

钻石的紫外-可见-近红外光谱与光致发光光谱 温敏特性及其鉴定指示意义

严雪俊¹, 严俊^{1,2}, 方彪¹, 陶金波³, 盛嘉伟², 张俭^{2*}

¹浙江方圆检测集团股份有限公司, 浙江 杭州 310013;

²浙江工业大学材料科学与工程学院, 浙江 杭州 310014;

³浙江省产品质量安全检测研究院, 浙江 杭州 310013

摘要 以液氮温度(约 77 K)至室温渐变的样品测试温度,通过紫外-可见-近红外(UV-Vis-NIR)吸收光谱、405 nm 激发光源的光致发光(PL)光谱,结合傅里叶变换红外光谱与钻石观测仪(DiamondView™),分别对典型的经后期高温高压或辐照处理的天然钻石、高温高压合成钻石和化学气相沉积合成钻石进行光谱学特征研究。结果表明:在不同激发光源或检测环境温度下,钻石的 UV-Vis-NIR 吸收光谱与 PL 光谱中具有指向性的特征吸收与已有文献报道结果存在一定的差异。钻石的指纹及其经优化处理的特征吸收较多出现明显的温敏特性,随着样品温度的升高,吸收峰的强度逐渐降低,部分吸收峰消失。钻石吸收光谱中的温敏特征吸收可为其检测、筛选提供指向性依据,同时对开拓新的钻石功能化应用有借鉴意义。

关键词 光谱学; 钻石; 紫外-可见-近红外吸收光谱; 光致发光光谱; 温敏性; 鉴定

中图分类号 O433.4;O474

文献标识码 A

doi: 10.3788/AOS201939.0930005

Temperature Sensitivity of UV-Visible-Near Infrared and Photoluminescence Spectra of Diamond and Its Significance for Identification

Yan Xuejun¹, Yan Jun^{1,2}, Fang Biao¹, Tao Jinbo³, Sheng Jiawei², Zhang Jian^{2*}

¹Zhejiang Fangyuan Test Group Co., Ltd., Hangzhou, Zhejiang 310013, China;

²College of Materials Science and Engineering, Zhejiang University of Technology,
Hangzhou, Zhejiang 310014, China;

³Zhejiang Provincial Institute of Product Quality and Safety Inspection,
Hangzhou, Zhejiang 310013, China

Abstract Under gradually varying temperatures from liquid nitrogen temperature to room temperature, the spectroscopic characteristics of some typical natural diamonds after high temperature high pressure treatment and synthetic diamonds after high temperature high pressure or chemical vapor deposition processing are investigated by ultraviolet-visible-near infrared (UV-Vis-NIR) spectroscopy and photoluminescence (PL) spectroscopy with 405 nm excitation source combined with Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy and DiamondView™. The results show that the directional feature absorptions in UV-Vis-NIR and PL spectra under different excitation light sources or test temperatures are not completely consistent with previous reports. These absorptions show clear temperature sensitivity, which attribute to the fingerprint and optimized feature absorptions. As the ambient temperature increases, the characteristic absorption peak intensity decreases gradually and some characteristic absorption peaks even disappear. The temperature-sensitive features of the diamond absorption spectra can provide important technical support and theoretical basis for the detection, screening, and characterization of diamonds, and also provide important reference for their new functional applications.

Key words spectroscopy; diamond; ultraviolet-visible-near infrared absorption spectroscopy; photoluminescence

收稿日期: 2018-10-25; 修回日期: 2019-03-29; 录用日期: 2019-05-16

基金项目: 国家自然科学基金(21173193)、浙江省自然科学基金(LY18E020014, LY1E020015)、浙江省公益技术应用研究(2017C37001)、浙江省质监公益科研项目(20170206)

* E-mail: yan_j_zjut@163.com

spectroscopy; temperature sensitivity; identification

OCIS codes 300.1030; 160.2220

1 引 言

近年来,天然钻石与化学气相沉积(CVD)、高温高压(HTHP)法合成钻石的归属定性,以及钻石是否经后期辐照、高温高压、高温高压退火处理或上述多种工艺综合处理的判定,是钻石检测领域的热点与难点问题^[1-7],且随着制备及优化处理技术的隐蔽性、多样化、复杂性提升,检测与定性的难度也日益加大^[8-9]。综合运用钻石中内部包裹体、超强短波下显微生长结构的形貌特点^[5,10]、光致发光(PL,荧光与磷光的颜色或有无荧光、磷光)^[2,11-14]与光谱学[如紫外-可见光-近红外(UV-Vis-NIR)、PL、阴极发光与红外光谱]等特征,对钻石进行综合检测并予以定性^[15-18],是目前钻石检测与筛选技术领域通用的常规方法,也是最大程度地实现精准、客观的钻石检测的必要方法。

UV-Vis-NIR吸收光谱与PL光谱联用技术,在钻石检测、筛选与定性中发挥着至关重要的作用。合成钻石中多掺杂氮、硼、镍等元素,这些元素均为半导体材料。低温技术在半导体材料的精细结构、成分分析中有十分重要的应用。随着样品温度的降低,半导体中某些杂质的光谱特征吸收峰强度变大,峰形锐化,提高了检测灵敏度,有利于观察材料的精细结构。鉴于此,研究人员针对钻石在常温与液氮温度下的UV-Vis-NIR与PL光谱特征进行了大量研究,但对同一样品在液氮温度至室温下光谱的动态变化特征鲜有报道。不同的激发光源对同一样品的检测结果存在差异^[14,19-20],对钻石的定性亦会出现不同的指向性判断。就PL光谱在钻石检测分析中的应用而言,已有研究较多采用紫外区325,365,

370 nm,可见光区457,488,514,532,633 nm,或近红外区785,830 nm等波长的激发光源,极少采用405 nm作为激发光源研究钻石的PL光谱特性。鉴于目前国内相关珠宝检测机构在日常珠宝检测中多用405 nm光源的PL光谱,以405 nm为激发光源且在不同的测试温度下对钻石光学中心(色心)^[21]的PL光谱进行研究很有必要。本文以405 nm光源作为PL光谱的激发光源,以液氮温度至室温的渐变温度为样品测试温度,以不同色系、不同类型或经不同工艺优化处理后的天然钻石、HTHP或CVD法合成的钻石为研究对象,深入探究液氮温度至室温渐变温度下样品UV-Vis-NIR吸收光谱与PL光谱的动态特征。该研究对丰富钻石的光谱学特征具有一定的补充作用,同时为钻石检测、筛选及其功能化应用提供了借鉴与技术支撑。

2 样品与测试方法

2.1 实验样品

涉及的典型样品共5颗,其主要的物理特征及归属类型见表1,对应的红外光谱如图1所示。部分样品为客户送检样品或购于郑州某钻石生产制备公司。表1中钻石的质量以克拉(国际通用钻石计重规则,单位符号为ct,1 g=5 ct)计算。通常依据杂质氮(N)原子在钻石晶格中的存在形式及特征,将钻石分为I型(含有N原子)和II型(不含N或含极微量N);I型可细分为Ia型(集合N)与Ib型(孤氮,样品红外光谱约在1344 cm⁻¹和1131 cm⁻¹处出现特征吸收);Ia型又可细分为IaA型(含2个N原子,样品红外光谱约在1282 cm⁻¹处出现特征吸收),IaAB型(含3个N原子,样品红外光谱约

表1 5颗典型钻石样品的物理特征

Table 1 Main physical properties of the five typical diamond samples studied in this work

Sample	No.	Internal feature	Mass /ct	Type, color, and processing
Natural diamond	ND-001	Cloud, plume	0.232	IaA, yellow-green, irradiation and HTHP annealing
	ND-003	Plume	0.313	IaAB, violet, irradiation and HTHP annealing
	ND-007	Light	0.240	IaA, blue, irradiation
HTHP synthetic diamond	SD-005	Metallic luster inclusion	0.305	Ib, yellow
CVD synthetic diamond	SD-012	Plume, needle point	0.535	II, colorless

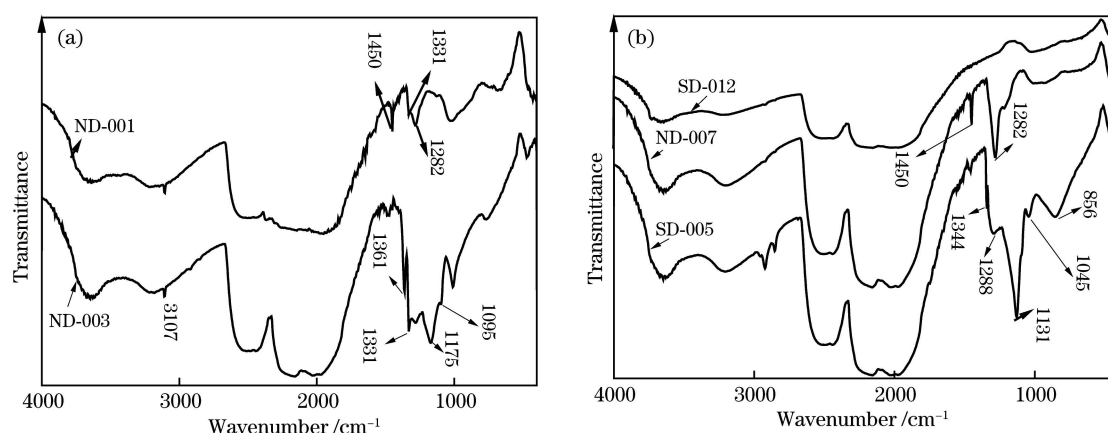


图1 样品傅里叶变换红外光谱。(a)样品 ND-001与 ND-003;(b)样品 ND-007, SD-005与 SD-012

Fig. 1 Fourier transform infrared spectra of the samples studied in this work. (a) Samples ND-001 and ND-003; (b) samples ND-007, SD-005, and SD-012

在 1282, 1175, 1361~1371 cm^{-1} 处出现特征吸收), IaB 型(含 4~9 个 N 原子, 样品红外光谱约在 1175, 1361~1371 cm^{-1} 处出现特征吸收)。需要说明的是, 同一钻石可以是多种类型的结合体。

2.2 实验方法

采用 GEM 3000 型光纤光谱仪(附积分球, 广州标旗仪器有限公司)测试样品的 UV-Vis-NIR 吸收光谱。测量波长范围为 200~1000 nm。单次测量时 CCD 采集的积分时间为 90 ms, 平均次数为 30 次, 平滑宽度为 1。样品的 PL 光谱检测借助 GEM 3000 光谱仪平台, 激发光源波长为 405 nm。样品 UV-Vis-NIR 及 PL 光谱测试环境温度为近液氮温度(约 77 K)至室温(约 293 K)。测试时, 将待测样品浸入自制的盛满液氮的容器中, 约 1~2 min 后取出并立刻进行光谱采集。间隔一定时间, 随测试环境温度的升高采集样品的 UV-Vis-NIR 吸收光谱与 PL 光谱。

采用 Bruker Tensor 27 型光谱仪(德国 Bruker 公司)测定样品的红外光谱, 扫描范围为 400~4000 cm^{-1} , 背景与样品的扫描次数均为 64 次, 分辨率为 2 cm^{-1} 。测试中采用 PIKE(Uplr™)漫反射测量模块, 测试温度为室温。

采用 DiamondView™ 观察仪(英国 De Beers 公司)观察样品荧光显微结构图像。样品的显微光学图像及相应的荧光与磷光图像均由仪器附带的图像软件获取。

3 实验结果与讨论

3.1 黄色钻石的 UV-Vis-NIR 光谱与 PL 光谱温敏特性

样品 ND-001 为淡黄绿色, 其红外光谱如图 1(a)

所示, 可见 1282 cm^{-1} 处归属双 N 的 A-Center、1131 cm^{-1} 处归属孤 N 的 C-Center 与仅出现在天然钻石中与碳原子相关的 1361 cm^{-1} 处吸收谱线^[15,19,21], 同时出现与 H 相关的 3107 cm^{-1} 及 1405 cm^{-1} 处的吸收, 据此将该钻石归属为 IaA 型^[21-23]。样品在液氮至室温渐变温度下的 UV-Vis-NIR 吸收光谱如图 2(a) 所示, 可见因高能电子束辐照、再经高温退火处理后产生的 593 nm 处(该吸收峰位的归属与 N 相关的结构缺陷有关)^[15,24] 与 740 nm 处(不带电的结构空位即 V^0 , GR1 色心)^[19,21] 的色心吸收。这些吸收是金刚石受能量高于晶体阈值的射线辐照时, 其中的碳原子被打入间隙位置, 形成一系列空位-间隙原子对, 使金刚石电子结构发生变化, 进而产生的一系列特征吸收^[19,21]。光谱中还可见因辐照后退火或辐照后再经 HTHP 退火处理产生的 985 nm 处 H_2 缺陷吸收, 归属为带负电的双 N 夹一空位, 即 (N-V-N)⁻^[5,19]。样品 ND-001 经辐照优化处理的定性与其红外谱图中因辐照产生的 1450 cm^{-1} 处归属为间隙氮的 H1a 吸收的指向性一致。593 nm 和 985 nm 处的吸收可使钻石伴有绿色的体色^[19]。温度可引起钻石晶格振动状态的变化或声子激发状态的变化, 且温度导致晶体常数变化进而引起能带结构的变化或能带边缘的移动, 因此, 该样品的吸收谱图中除可见 740 nm 处的吸收峰外, 还可见尚未报道的与 GR1 色心 740 nm 邻近的 721 nm 和 673 nm 处的吸收峰, 同时出现 620 nm 处较宽的吸收带。上述 985, 740, 721, 673, 593 nm 处的吸收皆表现出极明显的温敏特性, 即随着测试时间的延长(1 s→3 s→5 s→7 s, 下同), 样品温度迅速升高, UV-Vis-NIR

吸收光谱中 985 nm 和 740 nm 处吸收峰的强度逐渐降低,一定时间后其谱图中 985,721,673 nm 处的吸收基本消失,仅见 740 nm 处微弱的吸收[图 2(a)及插图]。上述钻石光学缺陷的温敏特征

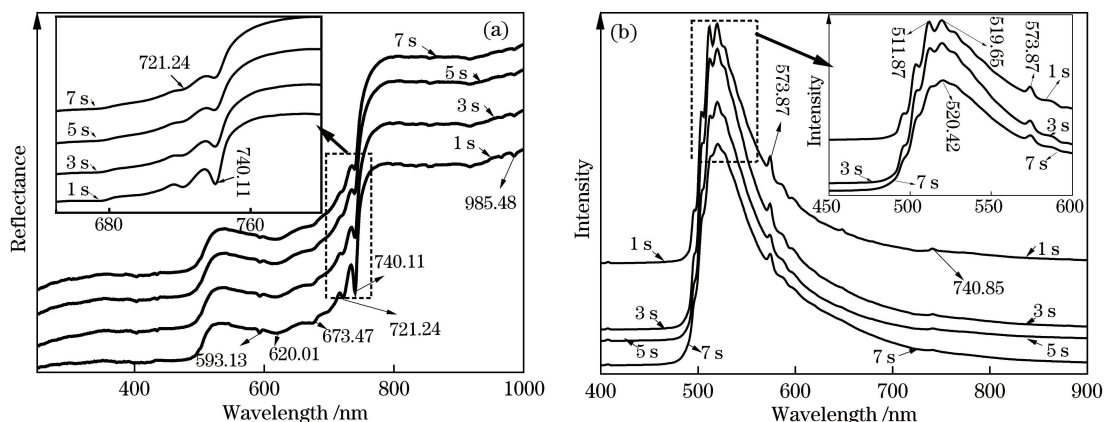


图 2 升温过程中样品 ND-001 的动态 UV-Vis-NIR 吸收光谱与相应的 PL 光谱。

(a) UV-Vis-NIR 吸收光谱;(b) PL 光谱

Fig. 2 Dynamic UV-Vis-NIR absorption spectra and PL spectra of ND-001 with the increasing temperature.

(a) UV-Vis-NIR absorption spectra; (b) PL spectra

在以 405 nm 为激发光源的 ND-001 样品的 PL 光谱中[图 2(b)],清晰可见 740 nm 处归属为不带电的结构空位(记为 GR1)与归属为不带电的单个取代氮原子毗邻 1 个空位的 574 nm 处光学缺陷(记为 NV^0)。Breeding 等^[27]认为 PL 光谱中出现的 574 nm 处的弱吸收常出现在处理过的钻石中,未经后期处理的钻石则少见该处的色心吸收,该结论与样品 ND-001 相应的 UV-Vis-NIR 吸收光谱中出现的因辐照产生的归属 $(N-V-N)^-$ (2 个取代氮原子掺杂 1 个空位且带负电,记为 H2)的光学缺陷,即 985,740,595 nm 处吸收峰的指向性特征完全吻合。同时,在液氮温度下样品 PL 光谱中还可见 520 nm 与 512 nm 处吸收峰,初步推测分别归属 $(N-V-N)^0$ (2 个取代氮原子掺杂 1 个空位且不带电,记为 H3)与 $(4N+2V)$ (含 4 个氮原子与 1 个空位且不带电,记为 H4)的光学缺陷^[12,27]所对应的吸收,与文献[19]中 H3、H4 光学中心分别位于 503 nm 与 496 nm 处的峰位相比,存在明显的红移。在上述 PL 光谱中,740 nm 与 574 nm 两处的特征吸收表现出一致的温敏特性[图 2(b)及插图]。如图 2(b)插图所示,随着时间的推移及样品温度的升高,512 nm 处的 H4 特征峰位逐渐消失,仅见 520 nm 处 H3 缺陷的吸收,这与文献[12]钻石 PL 光谱中 H4(496 nm)特征吸收在室温下未见但在液氮温度下清晰可见的表述完全一致,但 512 nm 与

与文献[25-26]结果一致,可解释为随着钻石检测时温度的升高,金刚石晶格内多声子参与的热复合概率增大,激发态接近导带的光学中心最先减弱并消失。

520 nm 两处零声子线缘何出现红移机制,有待下一步工作的解析。

3.2 酒红色、蓝色钻石的 UV-Vis-NIR 光谱与 PL 光谱温敏特性

为探究上述黄色钻石所表现出的温敏特征是否同样出现在其他色系的钻石中,以酒红色与蓝色钻石为例予以论证。

样品 ND-003 呈酒红色,属 IaAB 型,其 UV-Vis-NIR 吸收光谱中出现未曾报道的 837 nm 处的吸收带及 615 nm 处的吸收峰[图 1(a)],同时可见使钻石呈粉色的 553 nm 处的吸收带,多认为该吸收带源于钻石的塑性变形^[19,24,27]。此外,清晰可见源于钻石自身或因辐照再经退火或高温高压退火形成的 1 个取代氮原子毗邻 1 个空位且带负电荷的光学缺陷(记为 NV^-),即 637 nm 处的吸收^[5,19],以及 $H2(N-V-N)^-$ 色心即 985 nm 处的吸收。在上述特征吸收中,985,636,615 nm 处的指向性特征吸收峰也表现出极明显的温敏特性[图 3(a)及插图]。图 3(b)所示为该样品的 PL 光谱,可见 415 nm 处归属叁氮中心的天然钻石指纹性吸收,在 420~550 nm 波段可见 429,439,452 nm 处同样归属为双氮的吸收峰位^[11,20,22],该钻石的天然属性与 DiamondView™ 下钻石荧光图像中出现的环状结构条纹的指向性一致[图 3(b)插图]。与样品 ND-001 相似,ND-003 样品的 PL 光谱中 518 nm 与

512 nm处出现相邻的双吸收,这两处吸收是否可以归属为H3与H4的特征吸收仍有待论证;518 nm和512 nm处吸收峰位随着样品温度的升高出现简并,仅形成513 nm处的简并吸收。在570~650 nm波段出现的具有温敏特性的575,588,632 nm处特征吸收,588 nm与632 nm处的特征吸收峰位归属有待进一步解析。

另一钻石样品ND-007呈蓝色,在其UV-Vis-NIR吸收光谱中一般可见因辐照导致的GR1色心缺陷,表现为740 nm与744 nm处的双吸收^[15,19],但在本样品中未见744 nm处的吸收峰,而在其毗邻位置出现了722 nm和675 nm处的吸收,且该样品经辐照的定性与其对应的红外谱图中 1450 cm^{-1} 处特征吸收的指向吻合[图1(b)]。结合样品ND-001的吸收光谱可见,经辐照处理的ND-001与

ND-007样品的吸收光谱中740 nm及其邻近位置722 nm、675 nm处皆出现特征吸收,因此722 nm和675 nm附近的吸收是否可以同740 nm处的吸收一并归属为GR1光学缺陷仍有待论证。此外,在622 nm处出现较宽的吸收带,该吸收带的归属尚不明晰。值得注意的是,蓝色钻石UV-Vis-NIR光谱中740,722,675 nm处的吸收同样表现出温敏特性,且随着样品温度的升高,740 nm处的吸收强度逐渐降低,而722 nm与675 nm处的吸收峰位逐渐消失。在样品ND-007的PL谱图中出现415 nm处N3尖峰及叠加在410~550 nm宽带上的430,439,452 nm处的N2特征吸收峰,且存在520 nm和742 nm处分别归属于H3(N-V-N)⁰及GR1(V⁰)处的光学缺陷,这两个吸收峰位也表现出明显的温敏特性。

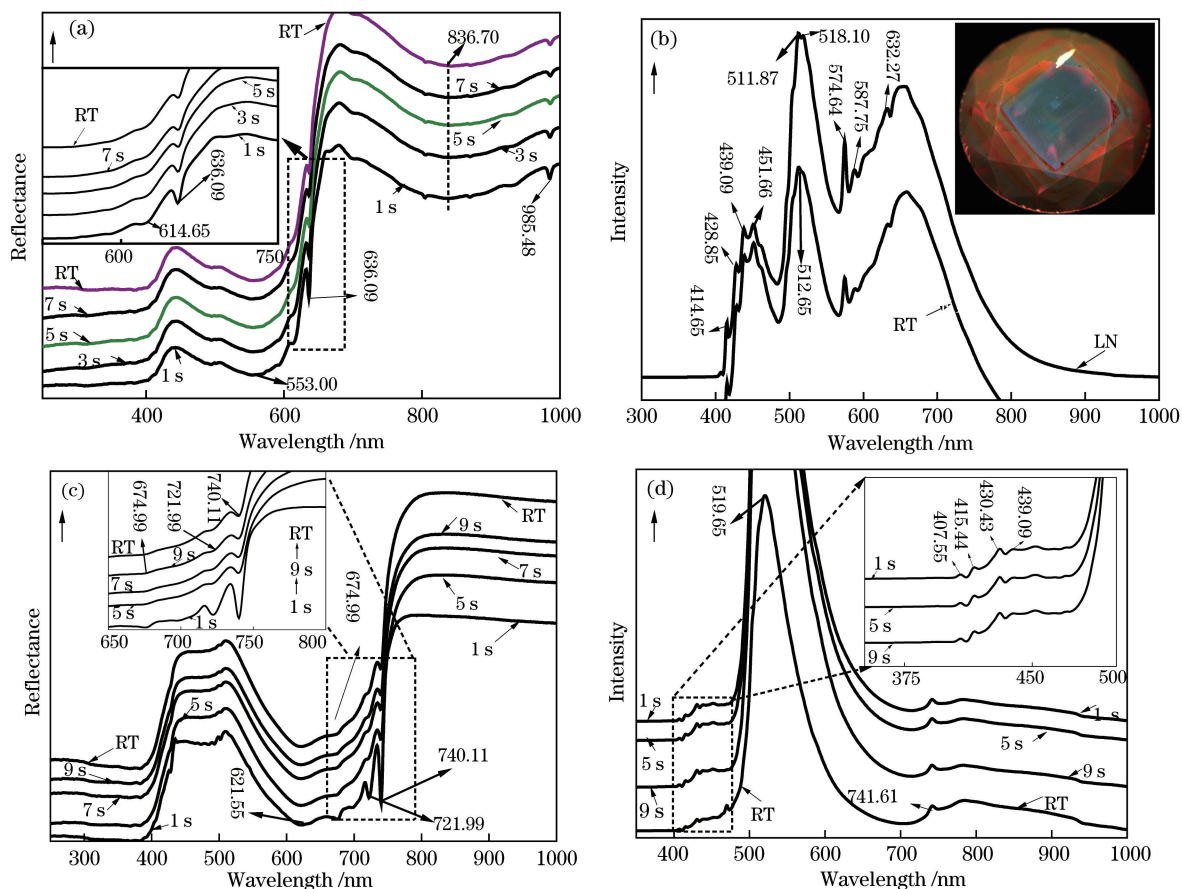


图3 样品ND-003和ND-007的动态UV-Vis-NIR吸收光谱、PL光谱与相应的DiamondView™图像(RT:室温;LN:液氮)。(a)样品ND-003的UV-Vis-NIR吸收光谱;(b)样品ND-003的PL光谱(插图为相应DiamondView™荧光图像);(c)样品ND-007的UV-Vis-NIR吸收光谱;(d)样品ND-007的PL光谱

Fig. 3 Dynamic UV-Vis-NIR absorption spectra and PL spectra of samples ND-003 and ND-007 and corresponding images viewed under DiamondView™ (RT: room temperature; LN: liquid nitrogen). (a) UV-Vis-NIR absorption spectra of sample ND-003; (b) PL spectra of sample ND-003 (insert: corresponding fluorescence image viewed under DiamondView™); (c) UV-Vis-NIR absorption spectra of ND-007; (d) PL spectra of sample ND-007

3.3 HTHP 法与 CVD 法合成钻石的 UV-Vis-NIR 光谱与 PL 光谱温敏特征

图 4 以 HTHP 法及 CVD 法合成钻石为例,进一步验证钻石温敏特征的普遍性。

样品 SD-005 呈黄色,在其 UV-Vis-NIR 吸收光谱中可见 HTHP 法合成钻石中与 Ni 相关的 658 nm 处的特征吸收带^[6],且该样品 DiamondView™ 荧光结构图像中呈现极为典型的 HTHP 合成钻石的“十字”色带分区特征[图 4(a)插图]^[5,10]。在对应 PL 光谱中可见 430 nm 和 452 nm(该吸收可出现在经高温高压处理的 CVD

合成钻石中^[27])、575~576 nm 处的弱肩峰及钻石中的与金属包裹体 Ni 相关的 880 nm 处的吸收^[3-4,28]。430,452,545,575 nm 处的吸收表现出较强的温敏特性,相比之下,与 Ni 相关的 880 nm 处非光学缺陷吸收的温敏特征不明显。样品 SD-005 的红外光谱中出现 1344 cm^{-1} 与 1130 cm^{-1} 处吸收,即 C-center,使得钻石多呈深黄或黄褐色,且大部分 HTHP 合成钻石含有较高浓度的孤氮,即 C-center(表现为红外谱图中 1344 cm^{-1} 与 1130 cm^{-1} 处吸收),其中的氮杂质源自反应的环境气氛或反应物石墨^[29-30]。

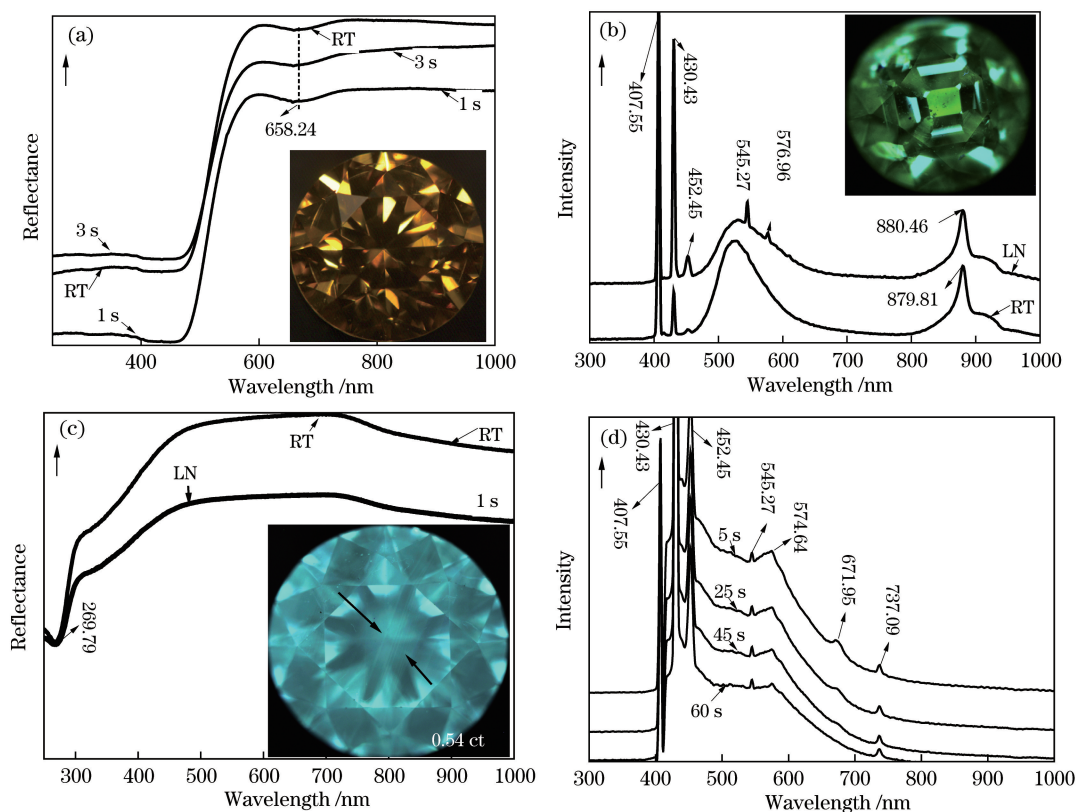


图 4 样品 SD-005 和 SD-012 的动态 UV-Vis-NIR 光谱、PL 光谱与相应的 DiamondView™ 图像(RT:室温;LN:液氮)。(a)样品 SD-005 的 UV-Vis-NIR 光谱(插图:样品光学图像);(b)样品 SD-005 的 PL 光谱(插图:相应 DiamondView™ 荧光图像);(c)样品 SD-012 的 UV-Vis-NIR 光谱(插图:相应 DiamondView™ 荧光图像);(d)样品 SD-012 的 PL 光谱
Fig. 4 Dynamic UV-Vis-NIR absorption spectra and PL spectra of samples SD-005 and SD-012 and corresponding images viewed under DiamondView™ (RT: room temperature; LN: liquid nitrogen). (a) UV-Vis-NIR absorption spectra of sample SD-005 (inset: optical image); (b) PL spectra of sample SD-005 (inset: corresponding fluorescence image viewed under DiamondView™); (c) UV-Vis-NIR absorption spectra of sample SD-012 (inset: corresponding fluorescence image viewed under DiamondView™); (d) PL spectra of sample SD-012

样品 SD-012 为无色,在其 UV-Vis-NIR 吸收光谱中可见 270 nm 处的吸收,该吸收归属于电中性孤氮(记为 N_{s0})^[31],可根据该吸收峰将钻石初步指向为 CVD 合成钻石、Ib 型 HTHP 合成钻石或经 HTHP 处理的 II 型天然钻石^[28]。基于该样品

DiamondView™ 图像中的荧光颜色及结构呈现的清晰平行生长线[图 4(c)插图],进一步将其定性为 CVD 合成钻石。同时,在其 PL 光谱中呈现 737 nm 处归属为硅空位(记为 Si-V)的单一吸收,明显有别于以 514,532,633 nm 为光源的常见 CVD 合成钻

石 PL 光谱中呈现的 736.6 nm 和 736.7 nm 处的双吸收^[20,31-35]。737 nm 处的吸收通常出现在 CVD 合成或 Si 掺杂的 HTHP 合成钻石中,极少出现在天然钻石中^[33,35]。在不同的激发光源下,样品中特征缺陷的光谱表现形式存在一定的差异,但样品中部分特征吸收有温敏特性,如 545 nm 和 671 nm 处的吸收。与 SD-005 样品相似,样品 SD-012 中与 Si 相关的 736 nm 处的非光学缺陷吸收峰的温敏特性不明显。

4 结 论

以 405 nm 为激发光源、液氮温度至室温为钻石样品的渐变测试温度,钻石 PL 光谱中部分特征吸收存在明显的温敏特征,随着样品温度的升高,吸收峰的强度逐渐降低,部分吸收峰甚至消失。根据钻石光谱中光学缺陷的归属分类,PL 中的非光学缺陷,如 HTHP 合成钻石中与 Ni 相关的吸收、CVD 合成钻石中的 Si-V 等,表现出较弱的温敏特性,而光学缺陷都表现出极强的温敏特性。根据钻石中光学缺陷的温敏特性较易发现光学缺陷并予以定性。

就半导体属性的钻石而言,钻石的形成属性(天然或合成)及优化处理的光谱学指向性吸收与其样品温度相关。钻石中光学缺陷的温敏特征吸收可为其属性确定及是否经后期优化处理的定性提供指向性依据。低温光谱分析技术有应用于钻石检测筛选的必要,同时钻石中光学缺陷的温敏光谱特性为其新的功能化应用开发提供了设计思路。

致谢 感谢同济大学元利剑教授、国家黄金钻石制品质量监督检验李建军老师的指导,感谢广州标旗光电科技发展股份有限公司郑祥利工程师提供了相关的检测协助,感谢郑州晶钻精密工业有限公司苑执中博士提供了部分测试样品。

参 考 文 献

- [1] Lu T J. Development on identification and research of diamond[J]. *Journal of Gems & Gemmology*, 2010, 12(4): 1-5.
陆太进. 钻石鉴定和研究的进展[J]. *宝石和宝石学杂志*, 2010, 12(4): 1-5.
- [2] Loudin L C. Photoluminescence mapping of optical defects in HPHT synthetic diamond[J]. *Gems & Gemology*, 2017, 53(2): 180-188.
- [3] Terry P, Wang W Y. HTHP synthetic diamond melee found in mounted jewelry[J]. *Gems & Gemology*, 2017, 53(2): 239.
- [4] Eaton-Magaña S, Shigley J E. Observations on CVD-grown synthetic diamonds: a review[J]. *Gems & Gemology*, 2016, 52(3): 222-245.
- [5] Wang M L, Shi G H, Yuan J C C. Mixed-type treated red HTHP synthetic diamond[J]. *Gems & Gemology*, 2017, 53(1): 139-140.
- [6] Sally E M, James E S, Christopher M B. Observation on the HTHP-grown synthetic diamonds: a review[J]. *Gems & Gemology*, 2017, 53(3): 262-284.
- [7] Charles S J, Butler J E, Feyselton B N, *et al.* Characterization of nitrogen doped chemical vapor deposited single crystal diamond before and after high pressure, high temperature annealing[J]. *Physica Status Solidi (a)*, 2004, 201(11): 2473-2485.
- [8] Yan B M, Jia X P, Qin J M, *et al.* Characterization of typical infrared characteristic peaks of hydrogen in nitrogen and hydrogen co-doped diamond crystals[J]. *Acta Physica Sinica*, 2014, 63(4): 048101.
颜丙敏, 贾晓鹏, 秦杰明, 等. 氮氢共掺杂金刚石中氢的典型红外特征峰的特征[J]. *物理学报*, 2014, 63(4): 048101.
- [9] Kyaw S M, Paul J, Ulrika D, *et al.* CVD synthetic diamond overgrowth on a natural diamond[J]. *Gems & Gemology*, 2017, 53(2): 237-238.
- [10] Yan J, Liu X B, Tao J B, *et al.* Identification characteristics of natural and synthetic diamonds investigated by DiamondView™[J]. *Acta Optica Sinica*, 2015, 35(10): 1016002.
严俊, 刘晓波, 陶金波, 等. 天然钻石与合成钻石的钻石观测仪鉴定特征研究[J]. *光学学报*, 2015, 35(10): 1016002.
- [11] Eaton-Magaña S, Post J E, Heaney P J, *et al.* Fluorescence spectra of colored diamonds using a rapid, mobile spectrometer[J]. *Gems & Gemology*, 2007, 43(4): 332-351.
- [12] Yun L, Christopher M B. Fluorescence produced by optical defects in diamond[J]. *Gems & Gemology*, 2013, 49(2): 82-97.
- [13] Li J J, Fan C X, Cheng Y F, *et al.* Direct evidence of charge transfer at boron acceptors being linked to phosphorescence in diamond[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2017, 37(6): 1714-1717.
李建军, 范澄兴, 程佑法, 等. 钻石中硼受主电荷转移引发磷光的直接证据[J]. *光谱学与光谱分析*, 2017, 37(6): 1714-1717.
- [14] Eaton-Magaña S, Breeding C M. An introduction to photoluminescence spectroscopy for diamond and its applications in gemology[J]. *Gems & Gemology*, 2016, 52(1): 2-17.
- [15] Yan J, Wang X X, Tao J B, *et al.* Preliminary study on the unique spectroscopic characteristics of natural

- and synthetic diamonds[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2015, 35(10): 2723-2729.
- 严俊, 王小祥, 陶金波, 等. 天然钻石与合成钻石的特异性光谱初步研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2015, 35(10): 2723-2729.
- [16] Fisher D, Spits R A. Spectroscopic evidence of GE POL HPHT-treated natural type IIa diamonds [J]. *Gems & Gemology*, 2000, 36(1): 42-49.
- [17] Yang Y, Qi L J, Yuan X Q. Ultraviolet cathodoluminescence spectra of chatham synthetic diamond [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2003, 23(5): 913-916.
- 杨勇, 亓利剑, 袁心强. Chatham 合成钻石紫外阴极发光谱[J]. *光谱学与光谱分析*, 2003, 23(5): 913-916.
- [18] Hanni H A, Chalain J P, Fritsch E. New spectral evidence for GE POL diamond detection[J]. *Gems & Gemology*, 2000, 36(2): 96-97.
- [19] Shigley J E, Breeding C M. Optical defects in diamond: a quick reference chart [J]. *Gems & Gemology*, 2013, 49(2): 107-111.
- [20] Wang W Y, Tallaire A, Hall M S, *et al.* Experimental CVD synthetic diamonds from LIMHP-CNRS, France [J]. *Gems & Gemology*, 2005, 41(3): 234-244.
- [21] Xie X D, Cha F D, Liu G B, *et al.* Mineral physics of gem and jade in Chian [M]. Guangzhou: Guangdong Science and Technology Press, 1999: 3-58.
- 谢先德, 查福彪, 刘国彬, 等. 中国宝玉石矿物物理学 [M]. 广州: 广东科技出版社, 1999: 3-58.
- [22] Collins A T. Colour centres in diamond [J]. *The Journal of Gemmology*, 1982, 18(1): 37-75.
- [23] Wang W Y, Doering P, Tower J, *et al.* Strongly colored pink CVD lab-grown diamonds [J]. *Gems & Gemology*, 2010, 46(1): 4-17.
- [24] Goss P, Briddon R, Hill V, *et al.* Identification of the structure of the 3107 cm⁻¹H-related defect in diamond [J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2014, 26(14): 145801.
- [25] Charles S J, Steeds J W, Butler J E, *et al.* Optical centers introduced in boron-doped synthetic diamond by near-threshold electron irradiation [J]. *Journal of Applied Physics*, 2003, 94(5): 3091-3100.
- [26] Wang K Y, Li Z H, Li Z H, *et al.* Photoluminescence studies of the neutral vacancy defect known as GR1 centre in diamond? [J]. *Acta Physica Sinica*, 2013, 62(6): 067802.
- 王凯悦, 李志宏, 田玉明, 等. 金刚石中 GR1 中心的光致发光特性研究 [J]. *物理学报*, 2013, 62(6): 067802.
- [27] Breeding C M, Shigley J E. The "type" classification system of diamonds and its importance in gemology [J]. *Gems & Gemology*, 2009, 45(2): 96-111.
- [28] Iakoubovskii K, Collins T. Alignment of Ni- and Co-related centres during the growth of high-pressure-high-temperature diamond [J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2004, 16(39): 6897-6906.
- [29] Kiflawi I, Mayer A E, Spear P M, *et al.* Infrared absorption by the single nitrogen and a defect centres in diamond [J]. *Philosophical Magazine B*, 1994, 69(6): 1141-1147.
- [30] 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 Matter*, 1998, 10(27): 6171-6180.
- [31] Wang W Y, Hall M S, Moe K S, *et al.* Latest-generation CVD-grown synthetic diamonds from apollo diamond inc [J]. *Gems & Gemology*, 2007, 43(4): 294-312.
- [32] Martineau P M, Lawson S C, Taylor A J, *et al.* Identification of synthetic diamond grown using chemical vapor deposition (CVD) [J]. *Gems & Gemology*, 2004, 40(1): 2-25.
- [33] Breeding C M, Wang W Y. Occurrence of the Si-V defect center in natural colorless gem diamonds [J]. *Diamond and Related Materials*, 2008, 17: 1335-1344.
- [34] Wang W Y, D'haenens-Johansson U F S, Johnson P, *et al.* CVD synthetic diamonds from gemesis corp [J]. *Gems & Gemology*, 2012, 48(2): 80-97.
- [35] Thomas M M, Shane F M. Natural colorless IaB diamond with silicon-vacancy defect center [J]. *Gems & Gemology*, 2014, 50(4): 293.