

高温高压合成黄色钻石颜色成因及改色机理探讨

薛源¹, 何雪梅^{1,2}, 谢天琪¹

(1. 中国地质大学 珠宝学院, 北京 100083; 2. 中国地质大学 矿物岩石材料开发应用国家专业实验室, 北京 100083)

摘要: 为了从动态过程中更直观地研究黄色高温高压合成钻石的颜色成因和改色机理, 本文对 5 颗黄色高温高压合成钻石进行高温高压改色实验, 并对样品改色前后的红外光谱、光致发光光谱、DiamondViewTM图像进行了分析, 发现受合成方法限制, 高温高压法合成钻石所含缺陷较多, 除应力缺陷外, 还含有较多空穴和杂质元素, 如 N、Ni 等, 对合成钻石的品质和颜色有较大影响。同时, 通过红外光谱和光致发光光谱测试得到, 改色前、后合成钻石样品内的色心包括 (N-V)⁻、(N-V)、H3、C 心、(Ni-V)⁻、Ni-N 复合体和 Ni⁻。实验所提供的 7 GPa 高压及 1 480℃ 高温条件有助于钻石晶体内部氮的聚集, 从而改变合成钻石的类型, 即由 I b 型(含少量 A 集合体)转变为 I b+ I aA 混合型, 同时对合成钻石的颜色也产生了影响。

关键词: 合成钻石; 高温高压; 颜色成因; 缺陷

中图分类号: P619.24⁺1

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2014)00-0120-11

A tentative discussion on coloration genesis and color change mechanism of HPHT synthetic diamond

XUE Yuan¹, HE Xue-mei^{1,2} and XIE Tian-qi¹

(1. School of Gemology, China University of Geosciences, Beijing 100083, China; 2. National Laboratory of Mineral Materials, China University of Geosciences, Beijing 100083, China)

Abstract: In order to investigate coloration genesis and color change mechanism of HPHT synthetic diamond in a dynamic process, the authors conducted a HPHT experiment on yellow diamonds synthesized under the condition of high temperature and high pressure. IR spectra, low temperature PL spectra and DiamondViewTM images tested before and after the HPHT treatment show that, due to the limitations of the synthesis method, HPHT synthetic diamond has various kinds of defects, such as stress defect, vacancy and impurity elements like N and Ni. These defects greatly affect the quality and color of HPHT synthetic diamonds. The color centers of the tested samples before and after HPHT experiment are (N-V)⁻, (N-V), H3, C center, (Ni-V)⁻, Ni-N complexes and Ni⁻. The experimental physical conditions (7 GPa, 1 480℃) we adopted contribute to accumulation of nitrogen in diamond crystal. And this accumulation reaction leads to the transformation of diamond type from I b (with a bit A aggregation) to I b+ I aA mixed type and is also helpful to the change of synthetic diamond's color.

Key words: synthetic diamond; HPHT; color mechanism; defects

收稿日期: 2013-08-02; 修订日期: 2013-12-24

基金项目: 中国地质大学(北京)矿物岩石材料开发应用国家专业实验室开放基金资助项目(08A001)

作者简介: 薛源(1989-), 女, 汉族, 宝石学专业硕士, E-mail: xue.yuea@163.com。

自 20 世纪 90 年代以来, 国内外钻石市场已陆续发现具有商业价值的宝石级合成钻石。经过近些年来研究人员的不懈努力, 我国合成钻石技术已经日臻完善, 其中高温高压 (HPHT) 法合成钻石的净度、大小基本能够达到宝石级, 但是其难以去除的特征的黄色调严重影响美观程度及市场价值。

目前, 国际上主要是针对天然褐色钻石进行 HPHT 处理, 使得其颜色在改色后由褐色变为黄色、绿色、白色等。鉴于国内外关于合成钻石高温高压改色的资料较少, 本文希望通过高温高压合成钻石进行 HPHT 改色实验, 以对高温高压合成钻石的

颜色成因及 HPHT 改色工艺的改色机理进行研究, 为后续的改色工艺及鉴定工作提供参考。

1 样品介绍

本文所选取的样品为 5 粒 HPHT 法合成钻石原石 (如图 1)。样品呈立方体与八面体聚形, 为合成钻石典型晶形, 晶形完好, 晶面平坦, 棱线、棱角尖锐; 均呈黄色, 略含褐色、绿色调, 透明, 内部洁净; 样品编号分别为 H-1、H-2、H-3、H-4、H-5, 样品粒度较小, 为相同条件下合成, 宝石学特征见表 1。

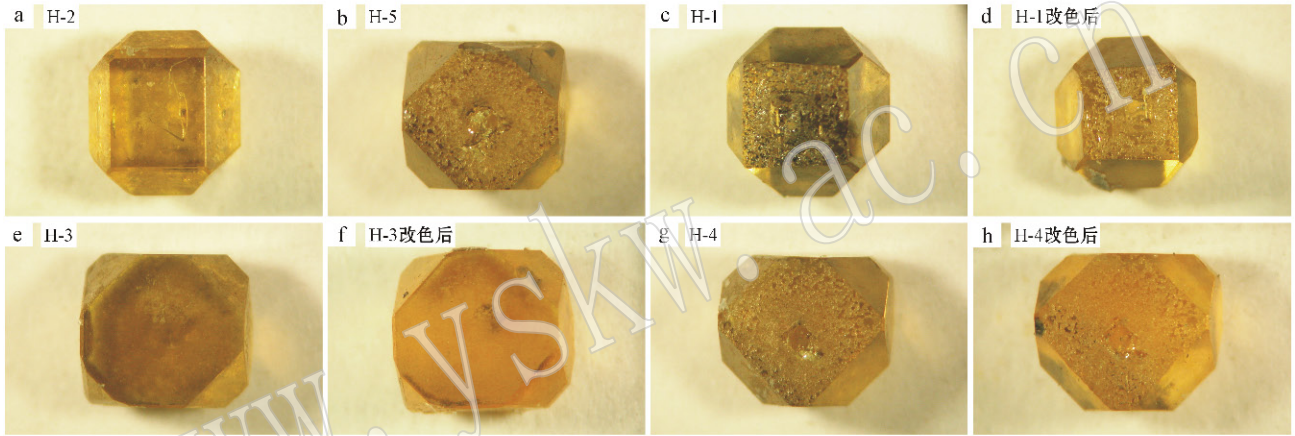


图 1 样品改色前、后对比照片

Fig. 1 Pictures of samples before and after HPHT treatment

将样品置于正交偏光镜下, 转动样品发现局部出现不规则明暗变化, 个别样品出现黑十字, 如图 2 所示, 结合合成钻石生产工艺, 判断该现象为样品内应力释放不均匀所致的异常消光, 为合成钻石常见的偏光现象。

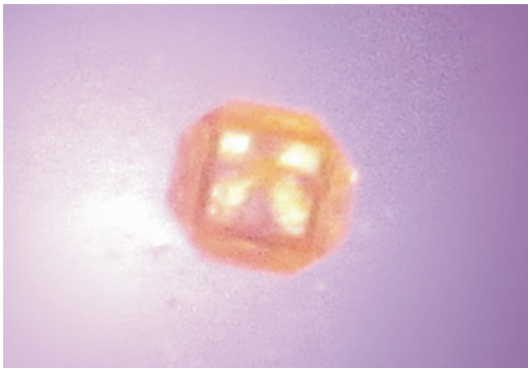


图 2 正交偏光下“黑十字”异常消光

Fig. 2 “Dark cross” anomalous extinction

天然 I b 型钻石在长波紫外下呈现黄色或橘黄色荧光, 而高温高压法合成的 I b 型钻石在长波紫外光下呈荧光惰性。本文样品在紫外荧光灯长波 (365 nm) 照射下未出现荧光特征, 而在短波 (254 nm) 紫外光下可见微弱黄色荧光。由于此次样品粒度较小, 仅样品 H-5 可见分带现象, 即八面体面呈较强白绿色, 立方体面呈黄色荧光。

2 测试方法及实验条件

高温高压实验采用吉林大学超硬材料国家重点实验室的高温高压设备——六面顶液压机对样品 H-1、H-3 和 H-4 进行了高温高压改色实验, H-2 和 H-5 作为对照样品未进行改色。实验参数如表 2 所示。

表 1 样品基本宝石学特征
Table 1 Basic gemological characteristics of diamond samples

| 样品编号 | 质量/ct | 颜色 | 荧光 | 正交偏光 |
|------|-------|-----|--------------------------------------|--------------------|
| H-1 | 0.189 | 黄色 | LW/SW 弱-无 | 异常, 黑带 |
| H-2 | 0.216 | 黄色 | LW/SW 弱-无 | 黑十字 |
| H-3 | 0.166 | 黄色 | LW 弱-无/SW 中-弱黄 | 黑十字 |
| H-4 | 0.171 | 黄色 | LW/SW 弱-无 | 斑块状扭曲+裂隙导致的局部异常干涉色 |
| H-5 | 0.182 | 黄绿色 | LW 弱-无/SW 中, 分带现象, 八面体面上较强白绿, 立方体面黄色 | 黑十字 |

表 2 样品高温高压实验物理条件

Table 2 Physics parameters of HPHT experiment

| 样品编号 | 类型 | 温度/°C | 压力/GPa | 到温时间/min | 现象 |
|------|-----------------------|-------|--------|----------|---------|
| H-1 | 孤 N+N ₂ 极弱 | 1 480 | 7 | 30 | 褐、绿色调减弱 |
| H-3 | 孤 N+N ₂ 极弱 | 1 480 | 7 | 30 | 褐、绿色调减弱 |
| H-4 | 孤 N+N ₂ 极弱 | 1 480 | 7 | 30 | 褐、绿色调减弱 |

3 测试结果

3.1 肉眼观察

对 HPHT 改色前、后的样品进行对比, 发现两者的颜色变化明显, 肉眼即可辨别。H-1、H-3 及 H-4 样品经处理后褐色、绿色调减弱, 黄色调明显增强, 如图 1 所示。

3.2 FTIR 红外光谱

红外光谱测试采用国家宝玉石质量检测中心的 Nicolet 6700 傅立叶红外光谱仪于室温下进行。测试范围: 400~4 000 cm^{-1} 扫描次数: 16 次, 分辨率

为 2 cm^{-1} , 工作电压 220 V, 实验方法为透射法。本文 5 颗样品改色前的红外光谱图和谱峰分别如图 3 和表 3 所示。

3.2.1 红外光谱归属及样品分类

约 1 350~400 cm^{-1} 为缺陷诱导单声子区 (Alan *et al.*, 2000)。各样品均出现了 1 131 cm^{-1} 和 1 344 cm^{-1} 附近的谱峰, 即含有孤氮, 为 I b 型钻石特征峰。而 1 282 cm^{-1} 附近谱峰为双原子氮 (即 A 集合体) 吸收峰, 为 I aA 型钻石特征峰。根据 1 131 cm^{-1} 和 1 282 cm^{-1} 谱峰的相对强度判断, 所有样品均为含有少量 A 集合体的 I b 型钻石。

1 975~2 500 cm^{-1} 附近的吸收峰为 C—C 所引

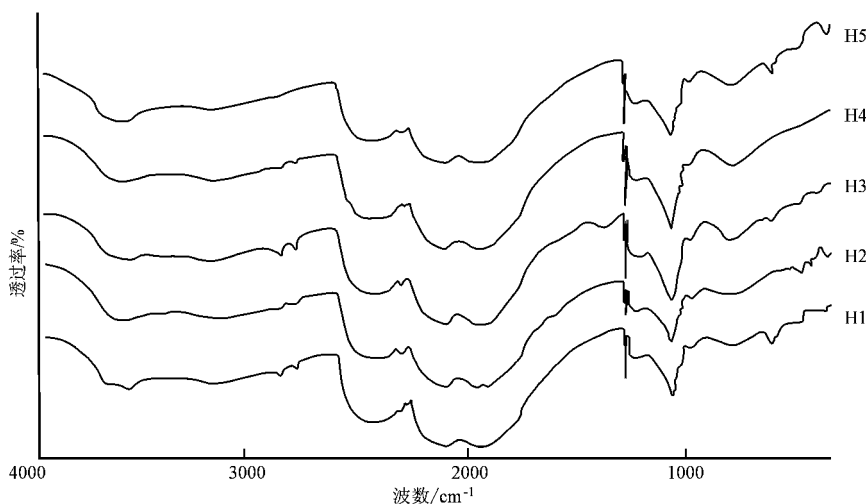


图 3 改色前样品红外光谱

Fig. 3 The FTIR spectra of diamonds before HPHT treatment

表 3 高温高压合成钻石的红外光谱

cm⁻¹

Table 3 The FTIR spectra of HPHT synthetic diamonds

| 样品 | 谱 | | | | | | | | | | | | 峰 | |
|-----|-------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|--|
| H-1 | 845s | 1 130 s | 1 283 w | 1 344 s | 1 967 s | 2 025 s | 2 158 s | 2 363 w | 2 497 m | 2 844 w | 2 915 w | 3 200 m | 3 626 w | |
| H-2 | 841s | 1 132 s | 1 295 w | 1 344 s | 1 971 s | 2 029 s | 2 157 s | 2 363 w | 2 444 m | 2 846 w | 2 925 w | 3 187 w | 3 651 m | |
| H-3 | 841s | 1 129 s | 1 287 w | 1 344 s | 1 971 s | 2 028 s | 2 158 s | 2 367 w | 2 507 m | 2 849 w | 2 918 w | 3 239 w | 3 630 w | |
| H-4 | 841 s | 1 128 s | 1 283 w | 1 344 s | 970 s | 2 028 s | 2 158 s | 2 362 w | 2 490 m | 2 845 w | 2 912 w | 3 208 w | 3 674 w | |
| H-5 | 845s | 1 132 s | 1 292 w | 1 344 s | 1 967 s | 2 021 s | 2 158 s | 2 362 w | 2 488 m | 2 845 w | 2 916 w | 3 221 w | 3 648 s | |

注：表中的 s、m、w 分别表示红外光谱谱峰的强、中、弱。

起的吸收,用两个光子相加的过程可以解释。其中, 1 975 cm⁻¹附近对应 L.O. + T.A. 2 027 cm⁻¹附近对应 T.O. + T.A. 2 160 cm⁻¹附近对应 L.O. + L.A. 2 427 cm⁻¹附近对应 2T.O.(T.A. 为横声学频率, L.A. 为纵声学频率, T.O. 为横光学频率, L.O. 为纵光学频率)(杨志军等, 2002)。

每个样品都显示出一些与 H 有关的吸收峰: 3 637 cm⁻¹附近为 H₂O 伸缩振动, 3 200 cm⁻¹附近为—OH(晶格氢)反对称伸缩振动(彭明生等, 2005),长链烷基有序排列时, C—H 反对称伸缩和对称伸缩分别为 2 918 cm⁻¹和 2 850 cm⁻¹(翁诗甫, 2010)。

蒙宇飞等(2004)指出,仅在合成橘黄色、红色钻石中出现而天然钻石中没有的红外谱峰有 998、992、989、854 和 787 cm⁻¹。本文样品中测得的 850 cm⁻¹左右的吸收带很可能与其中的 854 cm⁻¹一致。而且

H-1、H-3、H-4 样品的红外光谱中具有极微弱的 2 851、2 923 cm⁻¹吸收峰应属于合成钻石中不存在而天然钻石所具有的 2 785、2 854 和 2 923 cm⁻¹等系列吸收峰。

3.2.2 处理前后谱峰对比

经过 HPHT 实验的样品 H-1、H-3、H-4,其红外光谱图表现出相似的变化。以下以样品 H-1 改色前后红外光谱图(如图 4 所示)为例进行说明,并对改色前、后样品中 A 集体和孤氮的吸收强度之比进行计算(如表 4 所示),从而直观说明氮存在形式的转变。

高温高压处理前后,各样品红外光谱氮官能团区(1 100~1 500 cm⁻¹)出现峰位及强度的变化,反映出样品内部氮的存在形式在高温高压作用下发生了改变。处理后,1 131、1 344 cm⁻¹强度减弱,说明晶体内部孤氮含量降低。1 282 cm⁻¹强度明显增强,

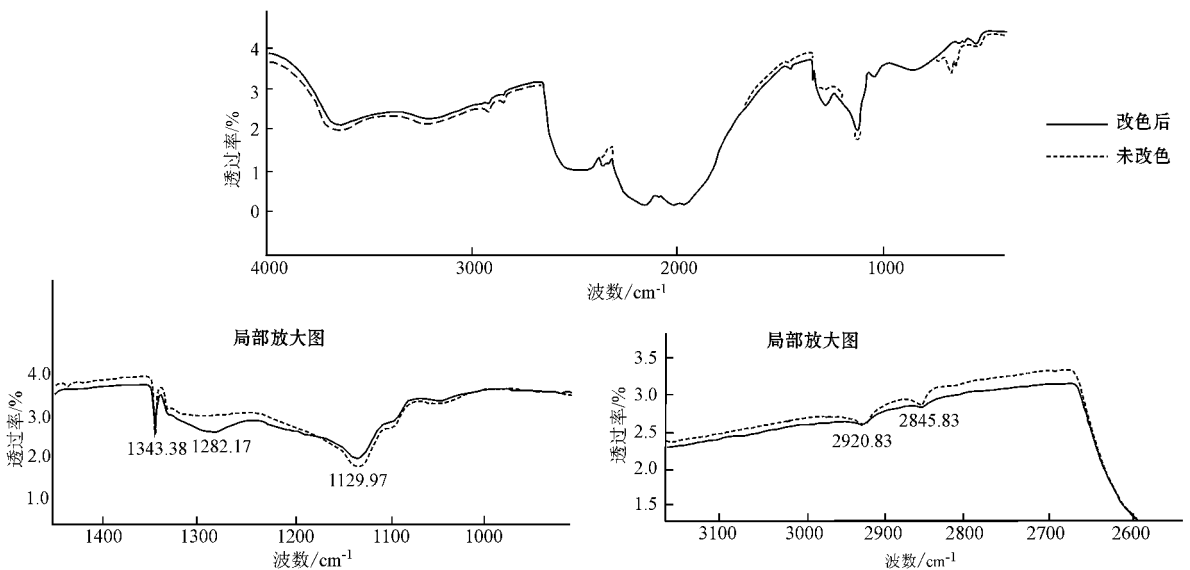


图 4 H-1 样品改色前后红外光谱对比

Fig. 4 Comparison of FTIR spectrum of sample H-1 before and after HPHT treatment

表 4 样品改色前后 A、C 心吸收度对比

Table 4 Comparison of nitrogen absorption intensity before and after HPHT treatment

| 样品编号 | N_C/N_A | 样品编号 | N_C/N_A |
|------|-----------|----------|-----------|
| H-1 | 1.16 | H-5 | 1.18 |
| H-2 | 1.17 | H-1(改色后) | 1.08 |
| H-3 | 1.51 | H-3(改色后) | 1.29 |
| H-4 | 1.54 | H-4(改色后) | 1.27 |

注: N_C 为 $1\ 130\ \text{cm}^{-1}$ 处吸收强度, N_A 为 $1\ 282\ \text{cm}^{-1}$ 处吸收强度。

说明双原子氮含量增加。这与表 4 中的计算结果相符。从表 4 中可以看到, 经过 HPHT 处理后, 3 颗样品的 C 心和 A 心在红外光谱中的吸收强度之比均发生不同程度的减小, 可以推断在加热到 $1\ 480\ ^\circ\text{C}$ 时, 样品内部单原子氮(C 心)发生了聚合, 形成更多的对氮(A 集合体)。这与 Yelissev 等(2003)和 Shigley 等(2004)的观察结果一致, 并且其继续加热到 $2\ 200\ ^\circ\text{C}$ 时, 晶格中的氮几乎全部以 A 集合体的形式出现。随着 A 集合体浓度的显著增加, 样品类型应由 I b 型转变为 I b + I aA 型(如表 5 所示)。

图 4 显示, 处理前后 $2\ 918$ 和 $2\ 850\ \text{cm}^{-1}$ 附近峰的吸收强度减弱, 说明晶格中 C—H(— CH_3 基团)含量降低。但处理过程中 C—H(— CH_3 基团)键发生断裂(苑执中等, 2002; 陆宇刚等, 2007; 王健行等, 2010)或是趋向于聚合形式转变为 C—H(亚乙烯基团 $>\text{C}=\text{CH}_2$)形式存在(苑执中等, 2002), 还需要进一步研究。

3.3 光致发光分析

样品的拉曼光致发光光谱(PL)测试于液氮温度下($77\ \text{K}$)进行, 采用 Reinsawl000 型拉曼光谱仪, 使用 $532\ \text{nm}$ 激光, 测试范围: $50\sim 6\ 475\ \text{cm}^{-1}$ 。样品 H-1、H-3、H-4 改色后和样品 H-2、H-5 未改色的光致发光光谱图和谱峰分别如图 5 和表 5 所示。

从图 5 中可以看出, HPHT 处理前后合成钻石的 PL 谱均显示出多个光致发光中心的存在, 现做如下归属:

(1) 由 $532\ \text{nm}$ 激光产生的钻石拉曼光谱中的本征峰应为 $1\ 332\ \text{cm}^{-1}$, 即 $572.7\ \text{nm}$ 峰, 一般为强峰。样品经 HPHT 处理前后均有 $572.7\ \text{nm}$ 强峰。

(2) 经 HPHT 处理前、后的样品均显示出 ZPL 为 $575\ \text{nm}$ 和 $637\ \text{nm}$ 的发光中心, 且 $637\ \text{nm}$ 处的强度明显大于 $575\ \text{nm}$ 处。这两个发光中心在 HPHT 合成钻石中普遍存在, 它们都与“氮 + 空穴心(N-

V)”缺陷有关。 $575\ \text{nm}$ 中心为中性的氮 + 空穴心, 即(N-V)心, 致粉红色至红/紫红色(石坤等, 2010)。 $637\ \text{nm}$ 中心为带负电的氮 + 空穴心, 即 $(\text{N-V})^-$ 心, 致红色, 被认为是 I b 型钻石遭到辐射损伤后在 $600\sim 800\ ^\circ\text{C}$ 退火形成(殷小玲, 2007)。但本文样品为未经过辐照的 HPHT 法合成 I b 钻石, 且经过 HPHT 处理前后的样品均出现该峰, 因此推断, 本文样品在现有的合成技术下, 生长过程中会形成空穴, 因此, 空穴与孤氮结合成 $(\text{N-V})^-$ 及 (N-V) 色心, 使钻石中存在粉色-红色组分。另外, 图 5 中所有样品位于图谱最边缘 $530\ \text{nm}$ 附近的翘起可能为 H3 发光中心(即由 A 集合体和一个空穴构成的 N-V-N 心, 致黄绿色)。因为 H3 心($503\ \text{nm}$)的最大值应在 $529\ \text{nm}$ 处(De Weerd and Van Royen, 2000), 但由于本文测试范围有限未能见到完整谱峰。H3 心的形成机理与 $(\text{N-V})^-$ 心类似, 被认为是 I a 型钻石经辐照和大于 $800\ ^\circ\text{C}$ 退火后由 A 集合体结合一个空穴形成(王健行等, 2010)。图 5 中虽然没有测到 $741\ \text{nm}$ 处的 GR1 空穴心, 但显示出较强的指示空穴存在的 $(\text{N-V})^-$ 及 (N-V) 色心, 结合红外光谱中显示有 A 集合体于 $1\ 282\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收, H3 的存在是很合理的。由此推测本文样品在其合成环境下有较多空穴形成, 但在钻石生长过程中已经与孤氮和 A 集合体发生结合, 所以 PL 光谱中无法测到 GR1 心, 但却含有较多与空穴有关的色心。

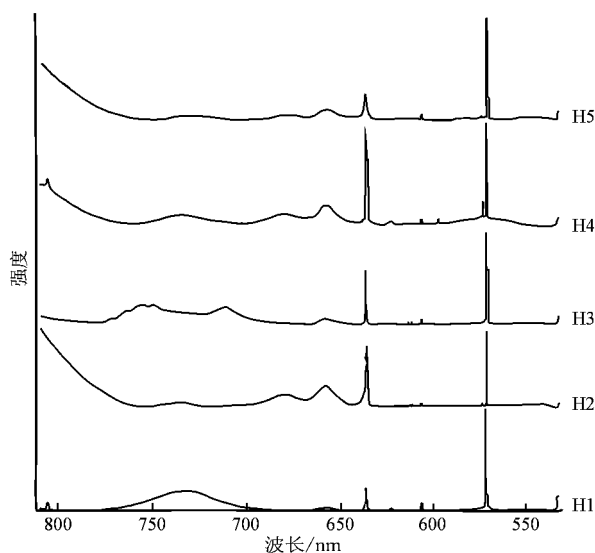


图 5 样品低温光致发光光谱图

Fig. 5 Low temperature PL spectrum of synthetic diamond samples

表 5 样品低温光致发光光谱

nm

Table 5 Low temperature PL spectrum of samples

| 样品 | 谱峰 | | | | | | | | | | | | |
|-----|-------|---------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| H-1 | 572.3 | 572.7 s | 575 w | 607 w | 623 w | 637 m | 659 w | 734 m | 807 w | | | | |
| H-2 | 548 w | 572.7s | 575 w | 607 w | | 637 s | 659 s | 681 s | 737 m | | | | |
| H-3 | 572.3 | 572.7 s | 575 w | 607 w | | 637 s | 659 w | | | | | | 有误 |
| H-4 | | 572.7 s | 575 w | 599 w | 607 w | 623 w | 637 s | 639 w | 659 m | 679 m | 738 m | 800 w | 808 w |
| H-5 | 548 w | 572.3 | 572.7s | 575 w | 607 w | | 637 s | 659 m | 681 w | 731 w | | | |

注:表中的 s、m、w 分别表示红外光谱谱峰的强、中、弱。

(3) 对于处理前后样品均具有的 ZPL 为 658 nm 和 548 nm 的峰,应分别与(Ni-V)⁻和 Ni-N 复合体有关(彭明生等,2005)。蒙宇飞等(2004)指出:在含氮量较高的钻石中,Ni⁻引起的 494 nm 吸收与(Ni-V)⁻引起的 658.4 nm 吸收,可以使晶体呈黄色(彭明生等,2005);镍-氮复合体主要引起中心位于 633 nm 和 540 nm 的宽带吸收,即产生对部分红光与绿光的吸收,而呈现黄色或黄绿色(彭明生等,2005)。同时,苑执中等(2006)在室温下对合成钻石进行紫外-可见-近红外光谱测试发现,合成钻石具有 658、691、713、733 nm 等其他种类钻石所没有的峰,认为是钻石在结构中存在过渡金属离子(Fe、Co、Ni)的缘故。这一现象与蒙宇飞等(2004)的结论一致。因此,本文认为样品在 734 nm 附近出现的谱峰应该与过渡金属离子有关,并且主要为 Ni。Hiroshi Kitawaki 和 Junko Shida(2001)对以 Ni 作为熔剂的 HPHT 合成钻石进行测试,在光致发光光谱中发现 859、844、836、822、814、808、800、793、774、747、615、598 nm 处有峰。本文样品也出现了 808、800、599 nm 处的峰,因此推断这 3 处的峰可能也与 Ni 有关。

值得进一步说明的是,据前人研究发现,合成钻石的颜色与氮和镍离子有一定的关系:当含氮量较低($<10 \times 10^{-6}$)时,晶体呈现绿色,镍离子为占据双空位的间隙 Ni⁺(即 NE4 心),EPR 中心为 NIRIM2 ($g = 2.3285$),合成钻石的吸收光谱特征为位于 884.9 和 883.0 nm 的零声子双线及 688.8 nm 的宽带和 484.3 的发光系统;当含氮量较高($>50 \times 10^{-6}$)时,晶体呈现黄色,主要由氮致色,镍离子为替代 Ni⁻,合成钻石无发光系统,吸收光谱特征为 658.4 和 493.9 nm 的零声子线,有 1332 cm^{-1} 的特征吸收,EPR 中心 $g = 2.0319$;当含氮量中等时,晶体呈黄绿色,合成钻石的吸收光谱兼有 885.6 nm 系统和 658.4 系统(彭明生等,2005)。在含氮的高温

高压合成的钻石中,绝大部分的镍经检测为 Ni⁻,只有大约 1%~2%被认为是 NE4 心(彭明生等,2005)。结合红外光谱和 PL 光谱特征,本文样品基本符合这一理论中氮量较高($>50 \times 10^{-6}$)时的现象。

(4) 由于未对样品 HPHT 处理前做液氮条件下的 PL 光谱测试,在此仅通过对比不同样品的 PL 谱图进行分析。如图 5 所示,HPHT 处理前后的 5 颗样品谱峰特征基本一致,但 548 nm 宽带发生了变化。其中,未经 HPHT 处理的 H-2、H-5 样品在 548 nm 附近可以看到明显的宽带,但其他经过处理的样品该处却未见到。548 nm 宽带与 Ni-N 复合体有关(彭明生等,2005;苑执中等,2006),这一现象意味着在 1480℃ 的高温处理下,Ni-V 复合体发生了分解。这一结论与彭明生等(2005)描述的相反,其指出当合成钻石经受高于 1700℃ 的高温热处理时,与 Ni⁻最近的一个碳原子被逐出晶格,从而形成间隙 Ni⁺,同时,单氮发生活化转移并聚合,一些氮原子被 NE4 心捕获形成一系列 Ni-N 复合体(彭明生等,2005)。

另外,有学者认为在 HPHT 处理过程中有 N-V 相关色心发生破裂,由于本文未对同一样品进行处理前后的 PL 测试,在此不做推论。验证这一理论的正确性时,定量测量处理前后样品的 N-V 有关色心的含量是非常必要的。

由于本次测试范围的限制,一些重要的谱峰未能显示,如 H3、H4、Ni 有关谱峰及 HPHT 合成钻石经 HPHT 处理后本应出现的 N3 零声子线等,在此未能进行更深入的讨论。

3.4 DiamondView™

DiamondView™测试在国家珠宝玉石质量监督检验中心于室温条件下进行。采用短波紫外光源($<230 \text{ nm}$),分别对样品紫外发光图像、磷光图像进行拍照,结果如图 6 所示。

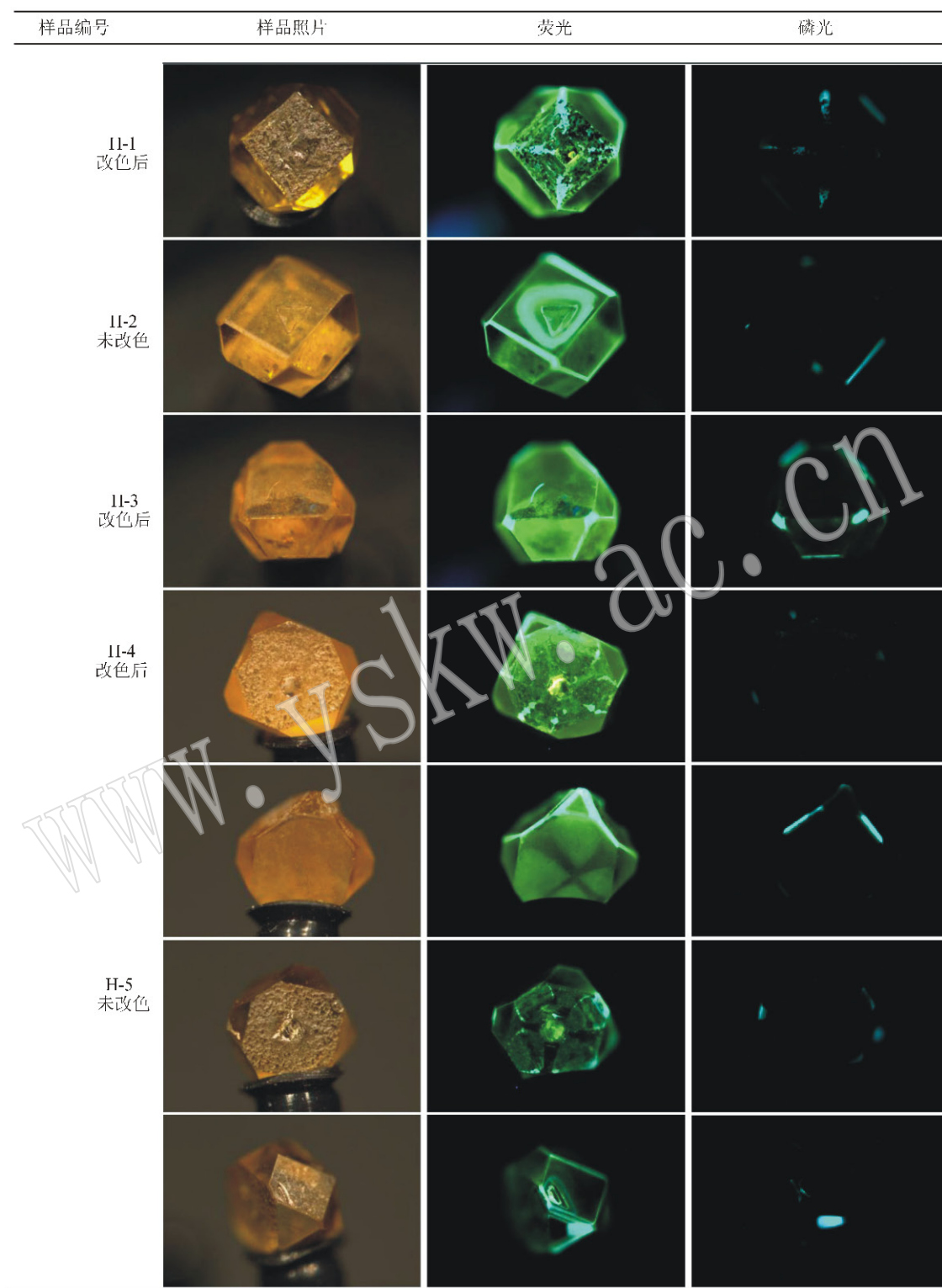


图6 样品在 DiamondView™下荧光及磷光图像

Fig. 6 DiamondView™ images of samples

本文所有合成钻石样品在 DV 下观察为黄绿色-绿色荧光, 但不同的生长区发出的光颜色不同, 且具有规则的几何图形, 受生长区控制。籽晶为强绿黄

色荧光, 无磷光; 八面体面发黄绿色光, 无磷光; 立方体面发黄绿色光, 无磷光, 沿对角线方向有蓝白色十字形荧光, 且该十字有蓝白色磷光; 菱形十二面体面

发蓝白色光,有蓝白色磷光。由于样品菱形十二面体面发育不完全,在图中表现为具有蓝白色荧光的钻石棱部。缺陷部分为蓝白色荧光,无磷光。值得说明的是,本文选取的样品均为片状,但根据同种条件下合成的粒状样品的观察发现,含有籽晶的(00 $\bar{1}$)立方体面上出现的十字形蓝白色荧光应与菱形十二面体有关,蓝白色十字荧光与{110}单形中(10 $\bar{1}$)(01 $\bar{1}$)($\bar{1}0\bar{1}$)和(0 $\bar{1}\bar{1}$)晶面重合,因此,这种十字荧光在(00 $\bar{1}$)面为蓝白色十字,但在片状样品的(001)面观察为黑色十字。

大多数研究者认为,天然钻石的DV图像颜色模式与钻石类型(即杂质元素)和晶格缺陷等有关(孙媛等,2012)。天然Ib型钻石往往呈现橙色荧光背景下伴有一系列绿色荧光(503 nm,H3中心引发)(Shigley *et al.*,2004;Titkov *et al.*,2008;Breeding *et al.*,2009);天然IIa型和IIb钻石通常呈现出由晶格位错引发的蓝色网格状纵横交错;IIb型钻石几乎总是显示蓝色或红色的DiamondView™磷光(Gaukroger *et al.*,2008;Breeding *et al.*,2009)。同时,孙媛等(2012)研究发现:DV荧光颜色和氮元素变化有关,但DV结构图像和氮无明显一致性。孙媛等(2012)结合FTIR定量分析发现,部分钻石样品中氮浓度降低时DV荧光倾向黄绿色调,升高时则更倾向蓝色调。

参考以上天然钻石DV图像颜色形成机理,结合样品PL测试结果,本文认为,HPHT合成钻石中出现的绿色荧光,指示该晶体可能存在H3缺陷(沿结晶面的剪切滑移),塑性变形或位错程度较高(Welbourn *et al.*,1996;Gaukroger *et al.*,2008)。此外,也有学者认为蓝色、绿色、黄绿色甚至橙色等复杂的DV发光颜色与钻石中的Ni缺陷有关(Wang *et al.*,2007;Lu *et al.*,2008)。

4 讨论

4.1 HPHT法合成钻石内部缺陷分析

综合分析上述测试发现,本文采用的HPHT法合成钻石所含的缺陷较多,除应力缺陷外,还含有较多空穴和杂质原子,如N、Ni等。这些晶体缺陷主要有几个原因引起:一是籽晶表面的缺陷形成了生长晶体中的位错源。张明等(2007)采用同步辐射白光貌相术对合成钻石晶体进行研究发现,籽晶周围存在大量放射状位错线。这些位错几乎都起源于籽晶

表面,终止于晶体表面,位错线平直。位错起源于籽晶,表明在籽晶表面存在着较多的缺陷。为了调节和消除由于籽晶表面存在的缺陷在生长晶体中产生的应力,形成了大量的位错。二是HPHT法的物质环境将杂质带入钻石晶格。现阶段HPHT法合成钻石主要有Ni-C系和Fe-C(H)系,它们采用的触媒分别是镍基合金和铁基合金(含有一定量的Ni)(杨志军等,2009),因此合成出来的钻石含有Ni杂质是非常合理的。杨志军等(2007)通过测试发现,铁基合成钻石中点阵缺陷的浓度及晶格扭曲程度要明显小于镍基合成钻石。研究表明,相比Ni较易进入钻石的结构而言,Fe较难于进入钻石的结构(杨志军等,2009)。这也许正是当前在钻石中发现大量与Ni有关的点阵缺陷而极少有与Fe有关的点阵缺陷报道的原因之一(杨志军等,2007,2009)。

相对于HPHT法合成钻石,天然钻石所经历的物质环境和物理环境更为复杂,但其结构有序度更高(杨志军等,2009)。这是因为钻石除了生长过程外,还应该存在“排杂”过程。天然钻石由于形成的空间较大、时间漫长,“排杂”能够较好地进行。而HPHT合成钻石生长速度过快导致“排杂”过程相对难于进行,致使缺陷能够从里延续到外(杨志军等,2009)。因此,为了提高HPHT法合成钻石的品质,应对“排杂”过程进行深入探讨。

4.2 HPHT法合成钻石颜色成因分析

根据本文PL光谱分析,HPHT合成钻石在生长过程中伴随有较多空穴形成,并与多种杂质原子相结合形成各种色心。正是由于合成钻石内有各种类型的缺陷均对晶体颜色有影响,所以HPHT法合成钻石多呈现出鲜艳的颜色和高饱和度。本文通过红外光谱和PL光谱测试出的色心有:(N-V)⁻(致红色)、(N-V)(致粉红色至红/紫红色)、H3(致黄绿色)、C心(致黄色);(Ni-V)⁻(致黄色)、Ni-N复合体(致黄色或黄绿色)和Ni⁻(致黄色)。

近年来研究发现,合成钻石中含有光学活性的镍、钴离子(彭明生等,2005)。已有研究表明,镍、钴离子可以以替代方式或间隙形式进入钻石晶格,并能与杂质氮形成复合体。根据晶体场理论,镍离子中的电子在可见光激发下会发生d-d跃迁而使钻石呈色。不同电价的镍离子可以产生不同的颜色。镍、钴离子在钻石中的赋存状态受氮、硼、氢等主要杂质的制约,因为它们将决定钻石的费米能级,而费米能级又决定了镍离子的带电状态:若费米能级为

施主能级,镍离子带负电;若为受主能级,镍离子带正电(彭明生等,2005)。在以镍为熔媒的合成钻石中,除了氮和硼,没有其它致色因素的干扰,晶格中的镍对钻石颜色的影响格外明显。

赵倩怡等(2012)对与本文同一来源的样品进行研究时还发现,钻石晶体中存在的微晶石墨对钻石颜色及透明度有较大影响。

4.3 HPHT 改色过程中缺陷转变机制分析

晶体中的原子受周围原子的牵制,一般情况下只能在平衡位置(即结点)做振动。当加热到某一温度时,其提供的热能达到某一种缺陷的缺陷形成能 μ ,所对应的缺陷即产生,且其浓度为 $C = A \exp(-\mu/kT)$ (其中 A, k 为常数),即点缺陷的平衡浓度随温度呈指数形式变化(魏光普等,2010)。由该式可知,相同温度下,缺陷形成能更小的缺陷浓度更高,因此,晶格内质点或缺陷的运动也会优先按耗能最小的方式进行。同时,晶体具有最小内能性,因此,晶格中的质点运动也是趋向于形成使晶格内能更小的组合。将缺陷的转变都视为点缺陷运动的结果,本文认为,点缺陷运动的方式主要有两种:一是空位和间隙原子的产生和复合,二是点缺陷的攀移运动,这两种运动方式都与温度有关。在高温高压处理过程中,色心的转变可以用这两种运动方式来解释。

钻石中的缺陷(如替位式氮)被碳原子锁定。由于碳原子的强聚合力,其高能垒降低了缺陷的活动性。在高压高温下,热能使缺陷克服能垒,从而扩散到钻石晶格中。虽然较高的压力对缺陷的活动性及由此对缺陷聚集的“反应”速率有负面影响,但它对钻石在高温下保持稳定(即防止钻石变成石墨)是必需的。另外一些缺陷的存在则可对反应速率产生正面影响。如空穴(钻石晶格中的空位)和空隙(位于钻石晶体两晶格位置之间的原子)能促进置换式孤氮(C缺陷)聚集成双原子氮(A缺陷)或环绕一个空穴的四氮原子(B缺陷)(De Weerd and Van Royen, 2000)。

4.3.1 与空穴有关色心的转变

苑执中等(2002)、Smith等(2000)认为,高温高压处理过程中空穴、填隙式缺陷和杂质元素减少、缺失、产生或移动,使钻石晶格发生了部分重组,即空穴和填隙子的减少或消失,使钻石的结构有序化,同时也产生了新的运动和新的结构。

根据文献中的表述,本文将钻石晶格中空穴的

运动归纳为主要3种:一是产生空穴,包括晶格中原子脱离晶格变为填隙子并产生空穴以及含空穴色心破裂并产生空穴,如(N-V)破裂时,同时产生空穴和孤氮;二是空穴被占据,在高温环境下,晶格中的填隙子开始运动,空穴和填隙式缺陷相互湮灭,其减少或消失使钻石的结构更为有序化,但是产生了新的缺陷类型,如(N-V)中空穴若被C原子占据,则形成孤氮,若被Ni占据,则形成Ni-N复合体,若被N原子占据,则形成双原子氮;三是空穴被捕获,空穴在晶格中静止或攀移过程中,当遇到结合力较强的缺陷时会被捕获,形成新缺陷类型,如空穴和可移动的N原子可形成N3心。

以上仅列举了几个反应实例,事实上,从这3种运动类型中可以演化出很多不同类型的色心,从而致使钻石颜色发生变化。

4.3.2 N的聚合趋势

现代的研究理论认为,钻石形成之初,杂质氮主要是以孤N(C中心)形式存在。在一定的条件下,孤N逐渐转变为双原子氮(A中心)。这一转变过程所需的时间较短,因而在自然界中Ib型钻石一般较少见。更进一步的转变是双原子氮(A中心)不断地转化为多原子氮(B中心)、偏析氮(D中心),并伴有N3中心产生。这一转变过程需要的时间较长。因此,自然界中钻石多为IaA-IaB型(Field, 1992; Taylor, 1996)。

结合本文及Shigley等(2004)、Yeliseyev等(2003)、李桂林等(2008)对黄色Ib型合成钻石高温高压处理的现象,加热到1480℃以上,A集合体的浓度增加,C心的浓度降低,继续加热到2200℃时,氮几乎全部以A集合体的形式出现,笔者认为钻石晶格中的氮原子有发生聚合反应的趋势,且聚合形式更为稳定,缺陷形成能更大。

本文认为,孤氮转变为A集合体致使合成钻石颜色变化,应是改色过程中发生的众多转变中的一种。本文通过测试已经确定合成钻石为多种色心共同作用致色,因此推测这些色心在高温高压环境中都会发生不同程度的变化,从而对钻石颜色造成影响,但由于实验数据有限,还有待进一步证实。

5 结论

本文通过对5颗黄色高温高压合成钻石进行高温高压改色实验,并对样品改色前、后的红外光谱、

光致发光光谱、DiamondView™图像进行分析,现结论如下:

(1) 本文采用的 HPHT 法合成钻石所含缺陷较多,除应力缺陷外,还含有较多空穴和杂质原子,如 N、Ni 等,对合成钻石的品质和颜色有较大影响。

(2) 本文通过红外光谱和 PL 光谱测试出改色前、后合成钻石样品内的色心有 (N-V)⁻(致红色)、(N-V)⁺(致粉红色至红/紫红色)、H3(致黄绿色)、C 心(致黄色)、(Ni-V)⁻(致黄色)、Ni-N 复合体(致黄色或黄绿色)和 Ni⁻(致黄色)。

(3) 实验所提供的 7 GPa 高压及 1 480℃ 高温条件有助于钻石晶体内部氮的聚集,从而改变了合成钻石的类型,即由 Ib 型(含少量 A 集合体)转变为 Ia^b + Ia^a 混合型,同时也改变了合成钻石的颜色。

References

- Alan T C, Hisao Kanda and Hiroshi Kitawaki. 2000. Colour changes produced in natural brown diamonds by high-pressure, high-temperature treatment[J]. *Diamond and Related Materials*, (2).
- Breeding C M and Shigley J E. 2009. The "type" classification system of diamond and its importance in gemology[J]. *Gems & Gemology*, 45(3):232.
- De Weerd F and Van Royen J. 2000. Investigation of seven diamonds, HPHT treated by Nova diamonds[J]. *J. Gemm.*, 27(4):201~208.
- Field J E. 1992. *The Properties of Natural and Synthetic Diamond*[M]. London: Academic Press, 81~179.
- Gaukroger M P, Martineau P M, Crowder M J, et al. 2008. X-ray topography studies of dislocations in single crystal CVD diamond[J]. *Diamond and Related Materials*, 17(3):262~269.
- Hiroshi Kitawaki and Junko Shida. 2001. Laser induced photoluminescence spectra in Gemmology[J]. *Journal of Gems & Gemmology*, (4):47.
- Li Guilin, Chen Meihua, Yan Weixuan, et al. 2008. Spectroscopic characteristics of HPHT-treated diamond[J]. *Journal of Gems and Gemmology*, 10(1):29~32(in Chinese with English abstract).
- Lu Taijin, Tatsuya Odaki, Kazuyoshi Yasunaga, et al. 2008. A colorless natural diamond showing strong orange and mixed colored fluorescence images[J]. *The Australian Gemologist*, 23(8):337~340.
- Lu Yugang, Mai Xiao, Qin Rong, et al. 2007. Tentative experiment of brown diamond under HPHT treatment[J]. *Journal of Gems and Gemmology*, 9(1):27~30(in Chinese).
- Meng Yufei, Peng Mingsheng and Chen Wenxuan. 2004. Spectroscopic studies on transition metal ions in colored diamonds[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 24(7):769~774(in Chinese with English abstract).
- Peng Mingsheng, Meng Yufei and Yang Zhijun. 2005. A new viewpoint about coloration mechanisms of fancy diamond[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 25(1):211~215(in Chinese with English abstract).
- Shi Kun, Chen Meihua, Wang Bo, et al. 2010. Structural defects and color change mechanism of HPHT-treated diamond[J]. *Superhard Material Engineering*, 22(6):43~45(in Chinese with English abstract).
- Shigley J E, Breeding C M and Shen A H. 2004. An updated chart on the characteristics of HPHT-grown synthetic diamonds[J]. *Gems & Gemology*, 40(4):303~313.
- Smith C P, Bosshart G, Ponahlo J, et al. 2000. GE POL diamonds: before and after[J]. *Gems & Gemology*, 36(3):192~215.
- Sun Yuan, Chen Hua, Qiu Zhili, et al. 2012. The Diamond View™ images of natural diamonds from three commercial diamond localities in China and their significance[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 31(2):261~270(in Chinese with English abstract).
- Taylor W P, Canil D and Milledge H J. 1996. Kinetics of Ib to Ia^a nitrogen aggregation in diamond[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60(23):4725~4733.
- Titkov S V, Shigley J E and Breeding C M. 2007. Natural-color purple diamonds from Siberia[J]. *Gems & Gemology*, 43(1):56~64.
- Wang Jianxing, Chen Meihua and Wang Lisheng. 2010. Characteristics of HPHT-treated diamonds from Russia[J]. *Journal of Gems and Gemmology*, 12(3):5~8(in Chinese with English abstract).
- Wang W Y, Hall M and Breeding C M. 2007. Natural type Ia diamond with green-yellow color due to Ni-related defects[J]. *Gems & Gemology*, 43(3):240~243.
- Wei Guangpu, Jiang Chuanhai, Zhenwei, et al. 2010. *Crystal Structure and Defects*[M]. Beijing: China Water Conservancy and Hydropower Press, 103~126(in Chinese).
- Welbourn C M, Copper M and Spear P M. 1996. De Beers natural versus synthetic diamond verification instrument[J]. *Gems & Gemology*, 32(3):156~159.
- Yang Zhijun, Li Hongzhong, Lin Feng, et al. 2007. Investigation on Raman and XPS spectrum of high-temperature and high-pressure synthetic diamond[J]. *Superhard Material Engineering*, 19(2):1~5(in Chinese with English abstract).
- Yang Zhijun, Li Hongzhong, Zhou Yongzhang, et al. 2009. Raman and PL spectra studies of natural and HPHT synthetic diamonds[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 29(12):3304~3308(in Chinese with English abstract).
- Yang Zhijun, Peng Mingsheng, Xie Xiande, et al. 2002. Micro-area analysis of diamond by micro-infrared spectrometry and its significance[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 21(3):161~165(in Chinese with English abstract).

- Yelisseyev A, Lawson S, Sildos I, *et al.*. 2003. Effect of HPHT annealing on the photoluminescence of synthetic diamond grown in the Fe-Ni-C system[J]. *Diamond and Related Materials*, 12(12): 2147~2168.
- Yin Xiaoling. 2007. Genesis of diamond coloration[J]. *Superhard Material Engineering*, 19(2): 53~56(in Chinese with English abstract).
- Yuan Zhizhong, Peng Mingsheng and Meng Yufei. 2002. Spectroscopic studies on the hpht-treatment diamonds[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 22(4): 379~382(in Chinese with English abstract).
- Yuan Zhizhong, Peng Mingsheng and Meng Yufei. 2006. Spectroscopic studies On fancy color diamonds[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 25(1): 73~76(in Chinese with English abstract).
- Zhang Ming, Yu Wanli, Luo Yongan, *et al.*. 2007. Studies of characteristics of crystal defects in diamond synthesized under different conditions[J]. *Superhard Material Engineering*, 19(6): 23~29(in Chinese with English abstract).
- 石坤, 陈美华, 王博, 等. 2010. HTHP 处理钻石的结构缺陷与颜色转变机制[J]. *超硬材料工程*, 22(6): 43~45.
- 孙媛, 陈华, 丘志力, 等. 2012. 中国 3 个商业性钻石产地天然钻石的 DiamondView™ 图像及其意义[J]. *岩石矿物学杂志*, 31(2): 261~270.
- 王健行, 陈美华, 王礼胜. 2010. 俄罗斯高温高压处理钻石特征[J]. *宝石和宝石学杂志*, 13(3): 5~8.
- 魏光普, 姜传海, 甄伟, 等. 2010. 晶体结构与缺陷[M]. 北京: 中国水利水电出版社, 103~126.
- 翁诗甫. 2010. 傅里叶变换红外光谱分析(第二版)[M]. 北京: 化学工业出版社, 297~303.
- 杨志军, 李红中, 林峰, 等. 2007. 高温高压合成金刚石的 Raman 光谱与 XPS 研究[J]. *超硬材料工程*, 19(2): 1~5.
- 杨志军, 李红中, 周永章, 等. 2009. 天然与高温高压合成金刚石的 RAMAN 与 PL 光谱研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 29(12): 3304~3308.
- 杨志军, 彭明生, 谢先德, 等. 2002. 金刚石的微区显微红外光谱分析及其意义[J]. *岩矿测试*, 21(3): 161~165.
- 殷小玲. 2007. 金刚石颜色成因探讨[J]. *超硬材料工程*, 19(2): 53~56.
- 苑执中, 彭明生, 蒙宇飞. 2002. 高温高压处理钻石的谱学研究[J]. *矿物学报*, 22(4): 379~382.
- 苑执中, 彭明生, 蒙宇飞. 2006. 不同类型彩色金刚石的谱学研究及其意义[J]. *矿物学报*, 25(1): 73~76.
- 张明, 于万里, 罗永安, 等. 2007. 不同生长条件下合成的金刚石晶体缺陷的特征研究[J]. *超硬材料工程*, 19(6): 23~29.
- 赵倩怡. 2010. 黄色合成金刚石改色实验分析(硕士学位论文)[D]. 北京: 中国地质大学.

附中参考文献

- 李桂林, 陈美华, 颜慰萱, 等. 2008. 高温高压处理钻石的谱学特征综述[J]. *宝石和宝石学杂志*, 10(1): 29~32.
- 陆宇刚, 买潇, 覃勇, 等. 2007. 高温高压处理褐色钻石的实验探索[J]. *宝石和宝石学杂志*, 9(1): 27~30.
- 蒙宇飞, 彭明生, 陈文旋. 2004. 彩色金刚石中过渡金属离子的谱学研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 24(7): 769~774.
- 彭明生, 蒙宇飞, 杨志军. 2005. 金刚石呈色机制的新观点[J]. *矿物学报*, 25(1): 211~215.