

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 Zhong-hua, LU Tai-jin, SU Jun, 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. [DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.2016.05.008]

## 无色 - 近无色高温高压合成钻石的谱图特征及其鉴别方法

宋中华<sup>1</sup>, 陆太进<sup>2</sup>, 苏隽<sup>1</sup>, 高博<sup>1</sup>, 唐诗<sup>1</sup>, 胡宁<sup>1</sup>, 柯捷<sup>1</sup>, 张钧<sup>1</sup>

(1. 国家珠宝玉石质量监督检验中心, 北京 100013; 2. 国土资源部珠宝玉石首饰管理中心, 北京 100013)

**摘要:** 实验室发现大量小颗粒的无色高温高压(HPHT)合成钻石与天然钻石混杂镶嵌在各种饰品中, 前人提出荧光和磷光特征是主要的快速区分特征, 然而荧光、磷光特征的差异并不能完全将 HPHT 合成钻石与天然钻石区分开来。本文将常规的宝石学观察分析与多种高精度谱学测试相结合, 对五粒不同的无色 - 近无色 HPHT 合成钻石样品进行深入研究。结果表明, 五粒钻石在紫外可见吸收光谱无 270 nm 吸收或是只有极弱的 270 nm 吸收, 随着颜色级别的降低, 270 nm 吸收越明显。红外光谱测试显示, 各粒样品中都含有不等量的硼元素。光致发光光谱测试表明, HPHT 合成钻石含有与微量 N、Ni、Si 等相关的晶格缺陷。超短波紫外光源激发下, 所有的 HPHT 合成钻石都有强磷光, 在钻石观察仪下可以观测到清晰的八面体和立方体分区特征。显然, 不同的合成钻石的特征略有差异, 但综合其荧光及磷光特征以及红外、紫外、光致发光光谱特征, 可以准确地将无色 HPHT 合成钻石与对应的天然钻石区分开来。

**关键词:** 高温高压合成钻石; 天然钻石; 紫外可见吸收光谱; 红外光谱; 光致发光光谱; 荧光和磷光特征

**中图分类号:** O657.32; O657.33

**文献标识码:** A

高温高压(HPHT)合成钻石是在实验室模拟天然钻石的形成环境, 在高温高压条件下(5 ~ 6 GPa, 1300 ~ 1600℃)以及有金属触媒参与的情况下, 实现由石墨转变为钻石的生长, 所以因合成条件、触媒成分、合成时间的不同, 最终合成获得的钻石的颜色、大小也不同。在早期由于无色高温高压法合成的钻石成本较高, 2014 年以前主要以彩色系列(黄色、蓝色)合成钻石为主。2014 年开始, HPHT 合成钻石的技术有了很大突破, 国内外同时出现大量 HPHT 合成无色钻石, 国外如 AOTC 公司和 NDT 公司主要以大颗粒为主<sup>[1-2]</sup>, 而我国主要以小颗粒为主(河南的多家企业)<sup>[3]</sup>, 并与天然钻石混合在一起快速进入钻石贸易市场。2015 年开始, 本实验室发现了大量的无色 HPHT 合成小钻与天然钻石混合镶嵌的情况, 这给终端商家和消费者都造成了很大的影响。

针对大量出现的无色 HPHT 合成钻石, 应运而生很多根据其单一性质进行排查的手段, 而至于

为什么用该性质来进行排查, 采用单一性质特征排查有什么优缺点, 都没有开展详尽的研究。本课题组在着手解决快速排查的同时, 也展开了对不同公司合成钻石样品的收集, 并对各样品进行详细的研究分析工作。截至目前, GIA(美国宝石学院)对 AOTC 和 NDT 公司生产的无色合成钻石样品的特征进行了详细的描述<sup>[1-2]</sup>, 而对于来自我国的样品, 尚无针对不同厂家的样品的分析对比研究。本次研究工作主要以四个国内外公司出品的无色 HPHT 合成钻石为研究对象, 应用常规的宝石学分析手段(显微镜、荧光灯、正交偏光等)和傅里叶变换红外光谱、磷光光谱、紫外可见吸收光谱、光致发光光谱等多种高精度测试手段, 对其包裹体、异常双折射、钻石中的微量元素及缺陷色心的类型等进行了深入探究, 拟为实验室鉴定无色 HPHT 合成钻石提供理论依据。

收稿日期: 2016-03-03; 修回日期: 2016-05-09; 接受日期: 2016-09-15

作者简介: 宋中华, 硕士, 工程师, 研究方向为珠宝鉴定、天然、合成和处理钻石的研究及鉴定。E-mail: songzh@ngtc.com.cn。

## 1 实验部分

### 1.1 研究样品

本次研究工作所使用的样品共计五粒:编号 NDT-01,源自珠宝展销会购置,合成厂家来自俄罗斯;编号 SD-01,客户送检样品,合成厂家来自山东;编号 HJ-01,被赠予样品,合成厂家来自河南;编号 Sy-d-08、Sy-d-09,被赠予样品,合成厂家为元素六公司。各样品均为切磨好的刻面宝石。

### 1.2 测试仪器与测试条件

(1)加装偏光片显微镜:主要用来观察钻石的内部包裹体特征和正交偏光下的异常双折射现象。

(2)荧光和磷光观察:标准的宝石用紫外荧光灯,分别在长波(365 nm)和短波(253 nm)下观察钻石的荧光和磷光现象。采用 DeBeers 公司的 DiamondView™ 钻石观察仪,在超短波紫外(< 220 nm)光源下观察钻石的荧光颜色、荧光分区以及磷光特征。

(3)磷光光谱分析:利用 Avantes DH-S 氙-卤灯光源和 Ocean Optic 的 QE-pro 光谱仪,获取样品的磷光光谱<sup>[4]</sup>。

(4)傅里叶变换红外光谱分析:获取钻石的微量元素(N、H、B等)信息,进而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<sup>-1</sup>,分辨率为 2 cm<sup>-1</sup>,样品扫描次数为 128 次。

(5)紫外可见吸收光谱分析:主要分析样品对紫外和可见光的吸收特征,以确认钻石的致色因素。测试仪器:国产 Gem3000 型紫外可见光吸收光纤光谱仪,在室温下采集每个样品的吸收光谱信息。

(6)光致发光光谱分析:主要分析钻石中的微量或痕量元素(氮、镍等)及其在钻石中的赋存状态。测试仪器: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 HPHT 合成钻石样品的颜色及包裹体特征

本次研究工作所使用的五粒样品大小为 0.07 ~ 0.56 ct,其中四粒为圆钻形,一粒(NDT-01)为橄榄形刻面,颜色均为无色-近无色。

通常 HPHT 合成钻石的净度主要取决于其内部含有的金属触媒包体的特征与数量,净度级别差的

合成钻石其内部含有较多的或者明显的金属触媒包体,致使其在透射光照射下呈暗色且不透明,反射光照射下呈现灰色且具金属光泽。这些金属触媒包体的形状各异,常呈短棍状、薄片状或不规则状等,可明显被强磁铁吸引。样品 HJ-01 可见明显的金属包体,有时还可见树枝状黑色包体或板状包体(图 1a,b)。样品 SD-01 和 Sy-d-09 均可见明显的呈棍状的金属包体(图 1c,d),也可被磁铁吸引。样品 NDT-01 和 Sy-d-08 无明显的金属包裹体,净度级别较高。

### 2.2 异常双折射现象

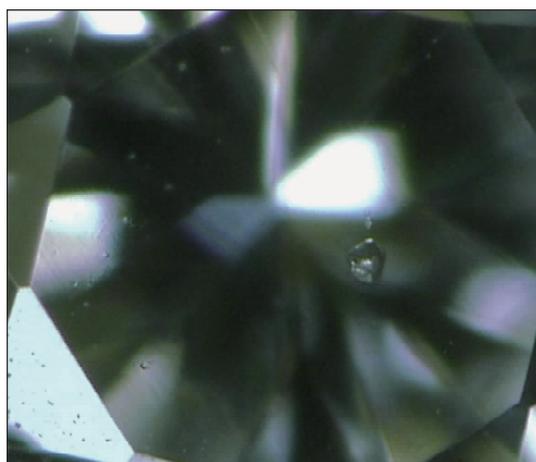
异常双折射是天然钻石和 CVD 合成钻石在正交偏光显微镜下常见的光学特征。通常天然钻石的异常双折射常呈斑驳状、带状或网格状(榻榻米状)<sup>[5]</sup>;而 CVD 合成钻石的异常双折射呈条带状、网格状等<sup>[6]</sup>。但本次研究的五个 HPHT 合成钻石样品均未观察到明显异常的双折射现象,仅在点状包裹体周围观察到极弱的异常双折射,与天然钻石和 CVD 合成钻石的异常双折射现象截然不同。

### 2.3 荧光和磷光特征

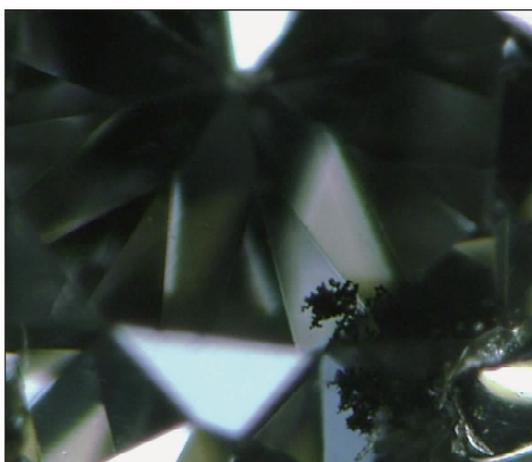
在长波紫外灯下,除 NDT-01 样品有弱黄色荧光和极弱黄色磷光,其余样品无荧光和磷光;短波紫外灯下,均有弱到中等强度的黄色或黄绿色荧光,除 HJ-01 外,其余样品均可见中等强度的黄绿色磷光。

DiamondView™ 是观察钻石的荧光、磷光以及钻石生长结构的最佳的仪器,为此,本研究进一步采用 DiamondView™ 对样品的荧光和相应的磷光特征进行观察,结果发现所有测试的合成钻石的荧光颜色均为灰蓝色(图 2a,c),且自动捕捉到很强的绿蓝色磷光(图 2b,d)。与之同时,应用 DiamondView™ 对合成钻石内部的生长特征进行了观察,发现其亭部(亭部是钻石底部的标准称谓)生长特征很明显,可见明显的八面体和立方体分区(图 2c),而台面观察则分区现象不明显(图 2a),荧光分区现象主要是由于杂质进入钻石不同生长区的能力不同所造成的<sup>[1]</sup>,因此通过控制杂质进入钻石晶格的量,可以改变荧光分区的明显程度。

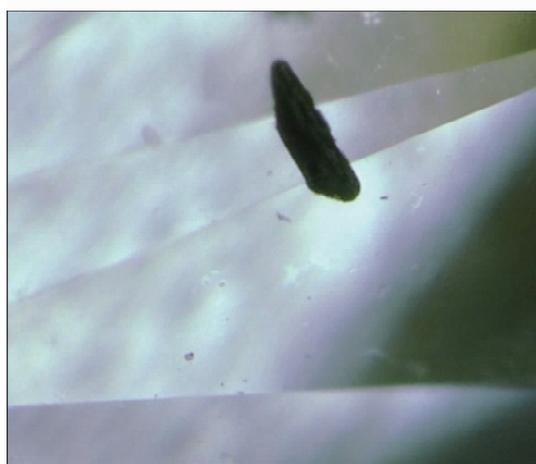
目前为止,几乎所有的无色 HPHT 合成钻石都具有明显的磷光现象<sup>[7]</sup>,前人对 HPHT 合成钻石中的磷光产生的原因作过一些解释,认为主要与合成技术中的施主-受主对的重组有关,施主通常是杂质氮(孤氮),而受主通常是硼<sup>[8]</sup>。本文所测试的五粒样品在 DiamondView™ 下均可见明显的强磷光特征,用 Eaton-Magaña 等<sup>[4]</sup>所用方法获得所有样品



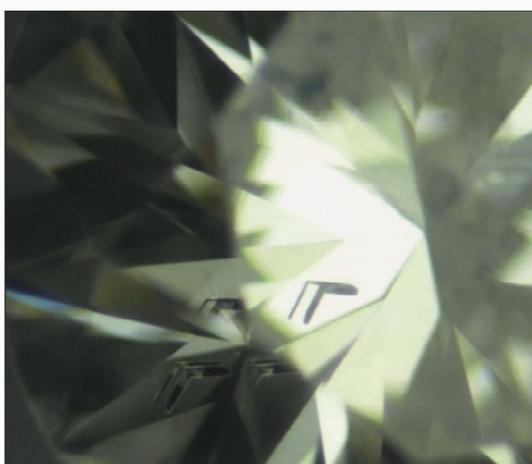
(a) HJ-01样品中的板状包体



(b) HJ-01样品中的黑色树枝状包体



(c) SD-01样品中的深色短棍状包体



(d) Sy-d-09样品中的柱状包体

图1 HPHT合成钻石中的金属包体

Fig. 1 Metal inclusions in HPHT synthetic diamonds

的磷光光谱,发现均可见明显的以500 nm为中心的磷光峰,但未检测到D' Haenens - Johansson等<sup>[1]</sup>提到的以575 nm为中心的磷光峰。D' Haenens - Johansson等<sup>[1]</sup>检测的样品都可见500 nm磷光峰,31%的样品可见575 nm磷光峰。天然IIb型及含微量硼元素的IIa型钻石中也可见到500 nm的磷光峰<sup>[2,4,9-10]</sup>,但575 nm磷光峰目前仅见于用含钴和钛为触媒的合成钻石中<sup>[4,10]</sup>。Watanabe等<sup>[10]</sup>指出575 nm磷光峰主要见于邻近种晶的区域,这可能与邻近种晶的区域生长速度较快、触媒杂质极易进入钻石有关。因此,并非所有的HPHT钻石都可检测到575 nm磷光峰。此外,有磷光的CVD合成钻石并未检测到500 nm磷光峰<sup>[11]</sup>。

## 2.4 红外吸收光谱特征

红外吸收光谱通常用来确定钻石中氮、硼等杂质的类型及含量。硼通常集中在晶体的{111}面生

长区<sup>[1]</sup>,而硼的红外光谱特征峰区主要在2800  $\text{cm}^{-1}$ 处及4090  $\text{cm}^{-1}$ 和1290  $\text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰<sup>[12]</sup>。

图3a为样品SD-01、NDT-01和Sy-d-08的红外吸收光谱图。由图可见,这几粒样品均具有明显的2800  $\text{cm}^{-1}$ 吸收峰,此外样品NDT-01和Sy-d-08还可见4090  $\text{cm}^{-1}$ 吸收峰。样品HJ-01和Sy-d-09只具有极弱的2800  $\text{cm}^{-1}$ 吸收峰。样品HJ-01在1000~1400  $\text{cm}^{-1}$ 区间内还可见弱的1332  $\text{cm}^{-1}$ 和1344  $\text{cm}^{-1}$ 吸收峰,孤氮在红外区主要产生1130  $\text{cm}^{-1}$ 和1344  $\text{cm}^{-1}$ 吸收峰,当氮含量极少时,通常1130  $\text{cm}^{-1}$ 不可见,仅可见1344  $\text{cm}^{-1}$ 吸收峰<sup>[13-14]</sup>,说明样品HJ-01中含有孤氮原子(图3b)。Lawson等<sup>[15]</sup>指出1332  $\text{cm}^{-1}$ 与 $\text{N}^+$ 有关,但常与1046  $\text{cm}^{-1}$ 和950  $\text{cm}^{-1}$ 相伴,此外,1332  $\text{cm}^{-1}$ 常出现在以镍为触媒的含硼的HPHT合成钻石中。天然钻石中也会含有孤氮,但通常与聚合氮一起存在,使

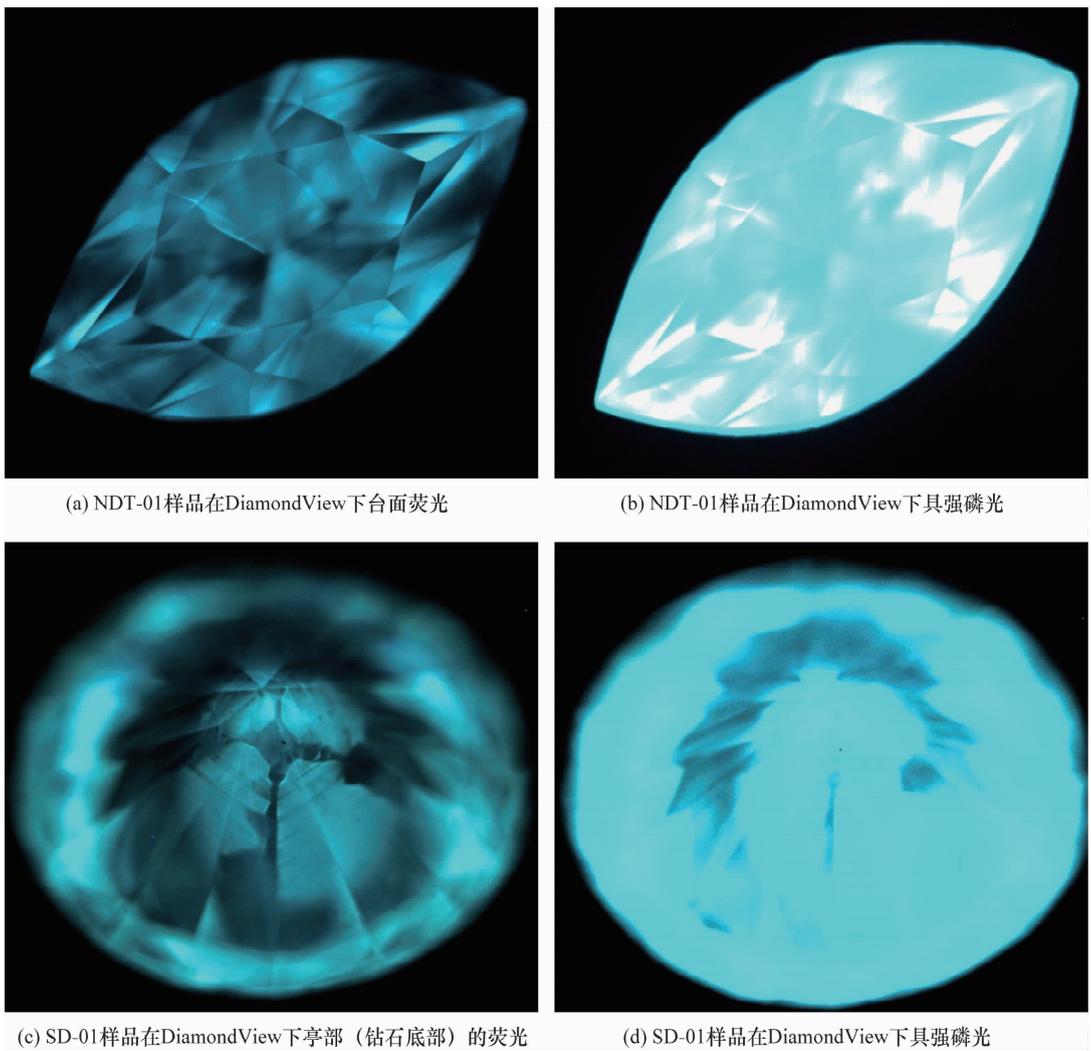


图 2 HPHT 合成无色钻石在 DiamondView 下的荧光和磷光

Fig. 2 The fluorescence and phosphorescence of the colorless and near-colorless HPHT synthetic diamonds under DiamondView

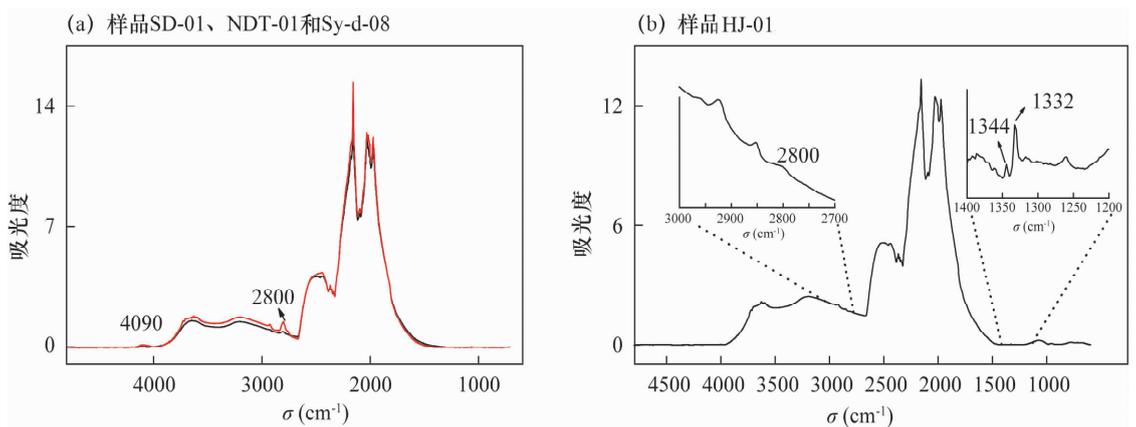


图 3 HPHT 合成无色钻石的红外吸收光谱图

Fig. 3 The FTIR spectra of the HPHT synthetic diamonds

钻石呈黄色,天然 IIa 型钻石中如果含有红外光谱可检测到的孤氮,通常预示着钻石经过了高温高压处理<sup>[13]</sup>。

本次所测试的五粒样品的氮含量均很低,意味着在合成过程中加入了去氮剂,而低硼和低氮最终使钻石呈无色或近无色。在 D' Haenens - Johansson 等<sup>[1]</sup>测试的样品中 80% 可检测到硼元素吸收(2800 cm<sup>-1</sup>),而其余样品未测到明显硼吸收,但由于具有明显的磷光,因此这些样品中同样含有硼,只是硼的含量低于红外光谱仪的检测最低限度。

### 2.5 紫外可见光吸收光谱特征

在样品 HJ-01 和 Sy-d-09 的紫外可见吸收光谱图中,可见明显的 270 nm 吸收和由于孤氮引起的 500 nm 以下的渐变吸收,红区可见由硼产生的微弱吸收,红区和蓝紫区的吸收使钻石最终呈近无色(J 色和 G 色)。其余三粒样品的 270 nm 吸收极弱或无 270 nm 吸收(表 1),而在红区可见由硼产生的微弱吸收,因此钻石颜色微微发蓝,颜色级别可达到 D 和 E 色,这与后文采用光致发光光谱未检测到任何与氮有关的缺陷发光峰一致。几乎所有的无色、近无色合成钻石(包括 HPHT 和 CVD)在紫外可见吸收光谱中都有 270 nm 吸收宽峰,270 nm 吸收主要与孤氮有关<sup>[13-14]</sup>,从表 1 可看出,合成钻石的颜色色级越高,越难检测到 270 nm 吸收。表 2 总结了

无色 HPHT 合成钻石和无色 CVD 合成钻石以及无色天然钻石的鉴别特征,从表 2 得知,除无色天然钻石外,合成钻石以及天然处理的无色钻石中都可能存在 270 nm 吸收<sup>[13]</sup>。

表 1 HPHT 合成钻石样品的基本特征及特征峰位统计

Table 1 The characteristic lines in different HPHT synthetic diamond samples

参数	特征峰位	HJ-01	SD-01	NDT-01	Sy-d-08	Sy-d-09
净度级别	-	SIH	SIH	VS1	VS1	SIH
颜色级别	-	J	E	D	E	G
是否为磁铁吸引	-	是	是	否	否	是
紫外可见吸收光谱(nm)	270	明显	无	无	极弱	明显
红外光谱 (cm <sup>-1</sup> )	4090	无	无	明显	明显	无
	2800	弱	明显	明显	明显	弱
	1344	有	未测得	未测得	未测得	未测得
	1332	有	未测得	未测得	有	有
拉曼光致发光 光谱(nm)	883	明显	无	无	极弱	中等
	737	弱	无	无	无	弱
	637	有	无	无	有	有
	575	有	无	无	有	有
	503	无	无	无	无	有
	489	无	无	无	有	有
	484	有	无	无	无	无

注:由于紫外可见光吸收和红外吸收都可称之为吸收峰,而光致发光则是发光峰,因此此处用特征峰来统称。

表 2 无色 HPHT 合成钻石、CVD 合成钻石和天然无色钻石区分特征

Table 2 The characteristics of the colorless HPHT, CVD synthetic diamonds and natural diamonds

特征	HPHT 合成无色钻石 <sup>[1-2]</sup> (IIa/IIb)	CVD 合成无色钻石 <sup>[11]</sup> (IIa)	天然无色钻石 (Ia/IIa)	HPHT 处理天然无色 钻石 <sup>[13]</sup> (IIa/IaB)
微量元素(红外光谱)	含硼	不含硼	不含硼	不含硼
紫外可见吸收光谱	多数有 270 nm 吸收,少数高色级(D-E)无或具有弱 270 nm 吸收	多数有 270 nm 吸收,高色级(D-E)通常具弱或无 270 nm 吸收	几乎不可见 270 nm 吸收 <sup>[13]</sup>	有些可检测到 270 nm 吸收
标准宝石用紫外灯	通常短波强于长波,黄色或黄绿色荧光	通常短波强于长波,黄色、橙色或黄绿色荧光	通常长波强于短波	无荧光或弱荧光
荧光特征 (DiamondView)	灰蓝色,块状分区明显	橙色、绿色、蓝色、蓝绿或绿蓝色;平行层状生长纹	蓝色、蓝绿色、橙色等;四边环带、网格状、带状等	蓝色
磷光特征 (DiamondView)	几乎都有强磷光,少数弱或中等强度磷光。磷光颜色:蓝色、绿蓝色	多数具有中到强磷光,少数具弱到极弱或无磷光 <sup>[16]</sup> 。磷光颜色:蓝色、绿、绿蓝色等	一般无磷光,偶见弱蓝色、弱绿色等磷光,少见强磷光	无
光致发光光谱特征	多数有 883 nm 双峰,有些具弱 737 nm 发光峰	多数无 883 nm 发光峰,一般都有强度不等的 737 nm 发光峰	偶有弱 883 nm 发光峰,偶见弱的 737 nm 发光峰	无典型发光峰
异常双折射	无或弱	网格状、斑驳状或带状	网格状、斑驳状或带状	网格状、斑驳状或带状
磁性	有金属包体时可被磁铁吸引	无	无	无

## 2.6 激光拉曼光致发光光谱特征

本次激光拉曼光致发光光谱的研究工作是在液氮环境下分别采用 325、473、532、785 nm 的激光光源对无色 HPHT 合成钻石的发光特征进行研究。

在不同的激光光源下对样品 SD-01 和 NDT-01 进行多点测试,结果均未显示任何特征峰,也就是说既无与镍有关的 484 nm 和 883 nm 发光峰以及与硅有关的 737 nm 发光峰,也无与氮有关的 503、575 和 637 nm 发光峰。这与前述采用紫外可见吸收光谱中未检测到 270 nm 孤氮吸收峰是一致的。

### 2.6.1 484 nm 发光峰

本次测试的五粒样品中,仅 HJ-01 可测得明显的 484 nm 缺陷(图 4a),而其他样品均未检测到该峰。在 D'Haenens-Johansson 等<sup>[1-2]</sup>测试的无色 HPHT 合成钻石样品中,25% 的 AOTC 公司合成的样品和大约 65% 的 NDT 公司合成的样品中可测到 484 nm 发光峰。所谓的 484 nm 发光峰,即 483.5、483.8、484.1、484.4 nm 的多峰组合,通常在以镍为主的触媒合成的钻石{111}生长区的光致发光光谱中可以见到,因此也与镍元素有关,但其具体结构仍未知<sup>[8,17-19]</sup>。

### 2.6.2 489 nm 发光峰

样品 Sy-d-08 和 Sy-d-09 在 473 nm 激光器下可测到 489 nm 双发光峰(489.6 nm、489.9 nm),如图 4b 所示,而其他三粒样品中均未发现该发光峰。据 D'Haenens-Johansson 等<sup>[1-2]</sup>报道,在 AOTC 和 NDT 公司合成的钻石样品中也未见该发光峰。该峰可能与 484 nm 发光峰有关<sup>[20]</sup>,但具体结构未知。

### 2.6.3 503.2 nm 和 503.6 nm 发光峰

473 nm 激光器激发时,样品 Sy-d-09 可测得弱的 503.2 nm 发光峰(图 4b),其他四粒样品均未测得。D'Haenens-Johansson 等<sup>[1-2]</sup>报道的 AOTC 合成样品中部分可见弱的 503.2 nm 发光峰,而 NDT 样品中未见该峰。503.2 nm 是 H3 心<sup>[21]</sup>,结构为  $(N-V-N)^0$ ,H3 心的形成与高温以及氮聚合有关,该心在高温下稳定,是由聚合氮(A型氮)捕获一个空穴形成的。因为在长时间的高温条件下,孤氮可以形成聚合氮(A型氮),不同合成厂家使用的去氮剂不同,合成钻石的条件也不同,因此导致氮杂质含量和类型均有不同。503.6 nm 可能是 3H 心<sup>[21]</sup>,3H 心在高温下不稳定,3H 心(503.6 nm)均未见报道,仅见于本文研究的一粒 Sy-d-09 样品中,无色 HPHT 合成钻石 3H 心的成因尚需要进一步研究。

### 2.6.4 575 nm 和 637 nm 发光峰

在 532 nm 激光光源下,样品 Sy-d-08 和 Sy-d-09 都可检测到弱的 575 nm 和 637 nm 发光峰,637 nm 略强于 575 nm。HJ-01 可测得较强的 575 nm 和 637 nm 的发光峰,且 575 nm 的发光峰略强于 637 nm。

575 nm 和 637 nm 是与氮有关的缺陷,其结构分别是  $(N-V)^0$  和  $(N-V)^-$ ,二者的强弱关系与具体的合成方法有关。据 D'Haenens-Johansson 等<sup>[1-2]</sup>报道,在 AOTC 公司合成的钻石中,多数样品的 637 nm 峰强于 575 nm 峰。而在 NDT 公司合成的钻石中,多数样品的 575 nm 峰强于 637 nm 峰。因此 575 nm 和 637 nm 的相对强弱对合成钻石的鉴定意义不大。

### 2.6.5 737 nm 发光峰

532 nm 激光器下,五粒样品中仅 HJ-01 和 Sy-d-09 可检测到弱 736.6 nm、736.9 nm 双峰(图 4c),该峰与  $(Si-V)^-$  有关,由于很弱,因此推测并非有意在合成过程中掺入硅,而可能是合成环境中存在含硅物质,在高温高压条件下偶然进入钻石晶格形成的  $(Si-V)^-$  缺陷。737 nm 发光峰主要是 CVD 合成钻石的特征峰,也是合成过程中,环境中的硅偶然进入钻石晶格与空穴所形成的  $(Si-V)^-$  缺陷。而 HPHT 合成钻石中鲜有该峰,除非人为在触媒或去氮剂中加入硅<sup>[2]</sup>。此外少数天然钻石中也可见该峰<sup>[21]</sup>,但一般很弱。D'Haenens-Johansson 等<sup>[1-2]</sup>报道的 AOTC 和 NDT 公司合成的无色 HPHT 钻石中分别有 10% 和 40% 的样品含有弱 737 nm 发光峰。

### 2.6.6 883 nm 发光峰

用 785 nm 激光器激发,Sy-d-09 和 HJ-01 样品中可见到中等至强的 883 nm 双发光峰(图 4d),Sy-d-08 可测到极弱的 883 nm 发光峰,测试位置不同,883 nm 特征峰的强弱程度有所不同,推测与合成钻石晶体不同的生长区其镍含量不同有关。有关研究<sup>[16-17,23-24]</sup>认为,883 nm、884.6 nm 双峰即 1.40 eV 缺陷色心,它既可在光致发光光谱中获得,也可见于紫外可见吸收光谱中,通常与合成钻石{111}生长区中缺陷镍有关,属于沿  $\langle 111 \rangle$  方向产生的 Ni 填隙子<sup>[24]</sup>。

## 3 结论

大量研究实践表明,仅凭肉眼或简易的仪器检测很难将各种合成钻石与天然钻石区分开来。因

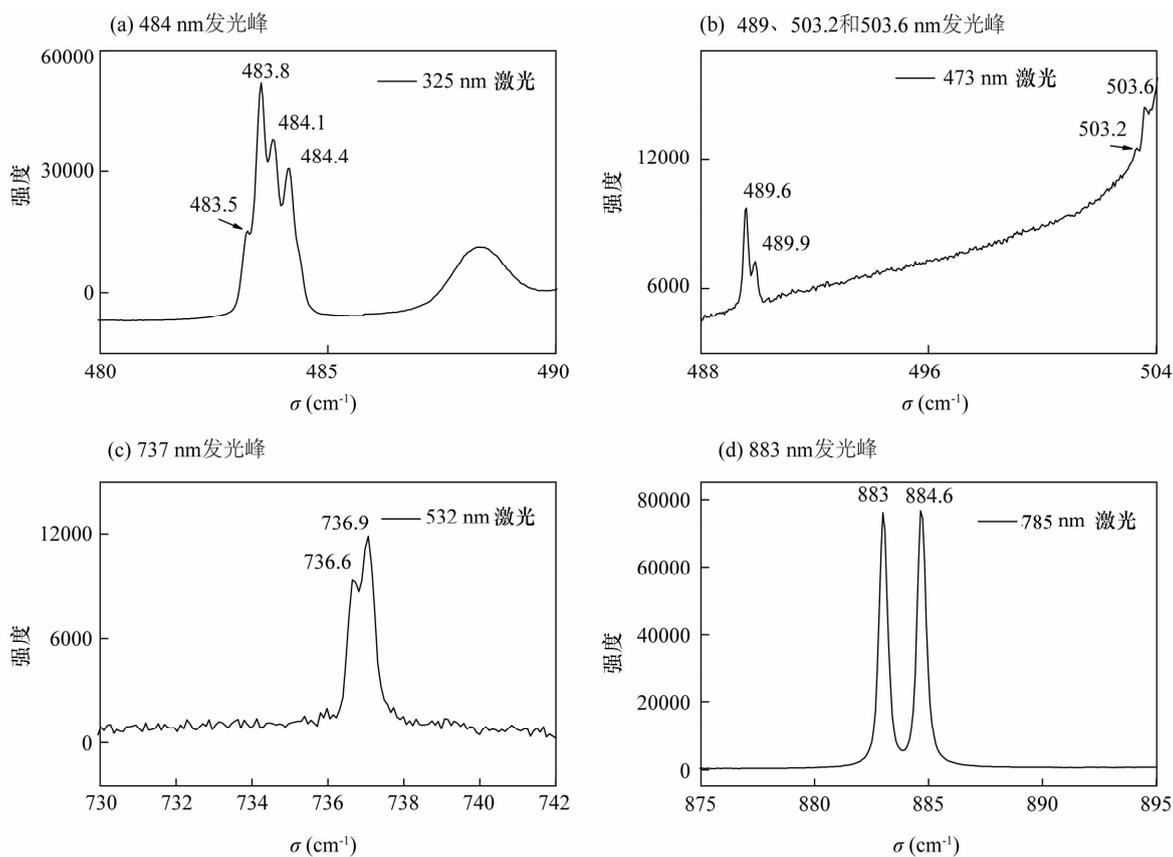


图4 不同激光器下无色HPHT合成钻石的拉曼光致发光光谱

Fig. 4 PL spectra of the HPHT synthetic diamonds under different lasers

此,使用各种高精度谱学分析测试方法与常规观察相结合,是识别不同技术合成的钻石产品的微细差别、区分和筛选各种合成钻石与天然钻石的有效技术手段。

通过各项测试研究表明,实验室完全可以将各种不同成因的无色钻石鉴别出来,尤其是通过磷光测试、红外光谱测试以及 DimondView™ 下荧光分布特征的观察,辅以光致发光光谱特征,可以进一步确认无色合成钻石与天然钻石。需要进一步指出的是,随着合成技术的提高,如改变触媒成分、控制合成环境中硼的含量、改变合成的温压条件等,合成钻石产品的特征也会发生相应的改变,因此珠宝钻石研究人员需对此有深刻的认识,但最根本的测试方法仍然是各种光谱学技术结合 DimondView™ 下荧光特征观察。

#### 4 参考文献

[1] D' Haenens-Johansson U F S, Katrusha A, Moe K S, et al. Large Colorless HPHT Synthetic Diamonds from New Diamond Technology [J]. *Gems & Gemology*, 2015, 51

(3): 260 - 279.

- [2] D' Haenens-Johansson U F S, Moe K S, Johnson P, et al. Near-colorless HPHT Synthetic Diamonds from AOTC Group [J]. *Gems & Gemology*, 2014, 50(1): 2 - 14.
- [3] 兰延, 梁榕, 陆太进, 等. 国内市场小颗粒无色高压高温合成钻石的鉴定特征 [J]. *宝石和宝石学杂志*, 2015, 17(5): 12 - 16.  
Lan Y, Liang R, Lu T J, et al. Identification Characteristics of Near-colourless Melee-sized HPHT Synthetic Diamond in Chinese Jewelry Market [J]. *Journal of Gems and Gemology*, 2015, 17(5): 12 - 16.
- [4] Eaton-Magaña S, Post J, Heaney P J, et al. Using Phosphorescence as a Fingerprint for the Hope and Other Blue Diamonds [J]. *Geology*, 2008, 36(1): 83 - 86.
- [5] Howell D. Strain-induced Birefringence in Natural Diamond: A Review [J]. *European Journal of Mineralogy*, 2012, 24(4): 575 - 585.
- [6] Pinto H, Jones R. Theory of the Birefringence due to Dislocations in Single Crystal CVD Diamond [J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2009, 21(36): 1 - 7.
- [7] Christopher M W, Martin C, Paul M S. De Beers Natural versus Synthetic Diamond Verification Instruments [J].

- Gems & Gemology, 1996, 32(3): 156-169.
- [8] Šcajev P, Trinkler L, Berzina B, et al. Influence of Boron on Donor—Acceptor Pair Recombination in Type IIa HPHT Diamonds [J]. *Diamond and Related Materials*, 2013, 36: 35-43.
- [9] Eaton-Magaña S, Lu R. Phosphorescence in Type IIb Diamonds [J]. *Diamond and Related Materials*, 2011, 20(7): 983-989.
- [10] Watanabe K, Lawson S C, Isoya J, et al. Phosphorescence in High-pressure Synthetic Diamond [J]. *Diamond and Related Materials*, 1997, 6(1): 99-106.
- [11] Wang W, Moe K S. Lab Notes: Silicon-vacancy Defect in HPHT-grown Type IIb Synthetic [J]. *Gems & Gemology*, 2012, 48(4): 304-305.
- [12] King J M, Moses T M, Shigley J E, et al. Characterizing Natural-color Type IIb Blue Diamonds [J]. *Gems & Gemology*, 1998, 34(4): 246-268.
- [13] Fisher D, Spits R A. Spectroscopic Evidence of GE Pol HPHT-treated Natural Type IIa Diamonds [J]. *Gems & Gemology*, 2000, 36(1): 42-49.
- [14] Smith C P, Bosshart G, Ponahlo J, et al. GE POL Diamonds: Before and After [J]. *Gems & Gemology*, 2000, 36(3): 192-215.
- [15] Lawson S C, Fisher D, Hunt D C, et al. On the Existence of Positively Charged Single-substitutional Nitrogen in Diamond [J]. *Journal of Physics: Condensed Materials*, 1998, 10(27): 6171-6180.
- [16] 宋中华, 陆太进, 苏隽, 等. 光致变色 CVD 合成钻石的特征 [J]. *宝石和宝石学杂志*, 2016, 18(1): 1-5.
- Song Z H, Lu T J, Su J, et al. Silicon-doped CVD Synthetic Diamond with Photochromic Effect [J]. *Journal of Gems and Gemology*, 2016, 18(1): 1-5.
- [17] Collins A T, Kanda H, Burns R C. The Segregation of Nickel-related Optical Centers in the Octahedral Growth Sectors of Synthetic Diamond [J]. *Philosophical Magazine Part B*, 1990, 61(5): 797-810.
- [18] Collins A T. The Characterizations of Point Defects in Diamond by Luminescence Spectroscopy [J]. *Diamond and Related Materials*, 1992, 1(5-6): 457-469.
- [19] Nazar M H, Mason P W, Watkins G D, et al. Optical Detection of Magnetic Resonance of Nitrogen and Nickel in High-pressure Synthetic Diamond [J]. *Physical Review B*, 1995, 51(23): 16741-16745.
- [20] Zaitsev A M. *Optical Properties of Diamond—A Data Handbook* [M]. Berlin: Springer-Verlag, 2001.
- [21] Collins A T. Colour Centres in Diamond [J]. *Journal of Gemmology*, 1982, 18: 37-75.
- [22] Breeding C M, Wang W. Occurrence of the Si-V Defect Center in Natural Colorless Gem Diamonds [J]. *Diamond and Related Materials*, 2008, 17(7-10): 1335-1344.
- [23] Lawson S C, Kanda H. An Annealing Study of Nickel Point Defects in High-pressure Synthetic Diamond [J]. *Journal of Applied Physics*, 1993, 73(8): 3967-3973.
- [24] Nazar M H, Neves A J, Davies G. Optical Studies of the 1.40eV Ni Center in Diamond [J]. *Physical Review B*, 1991, 43(17): 14196-14205.

# The Spectral Characteristics and Identification Techniques for Colorless and Near-colorless HPHT Synthetic Diamonds

SONG Zhong-hua<sup>1</sup>, LU Tai-jin<sup>2</sup>, SU Jun<sup>1</sup>, GAO Bo<sup>1</sup>, TANG Shi<sup>1</sup>, HU Ning<sup>1</sup>, KE Jie<sup>1</sup>, ZHANG Jun<sup>1</sup>

(1. National Gemstone Testing Center, Beijing 100013, China;

2. National Gems & Jewelry Administrative Center, Ministry of Land and Resources, Beijing 100013, China)

## Highlights:

- Gem-quality colorless HPHT synthetic diamonds from different producers were contrasted in details.
- Phosphorescence and fluorescence are still critical features for differentiating colorless HPHT synthetics from naturals.
- Boron and other impurities are main reasons for the phosphorescence, photoluminescence and FTIR, UV-Vis spectra.

**Abstract:** Melee-sized colorless HPHT synthetic diamonds mixed with natural diamonds in jewellery have been reported by gem testing laboratory. It was noted that the differences of the fluorescence and phosphorescence between natural and synthetic diamonds are the key features for quick screening in mixed diamonds. However, it is difficult to completely distinguish the two only by the differences of fluorescence and phosphorescence. In this paper, 5 colorless gem-quality HPHT synthetic diamonds were systematically investigated and characterized using multiple spectroscopic techniques, together with traditional gem testing techniques. It was found that 5 samples display no, or weak, 270 nm absorption band at the UV-Vis spectra, and the lower the color grade, the stronger the 270 nm absorption band. Infrared absorption spectra showed that all samples contain boron. The photoluminescence spectra revealed that the colorless HPHT synthetic diamonds contain N, Ni or Si-related lattice defects. Under irradiation of the ultra-short wavelength light, all samples phosphoresced strongly with blue-green color. Typical octahedral and cubic growth patterns can be clearly observed under the DiamondView™ imaging system. Although there are some differences between the samples, the HPHT synthetic diamonds can be accurately identified through careful analysis combining all features, particularly the spectral characteristics of phosphorescence and fluorescence, FTIR, UV-Vis, and photoluminescence spectra.

**Key words:** HPHT synthetic diamond; natural diamond; UV-Vis absorption Spectrometry; Infrared Spectrometry; Photoluminescence Spectrometry; fluorescence and phosphorescence characteristics

