

高温高压处理褐色钻石改色机理分析

金慧颖, 金英福

(延边大学 产品设计系, 吉林 延吉 133002)

摘要: 采用红外光谱仪、拉曼光谱仪对经六面顶压机进行高温高压处理的褐色钻石进行了光谱分析, 并在此基础上进行了改色机理分析。结果显示, 含有氮杂质的 I aA、I aAB 型钻石样品在 5.6 GPa、1 650℃ 的高温高压环境下, 实验时间从 30 min 开始钻石样品的颜色由褐色改变成鲜艳的黄色, 这种现象主要与 H3 心、H4 心、N3 心和孤氮有关; 样品随着处理时间的增加呈现鲜艳的黄绿色, 这种现象主要与 H2 心、H3 心有关。

关键词: 傅立叶红外光谱; 拉曼光谱; 高温高压; 钻石; 改色

中图分类号: P578.1⁺6; P579

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2017)01-0124-05

Mechanism analysis of the color enhancement of the brown tinted diamonds with HPHT

JIN Hui-ying and JIN Ying-fu

(Department of Product Design, Academy of Fine Arts, Yanbian University, Yanji 133002, China)

Abstract: After HPHT treatment using the cubic-anvil press, the brown diamond was investigated by spectral analysis, followed by color changing mechanism analysis. The results show that brown diamond including I aA and I aAB becomes yellow 30 minutes later under the condition of 5.6 GPa and 1 650℃, which is mainly related to H3, H4, N3 centers and single nitrogen; then it will become yellowish green after HPHT treatment, which is related to H2, H3 centers.

Key words: FT-IR; micro-Raman; HPHT; diamond; color enhancement

近年来对褐色钻石的高温高压处理研究取得了重大进展(买潇等, 2004), 通过人为控制实验温度、压强及实验介质条件从而改善钻石颜色提高其价值。已有很多科学家对天然褐色、灰色及其他色调不佳的钻石进行高温高压改色研究。早在 20 世纪 60 年代原苏联科学家就提出了利用高温高压改善钻石颜色的理论, 1999 年美国 GE 公司和 LKI 公司宣布钻石经过高温高压处理, 可以改善颜色的饱和度和明度, 显著提高其色级(Moses *et al.*, 1999; Karl, 1999; Christopher *et al.*, 2000; Chalan *et al.*, 2000); 1999 年美国犹他州的 Nova 公司在清除高温

高压改色实验中因温度过高导致钻石表面烧成的石墨后, 发现钻石变成了黄绿色(Weerdt and Royen, 2000; Reinitz *et al.*, 2000; 苑执中等, 2000)。有学者在高温高压处理过程中设定压强为 6 GPa、温度为 2100℃ 左右, 持续时间不超过 30 min 甚至更短时间, 得到高饱和的绿黄到黄绿色钻石(Vins and Kononov, 2003)。由于受钻石原料的来源及实验技术条件的限制, 国内高温高压环境下对褐色钻石的改色处理研究进展缓慢, 并且改色后的钻石很难达到宝石级别(常娜等, 2014)。为了提高高温高压处理钻石的品质, 有必要对最佳处理时间进行深

收稿日期: 2016-05-20; 接受日期: 2016-11-20

作者简介: 金慧颖(1988-), 女, 讲师, 博士, 从事首饰设计制作及宝石鉴定研究, E-mail: 1306405594@qq.com; 通讯作者: 金英福(1963-), 女, 教授, 从事首饰设计制作及宝石鉴定研究, E-mail: jinyingfu@hotmail.com

入探讨。

氮是钻石中最常见的结构杂质,存在于许多点缺陷中。根据是否含有氮,钻石被划分为Ⅰ型和Ⅱ型,含氮的Ⅰ型钻石又根据氮的存在方式分为Ⅰa型、ⅠaA型、ⅠaB型和ⅠaAB型和Ⅰb型。不含氮或氮含量很少的钻石称为Ⅱ型,但在自然界非常少见。其中Ⅰa型钻石中碳原子被氮取代,并在晶格中以不同的聚合态形式存在。Ⅰb型钻石主要是杂质氮以单原子的形式随机占据碳的位置而形成,由于该结构在高温高压的环境下不稳定,易在较短的时间内转变为稳定的聚合态原子氮即A中心成为ⅠaA型。钻石长时间处于高温高压环境,双原子氮进一步聚合转化为多原子氮即B中心,以B中心为主的钻石称为ⅠaB型。大多数钻石以不同的比例混合含有A、B中心称为ⅠaAB型(常娜等,2014)。

本文在国内外学者对Ⅰa型褐色钻石高温高压改色的研究基础上,利用六面顶压机重新优化温度、压力和时间条件,对褐色钻石进行改色实验,研究高温高压处理褐色钻石的改色成因,为后续的钻石处理提供参考。

1 样品及实验仪器简介

1.1 样品介绍

实验选取的4颗褐色钻石样品(C₃、C₄、D₂、C₅)为山东蒙阴钻石。为使钻石样品在高温高压环境下保持完整,选择质量为0.21~0.29 ct、精度等级为SI₁、切工为标准圆形的褐色钻石,样品在紫外荧光灯照射下未出现荧光特征。

1.2 实验仪器简介

实验采用的六面顶压机为桂林冶金机械总厂生产的CS型人造金刚石液压机。该设备采用可编程控制器、触摸屏及压力控制仪,应用恒电压或恒功率控制器加热,通过增压器使液压系统获得超高压能力,可满足 $\varphi 30 \sim \varphi 50$ mm腔体合成工艺,是合成人造金刚石单晶的理想设备,由主机、增压器、液压系统、加热装置和电控系统等部分组成,可从6个方向向位于压机中心的样品运动,加热和保压时间到达后系统会自动转入卸压、回程工序,完成一个工作循环。

使用宝石显微镜(GIA Microscope)观察高温高压处理后钻石的变化,在显微镜的接目镜处连接数码相机(Nikon coolpix4500),把显微镜下看到的显微图像快捷地照下来,输入电脑做比较分析。钻石高温高压处理前后的红外光谱分析使用PerkinElmer公司的Spectrum One傅里叶变换红外光谱仪,光谱范围 $350 \sim 7\,800 \text{ cm}^{-1}$,分辨率优于 0.5 cm^{-1} ,工作电压220 V。因在514.5 nm氩离子激光作用下,样品会同时产生拉曼光谱和光致发光光谱,采用Uni-Think公司的UniRaman系列拉曼光谱仪可以同时测定钻石样品的光致发光光谱与拉曼光谱。

2 实验流程

采用六面顶压机对4颗钻石样品进行了高温高压处理实验,压力均设定为5.6 GPa,温度均设定为1 650℃,实验时间分别设定为30、55、60和112 min,对经不同时间段高温高压处理过的钻石进行红外光谱、拉曼光谱和光致发光光谱的测试分析。具体工艺条件和样品描述详见表1。

表1 钻石样品质量参数及高温高压工艺条件

Table 1 Gemological description of the diamond samples and HPHT process conditions

样号	<i>m</i> /ct	颜色	切工	精度	荧光性(长波)	<i>p</i> /GPa	<i>t</i> /℃	<i>t</i> /min
C3	0.21	浅褐色	良好	SI ₁	无	5.6	1 650	30
C4	0.21	浅褐色	良好	SI ₁	无	5.6	1 650	55
D2	0.29	浅褐色	良好	SI ₁	无	5.6	1 650	60
C5	0.28	浅褐色	差	SI ₁	无	5.6	1 650	112

3 结果与分析

3.1 天然钻石的红外光谱

首先对未经处理的天然钻石样品进行了红外光

谱分析,结果如图1所示。虽然每条谱线的形状和吸收峰值强度不同,但均显示有2 030、2 160和2 350 cm^{-1} 等主峰,为C—C之间的振动吸收峰,可作为判断样品为钻石的依据。1 010、1 100、1 175、1 282、1 370和1 430 cm^{-1} 等红外特征吸收峰是含有1 282

cm^{-1} 双原子氮、A心又含有 $1\,175\text{ cm}^{-1}$ 集体氮、B心的特征吸收峰,显示钻石样品类型均为IaAB型。

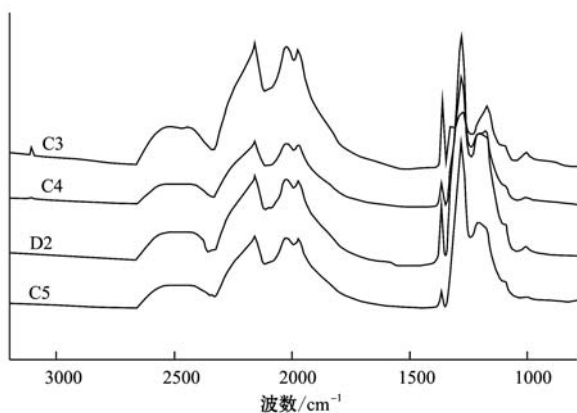


图1 天然钻石的红外吸收光谱

Fig. 1 FT-IR spectra of the diamond samples

3.2 高温高压处理钻石的外观观察

图2所示为高温高压处理前后样品的显微照片。图2a为处理前的天然褐色钻石。钻石高温高压处理30 min后,样品颜色变成鲜艳黄色(图2b)。处理55 min后,样品颜色变成鲜艳的绿黄色(图2c)。处理60 min后样品变为与图2c类似的鲜艳绿黄色(图2d)。处理112 min后变为与图2c、2d类似的鲜艳绿黄色。样品经高温高压处理112 min后,钻石亭部尖底被损伤(图2f)。这种钻石尖底被损伤的情况在处理时间从60 min已经开始,到112 min时,亭部尖底周围刻面被损伤已经很明显。通过宝石显微镜可以观察到宝石经过30 min以上的高温高压处理,所有钻石样品的颜色由褐色改善为黄色至绿黄色。但是考虑到在高温高压处理过程中钻石被损伤的危险性,处理时间应控制在30 min以内比较合理。

3.3 高温高压处理样品的FT-IR红外光谱

图3所示为钻石经过30、55、60和112 min时间高温高压处理的傅里叶变换红外线吸收光谱分析结果。图中(1)区 $900\sim 1\,500\text{ cm}^{-1}$ 范围为氮原子作为致色杂质表现在4次不同时间实验中的红外吸收峰,由于改色处理钻石原基体为天然钻石,其红外光谱特征基本同天然钻石类似,可视为Ia型钻石的重要识别标志。

(1)区D2样品在60 min高温高压处理的红外吸收光谱中有明显区别于其他时间的吸收峰,这是由于在高温高压的环境中,样品内部氮的存在形式发生了改变,晶体内部单原子氮在较短的时间内转

为双原子氮即A心,Ib型钻石转化成IaA型钻石,红外光谱特征吸收峰 $1\,282\text{ cm}^{-1}$ 强度明显增强,说明双原子氮含量增加,为IaA型钻石特征峰(薛源等,2014)。当钻石结构中不存在空穴时,将与A中心结合,形成H3中心。在高温高压生长环境中,Ia型钻石中的A中心逐渐转化为聚合型氮,即IaA型转化为IaB型钻石,B中心的红外光谱特征吸收峰为 $1\,175\text{ cm}^{-1}$ (常娜等,2014),集体氮即B中心结合空穴形成H4中心。但由于H4中心在高温高压环境中不稳定,分解为H3中心和孤氮,因混合含有A、B中心使其成为IaAB型(苑执中等,2006;石坤等,2010)。因此褐色钻石中褐色色心通过高温高压处理可以发生移动,即被释放的空穴形成一些新的色中心,导致钻石呈黄色,可明显提高钻石的颜色级别。

(2)区 $3\,000\sim 3\,500\text{ cm}^{-1}$ 范围为与氢原子相关的红外吸收光谱,只有60 min处理样品在 $3\,107\text{ cm}^{-1}$ 处显示吸收峰值,而其他样品不显示与氢原子相关的红外吸收光谱。虽然有学者报告在 $3\,107\text{ cm}^{-1}$ 处发现有与氢相关联的峰值(彭明生等,2001),但在本研究中高温高压处理后,只在1个样品中发现与氢有关的峰值。

(3)区 $4\,000\sim 5\,000\text{ cm}^{-1}$ 范围中,Ia型褐色钻石在 $4\,160\text{ cm}^{-1}$ 处的褐色附近琥珀色集中处显示吸收峰值。这种琥珀色集中现象只有在褐色钻石内部存在,是由氮原子杂质引起的缺陷而形成的峰值。从实验结果的光谱分析曲线可以得出,这种琥珀色集中现象经过高温高压处理后可以完全消失。

3.4 光致发光分析

钻石经过30、55、60、112 min时间高温高压处理后,为确认H4、H3的颜色中心,以488 nm氦镉激光作为光源,在液氮温度下检测高温高压处理钻石的光致发光光谱(图4)。光谱分析得出,若钻石为IaB型,B集体氮围绕空穴产生1个ZPL(零声子线),在496.4 nm的H4心(集体氮B中心结合空穴)吸收(石坤等,2010)。由于H4中心结构不稳定,经高温高压处理钻石结构发生变形,分解成H3和孤氮,从而496.4 nm消失,钻石褐色减弱(苑执中等,2002)。若钻石为IaA型,则A集体氮围绕空穴产生1个ZPL,在503 nm处的H3心或986 nm处的H2心吸收(石坤等,2010)。H3中心作为钻石产生黄色颜色的中心,高温高压处理后如光谱所示,是钻石形成鲜艳黄色的重要依据。高温高压处理后样品

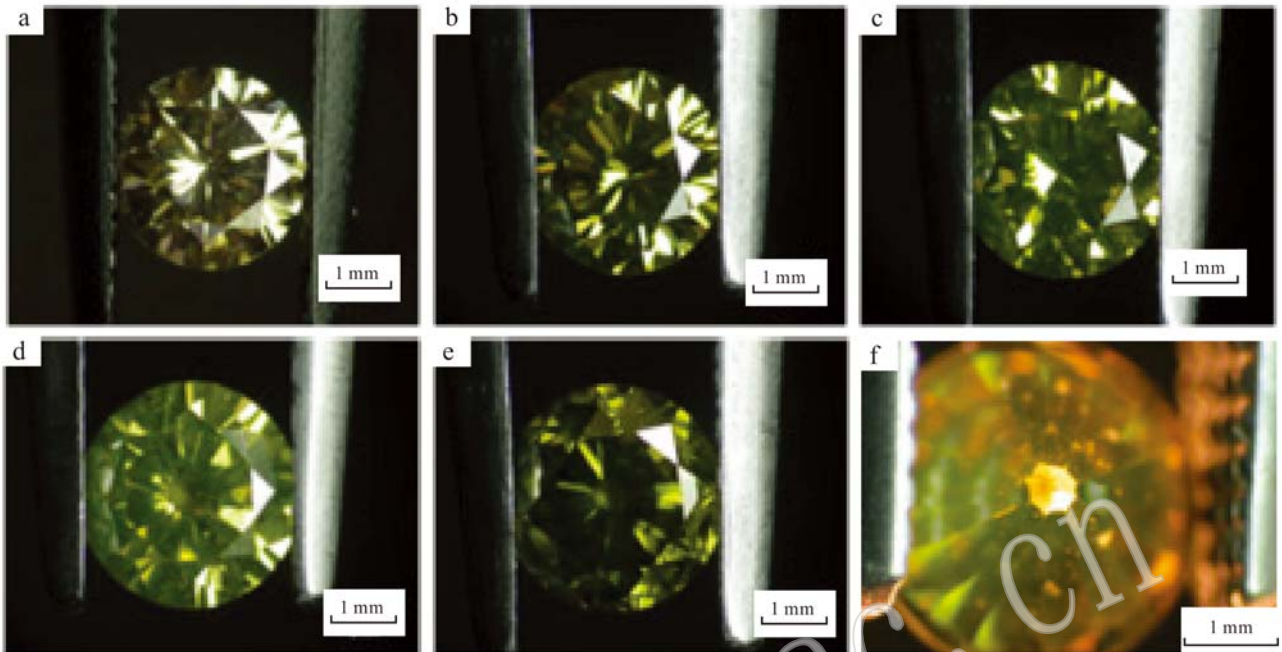


图 2 钻石样品经高温高压处理不同时间的显微照片

Fig. 2 Optical microphotographs of the diamonds

a—处理前; b—高温高压处理 30 min; c—高温高压处理 55 min; d—高温高压处理 60 min; e—高温高压处理 112 min;

f—高温高压处理 112 min 刻面损伤

a—before treatment; b—with HPHT 30 min; c—with HPHT 55 min; d—with HPHT 60 min; e—with HPHT 112 min; f—cutlet damage with HPHT 112 min

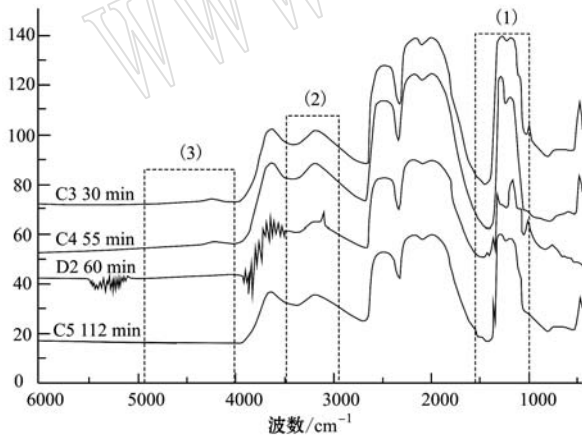


图 3 高温高压处理钻石的红外吸收光谱

Fig. 3 FT-IR spectra of the diamond samples after HPHT treatment

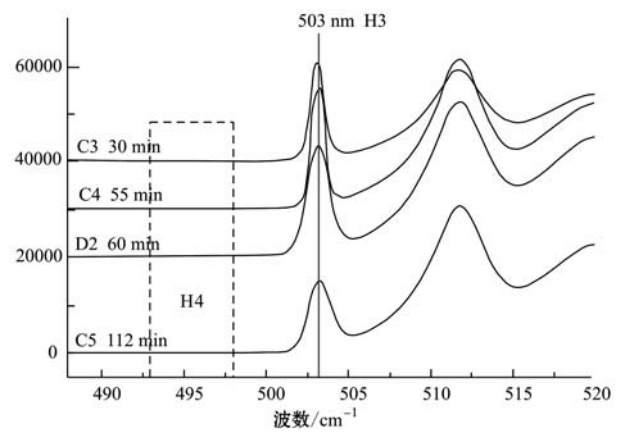


图 4 高温高压处理钻石的光致发光光谱

Fig. 4 Photoluminescence spectra of diamond samples after HPHT treatment

颜色变成鲜艳的绿黄色,主要是由H2、H3心共同导致的,在高温高压环境下,H3心将与孤氮发生反应,转变为H2心和氮,氮在 1322 cm^{-1} 处产生吸收峰,导致钻石呈黄绿色(Collins, 2001)。

图 5 为确认钻石经高温高压处理后局部碳是否

石墨化的拉曼光谱。虽然所使用的光源由于荧光性效果,减弱了钻石的特有峰值,但在 1332 cm^{-1} 处均显示了钻石的主要峰值,而在能显示石墨特性的 1600 cm^{-1} 处没有看到峰值。这说明本次高温高压处理实验中没有发生碳被石墨化的现象。在图 2 中看到的 60 min 以上时间处理时,钻石亭部尖底周围的损伤

可判断为由于应力集中而引起的机械性损伤。

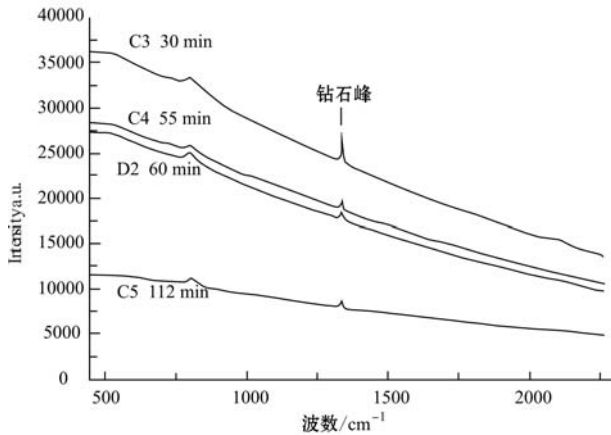


图5 高温高压处理钻石的拉曼光谱

Fig. 5 Raman spectra of the diamond samples after HPHT treatment

4 结论

褐色钻石通过 5.6 GPa、1 650℃ 的高温高压处理颜色得到改善,实验时间从 30 min 开始钻石颜色改变成鲜艳的黄色。颜色发生改变的原因主要是由于褐色钻石中褐色色心通过高温高压处理发生移动,即被释放的空穴形成一些新的色中心形成了黄色中心 H3,导致钻石呈黄色。随着处理时间的增加样品呈现鲜艳的黄绿色,这主要由 H2 心、H3 心共同作用导致,H3 心与孤氮发生反应,转变为 H2 心和氮,氮在 1 322 cm^{-1} 处产生吸收峰,导致钻石呈黄绿色。

References

- Chalan J P, Fritsch E and Hänni H A. 2000. Identification of GE POL diamonds: A second step[J]. *The Journal of Gemmology*, 27(2): 73~78.
- Chang Na, Liu Yonggang and Xie Hongsen. 2014. Research progress of HTHP modification of brown diamond with type Ia[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 34(1): 53~58(in Chinese).
- Christopher P S, George B, Johann P, *et al.* 2000. GE POL diamonds: Before and after[J]. *Gems & Gemology*, 36(3): 192~215.
- Collins A T. 2001. The colour of diamond and how it may be changed [J]. *Journal of Gemmology*, 27: 341~359.
- Karl S. 1999. Clues to the process used by general electric to enhance the GE POL diamonds[J]. *Gems & Gemology*, 35(4): 186~190.
- Mai Xiao, Chen Meihua and Chen Zheng. 2004. HPHT treatment technology of diamond[J]. *Journal of Gems and Gemmology*, 6(4): 22~24(in Chinese with English abstract).
- Moses T M, Shigley J E, McClere S F, *et al.* 1999. Observations on

GE-processed diamonds: A photographic record [J]. *Gems & Gemology*, 35(3): 14~22.

- Peng Mingsheng, Yang Zhijun and Yuan Zhizhong. 2001. Hydrogen self-trapping model for diamond[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 21(3): 312~314(in Chinese with English abstract).
- Reinitz I M, Buerki P R, Shigley J E, *et al.* 2000. Identification of HPHT treated yellow to green diamonds[J]. *Gems & Gemology*, 36(2): 128~137.
- Shi Kun, Chen Meihua and Wang Bo. 2010. Structural defects and color change mechanism of HTHP-treated diamond[J]. *Superhard Material Engineering*, 22(6): 43~45(in Chinese with English abstract).
- Vins V G and Kononov O V. 2003. A model of HPHT color enhancement mechanism in natural gray diamonds[J]. *Diamond and Related Materials*, (12): 542~545.
- Weerd F D and Royen J V. 2000. Investigation of seven diamonds HPHT treated by Nova diamonds[J]. *The Journal of Gemmology*, 27(4): 201~208.
- Xue Yuan, He Xuemei and Xie Tianqi. 2014. A tentative discussion on coloration genesis and color change mechanism of HPHT synthetic diamond[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 33(S1): 120~130(in Chinese with English abstract).
- Yuan Zhizhong, Peng Mingsheng and Meng Yufei. 2002. Spectroscopic studies on the HPHT-treated 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*, 26(1): 73~76(in Chinese with English abstract).
- Yuan Zhizhong, Peng Mingsheng and Yang Zhijun. 2000. Colour-treated yellowish-green diamond under high pressure and temperature [J]. *Journal of Gems and Gemmology*, 2(2): 29~30(in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 常娜,刘永刚,谢鸿森. 2014. Ia型褐色金刚石高温高压改色研究进展[J]. *矿物学报*, 34(1): 53~58.
- 买潇,陈美华,陈征. 2004. 钻石高温高压处理技术[J]. *宝石和宝石学杂志*, 6(4): 22~24.
- 彭明生,杨志军,苑执中. 2001. 氢在金刚石结构中的自陷模型[J]. *矿物学报*, 21(3): 312~314.
- 石坤,陈美华,王博. 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.
- 薛源,何雪梅,谢天琪. 2014. 高温高压合成黄色钻石颜色成因及改色机理探讨[J]. *岩石矿物学杂志*, 33(S1): 120~130.
- 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*, 26(1): 73~76.
- 苑执中,彭明生,杨志军. 2000. 高温高压处理改色的黄绿色金刚石[J]. *宝石和宝石学杂志*, 2(2): 29~30.