak
150 positions and FWHM of diamond crystals synthesized under different Fe₃P content

151 我们通过以下公式计算不同Fe₃P添加量的金刚石晶体内部应力。内应力计算结果详情
152 见表3。

$$153 \quad \sigma_h(\text{GPa}) = [\gamma_0 - \gamma(\text{cm}^{-1})]/2.88 \quad (4)$$

154 其中： γ_0 表示未掺杂的高质量金刚石的拉曼峰位(1332.0 cm⁻¹)， γ 表示晶体测得的拉曼
155 峰位， σ_h 表示晶体中的残余应力，计算所得的正负代表应力方向，其中正号代表压应力，
156 负号代表拉应力。

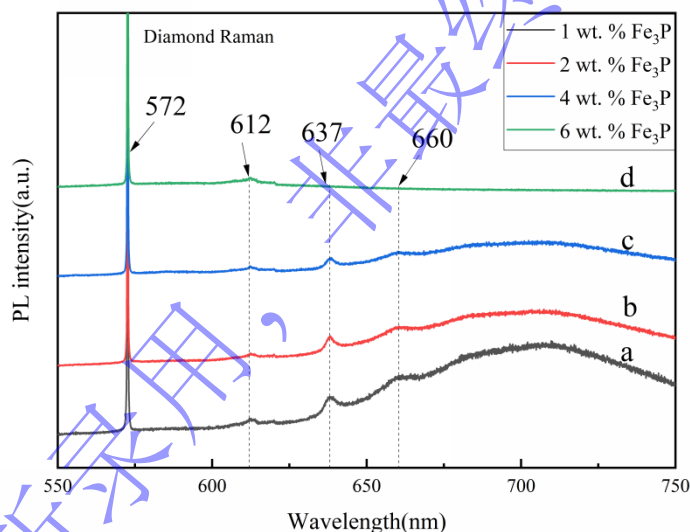
157 表3 不同Fe₃P添加量金刚石单晶的内应力

Table 3 Internal stress of diamond crystals synthesized under different Fe₃P content

Samples	a	b	c	d
Inner stress σ_h / GPa	0.052	0.107	0.149	0.194

159 由表3可知, 随着触媒中Fe₃P添加量的上升金刚石晶体中内应力不断增加。结合上文来
160 看触媒中Fe₃P添加量的上升同样会引起金刚石晶体的拉曼峰位左移及其FWHM变大。我们
161 认为造成该现象内在机理是: 在合成金刚石晶体过程中引入磷元素, P的原子半径大于C原
162 子, 且C-P键的键长大于C-C键的键长, 这直接影响金刚石晶体中sp³键碳原子之间的距离
163 使金刚石晶体内部产生应力从而导致晶格畸变。尽管这些晶体的特征峰发生了偏移, 半高
164 宽有所增大, 但掺杂后的晶体仍然具有明显的金刚石特征峰, 说明P掺杂金刚石仍具有典
165 型的sp³结构。

166 我们使用PL光谱来研究金刚石晶体中氮相关空位色心。图5展示了对于P掺杂金刚石的
167 PL光谱测试结果。由图5可知, 磷掺杂金刚石在572 nm处均出现了强烈的金刚石一阶拉曼
168 位移峰, 并在612 nm处出现了金刚石的二阶拉曼位移峰。此外637 nm和660 nm处也存在两
169 条零声子线, 637 nm峰对应NV⁻色心, 660 nm峰则对应带负电的取代镍(W8色心)^[33-34]。由
170 图5可知, 随着Fe₃P添加量的不断上升, 对应NV⁻色心的637 nm处峰强度不断减弱直至NV⁻
171 色心数量低于检测限, 637 nm处峰信号消失。这些结果表明, 晶体合成过程中较高的磷掺
172 杂量不利于金刚石中NV⁻色心的形成。结合傅里叶变换红外光谱测试中对氮杂质含量的计
173 算来分析, NV⁻色心的数量减少的原因是: 随着磷掺杂量的不断提高, 金刚石晶体中的氮
174 杂质数量不断减少从而引起氮相关空位色心数量不断下降。



175

176

177

178

179

180

181

182

183

184

185

186

187

188

189

图5 不同Fe₃P添加量金刚石单晶的PL光谱测试结果

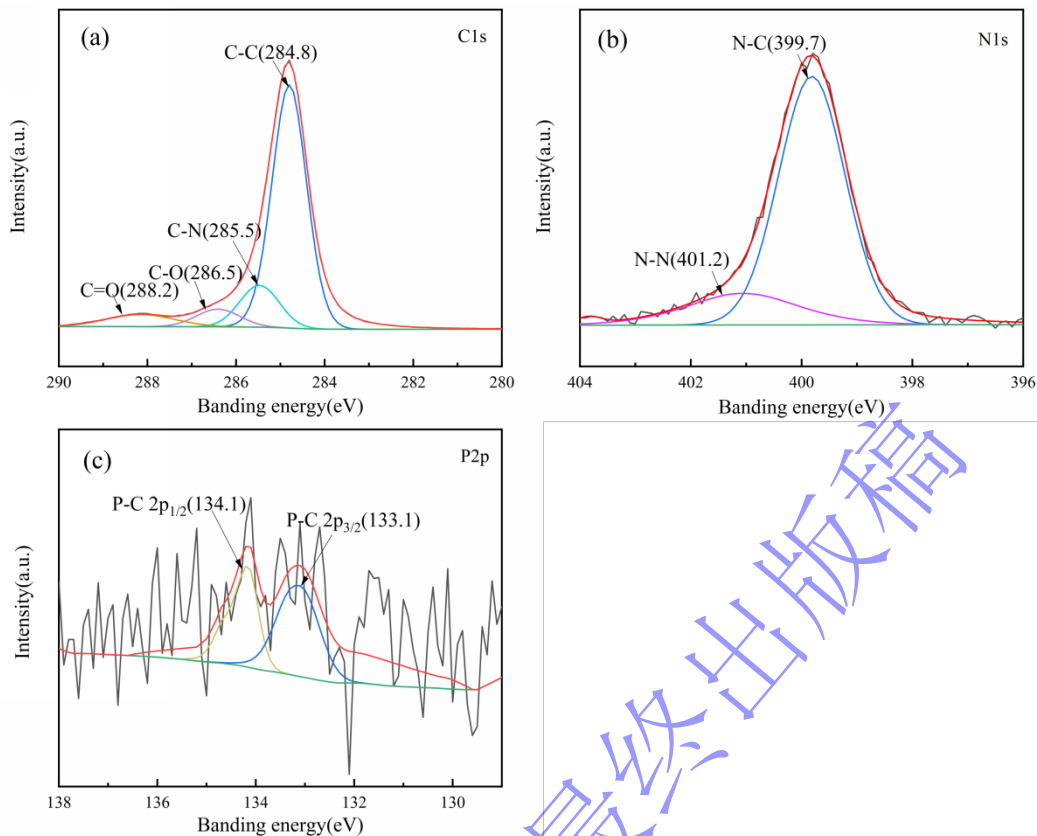
Fig. 5 PL spectra of diamond crystals synthesized under different Fe₃P content

X射线光电子能谱(XPS)可准确反映金刚石晶体中元素的结合能及相应化学价态。本
实验通过XPS分析C1s, N1s和P2p的高分辨率能谱, 以确定晶体中是否存在磷元素。图6展
示了Fe₃P掺杂量为2 wt. %的金刚石晶体XPS测试结果。

图6中的(a), (b)和(c)展示了Fe₃P掺杂量为2 wt. %金刚石晶体的C1s, N1s和P2p的XPS图
谱。经拟合的C1s的谱图中出现了四个信号峰, 分别为284.8 eV, 285.5 eV, 286.5 eV和
288.2 eV, 它们分别对应了C-C键, C-N键, C-O键和C=O键。经拟合后的N1s的谱图中出
现了两个信号峰, 分别为399.7 eV和401.2 eV, 它们分别对应了N-C键和N-N键。经拟合后
的P2p的谱图中出现了两个信号峰, 分别为133.1 eV和134.1 eV, 它们分别对应了P-C 2p_{3/2}
键和P-C 2p_{1/2}键^[15]。这表明磷元素进入金刚石晶体内部, 证实本实验成功合成了磷掺杂金
刚石。

值得注意的是, 磷在金刚石晶体中作为替代式杂质时会提供一个深施主能级, 这意味
着室温下只有少数的磷原子能够电离并向导带提供自由电子, 导致电阻率较大。下一步尝

190 试使用协同掺杂的方法对金刚石电学性能进行优化。



191

192 图6 Fe₃P掺杂量为2 wt. %金刚石晶体的XPS光谱(a,b,c分别为C1s,N1s,P2p的XPS光谱)

193 Fig. 6 XPS spectra of diamond crystals with a doping level of 2 wt. % Fe₃P (a,b and c are the XPS spectra of
194 C1s, N1s and P2p)

195 3 结论

196 本实验采用温度梯度法在5.5 GPa、1300 °C的高温高压条件下，将Fe₃P掺入FeNiCo-C体
197 系中，以(111)面为生长面合成了磷掺杂金刚石晶体，探究磷杂质对金刚石生长的影响。结
198 果表明，随着磷添加量的增加，晶体颜色会逐渐变浅且晶型由八面体转化为六-八面体直至
199 变为骸晶。傅里叶变换红外光谱证明了磷元素的添加降低了金刚石晶体中的氮浓度。拉曼
200 光谱证明合成体系中磷原子的引入会使金刚石晶体内部应力增加，晶体质量下降。综上所
201 述，本文研究了磷掺杂金刚石的生长特性，为磷掺杂金刚石的功能扩展提供了有价值的数
202 据参考。

203

204 参考文献

- 205 [1] DENG H, HE J. A study of the grinding performance of laser micro-structured coarse-
206 grained diamond grinding wheels[J]. The International Journal of Advanced
207 Manufacturing Technology, 2017, 93(5): 1989-1997.
208 [2] DU J B, LIU H Z, YANG N, et al. Modification of diamond tool by focused ion beam in
209 dry single-point diamond turning[J]. Applied Surface Science, 2023, 637: 157882.
210 [3] BOVENKERK H P, BUNDY F P, HALL H T, et al. Preparation of diamond[J]. Nature,
211 1959, 184(4693): 1094-1098.
212 [4] Nebel C E. Electrons dance in diamond[J]. Nature materials, 2013, 12(8): 690-691.

- 213 [5] 罗宁, 李尚升, 贾晓鹏. 在FeNiCo-C系统中生长板状 I b型宝石级金刚石[J]. 金刚
214 石与磨料磨具工程, 2012, 32(02): 15-19.
- 215 LUO N, LI S S, JIA X P. Growth of synthetic tabular I b-type large diamond crystal in
216 FeNiCo-C system under HPHT[J]. *Diamond & Abrasives Engineering*, 2012, 32(02):
217 15-19.
- 218 [6] 王健康, 李尚升, 宋艳玲, 等. 有限元法在金刚石合成中的应用进展[J]. 高压物理
219 学报, 2019, 33(01): 57-63.
- 220 WANG J K, LI S S, SONG Y L, et al. Progress in the application of finite element
221 method in synthetic diamonds[J]. *Chinese Journal of High Pressure Physics*, 2019,
222 33(01): 57-63.
- 223 [7] 郝敬林, 邓丽芬, 王凯悦, 等. 高温高压合成掺杂金刚石研究进展[J]. 人工晶体学
224 报, 2024, 53(02): 194-209.
- 225 HAO J L, DENG L F, WANG K Y, et al. Synthesis of doped diamond by high-pressure
226 and high temperature: a review[J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2024, 53(02):194-209.
- 227 [8] JIA J F, GUO B, ZHANG Q H, et al. Grinding performance and acoustic emissions of
228 structured CVD diamond micro-grinding tools[J]. *Journal of Materials Processing
229 Technology*, 2023, 318: 118011.
- 230 [9] BULUSHEVA L G, ARKHIPOV V E, POPOV K M, et al. Electronic structure of
231 nitrogen-and phosphorus-doped graphenes grown by chemical vapor deposition
232 method[J]. *Materials*, 2020, 13(5): 1173.
- 233 [10] BAUCH E, SINGH S, LEE J, et al. Decoherence of ensembles of nitrogen-vacancy
234 centers in diamond [J]. *Physical Review B*, 2020, 102(13): 134210.
- 235 [11] HU M H, BI N, LI S S, et al. Effects of FeNi-phosphorus-carbon system on crystal
236 growth of diamond under high pressure and high temperature conditions[J]. *Chinese
237 Physics B*, 2015, 24(3): 38101.
- 238 [12] PALYANOV Y N, KUPRIYANOV I N, SOKOL A G, et al. Diamond growth from a
239 phosphorus-carbon system at high pressure high temperature conditions[J]. *Crystal
240 Growth & Design*, 2011, 11(6): 2599-2605.
- 241 [13] GONG C S, LI S S, ZHANG H, et al. Study on synthesis and electrical properties of
242 slab shape diamond crystals in FeNiMnCo-C-P system under HPHT[J]. *International
243 Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2017, 66: 116-121.
- 244 [14] YU K P, LI S S, YANG Q, et al. Effects of phosphorus doping via Mn_3P_2 on diamond
245 growth along the (100) surfaces[J]. *CrystEngComm*, 2019, 21(44): 6810-6818.
- 246 [15] GUO R A, LI S Q, ZHANG J W, et al. Phosphorus-doped n-type diamond with high
247 ionization efficiency through high-pressure thermal diffusion[J]. *Science China
248 Materials*, 2025, 68(4): 1196-1202.
- 249 [16] GUO Z H, LI S S, NIE Y, et al. Synthesis and characterization of diamond single
250 crystals with Fe_3P -doped under high pressure and high temperature[J]. *Nano*, 2025,
251 2550093.
- 252 [17] 郝兆印, 王魁香. Fe基合金与金刚石单晶生长[J]. 高压物理学报, 1991, 5(03): 177
253 -181.
- 254 HAO Z Y, WANG K X. Fe-based alloys and the growth of single crystal diamond[J].
255 *Chinese Journal of High Pressure Physics*, 1991, 5(03): 177-181.
- 256 [18] MA H A, JIA X P, CHEN L X, et al. High-pressure pyrolysis study of $C_3N_6H_6$: a route to

- 257 preparing bulk C_3N_4 [J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2002, 14(44): 11269.
- 258 [19] 王君卓, 李尚升, 宿太超, 等. Ib型金刚石大单晶的限形生长[J]. *物理学报*, 2018,
259 67(16): 354-360.
- 260 WANG J Z, LI S S, SU T C, et al. Shape controlled growth for type Ib large diamond
261 crystals[J]. *Acta Physica Sinica*, 2018, 67(16): 354-360.
- 262 [20] YIN L W, LI M S, CUI J J, et al. Planar defects and dislocations in HPHT as-grown
263 diamond crystals[J]. *Diamond and related materials*, 2002, 11(2): 268-272.
- 264 [21] 王蒙召, 许安涛, 李尚升, 等. FeNi、NiMnCo及其复合触媒中 Ib型金刚石的生长
265 特性[J]. *人工晶体学报*, 2021, 50(11): 2060-2066.
- 266 WANG M Z, XU A T, LI S S, et al. Growth characteristics of type Ib diamonds in
267 FeNi,NiMnCo and their composite catalysts[J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2021,
268 50(11): 2060-2066.
- 269 [22] 肖宏宇, 王帅, 康如威, 等. Li_3N 添加金刚石单晶的高温高压生长研究[J]. *物理学
270 报*, 2025, 74(7): 70701.
- 271 XIAO H Y, WANG S, KANG R W, et al. Study on the growth of Li_3N doped diamond
272 single crystals under HPHT[J]. *Acta Physica Sinica*, 2025, 74(7): 70701.
- 273 [23] LI L J, HE Y L, YANG Y H, et al. Recent advances in Mn, Fe, Co, and Ni-catalyzed
274 organic reactions[J]. *CCS Chemistry*, 2024, 6(3): 537-584.
- 275 [24] LAI S L, SHEN W X, ZHANG Z F, et al. High-pressure high-temperature industrial
276 preparation of micron-sized diamond single crystals with silicon-vacancy colour
277 centres[J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2022, 105:
278 105806.
- 279 [25] FANG S, MA H A, WANG Z K, et al. Study on growth characteristics of Ib-type
280 diamond in an Fe-Ni-C-S system[J]. *CrystEngComm*, 2019, 21(40): 6010-6017.
- 281 [26] FANG C, JIA X P, CHEN N, et al. HPHT synthesis of N-H co-doped diamond single
282 crystals[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2016, 436: 34-39.
- 283 [27] LIANG Z Z, KANDA H, JIA X, et al. Synthesis of diamond with high nitrogen
284 concentration from powder catalyst-C-additive NaN_3 by HPHT[J]. *Carbon*, 2006, 44(5):
285 913-917.
- 286 [28] BURNS R C, HANSEN J O, SPITS R A, et al. Growth of high purity large synthetic
287 diamond crystals [J]. *Diamond and Related Materials*, 1999, 8(8/9): 1433-1437.
- 288 [29] 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]. 吉林: 吉林大学,
289 2018: 53-54.
- 290 CHEN N. Synthesis and color center research of S(H) doped diamond under high
291 pressure[D]. Jinlin: Jilin University, 2018: 53-54.
- 292 [30] YAN B M, JIA X P, FANG C, et al. The effect of phosphorus and nitrogen co-doped on
293 the synthesis of diamond at high pressure and high temperature[J]. *International Journal
294 of Refractory Metals and Hard Materials*, 2016, 54: 309-314.
- 295 [31] 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
296 学报*, 2018, 47(5): 1060-1065.
- 297 HAN F, LI S S, ZHU L F, et al. Application of laser Raman spectroscopy method in
298 research of diamond[J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2018, 47(5): 1060-1065.
- 299 [32] CHOUDHARY V R, JANA P. Synergetic effect of two halogen promoters present in
300 acidic reaction medium or catalyst on the H_2O_2 formation (in H_2 -to- H_2O_2 oxidation) and

- 301 destruction over Pd/C (or Al₂O₃) catalyst[J]. Journal of Catalysis, 2007, 246(2): 434-
302 439.
- 303 [33] Li M, Guo Q Y, Teng Y, et al. Effect of pressure on large size diamond single crystal
304 synthesized by temperature gradient method under low nitrogen condition[J].
305 International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2023, 11: 5106307.
- 306 [34] 吴晓磊, 徐帅, 赵延军, 等. CVD单晶金刚石[NV]和[SiV]缺陷的抑制与消除[J]. 金
307 刚石与磨料磨具工程, 2020, 40(05): 42-44.
308 WU X L, XU S, ZHAO Y J, et al. Suppression and elimination of [NV] and [SIV]
309 defects in CVD single crystal diamond[J]. Diamond & Abrasives Engineering, 2020,
310 40(05): 42-44.

311
312

Synthesis and Characterization of P-Doped Diamond Crystals in the FeNiCo-C System under High Temperature and High Pressure

314
315
316 ZHANG Haobo, HU Meihua, LI Shangsheng, LIU Di, HE Shasha, LI Xiaoxiao,
317 WANG Zhenyang

318
319 *(School of Materials Science and Engineering, Henan Polytechnic University, Jiaozuo*
320 *454003, Henan, China)*

321

322 **Abstract:** To investigate the effects of phosphorus doping on diamond crystal growth, diamond
323 single crystals doped with phosphorus were synthesized along the (111) plane using the temperature
324 gradient method. The experiments were conducted under conditions of 5.5 GPa and 1300 °C, with
325 Fe₃P added into the FeNiCo-C system. The synthesized diamond samples were characterized by
326 Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), Raman spectroscopy, photoluminescence (PL)
327 spectroscopy, and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). With increasing Fe₃P addition, the
328 diamond color gradually lightens, and the crystal morphology changes from octahedral to
329 hexoctahedral. Moreover, the addition of Fe₃P alters the catalyst properties, leading to the increases
330 of nitrogen solubility of the catalyst. Thus, fewer nitrogen atoms enter the diamond lattice, result in
331 the decrease of nitrogen impurity content in the diamonds. Phosphorus doping increases internal
332 stress and induces lattice distortion in the diamond crystal, result in degrading of the diamond
333 quality. This conclusion is supported by the shift and broadening of the Raman peak. The
334 incorporation of phosphorus atoms inhibits the formation of NV⁻ centers in diamond crystals. XPS
335 results confirm the successful incorporation of phosphorus into the diamond lattice. This study
336 provides useful insights for understanding the synthesis mechanism of phosphorus-doped diamond
337 crystals, and supports potential applications of phosphorus-doped diamond crystals.

338 **Keyword:** high-temperature and high-pressure; diamond single crystal; superhard materials;
339 phosphorus doping

340