宋中华,陆太进,苏隽,等.利用吸收和发光光谱技术分析高温高压天然富氢钻石的鉴定特征[J]. 岩矿测试,2018,37(1): 64-69.

SONG Zhong-hua, LU Tai-jin, SU Jun, et al. Identification of HPHT-treated Hydrogen-rich Diamonds by Optical Absorption and Photo Luminescence Spectroscopy Techniques[J]. Rock and Mineral Analysis, 2018, 37(1):64-69.

[DOI: 10.15898/j. cnki. 11 – 2131/td. 201705040072]

利用吸收和发光光谱技术分析高温高压天然富氢钻石的鉴定 特征

宋中华¹,陆太进²,苏隽²,柯捷^{2*},唐诗²,李键²,高博²,张钧² (1.国家珠宝玉石质量监督检验中心沈阳实验室,辽宁 沈阳 110013; 2.国家珠宝玉石质量监督检验中心,北京 100013)

天然钻石中经常含有氮、硼、氢等微量元素,人 们经常利用红外光谱、紫外可见吸收光谱及光致发 光光谱等方法来检测钻石中微量元素的种类与含 量。通常在钻石的红外吸收光谱中,与 C—C 振动 有关的特征吸收峰位于 2680~1500 cm⁻¹之间,此 外还经常可见与氢有关的 3107 cm⁻¹吸收峰^[1]。前 人将 3107 cm⁻¹吸收峰强于 2450 cm⁻¹吸收峰的钻 石定义为富氢钻石^[2]。在富氢钻石的红外吸收光 谱中,除常见 3107 cm⁻¹吸收峰外,还可见 6070、 5880、5555、4704、4631、4546、4496、4411、4168、 3310、3232、3189、3154、3144、3093、3081、3050、 1405 cm⁻¹等多组与氢有关的吸收峰,富氢钻石通常 呈灰褐色或灰黄色^[2]。

褐色钻石颜色的成因主要与钻石塑性变形结构 中的空穴团对光的无选择性吸收有关^[3]。其次,当 钻石中含有大量微细包裹体或缺陷时,也会使钻石 呈现灰褐色^[4],富氢灰褐色钻石就是由于内部含有 大量细小云雾状包裹体而致色。由于褐色钻石价格 便宜,市场接受度低,因此需要通过高温高压处理技 术去除褐色或将其改变成其他颜色(如黄绿色、黄 色、粉色或蓝色等),以提高其经济价值^[5-8]。褐色 钻石致色原因不同,在高温高压条件下缺陷色心的

收稿日期: 2017-05-04; 修回日期: 2017-12-18; 接受日期: 2018-01-10

基金项目:国家自然科学基金资助项目(41272086;41473030);国家珠宝玉石质量监督检验中心科研基金资助项目 (NGTCBJ/7007)

作者简介:宋中华,硕士,工程师,从事天然、合成和处理钻石的鉴定及研究。E-mail: songzh@ngtc.com.cn。

通信作者:柯捷,高级工程师,从事宝石材料的鉴定与研究。E-mail: kejiengtc@ sina. com。

变化也不同,最终得到的颜色也不同^[9-11]。

本次工作主要是在 Howell 等^[12] 和 Smit 等^[13] 研究工作的基础上,重点对两粒灰褐色富氢钻石经 高温高压处理前和处理后的紫外可见吸收光谱、红 外吸收光谱以及光致发光光谱特征进行测试与对比 研究,拟为实验室鉴别富氢黄色钻石提供有效的方 法和依据,也为更好地理解钻石中缺陷的成因及其 形成条件提供理论基础。

1 实验部分

1.1 研究样品的基本特征及高温高压处理

本次工作选取的两粒富氢钻石均为灰褐色,大 小分别为0.37 ct 和0.61 ct[注:克拉(ct)为宝石常 用的质量计量单位,1g=5 ct],内部包裹体较多,10 倍放大镜下可观察到大量裂隙和富氢灰褐色钻石特 征的云状包裹体,云状包裹体分布规则^[14]。

两粒富氢钻石样品在高温高压处理前已经进行 了各种光谱学测试。高温高压处理实验由河南华晶 公司臧传义博士在合成钻石所用的六面顶压机上完 成。实验温度为1900℃,实验压力为6.2 GPa,实验 时间为2 h。

1.2 光谱测试

样品经高温高压处理后,再进行各种谱学分析^[15]。所采用的光谱技术及分析条件如下。

(1)傅里叶变换红外光谱分析:主要为了获取 钻石的微量元素(N、H、B等)信息,以便进行钻石类 型的划分。测试仪器型号为美国 ThermoFisher 公司 的 Nicolet6700 型光谱仪。测试条件:采用 6 × Beamcondensor(6 倍光速聚焦器)对样品进行透射 扫描,扫描范围为 6000 ~ 400 cm⁻¹,分辨率为 1 cm⁻¹,样品扫描次数为 128 次;近红外区采用 InGaAs 检测器, Quatz 分束器,扫描范围 12000 ~ 4000 cm⁻¹,分辨率为4 cm⁻¹,扫描次数为 128 次。

(2)紫外可见吸收光谱分析:主要用于确定样 品对紫外光和可见光的吸收特征,以便分析和确定 钻石的致色因素。测试仪器为 PerkinElmer Lambda950型紫外可见光近红外吸收光谱仪。测试 条件:透射扫描,扫描范围为350~800 nm,数据间 隔为0.5 nm,狭缝宽度为1 nm。在液氮温度下分别 收集每个样品在高温高压处理前后的吸收光谱 信息。

(3)光致发光光谱分析:主要用于分析和确定 钻石中的微量或痕量元素(N、Ni等)及其在钻石中 的赋存状态。测试仪器为英国 Reinshaw 公司的 InVia 型激光拉曼光谱仪,分别用 325、473、532、785 nm 的激光器在液氮环境下获得样品的光致发光光谱(PL 谱)。

2 结果与讨论

2.1 紫外可见光吸收光谱的变化特征

紫外可见吸收光谱主要用于解释钻石的致色机 理,Ib 型黄色钻石是由于 560~400 nm 吸收逐渐增 强而致色(孤氮),Ia 型黄色钻石主要是由 N3 吸收 致色,N3 是由三个氮原子和一个空穴组成,产生以 415 nm 为主的一系列吸收,由于都是蓝紫区被吸 收,因此导致钻石呈黄色^[1]。

高温高压处理前与处理后,样品的紫外可见吸 收光谱有着非常明显的变化,因此钻石颜色也发生 显著变化,由灰褐色变为明黄色。在高温高压处理 前,样品具有灰褐色钻石的特征吸收,即550~400 nm 吸收逐渐缓慢增强;在高温高压处理后,550~ 400 nm 的吸收斜率越来越大,变为孤氮的特征吸 收,因此钻石呈黄色。另一个明显变化是415 nm 吸 收峰明显增强,但是与氢有关的474 nm 吸收峰^[16] 以及546 nm 吸收峰均消失(图 1a,b)。图 1b 中可 以看出处理后,503.2 nm 吸收峰完全消失,503.2



图 1 HPHT 处理前后 la 型富氢钻石的可见光吸收光谱对比

Fig. 1 A comparison of the visble absorption spectra of the Ia H-rich diamonds befroe and after HPHT treatment

— 65 —

2018 年

nm 是 H3 色心的主要吸收峰,由 A 型氮(双原子 N) 捕获一个空穴形成^[1]。尽管 415 nm 吸收不是处理 后钻石呈黄色的主要原因,但可以说明,经高温高压 处理后产生了一定量的 N3 色心,因此导致 415 nm 吸收明显增强,而 503.2 nm 的消失,说明高温环境 下同时又存在缺陷分解的现象。

紫外可见吸收光谱图的变化表明,高温高压环 境使氮缺陷发生分解产生孤氮,同时又发生了缺陷 重组产生 N3 色心的现象。

2.2 红外吸收光谱的变化特征

红外吸收光谱通常用来确定钻石中氮、氢、硼等 杂质的类型及含量。根据钻石中氮替代碳原子的方 式,可以将钻石中氮的类型分为聚合氮(Ia型)和孤 氮(Ib型)。聚合氮包含A型氮和B型氮两种,A型 氮由两个相邻氮原子组成,在红外区产生1282 cm⁻¹和482 cm⁻¹的吸收峰,B型氮由四个氮原子和 一个空穴组成,在红外区产生1175 cm⁻¹和1010 cm⁻¹吸收峰^[4]。孤氮又称之为C型氮,是一个氮原 子取代一个碳原子,在红外区产生1344 cm⁻¹吸收 峰和1130 cm⁻¹吸收宽带^[1],以及2688 cm⁻¹吸收峰 (1344 cm⁻¹的倍频峰)^[17]。

在相同的测试条件下分别对处理前和处理后的 样品进行了红外光谱测试,结果显示,尽管红外区 1282 cm⁻¹和1175 cm⁻¹吸收峰逸出(图 2a),但482 cm⁻¹和1010 cm⁻¹两个吸收峰明显(图 2a),因此两个样品均为 Ia 型,且既含有 A 型氮又含有 B 型氮。处理前样品的红外光谱中未检测到与孤氮有关的1344 cm⁻¹和2688 cm⁻¹吸收峰,处理后的样品仍未检测到1344 cm⁻¹吸收峰,但可检测到弱2688 cm⁻¹ 吸收峰(图 2a),因此根据红外吸收光谱的变化可以断定,HPHT 处理使聚合氮或其他氮缺陷发生分解产生了少量孤氮原子,这与紫外可见吸收光谱的变化特征相吻合。

高温高压条件也使钻石红外吸收光谱中的氢缺陷发生一定的变化。在1600~1340 cm⁻¹区间,1405 cm⁻¹吸收峰在处理前后的样品中没有明显变化,1499 cm⁻¹吸收峰在高温高压处理后明显减弱(图 2b);在3350~3000 cm⁻¹区间,可以检测到很多与氢有关的吸收峰,如3310、3237、3189、3170、3154、3144、3123、3107、3093、3081、3050 cm⁻¹等,样品经高温高压处理后,除3107 cm⁻¹吸收峰略有增强之外,其他吸收峰都有不同程度的减弱,甚至消失(如3081 cm⁻¹,图 2c)。在4800~4100 cm⁻¹区间,与氢有关的吸收峰主要有4704、4631、4546、4496、4411、4168 cm⁻¹等,样品经高温高压处理后,4496 cm⁻¹和4168 cm⁻¹吸收峰无明显变化,而其他吸收峰则明显



图 2 HPHT 处理前后 Ia 型富氢钻石红外吸收光谱对比

Fig. 2 $\,$ A comparison of the FTIR spectra of the Ia H-rich diamonds before and after HPHT treatment

— 66 —

减弱或消失(图 2d)。3153 cm⁻¹和 3143 cm⁻¹等是 与 N—H 有关的吸收峰^[18],3107 cm⁻¹为 3N - V - H 结构,与 N3 色心和 H 有关^[19],它们之间的此消彼 长,说明高温高压处理富氢钻石中既发生了 N—H 缺陷分解现象,又发生了缺陷重新聚合的现象。

由于高温高压环境使富氢钻石中的聚合氮和 N—H 缺陷发生分解形成孤氮^[20],同时又使缺陷重 新组合形成新的缺陷,因此富氢钻石处理前后的红 外吸收光谱有明显不同。孤氮的产生,可以检测到 弱 2688 cm⁻¹吸收峰;N—H 缺陷的分解,导致与氢 有关的很多吸收峰减弱甚至消失;缺陷的重新聚合, 使得 3107 cm⁻¹等吸收峰有所增强。因此,红外光 谱法应用于鉴别此类黄色钻石具有重要的作用。

2.3 光致发光光谱的变化特征

光致发光光谱可以更敏锐地检测到钻石中一些 含量极少的缺陷,因此对解释钻石中缺陷的互相转 化有着更为重要的作用。高温条件下钻石中的缺陷 色心会互相转化,不同的温度下色心的稳定性不同。 当温度超过1500℃时,H3(503.2 nm)色心开始减 弱,H2(986 nm)色心开始逐渐增强;1600℃时 H2 色心达到最大值,N3(415.2 nm)色心开始增强;温 度达到1800℃时,N3 色心含量达到最高,而 H3 及 H2 色心则减至最弱,随着温度的持续升高,H3 和 H2 色心最终消失^[20]。

富氢灰褐色钻石在处理前后的光致发光光谱特 征见表1。从表1可以看出,490.7 nm 发光峰在处 理前及处理后都非常微弱,而490.7 nm 发光峰主要 与钻石中的塑性变形有关^[16],这表明富氢灰褐色钻 石几乎不存在塑性变形,进一步佐证了富氢灰褐色 钻石颜色与塑性变形无关^[4]。表1数据显示,处理 后415 nm(N3)发光峰变强,503.2 nm(H3)、986 nm (H2)发光峰则消失,H3 和 H2 的消失表明,这两个 峰在1900℃的高温下已经发生完全分解,而N3的

表 1 高温高压处理前后光致发光光谱峰的变化特征

 Table 1
 The photoluminescence spectrum characteristics before and after HPHT treatment

发光峰(nm)	处理前的特征	处理后的特征
415	无/极弱	有/增强
490.7	极弱	极弱
496.5	强	减弱
503.2	无/强	无/无
575/637	弱	弱
986	弱/无	无/无

增强说明在 1900℃的高温下有新的 N3 色心形成, N3 色心更耐高温。

综合钻石的紫外可见吸收光谱、红外吸收光谱 以及光致发光光谱发现,高温高压环境可以使褐色 钻石中的缺陷发生分解或重组,而且由于钻石类型 不同以及经历的温压条件不同,缺陷改变的方式也 不同。通常在高温高压环境下,普通的 la 型褐色钻 石会释放塑性变形中的空穴,自由空穴极易和钻石 中的聚合氮组合形成新的缺陷色心(H3、H2等),导 致钻石最终呈现黄绿色。富氢灰褐色钻石中无塑性 变形,在高温高压条件下,钻石中的聚合氮缺陷或 N—H 缺陷会发生分解产生孤氮使钻石呈黄色。本 文研究样品在经历高温高压处理后,既有孤氮和 N3 缺陷的形成,也有 H3、H2、N—H 等缺陷的分解,具 体模式如下公式:

 $H3 \rightarrow (N - N) + V$ $(N - N) \rightarrow N + N$ $(N - H) \rightarrow N + H$ $N + N + N + V \rightarrow N3$

 $N3(3N - V) + H \rightarrow 3N - H - V(3107 \text{ cm}^{-1})$

上述公式可以很好地解释钻石的紫外可见吸收 光谱、红外吸收光谱以及光致发光光谱在高温高压 条件下发生变化的现象。

3 结论

有关研究认为,褐色钻石颜色的成因与塑性变 形中存在的大量空穴团有关^[3]。但是本文研究的 富氢灰褐色钻石中不含与塑性变形有关的 490.7 nm 峰^[16],因此我们认为其褐色与空穴团和塑性变 形无关,其颜色主要是由于钻石内部含有的大量弥 散包裹体,对光产生无选择性吸收所致^[4]。

结合经高温高压处理前和处理后钻石的红外、 紫外可见吸收光谱以及光致发光光谱特征的对比研 究和分析,我们认为,在高温高压条件下,富氢钻石 中的缺陷发生了分解与重组,缺陷分解形成的孤氮 在红外光谱中表现为出现了 2688 cm⁻¹吸收峰,在 紫外可见吸收光谱中表现为出现了 550 nm 到短波 的渐变吸收;N—H 缺陷的分解则是导致与氢有关 的 3143 cm⁻¹等红外吸收峰以及 474 nm 和 563 nm 等紫外可见吸收峰减弱或消失的主要原因;缺陷的 重组则表现为紫外可见吸收光谱中 N3 吸收峰以及 红外吸收光谱中 3107 cm⁻¹吸收峰的增强。

尽管前人认为 CVD 合成钻石在经历后期高温 高压处理后将产生 H3 色心^[21],但是本文研究 表明,缺陷的出现与消失是否一定与温度有关,还需 要结合钻石的实际情况来分析。

致谢:感谢河南华晶公司臧传义博士对样品进行高 温高压实验处理。

4 参考文献

[1] 宋中华,魏华,田晶.钻石辨假[B].北京:文化出版 社,2017.

Song Z H, Wei H, Tian J. Identification of Diamonds [B]. Beijing: Cultural Development Press, 2017.

- [2] Fritsch E, Hainschwang T, Massi L, et al. Hydrogenrelated optical centers in natural diamond—An update
 [J]. New Diamond and Frontier Carbon Technology, 2007,17(2):63-89.
- [3] Bangert U, Barnes R, Gass M H, et al. Vacancy clusters, dislocations and brown colouration in diamond [J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 2009, 21, 364208.
- [4] Dobrinets I A, Vins V G, Zaitsev A M. HPHT-treated Diamonds[M]. Springer Press, 2013.
- [5] Fisher D, Spits R A. Sectroscopic evidence of GE POL HPHT-treated natural type IIa diamonds [J]. Gems & Gemology,2000,36(1):42-49.
- [6] Reinitz I M, Buerki P R, Shigley J E, et al. Identification of HPHT-treated yellow to green diamonds [J]. Gems & Gemology, 2000, 36(2):128 - 137.
- [7] Smith C P, Bosshart G, Ponahlo J, et al. GE POL diamond: Before and after[J]. Gems & Gemology, 2000, 36(3):192 215.
- [8] Hounsome L S. Investigations on the Origin of Brown Colouration in Diamond[D]. 2007.
- [9] Hainschwang T. HPHT treatment of different classes of type I brown diamond[J]. Journal of Gemmology, 2005, 29(5/6):261-273.
- [10] Fisher D. Brown diamonds and high pressure high temperature treatment[J]. Lithos, 2009, 112 (Supplement):

619 - 624.

- Breeding C M, Shigley J E. The 'TYPE' classification system of diamonds and importance in gemology [J]. Gems & Gemology, 2009, 45(2):96 - 111.
- [12] Howell D, Griffin W L, Piazolo S, et al. A spectroscopic and carbon-isotope study of mixed-habit diamonds impurity characteristics and growth environment [J]. American Mineralogist, 2013, 98:66-77.
- [13] Smit K V, Shirey S B, Stern R A, et al. Diamond growth from C-H-N-O recycled fluids in the Zimbabwe lithosphere: Evidence from CH₄ micro-inclusions and δ¹³C-δ¹⁵N-N content in Marange mixed-habit diamonds [J]. Lithos, 2016, doi:10.1016/j. lithos. 2016.03.015.
- [14] Hainschwang T, Notari F, Vadaszi E. The Rhodesian star: An exceptional asteriated diamond [J]. The Journal of Gemmology, 2014, 34(4): 306 - 315.
- [15] Zaitsev A M, Wang W, Moe K S, et al. Spectroscopic studies of yellow nitrogen-doped CVD diamonds [J]. Diamond and Related Materials, 2016, 68:51-61.
- [16] Zaitsev A M. Optical Properties of Diamond—A Data Handbook[M]. Berlin:Springer-Verlag Press,2001.
- [17] Hainschwang T, Fritsch E, Massi L, et al. The C center isolated nitrogen-related infrared absorption at 2688cm⁻¹: Perfect harmony in diamond [J]. Journal of Applied Spectroscopy, 2012, 79(5):737 - 743.
- [18] Collins A T, Connor A, Ly C, et al. High-temperature annealing of optical centers in type-I diamond [J]. Journal of Applied Physics,2005,97:083517 - 1 - 10.
- [19] Goss J P, Briddon P R, Hill V, et al. Identification of the structure of the 3107 cm⁻¹ H-related defect in diamond
 [J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 2014, 26: 1-6.
- [20] Collins A T. Colour centres in diamond [J]. Journal of Gemmology, 1982, 18:37 75.
- Wang W Y, Mose T M. Gem quality CVD synthetic diamonds from Gemesis [J]. Gems & Gemology, 2011, 71
 (3):227 228.

Identification of HPHT-treated Hydrogen-rich Diamonds by Optical Absorption and Photo Luminescence Spectroscopy Techniques

SONG Zhong-hua¹, LU Tai-jin², SU Jun², KE Jie^{2*}, TANG Shi², LI Jian², GAO-bo², ZHANG Jun²

(1. Shenyang Laboratory of National Gemstone Testing Center, Shenyang 110013, China;

2. National Gemstone Testing Center, Beijing 100013, China)

Highlights

- Brown colored diamond can be changed to yellow diamond by HPHT process.
- Variations of the Ultraviolet Visible Absorption Spectra, Infrared Spectra and Photoluminescence Spectra of the samples before and after the HPHT treatment were investigated.
- · Isolated nitrogen defect related spectroscopic features was appeared.
- · The yellow H-riched diamonds by HPHT process can be identified by spectroscopic techniques.

Abstract: Research on different types of brown diamonds under high temperature and high pressure and their structural characteristics is one of the most difficult and important issues in diamond research. Previous studies on hydrogen-rich diamond mainly focused on its special growth structure and the formation environment, but rarely on the characteristics of hydrogen-rich diamond after high temperature and high pressure treatment. The spectral characteristics of the hydrogen-rich diamonds before and after high temperature and high pressure treatment, including Infrared Spectra, UV-vis Absorption



Spectra, and Photoluminescence Spectra were compared and their identification characteristics were studied. Results show that the spectroscopic features are different for the samples before and after the high temperature and high pressure treatment, epecially for infrared spectra. Absorption peaks related to H and N at 3310 cm⁻¹, 3232 cm⁻¹, 3189 cm⁻¹ weakened obviously or even disappeared. Moreover, the absorption peak at 2688 cm⁻¹ related to isolated nitrogen appeared. In the UV-Vis absorption spectrum, the non-selective absorption in treated brown diamonds became the typical isolated nitrogen absorption, which means that the absorption of 550 nm to shortwave and the absorption of the center of N_3 (415 nm) increased obviously. Therefore, the diamond changed from the original brown to yellow. The photoluminescence spectra before and after treatment of diamonds also vary with the types of nitrogen-related defects, peak intensities, and defect combinations. The spectral characteristics obtained not only provide a basis for the accurate identification of yellow, hydrogen-rich diamonds treated by high temperature and high pressure, but also provide a theoretical basis for explaining the change mechanism of hydrogen-related lattice defects under high temperature.

Key words: HPHT treated diamond; hydrogen-rich diamond; Ultraviolet Visible Absorption Spectroscopy; Infrared Spectroscopy; Photoluminescence Spectroscopy