

杨池玉, 陆太进, 张健, 等. 河南产宝石级高温高压合成钻石的谱学特征及电磁性研究[J]. 岩矿测试, 2021, 40(2): 217 – 226.
YANG Chi-yu, LU Tai-jin, ZHANG Jian, et al. Spectral Characteristics and Electrical – Magnetic Properties of Gem – quality Synthetic Diamonds under High Temperature and Pressure[J]. Rock and Mineral Analysis, 2021, 40(2): 217 – 226.
【DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.201909050129】

河南产宝石级高温高压合成钻石的谱学特征及电磁性研究

杨池玉^{1,2}, 陆太进^{1*}, 张健¹, 宋中华¹, 陈华¹, 柯捷¹, 何明跃³

- (1. 自然资源部珠宝玉石首饰管理中心北京研究所, 北京 100013;
2. 同济大学浙江学院珠宝系, 浙江 嘉兴 314051;
3. 中国地质大学(北京)珠宝学院, 北京 100083)

摘要: 为快速鉴定高温高压(HPHT)合成钻石, 前人已开展了系统的发光特征和谱学特征研究, 但对比性分析较少, 且对电学性质和磁学性质关注不多。本文结合常规宝石学观察、高精度谱学测试以及导电性和磁性测试, 对 49 粒无色、黄色样品进行了深入研究和对比分析。结果表明: ①铁、钴、镍等金属元素的触媒残余是 HPHT 合成钻石的磁性来源, 测试样品均能被磁强达到 12000Gs 的磁棒吸引。②无色 HPHT 合成钻石为 II a + II b 型钻石, 硼元素的存在导致其具有良好的导电能力, 且随着硼含量的增多, 导电能力逐渐增强; 黄色样品为 I b + I aA 型钻石, 约三分之一的孤氮转化为 A 集合体, 揭示合成钻石在生长完成后经过了高温退火处理。③硼元素的普遍存在, 以及氮元素主要以孤氮原子和 A 集合体的方式存在, 导致了 HPHT 合成钻石的特征红外光谱; HPHT 合成钻石中常含有氮、镍、硅等杂质元素引起的晶格缺陷, 导致了特征的光致发光光谱。④无色 HPHT 合成钻石具有强蓝绿色荧光和磷光, 黄色 HPHT 合成钻石具有绿色荧光, 可见明显的立方体 – 八面体分区现象。本研究表明: 谱学特征和发光特征仍然是筛查鉴定 HPHT 合成钻石的重要依据。现生长技术下合成的 HPHT 合成钻石在导电性和磁性两方面也与天然钻石存在明显差异, 可以作为快速鉴定合成钻石的辅助性依据。

关键词: 高温高压合成钻石; 磁性; 导电性; 傅里叶变换红外光谱; 光致发光光谱; 钻石观测仪
要点:

- (1) 定量分析 HPHT 合成钻石导电性和硼元素含量的关系。
(2) HPHT 合成钻石内部含有铁、钴、镍等触媒残余, 能够被手持磁铁吸引。
(3) 发光特征和谱学特征仍然是 HPHT 合成钻石的主要鉴定依据。

中图分类号: P619.281 **文献标识码:** A

近年来高温高压(HPHT)合成钻石技术取得了巨大进展, 仅中国就有十多家公司具备生产宝石级 HPHT 合成钻石的能力^[1]。合成钻石在市场上所占的份额越来越大, 自 2012 年国家珠宝首饰质量监督检验中心首次检测到镶嵌 CVD 合成钻石的首饰以来, 全球多个实验室相继发现了未经披露的小颗粒 HPHT 合成钻石。为了维护钻石行业的稳定发展, 需要对 HPHT 合成钻石进行充分研究, 总结其共同特征, 建立快速、有效地鉴定合成钻石的检测技术。前人对不同条件生长的 HPHT 合成钻石进行了相关研究, HPHT 合成钻石中常含有硼元素和氮元素, 且氮元素主要以孤氮原子的方式存在, 经过高温退火

收稿日期: 2019 – 09 – 05; 修回日期: 2019 – 12 – 10; 接受日期: 2021 – 01 – 01
基金项目: 国家自然科学基金项目(41473030, 41272086); 国家珠宝玉石质量监督检验中心(NGTC)科研基金项目(NGTCBJ18005, NGTC20200300)
第一作者: 杨池玉, 教师, 宝石学专业。E – mail: 1341543126@qq.com。
通信作者: 陆太进, 博士, 主要从事钻石、有色宝石等检测及仪器开发研究。E – mail: taijinlu@hotmail.com。

处理可部分聚集成 A 集合体,导致了其特征的红外光谱和紫外光谱。原材料和所用触媒的不同导致合成钻石中的晶格缺陷有所差异,但都能检测到镍和氮的发光峰,部分样品中还可可见硅的发光峰^[2-7]。目前,戴比尔斯公司、NGTC、HRD、GIA 等珠宝鉴定和研究机构研发了 DiamondViewTM、GV5000^[8]、DiamondSureTM、DiamondCheckTM、D - TECT、SynthDetect 等数十种钻石鉴定筛查仪器,但检测原理主要局限于 HPHT 合成钻石内部生长结构、紫外荧光光谱特征以及拉曼光谱、红外光谱、光致发光光谱等谱学特征的差异,对钻石导电性、磁性等物理性质在实验室检测上的应用关注较少。实验室检测中发现部分 HPHT 合成钻石能够被磁铁吸引^[9],推测与合成过程中添加的铁、钴、镍及其合金等金属触媒有关。不含有内部包裹体和杂质元素掺杂的纯净钻石是抗磁性材料,在外加磁场的作用下会感生出极小的与外加磁场方向相反的磁矩,磁化率仅为 10^{-6} 数量级^[10],不会被磁铁吸引。但 HPHT 合成钻石内部不可避免地会残留有具铁磁性的触媒残余,表现出铁磁性,含有大量金属包裹体的 HPHT 合成钻石甚至能被磁铁吸引。另一方面,用导电仪对无色 HPHT 合成钻石进行测试时,常常显示良好的导电性,而天然钻石中,除 II b 型钻石外,绝大多数都是良好的绝缘体。HPHT 合成钻石和天然钻石在导电性和磁性特征上存在的差异,可作为筛查鉴定合成钻石的新方向。

本文以 49 颗无色、黄色 HPHT 合成钻石为研究对象,应用常规宝石学观察仪器和高精度光谱测量仪器,对其表面形貌、内部包裹体、杂质元素及缺陷类型进行研究,为实验室检测 HPHT 合成钻石提供了依据。利用显微红外光谱对无色 HPHT 合成钻石

的硼元素含量进行计算,结合电阻仪测试结果,定量分析了钻石导电性和硼元素含量的关系。用三种磁强不同的手持磁铁对 10 颗无色 HPHT 合成样品进行磁性测试,并联系其内部包裹体的主要成分作了综合分析,为探索导电性、磁性特征是否可以作为筛查鉴定 HPHT 合成钻石的有效依据提供了理论基础。

1 实验部分

1.1 研究样品

本文的研究样品共 49 颗(图 1),包括力量钻石公司生产的 12 颗无色 HPHT 合成钻石原石(编号 Liliang - C - 1 ~ Liliang - C - 12)、17 颗无色 HPHT 合成钻石成品(编号 Liliang - cut - 1 ~ Liliang - cut - 17)以及 10 颗黄色 HPHT 合成钻石原石(编号 Liliang - Y - 1 ~ Liliang - Y - 10),厚德公司生产的 10 颗无色 HPHT 合成钻石原石(样品编号 Hold - 1 ~ Hold - 10)。

1.2 测试仪器及测试条件

超景深显微镜:主要用来观察样品的表面形貌特征。

宝石学显微镜:观察样品的内部特征。

钻石观测仪(DiamondViewTM):在超短波紫外($<220\text{nm}$)光源下观察样品的荧光、磷光、生长结构,该仪器由 DeBeers 公司生产。

X 射线能谱仪:分析样品中包裹体的元素组成。
测试仪器:Thermo Scientific QUANT' X 型 X 射线能谱仪。测试条件:电压 20kV,电流 1.98mA,滤光片 Pd Thin,测试时间 100s。

显微红外光谱:测试样品的显微红外光谱,对无



a—力量公司产品;b—厚德公司产品。

图1 无色、黄色的高温高压合成钻石

Fig.1 Colorless & yellow HPHT synthetic diamonds

色样品中的硼含量以及黄色样品中不同结构的氮含量进行定量分析。测试仪器:Thermo Nicolet in10MX 傅里叶变换显微红外光谱仪。测试条件:透射法,扫描范围 $650 \sim 6000\text{cm}^{-1}$,分辨率 4cm^{-1} ,扫描次数 64 次。

光致发光光谱:分析样品中的杂质元素及其赋存方式,缺陷类型。测试仪器:Re-inshaw inVia 激光拉曼光谱仪,分别用 473nm 、 532nm 和 785nm 激光器进行测试。

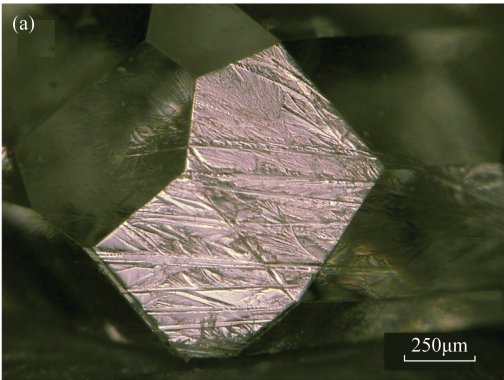
导电性测试:对无色样品的电阻值进行测试。测试仪器:UNI-T505B 万用表。

磁性测试:用 3 种不同手持磁铁对样品的磁性特征进行测试,并联系包裹体的存在位置进行分析。

2 结果与讨论

2.1 HPHT 合成钻石的表面形貌和内部特征

无色 HPHT 合成钻石原石呈立方-八面体聚形,可见菱形十二面体的小晶面,以(001)立方体晶面为生长基底面,可见种晶痕迹。力量无色样品表面可见环绕(001)晶面分布的条带结构,连续不间断出现在相邻晶面(图 2a),应是生产过程中温压条件变化或原料供应不足导致同层生长受限,宏观上表现为平行基底面分布的内凹条带^[11]。厚德无色样品表面未见上述生长痕迹,大多数表面较为光洁,放大可观察到树枝状图案,其中有两颗表面较为粗糙,具磨砂状外观,放大检查可见阶梯状生长纹理和大量不规则圆形、长条形凹坑(图 2b),应是经酸清洗去除表面的金属触媒残余留下的痕迹。黄色 HPHT 合成钻石原石整体呈塔型,八面体面较为发育,未见种晶痕迹,表面可见大量不规则条痕。



HPHT 合成钻石的表面特征揭示了不同公司酸洗工艺的差异,同时也反映了不同的生长环境。

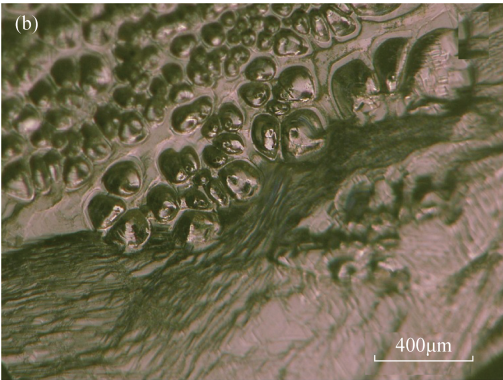
在宝石学显微镜下观察,不同颜色的钻石样品中均可见针状、棒状、片状、不规则状的暗色包裹体,反射光下呈现金属光泽,透射光下不透明,为钻石合成过程中的金属触媒残余。

2.2 HPHT 合成钻石的荧光特征及生长结构

在 DiamondViewTM 下观察发现无色 HPHT 合成钻石均具有强蓝绿色荧光及强蓝绿色磷光(图 3 中 a、b),磷光持续时间约 $20 \sim 30\text{s}$ 。蓝绿色荧光和强磷光是无色 HPHT 合成钻石的典型发光特征^[8],与硼原子和孤氮原子形成的施主-受主原子对重组有关^[12]。由于 HPHT 合成钻石的生长过程中,杂质元素进入不同生长区的能力略有差异,导致不同生长区的荧光强度不同。从原石的生长基底面可以观察到由部分八面体生长区和立方体生长区组成的“黑十字”式发光图案,是 HPHT 合成钻石的典型生长结构^[13]。从成品钻石的台面可以观察到八面体面和菱形十二面体面的生长痕迹。黄色合成钻石可见“黑十字”式发光图案,无磷光。立方体晶面具中等绿色荧光,八面体晶面无荧光,菱形十二面体晶面因生长过程中不同面掺入的杂质元素不同,荧光略有不同,可具中等蓝绿色、绿色荧光或无荧光(图 3c)。H3 缺陷(N-V-N 结构)、H4 缺陷(4 个 N 和 2 个空穴组合)^[14]以及 Ni 缺陷^[15]会导致钻石具绿色荧光,但在 HPHT 合成钻石中并不存在 H4 缺陷,故其绿色荧光主要与 H3 缺陷和 Ni 杂质缺陷相关。

2.3 HPHT 合成钻石的红外吸收光谱特征

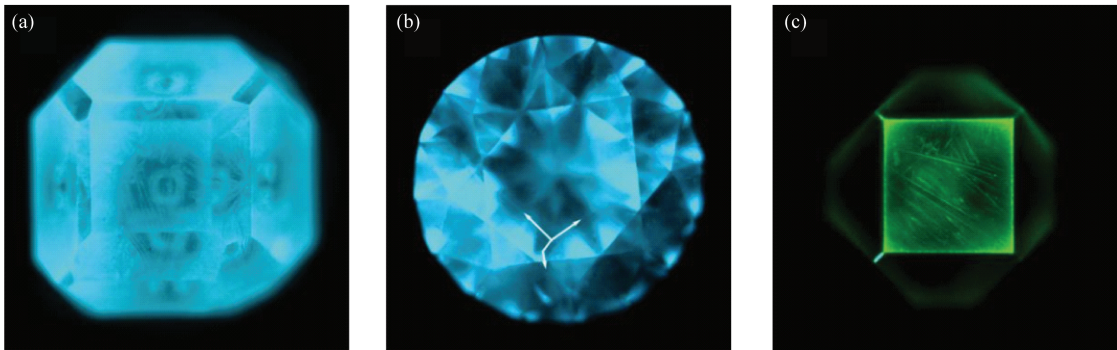
红外光谱通常用来确定钻石中氮、硼等杂质元素的类型及含量。硼的红外光谱特征峰主要有



a—力量样品表面的线状痕迹; b—厚德样品表面的圆形凹坑。

图 2 HPHT 合成钻石的表面形貌特征

Fig. 2 Surface morphologies of HPHT synthetic diamonds



a,b—无色 HPHT 合成钻石；c—黄色 HPHT 合成钻石。

图 3 HPHT 合成钻石在 DiamondView™ 下的荧光特征

Fig. 3 Fluorescence patterns of HPHT synthetic diamonds under DiamondView™

2800cm⁻¹、4090cm⁻¹以及 1290cm⁻¹吸收峰^[16],氮的红外光谱特征峰主要位于 1430 ~ 1000cm⁻¹ 区间。氮在钻石晶格中的存在形式主要有 C 中心(单原子 N)、A 中心(双原子 N)、N3 中心(三原子 N 围绕一个空穴)^[17]、B 中心(集体 N,4 个 N 原子和一个空位,或称 B1 中心)^[18]等。其中 C 中心的红外光谱特征峰有 1130cm⁻¹和 1344cm⁻¹吸收峰,A 中心的红外光谱特征峰包括 1282cm⁻¹处的尖锐吸收峰以及 1215cm⁻¹处的小峰;B 中心常产生 1175cm⁻¹的尖锐吸收峰,并伴随有 1100cm⁻¹的肩峰。N3 中心一般不会产生红外光范围内的吸收,但会导致 415nm 的紫外吸收峰^[14],这也是鉴定天然钻石的重要依据之一。

红外光谱测试结果显示无色 HPHT 合成钻石原石样品均为 II a + II b 型钻石。Hold - 1、Hold - 3、Hold - 5、Hold - 7、Hold - 9;Liliang - C - 1、2、3、10、12 等样品检测到弱的 2804cm⁻¹吸收峰,说明样品中有微量的硼杂质元素。未检测到与氮有关吸收峰。

黄色 HPHT 合成钻石为 I b + I aA 型钻石,红外吸收光谱显示 1130cm⁻¹处的尖锐吸收峰和 1282cm⁻¹处的肩峰,以及 1010cm⁻¹处的小峰,1130cm⁻¹吸收峰为 C 中心在红外光谱中的特征吸收线,1282cm⁻¹肩峰说明样品中部分孤氮转化成了双原子氮,I b 型钻石在 1800℃ 以上的温度下高温退火可以促进钻石中的孤氮转化成 A 集体^[20]。1010cm⁻¹小峰和(111)晶面的滑移相关^[21]。

A 集体导致的 1282cm⁻¹吸收峰的出现说明本文研究样品中的黄色 HPHT 合成钻石在生长完成后还经过了高温高压退火处理,为了定量分析黄色 HPHT 合成钻石中的氮杂质元素的含量,研究孤氮

向双原子氮转化的程度,分别利用显微红外光谱的 1130cm⁻¹峰和 1282cm⁻¹峰计算了孤氮和双原子氮的含量。钻石的傅里叶变换显微红外光谱在双声子区域的吸收系数与氮杂质含量的变化无关,在单声子区域(1000 ~ 1400cm⁻¹)的吸收强度与氮含量成正比,可利用 2000cm⁻¹处的吸收系数为 12.3/cm 来对测试样品的显微红外光谱进行标准化,再将 1130cm⁻¹峰对应的吸收系数乘以线性因子 25^[22]就可以得到钻石中孤氮的含量,将 1282cm⁻¹处的峰对应的吸收系数乘以线性因子 16.5^[23]就可以得到钻石中双原子氮的含量(表 1),即:

$$N_{\text{孤氮}}(\mu\text{g/g}) = 25 \times \alpha_{1130\text{cm}^{-1}}$$
$$N_{\text{双原子氮}}(\mu\text{g/g}) = 16.5 \times \alpha_{1282\text{cm}^{-1}}$$

力量公司生产的黄色 HPHT 合成钻石中约有三分之一的孤氮转化为了双原子氮。

表 1 HPHT 合成钻石的氮含量
Table 1 Nitrogen content of HPHT synthetic diamond

样品编号	孤氮含量(μg/g)	双原子氮含量(μg/g)
Liliang - Y - 1	208.36	46.91
Liliang - Y - 2	198.65	45.41
Liliang - Y - 3	251.83	57.81
Liliang - Y - 4	153.70	35.15
Liliang - Y - 5	201.21	46.50
Liliang - Y - 6	186.78	44.03
Liliang - Y - 7	240.14	54.28
Liliang - Y - 8	143.89	33.74
Liliang - Y - 9	195.60	44.47
Liliang - Y - 10	166.50	38.92

2.4 激光拉曼光致发光光谱特征

激光拉曼光致发光(PL)光谱反映了钻石的晶格缺陷,HPHT 合成钻石中常出现的 PL 峰主要和 N、Ni 杂质缺陷相关,本文研究样品的测试结果

(图 4)如下。

(1) 无色 HPHT 合成钻石: 原石在 473nm 和 785nm 激光光源下均未检测到杂质缺陷引起的发光

峰, 在 532nm 激光器下可检测到 692.1nm、693.5nm 发光双峰。

(2) 无色 HPHT 合成钻石: 成品在 473nm 和

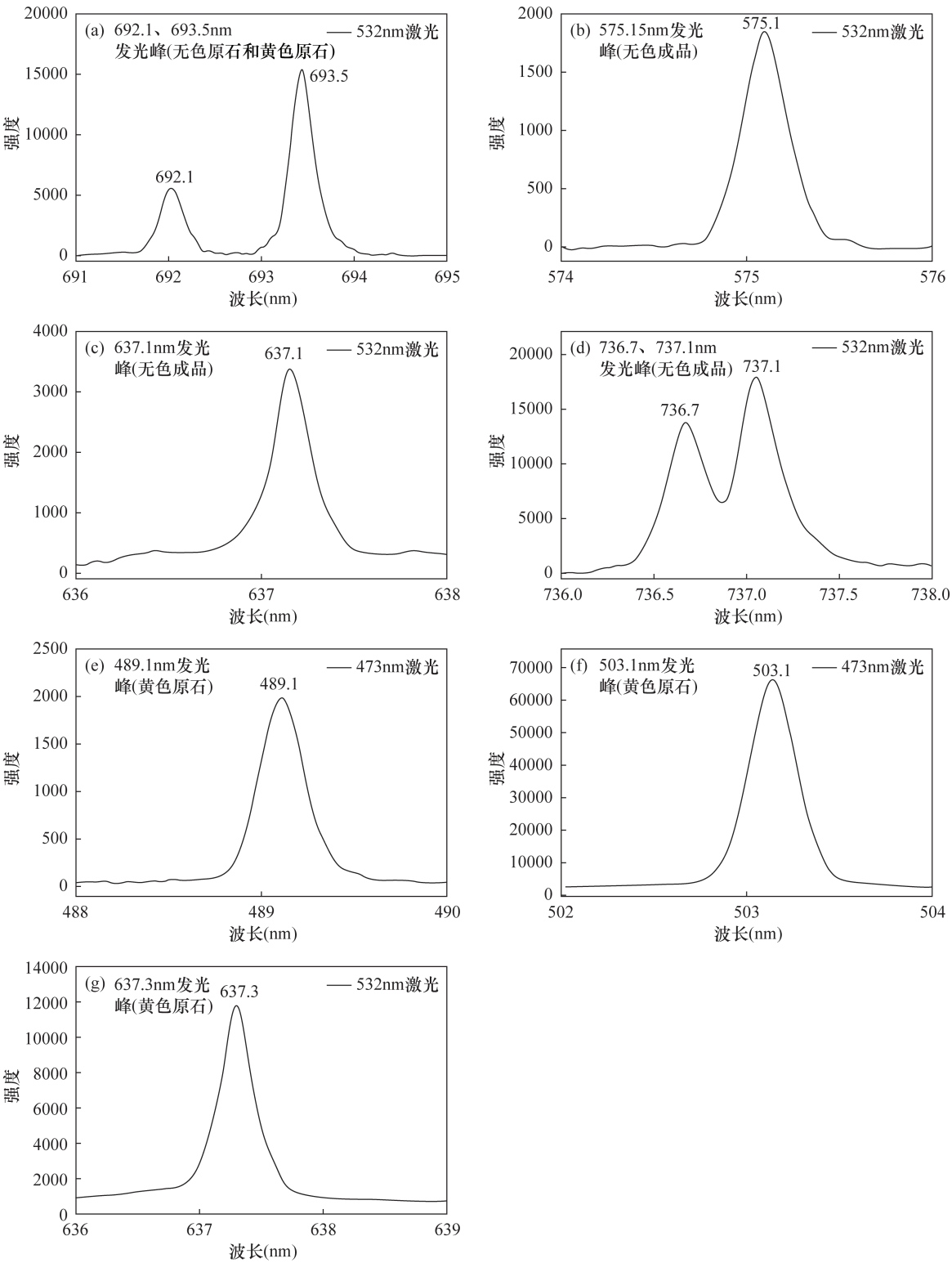


图 4 不同激光器下 HPHT 合成钻石成品钻(力量)的拉曼光致发光光谱

Fig.4 PL spectra of HPHT synthetic diamonds under different laser

785nm 激光光源下也未检测到杂质缺陷引起的发光峰,在 532nm 激光器下能检测到 575.1nm、637.1nm 发光峰,弱的 736.7、737.1nm 发光双峰。

(3)黄色 HPHT 合成钻石:原石在 473nm 激光光源下可检测到 489.1nm 发光峰、503.1nm 发光峰,在 532nm 激光光源下可检测到 637.3nm、692.1nm 和 693.5nm 发光峰,785nm 激光光源下均未检测到杂质缺陷引起的发光峰。

2.4.1 与 N 相关发光峰

HPHT 合成钻石中与 N 相关的发光峰包括 $(N-V)^0$ 引起的 575nm^[24], $(N-V)^-$ 引起的 637nm 发光峰^[25], H3 心 $(N-V-N)^0$ 结构引起的 503nm 等^[26]。本文研究样品中无色毛坯并未检测到 N 相关发光峰,而无色成品钻检测到了 575.1nm、637.1nm 发光峰,且 637.1nm 发光峰强于 575.1nm 发光峰,575nm 和 637nm 发光峰的强弱与钻石的合成方法有关。黄色样品中检测到极强的 637.3nm 发光峰,未检测到 575nm 发光峰,此外还检测到 503.2nm 发光峰,与红外光谱中检测到 1282cm⁻¹ A 中心(双原子 N)相关红外吸收峰一致,说明在长时间的高温条件下,HPHT 合成钻石中有一部分孤氮转化为了 A 型氮,并捕获了一个空穴,以 $(N-V-N)^0$ 的结构存在^[20]。

2.4.2 与 Ni 相关发光峰

HPHT 合成钻石中与 Ni 相关的发光峰包括 484nm 附近的 483.5、483.8、484.1、484.4nm 的组合发光峰,693nm 发光双峰以及 883nm 发光峰^[27]。484nm 发光峰具体结构不明,883nm 发光峰由沿 [111] 方向生长的 Ni-V^[28] 色心导致,二者常出现在以 Ni 为主要触媒的合成钻石的 {111} 面上。中南钻石、黄河旋风、济南钻石新科技^[4-7] 的样品中均检测到 883nm 发光峰,但本文的测试样品中并未检测到,可能和触媒的化学成分和生长条件有关。693nm 发光双峰具体结构不明,在含镍环境中生长的合成钻石进行退火处理时,温度达到 1700℃ 以上就会出现该缺陷心,若持续升高温度达到 1950℃ 以上该缺陷心消失^[19]。黄色和无色原石检测到 693nm 发光双峰,而在无色成品中并未检测到。前人研究表明,山东济南金刚石科技公司生产的无色样品也存在原石可检测到 693nm 发光双峰,而成品未能检测到的现象。结合前述无色原石中未能检测到 575nm 和 637nm 发光峰,无色成品中却能检测到,推测产生 693nm 发光双峰的缺陷仅存在于 HPHT 合成钻石表面较浅处,经切磨抛光后,含有该缺陷的晶格被剥蚀,且抛光过程使钻石发生塑性变

形,产生了 $(N-V)^0$ 和 $(N-V)^-$ 缺陷^[17],故成品钻石中无 693nm 处的 Ni 相关发光双峰且能检测到 575nm 和 637nm 处的 N 相关发光峰。

2.4.3 其他杂质缺陷引起的发光峰

此外,本文研究样品中还检测到了弱的 736.7nm、737.1nm 发光双峰以及 489.1nm 发光峰。737nm 发光双峰与 $(Si-V)^-$ 有关,常出现在 CVD 合成钻石中^[29]。前人研究表明 AOTC^[2]、NDT、元素六^[4] 等公司生产的 HPHT 合成钻石中均检测到弱的 737nm 发光双峰以及 489nm 发光峰,推测可能是 HPHT 合成钻石的触媒或除氮剂中含有硅杂质元素,钻石合成过程中, Si 进入钻石晶格和空穴一起形成了 $(Si-V)^-$ 缺陷。489nm 发光峰的具体结构不明,推测应与 484nm 发光峰有关^[19]。

2.5 导电性测试分析

为研究钻石中的硼杂质元素和导电性的关系,计算各样品中硼原子的含量并测量其电阻值进行比较。利用样品的红外光谱计算未补偿硼原子含量 B_0 ,首先将纵坐标由吸光度转化为吸收系数:

$$\alpha(\text{cm}^{-1}) = 2.303 \times A/d(\text{cm})$$

式中: α 为吸收系数, A 为吸光度, d 为样品厚度。

再用钻石在 2000cm⁻¹ 处的吸收系数为 12.3/cm 对其进行标准化,对 2804cm⁻¹ 峰积分求得 I_{2804} (cm⁻²),再根据以下公式求得 HPHT 合成钻石样品中的未补偿硼原子含量 (B_0)^[30]。

$$B_0(\mu\text{g/g}) = (5.53 \times 10^{-4}) \times I_{2804}(\text{cm}^{-2})$$

利用电阻仪对测试样品的电阻值进行测试,测试方向为 (001) 方向,和红外光谱的测试方向一致。50% 的无色样品可检测到硼引起的红外光谱吸收峰,硼含量为 0.3 ~ 0.9μg/g,电阻值为 3 ~ 40MΩ (表 2)。随着硼含量减小,电阻值增大,导电性减弱,当钻石中的硼杂质元素低于显微红外光谱的可检测范围时,电阻明显增大。无色 HPHT 合成钻石的导电能力主要和硼杂质元素的含量有关。高温高压合成钻石的生长过程中一般会选用高纯度的石墨粉或者石墨片作为碳素源,如果石墨的纯度不够高就会掺有少量的硼杂质元素,进而导致了无色的 HPHT 合成钻石具有良好的导电性,依此可以和无色的 Ia 型和 IIa 型的天然钻石以及 CVD 合成钻石进行区分。根据无色 HPHT 合成钻石的导电能力可以推测出钻石晶格中的硼元素含量,进而倒推出生长原料的主要化学成分。

表 2 HPHT 合成钻石的 B₀含量和电阻值的关系

Table 2 Uncompensated boron content B₀ and resistance of HPHT synthetic diamond

HPHT 合成钻石编号	B ₀ 含量(μg/g)	电阻值(MΩ)
Hold - 7	0.088	3
Hold - 1	0.085	5.4
Hold - 3	0.073	5.6
Hold - 9	0.054	7
Hold - 5	0.043	35
Hold - 2	红外光谱未检测到	25000
Hold - 4	红外光谱未检测到	5400
Hold - 6	红外光谱未检测到	4000
Hold - 8	红外光谱未检测到	22500
Hold - 10	红外光谱未检测到	11300
LLC - 10	0.056	6.8
LLC - 2	0.054	7.7
LLCC - 3	0.043	13.8
LLC - 1	0.036	19.9
LLC - 12	0.033	22.2
LLC - 4	红外光谱未检测到	4200
LLC - 5	红外光谱未检测到	1600
LLC - 6	红外光谱未检测到	22500
LLC - 7	红外光谱未检测到	1500
LLC - 8	红外光谱未检测到	7000
LLC - 9	红外光谱未检测到	2900
LLC - 11	红外光谱未检测到	5000

2.6 磁性测试分析

2.6.1 X 射线能谱特征

为测试样品中暗色包裹体的主要成分以及 HPHT 合成钻石的磁性来源,对样品进行了 X 射线能谱分析,测试结果表明:厚德公司生产的无色 HPHT 合成钻石原石样品中仅能检测到 Fe,未检测到 Ni、Co 等元素,说明合成钻石过程中所用触媒的成分主要是 Fe。Hold - 1、2、5 中的 Fe 含量较高, Hold - 4、8 中的 Fe 含量较低,仅能检测到十分微弱的 Fe,其他样品中未能检测到 Fe;力量公司生产的钻石样品中触媒残余较少,X 射线能谱测试未检测到相关金属元素的信息。

2.6.2 手持磁铁测试

为检测样品的磁性强弱,在摩擦力较小的光滑平面上用环形磁铁(铁氧体),打捞磁铁(铁钕硼),磁强达 1.2T 的磁棒(铁钕硼)等 3 种不同磁铁对 10 颗样品进行磁性测试。测试结果表明 10 颗样品对铁氧体磁铁均无反应;样品 Hold - 2、5 肉眼观察可见明显暗色包裹体,能被打捞磁铁吸引;除 Hold - 9、 Hold - 10 以外的样品都能被磁棒吸引, Hold - 1、2、4、5、8 以特定晶面和磁棒接触时,能被磁棒吸起,放大观察,这些晶面都可见靠近表面的具金属光泽的

包裹体。这与 X 射线能谱的测试结果较为一致,金属包裹体的含量越多,体积越大,分布位置越靠近表面,钻石的磁性越强。

磁性测试的结果表明 10 颗无色 HPHT 合成钻石均能被吸引,而天然钻石中的包裹体主要有橄榄石、辉石、石榴石等硅酸盐矿物,尖晶石、石英、金红石等氧化物矿物以及硫化物、卤化物等。少数天然钻石中可能还有钛铁矿、铬铁矿、磁黄铁矿^[31]等弱磁性矿物,极少数还可能单质自然铁^[32]、碳化铁以及铁镍化合物等与 HPHT 合成钻石中的触媒残余类似的化合物。因此天然钻石也会因含有铁磁性包裹体而显示铁磁性,但比例极低,仅限于个别金刚石产地,且未见有正式报道。CVD 合成钻石通常仅含 Si、H 等杂质元素,不含铁磁性包裹体,固不可能显示铁磁性。HPHT 合成钻石生长过程长的 Fe、Co、Ni 等金属触媒常常会残留其中,导致部分 HPHT 合成钻石具有铁磁性,能够被磁铁吸引。综上所述,磁性可作为区分 HPHT 合成钻石和天然钻石以及 CVD 钻石的有效方式,但净度级别较高的 HPHT 合成钻石由于包裹体体积较小,数量较少,铁磁性信号较弱,可能需要磁场强度更大,精度更好的磁性测量仪器测试才能检测到包裹体的铁磁性。

3 结论

生长 HPHT 合成钻石一般会选择高纯度石墨作为碳素源,石墨中常含有硼元素,生长过程中,硼元素会进入钻石晶格,导致无色 HPHT 合成钻石常具有良好的导电性,且随着硼元素含量的增多导电性明显增强。生长 HPHT 合成钻石的常用触媒以金属合金材料为主,生长结束后,钻石中会残留有具铁磁性的金属触媒包裹体,因此 HPHT 合成钻石经常能够被磁铁吸引。普遍存在的异常磁性和良好导电性,可以作为鉴定 HPHT 合成钻石的辅助依据。由于 HPHT 合成钻石具有独特的生长结构、晶体形状和表面特征,杂质元素种类、存在方式、杂质缺陷等和天然钻石存在明显差异,结合发光特征、谱学特征以及常规观察仍然是区分 HPHT 合成钻石和天然钻石的有效手段。

对于净度较高的 HPHT 合成钻石,内部金属触媒残余产生的铁磁性信号较弱,难以被普通的手持磁铁所吸引,还需要借助高精度磁学测量仪器对其磁性特征进一步研究。导电性和磁性特征是针对现阶段 HPHT 合成钻石的基本性质提出的鉴定新方法,随着生长技术的提高,碳素源、触媒等生长原材料的化学

成分发生改变, HPHT 合成钻石的电磁性特征会随之变化, 与天然钻石在谱学特征上的差异也会逐渐缩小。因此, 需要在传统鉴定技术的基础上, 根据现阶段的生长技术和产品特征, 不断挖掘合成钻石的特征, 拓宽合成钻石的鉴定手段和鉴定方法。

4 参考文献

- [1] Lu T J, Ke J, Lan Y, et al. Current status of Chinese synthetic diamonds [J]. The Journal of Gemmology, 2019, 36(8): 642–651.
- [2] Ulrika F S, Johannsson D H, Moe K S, et al. Near – colorless HPHT synthetic diamonds from AOTC group [J]. Gems & Gemology, 2014, 50(1): 30–45.
- [3] Ulrika F S, Johannsson D H, Katrusha A, et al. Large colorless HPHT synthetic diamonds from new diamond technology [J]. Gems & Gemology, 2015, 51(3): 260–279.
- [4] 宋中华, 陆太进, 苏隽, 等. 无色 – 近无色高温高压合成钻石的谱图特征及其鉴别方法 [J]. 岩矿测试, 2016, 35(5): 496–504.
Song Z H, Lu T J, Su J, et al. The spectral characteristics and identification techniques for colorless and near – colorless HPHT synthetic diamonds [J]. Rock and Mineral Analysis, 2016, 35(5): 496–504.
- [5] 张健, 陆太进, 柯捷, 等. 黄河旋风宝石级黄色与无色 HPHT 合成钻石的宝石学特征 [J]. 中国宝石, 2018(5): 186–189.
Zhang J, Lu T J, Ke J, et al. Gemmological characteristics of yellow and colorless HPHT synthetic diamonds from Henan Huanghe Whirlwind Co, LTD [J]. China Gems, 2018(5): 186–189.
- [6] 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, 39(6): 1840–1845.
- [7] 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 characteristics of large near – colorless HPHT synthetic diamonds from China [J]. Journal of Gems and Gemmology, 2016, 18(3): 1–8.
- [8] 兰延, 陆太进, 张丛森, 等. 新型 GV5000 宽频诱导发光测试仪的研制及其应用于筛分无色小颗粒合成钻石和天然钻石 [J]. 岩矿测试, 2016, 35(5): 505–512.
Lan Y, Lu T J, Zhang C S, et al. Development of a new multi – spectral induced luminescence imaging system (GV5000) and its application in screening melee – sized near colorless synthetic diamonds and natural diamonds [J]. Rock and Mineral Analysis, 2016, 35(5): 505–512.
- [9] Kirk F. Detecting HPHT synthetic diamond using handheld magnet [J]. Gem & Gemmology, 2012, 48(4): 262–272.
- [10] Yelisseyev A P, Afanasiev V P, Ikorsky V N. Magnetic susceptibility of natural diamonds [J]. Doklady Earth Sciences, 2009, 425(2): 330–333.
- [11] 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.
- [12] Štájev P, Trinkler L, Berzina B, et al. Influence of boron on donor – acceptor pair recombination in type II a HPHT diamonds [J]. Diamond and Related Materials, 2013, 36: 35–43.
- [13] Sally E M, James E, Christopher M B. Observations on HPHT – grown synthetic diamonds: A review [J]. Gems & Gemology, 2017, 53(3): 262–285.
- [14] Shigley J E, Breeding C M. Optical defects in diamond: A quick reference chart [J]. Gems & Gemology, 2013, 49(2): 107–111.
- [15] Kennedy L, Johnson P. Yellow synthetic diamond with nickel – related green fluorescence [J]. Gems & Gemology, 2016, 52(2): 196–197.
- [16] Klepikov I V, Koliadin A V, Vasilev E A. Analysis of type II b synthetic diamond using FTIR spectrometry [J]. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2018, 286: 1757–8981.
- [17] Babamoradi M, Asgari S, Ranjbar A, et al. Many – electron states of the N2 and N3 color centers in diamond: A first – principles and many – body study [J]. Physica B: Condensed Matter, 2017, 505(16): 17–21.
- [18] Salustro S, Ferrari A M, Gentile F S, et al. Characterization of the B – center defect in diamond through the vibrational spectrum: A quantum – mechanical approach

(Article) [J]. Journal of Physical Chemistry A, 2018, 122(2): 594 – 600.

[19] Zaitsev A M. Optical properties of diamond: A data handbook [M]. Berlin – Heidelberg – New York: Springer – Verlag, 2001: 48 – 49, 52, 57 – 63, 203, 218 – 225, 260 – 275.

[20] Kazuchits N M, Rusetsky M S, Kazuchits V N, et al. Aggregation of nitrogen in synthetic diamonds annealed at high temperature without stabilizing pressure [J]. Diamond and Related Materials, 2016, 64: 202 – 207.

[21] 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.

Chen N. High pressure synthesis of sulfur (hydrogen) – doped diamond single crystal and study on diamond color center [D]. Changchun: Jilin University, 2018.

[22] 梁中翥, 梁静秋, 郑娜, 等. 掺氮金刚石的光学吸收与氮杂质含量的分析研究 [J]. 物理学报, 2009, 58 (11): 8039 – 8043.

Liang Z Z, Liang J Q, Zheng N, et al. Optical absorbance of diamond doped with nitrogen and the nitrogen concentration analysis [J]. Acta Physica Sinica, 2009, 58 (11): 8039 – 8043.

[23] Hisao K, Minoru A, Shinobu Y. Synthesis of diamond with the highest nitrogen concentration [J]. Diamond and Related Materials, 1999(8): 1441 – 1443.

[24] Zaitsev A M, Moe K S, Wang W. Optical centers and their depth distribution in electron irradiated CVD diamond [J]. Diamond and Related Materials, 2017, 71: 38 – 52.

[25] Peng J, Balili R, Beaumariage J, et al. Multiple – photon excitation of nitrogen vacancy centers in diamond [J]. Physical Review B, 2018, 97(13): 2469.

[26] Ashfold M N R, Goss J P, Green B L, et al. Nitrogen in diamond [J]. Chemical Reviews, 2020, doi: 10. 1021/acs. chemrev. 9b00518.

[27] Tang S, Song Z H, Lu T J, et al. Two natural type II a diamonds with strong phosphorescence and Ni – related defects [J]. Gems & Gemology, 2017, 53 (4): 476 – 478.

[28] Lawson S C, Kanda H. An annealing study of nickel point defects in high – pressure synthetic diamond [J]. Journal of Applied Physics, 1993, 73: 3967 – 3973.

[29] Eaton M S, Shigley J E. Observations on CVD – grown synthetic diamonds: A review [J]. Gems & Gemology, 2016, 52(3): 222 – 245.

[30] Fisher D, Sibley S J, Kelly C J. Brown colour in natural diamond and interaction between the brown related and other colour – inducing defects [J]. Journal of Physics. Condensed Matter: An Institute of Physics Journal, 2009, 21(36): 364213 – 364223.

[31] Stuart A G, Ramon E, Rupert H, et al. Anatomy of a pressure – induced, ferromagnetic – to – paramagnetic transition in pyrrhotite: Implications for the formation pressure of diamonds [J]. Journal of Geophysical Research: Solid Earth, 2011, 116(B10): 148 – 227.

[32] Nestola F, Cerantola V, Milani S, et al. Synchrotron mossbauer source technique for *in situ* measurement of iron – bearing inclusions in natural diamonds [J]. Lithos, 2016, 265: 328 – 333.

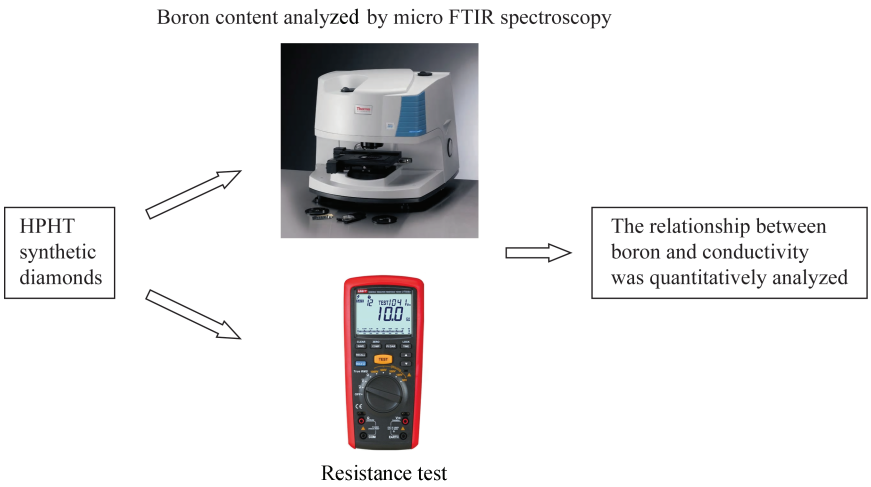
Spectral Characteristics and Electrical – Magnetic Properties of Gem – quality Synthetic Diamonds under High Temperature and Pressure

YANG Chi – yu^{1,2}, LU Tai – jin^{1*}, ZHANG Jian¹, SONG Zhong – hua¹, CHEN Hua¹, KE Jie¹, HE Ming – yue³

- (1. Beijing Institute, National Gems & Jewelry Technology Administrative Center, Beijing 100013, China;
2. Jewellery Department of Zhejiang College, Tongji University, Jiaxing 314051, China;
3. School of Gemmology, China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083, China)

HIGHLIGHTS

- (1) The relationship between boron and conductivity was quantitatively analyzed.
(2) HPHT synthetic diamonds can be attracted by handheld magnets, as they contain catalyst residual materials such as iron, cobalt and nickel.
(3) Luminescent and spectral characteristics are still the main identification basis for HPHT synthetic diamonds.



ABSTRACT

BACKGROUND: In order to quickly identify and screen high pressure and high temperature (HPHT) grown synthetic diamonds, a lot of research about their luminescent and spectral characteristics has been done. However, the comparative analysis is lacking, and less attention is paid to electrical and magnetic properties.

OBJECTIVES: To summarize the spectral characteristics and investigate the electrical and magnetic properties of HPHT synthetic diamonds systematically.

METHODS: Conventional gemological observation, high precision spectroscopy and electrical conductivity and magnetism testing were used for comparative analysis of 49 colorless and yellow samples.

RESULTS: The residual metal catalysts, including iron, cobalt, and nickel, caused the ferromagnetism of diamonds. All of the HPHT synthetic diamond samples could be attracted by the magnetic bar with magnetic intensity up to 12000Gs. The colorless samples were type II a + II b diamonds. The presence of boron led to its good conductivity, and the conductivity increased with increased boron content. The yellow samples were Ib + IaA type diamonds, and about one – third of the single nitrogen was converted into A aggregate. The synthetic diamond had undergone high temperature annealing treatment after growth. The ubiquitous presence of boron, and the presence of nitrogen mainly as single atoms and A aggregates led to the characteristic infrared spectra of HPHT synthetic diamonds. HPHT synthetic diamonds often contained crystal lattice defects caused by impurity elements such as nitrogen, nickel and silicon, which led to characteristic photoluminescence spectra. Colorless samples showed strong blue – green fluorescence and phosphorescence, whereas yellow samples had green fluorescence, with obvious cube – octahedron patterns.

CONCLUSIONS: Spectral and luminescent characteristics are still an important basis for screening and identification of HPHT synthetic diamonds. HPHT synthetic diamonds under the current growth technology also have obvious differences from natural diamonds in both conductivity and magnetism, which can be used as an auxiliary basis for rapid identification.

KEY WORDS: HPHT synthetic diamond; magnetism; electricity; Fourier transform infrared spectroscopy; photoluminescence spectrum; diamond viewer