

# 山东产大颗粒高温高压合成钻石的多种谱学方法研究

梁 榕<sup>1</sup>, 兰 延<sup>1,2</sup>, 张天阳<sup>2</sup>, 陆太进<sup>3</sup>, 陈慕雨<sup>1</sup>, 王小清<sup>1</sup>, 张小虎<sup>1</sup>

1. 自然资源部珠宝玉石首饰管理中心深圳珠宝研究所, 广东 深圳 518026
2. 国家珠宝玉石质量监督检验中心深圳实验室, 广东 深圳 518026
3. 自然资源部珠宝玉石首饰管理中心北京珠宝研究所, 北京 100013

**摘 要** 山东济南中乌新材料有限公司利用六面顶油压机生产出大颗粒钻石, 为了掌握这些合成钻石的品质及与天然钻石的区分方法, 采用宽频诱导发光光谱仪(GV5000)、红外光谱仪、钻石特征光谱检测仪(PL5000)、激光诱导击穿光谱仪和 X 射线能谱仪, 对该公司生产的 225 粒无色、蓝色和黄色高温高压(HPHT)合成钻石进行检测, 并与天然钻石对比。HPHT 合成钻石样品的晶形以(111)晶面和(100)晶面共存的聚形为主导。原石切磨成圆钻形成品的出成率在 20%~67%之间, 净度级别为 VVS—P, 颜色级别为 D—H。通过 GV5000 分析, 三种颜色样品均可观察到立方八面体生长结构发光图案, 无色 HPHT 合成钻石为强蓝色荧光和磷光, 发光峰位于 495 nm, 与晶格中的顺磁氮有关; 蓝色 HPHT 合成钻石为蓝-绿蓝色荧光和蓝色磷光, 发光峰位于 501 nm, 与晶格中的顺磁氮、硼有关; 黄色 HPHT 合成钻石为弱绿色荧光和磷光, 显示 556 和 883 nm  $Ni^{+}$  相关发光峰, 这些特征可与天然钻石相区分。红外光谱分析表明, 无色 HPHT 合成钻石在  $1\ 332\sim 1\ 100\ cm^{-1}$  无明显氮相关吸收, 在  $2\ 802\ cm^{-1}$  有  $B^0$  相关吸收, 为含有少量硼的 II a 型; 蓝色 HPHT 合成钻石位于  $1\ 294\ cm^{-1}$  有与  $B^{-}$  相关的强吸收, 归属为 II b 型; 黄色 HPHT 合成钻石位于  $1\ 130$  和  $1\ 344\ cm^{-1}$  有与孤氮相关的明显吸收, 归属为 I b 型。PL5000 光致发光光谱显示, 三种颜色 HPHT 合成钻石可检测到 659, 694, 707, 714 和 883 nm 等镍相关缺陷发光峰。相比之下, 无色和黄色天然钻石通常为 I a 型, 具有  $1\ 282$  和  $1\ 175\ cm^{-1}$  等聚合氮的红外光谱吸收, 光致发光光谱通常可检测到 415 nm( $N_3$ )零声子线, 由孤氮、硼和镍等缺陷导致的光谱特征极为罕见。因此, 红外光谱和光致发光光谱特征可作为重要的鉴别依据。激光诱导击穿光谱仪检测到无色 HPHT 合成钻石的出露包裹体主要成分为 Fe。X 射线能谱分析显示, 对于含包裹体较多的样品, 无色和蓝色 HPHT 合成钻石可检测到 Fe, 黄色 HPHT 合成钻石可检测到 Fe 和 Ni, 为其中包裹体的成分, 这可作为 HPHT 合成钻石鉴定性特征。综上所述, 通过 GV5000 超短波紫外荧光和磷光测试, 配合红外光谱和光致发光光谱特征, 结合包裹体成分特征, 可以有效区分该研究的合成钻石和天然钻石。

**关键词** 中国山东; 高温高压合成钻石; 发光特征; 光谱特征; 成分特征

**中图分类号:** O657.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2019)06-1840-06

## 引 言

高温高压合成钻石是采用静态高压法中的高温高压溶剂法(温度梯度法)合成技术, 该方法模拟天然钻石形成的温度压力环境(通常压力在 5~6 GPa, 温度为  $1\ 300\sim 1\ 600\ ^\circ C$ ), 通过金属触媒溶剂(如 Fe, Ni, Co 等及其合金)降低石墨转变为钻石的条件, 使石墨在较高温区溶解, 钻石在较低温区的籽晶上生长<sup>[1]</sup>。自 1971 年人工合成钻石单晶体首次在美

国 GE 公司试制成功后, 日本住友公司、De Beers 公司、AOTC 公司、俄罗斯 NDT 公司等也相继研发了大颗粒 HPHT 合成钻石技术<sup>[1-3]</sup>, 但由于其技术难度和生产成本较高, 在我国发展一直较为缓慢。2002 年吉林大学首先采用国产六面顶压机技术合成出 4.5 mm I b 型黄色金刚石单晶体, 目前我国已有多家公司和研究机构具备批量生产大颗粒 I b 型黄色金刚石技术, 但是有关国产无色、蓝色大颗粒合成钻石相关研究至今少有报道。2011 年, 山东济南中乌新材料有限公司引进乌克兰的合成大颗粒金刚石制备技术, 并

收稿日期: 2018-05-05, 修订日期: 2018-11-21

基金项目: 国家自然科学基金项目(41606063)资助

作者简介: 梁 榕, 1987 年生, 国土资源部珠宝玉石首饰管理中心深圳珠宝研究所工程师 e-mail: liang\_rong107@126.com

利用国产设备六面顶压机的优势,提高了大颗粒 HPHT 合成金刚石的生产技术水平,目前该公司可成功生产无色、蓝色和黄色 HPHT 合成钻石。

以往合成钻石通常被广泛运用在切磨材料、光学材料等领域。然而自 2012 年起,我国质检机构在珠宝首饰中发现了 CVD 合成钻石和 HPHT 合成钻石,尤其是 2015 年至今,大量小颗粒无色 HPHT 合成钻石被检测出,对合成钻石的有效鉴定成为当前宝石学研究领域的热点和难点问题<sup>[4-5]</sup>。宋中华等<sup>[6]</sup>对山东济南中乌新材料有限公司生产的 20 粒无色 HPHT 合成钻石进行研究发现,利用常规的现有鉴定技术<sup>[3]</sup>,例如钻石鉴定仪(DiamondView™)和 325, 473 和 532 nm 激光光致发光光谱仪,难以检测到由内部杂质缺陷造成的生长结构荧光图案和光致发光峰,需要配合使用红外光谱、X 射线能谱等其他检测手段,至于该公司黄色和蓝色 HPHT 合成钻石的谱学特征、鉴定方法目前还未见研究。

随着合成钻石技术不断进步,合成钻石的鉴定特征也发生变化,运用新的技术手段研究、掌握现阶段合成钻石的鉴定特征十分重要。为此,本文以山东济南中乌新材料有限公司生产的大颗粒无色、蓝色和黄色 HPHT 合成钻石为研究对象,利用本团队新研发的宽频诱导发光光谱仪(GV5000)<sup>[7]</sup>和钻石特征光谱检测仪(PL5000)<sup>[8]</sup>,以及红外光谱仪、激光诱导击穿光谱仪、X 射线能谱仪等多种谱学仪器进行分析测试,并与天然钻石进行对比,分析这些特性参数对现有宝石检测技术、鉴定方法的新要求,为鉴别现阶段的合成钻石提供理论依据。

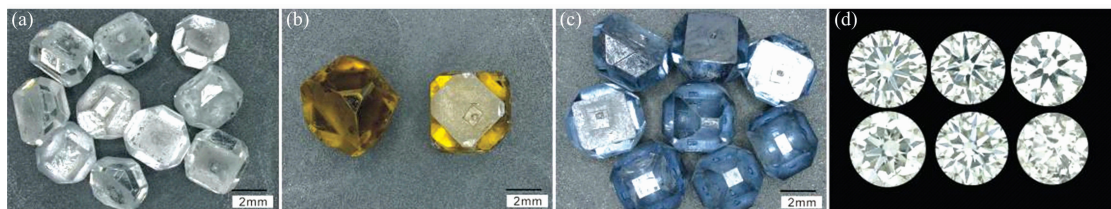


图 1 山东济南中乌新材料有限公司生产的无色(a),黄色(b),蓝色(c),高温高压无色裸石(d)大颗粒高温高压合成钻石部分研究样品

Fig. 1 Photos of colorless (a), yellow (b), blue (c) colorless bare stone (d) high pressure and high temperature (HPHT) synthetic diamonds from Zhongwu New material Co., Ltd, Shandong, China

## 2 结果与讨论

### 2.1 样品的基本特征

HPHT 合成钻石原石可见立方体晶面(100)、八面体晶面(111)、菱形十二面体晶面(110)及偏方三八面体(113)晶面,晶体形态以(100)晶面和(111)晶面共同存在的聚形为主导,表现为(100)+(111)+(113)+(110)聚形或(100)+(111)+(113)聚形。晶体表面形貌主要有:阶梯状生长层、负三棱锥形凹坑、种晶残留凹坑[图 2(a)],以及树枝状或不规则状花纹(由晶体表面结晶的触媒金属被酸腐蚀掉后留下)[图 2(b)]。

对合成钻石样品的重量、颜色、净度、切工(“4C”)进行

## 1 实验部分

研究样品为山东济南中乌新材料有限公司于 2017 年生产的大颗粒无色、蓝色和黄色 HPHT 合成钻石,包括 225 粒原石以及切磨好后的 200 粒圆钻形裸石(图 1),另外选取 5 粒天然无色钻石和黄色钻石作为对比样品。利用体式显微镜对样品进行观察,在标准的钻石分级环境下,对切磨的合成钻石,参考《GB/T16554 钻石分级》进行颜色分级和净度分级。

在宽频诱导发光测试仪(GV5000)<sup>[7]</sup>基础上搭建一套光谱测试系统,在超短波紫外光激发下观察样品的生长结构特征,并采集荧光光谱和磷光光谱。红外光谱测试采用 NICOLET 的傅里叶变换红外光谱仪(FTIR),利用透射法,扫描范围:400~4 000  $\text{cm}^{-1}$ ,扫描次数 200 以上,分辨率 4  $\text{cm}^{-1}$ 。利用钻石特征光谱检测仪(PL5000)<sup>[8]</sup>在常温下测试样品的光致发光光谱,激光波长 405 nm;测试范围:405~950 nm,平均次数:3 次。以上测试都在自然资源部珠宝玉石首饰管理中心深圳珠宝研究所完成。

出露表面的包裹体成分通过激光诱导击穿光谱(LIBS)分析,电压为 35 kV。样品中的包裹体成分利用 X 射线荧光能谱分析仪(Thermo Scientific QUANT'X)进行分析,电压为 20 kV,电流为 0.9 mA,滤光片 Pd Thin,测试时间 60 s。以上测试在国家珠宝玉石质量监督检验中心深圳实验室完成。

检测。HPHT 合成钻石原石重量在 0.402~0.769 ct,按较好切工比例切磨成圆钻形刻面裸石后,重量在 0.118~0.323 ct,其中 0.2~0.29 ct 的成品占样品量的 78%,出成率在 20%~67%之间,平均值为 41%。样品净度为 VVS—P,以 SI 级别居多,净度级别主要受样品中触媒金属包裹体影响[见图 2(c,d)],金属包裹体呈棒状、块状[图 2(c)]或细小微粒状,这些金属包裹体使合成钻石样品可被磁铁吸引。样品颜色级别高,无色样品均为 H 色以上,其中 F—G 级别占样品量的 81%,D—E 级别占样品量的 10%;黄色样品颜色级别为彩黄,蓝色颜色级别为蓝和深蓝。以上特征表明,与以往国内生产的小颗粒 HPHT 合成钻石相比,山东生产的 HPHT 合成钻石颗粒大、品质好,可利用率高,具有较好的宝石应用前景。

## 2.2 荧光和磷光特征

使用 GV5000 对原石和裸石样品进行观察, 无色、蓝色和黄色 HPHT 合成钻石分别发出蓝色、蓝至绿蓝色[图 3(a)]和绿色荧光[图 3(b)]。原石样品均可观察到与晶体生长结构有关的立方八面体发光图案, 由各晶面中杂质缺陷的类

型或浓度差异造成。尽管受切割角度和荧光颜色对比度的影响, 从裸石样品的台面可观察到十字交叉状图案[图 3(c)], 从亭部可见似沙漏状图案[图 3(d)], 这是 HPHT 合成钻石典型的几何生长区结构, 是其主要鉴定特征之一。无色和蓝色样品均显示强蓝色磷光; 黄色样品显示弱而短暂的绿色磷光。

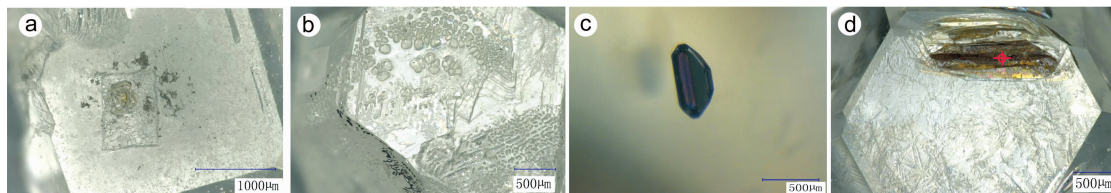


图 2 高温高压合成钻石样品的显微特征

(a): 种晶残留凹坑; (b): 晶面花纹; (c): 金属包裹体; (d): 出露合成钻石表面的金属包裹体(LIBS)

Fig. 2 Stereoscopic photos of HPHT synthetic diamonds

(a): Residual square pit of the seed; (b): Crystal surface pattern;

(c): Metal inclusion; (d): Metal inclusion exposed on the surface of synthetic diamond tested by LIBS

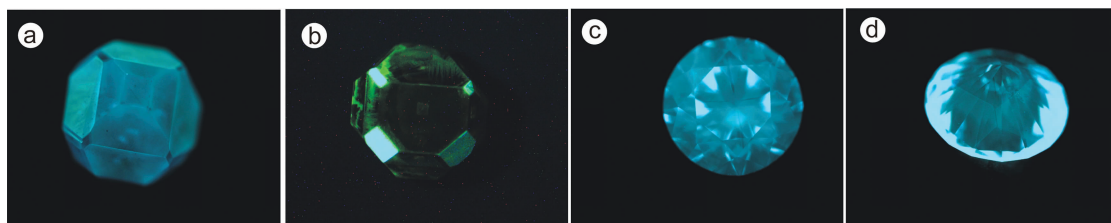


图 3 高温高压合成钻石样品的荧光图像特征

(a): 蓝色原石; (b): 黄色原石; (c), (d): 无色裸石

Fig. 3 Fluorescence images of HPHT synthetic diamond samples

(a): Blue sample; (b): Yellow sample; (c), (d): Colorless faceted samples

同一颜色样品的荧光光谱和磷光光谱峰位特征基本一致: 无色样品均显示以 495 nm 为中心的发光峰, 该发光缺陷被认为与合成钻石中的顺磁氮有关, 推测与从导带向氮离子供体的能级跃迁有关<sup>[9]</sup>; 蓝色样品均显示以 501 nm 为中心的发光峰, 该发光中心也出现在含硼的天然钻石中, 可能由晶体结构中的顺磁氮或硼相关缺陷导致<sup>[1-2, 9]</sup>; 黄色样品的发光特征主要包括以 556 nm 为中心的宽发光峰和以 883

nm 为中心由  $Ni^+$  缺陷<sup>[9]</sup>引起的发光峰(图 4)。关闭紫外激发光源, 随时间推移磷光峰强度逐渐衰减。

相比之下, 天然无色和黄色钻石参考样品显示为蓝白色荧光和无磷光, 具有玛瑙状或者无规则的生长结构荧光图案, 荧光颜色主要由 443~488 nm 附近的发光峰导致(图 4)。需要指出的是自然界少量天然钻石具有红、绿、黄等颜色荧光, 以及弱至强的磷光, 这类发光特征的钻石需要谨慎与合成钻石相区分。另外, 天然蓝色钻石较为少见, 可检测到 500 和 660 nm 磷光峰, 其中 660 nm 磷光峰仅在天然钻石中出现, 未在合成钻石中发现<sup>[10-11]</sup>。

## 2.3 红外光谱特征

无色 HPHT 合成钻石样品的红外吸收光谱特征基本一致, 均为有少量硼吸收的 II a 型[图 5(a)]。在  $1\ 900\sim 2\ 500\text{ cm}^{-1}$  之间的吸收峰为 C—C 晶格振动引起的金刚石双声子峰, 是钻石结构的特征标志。在  $1\ 332\sim 1\ 100\text{ cm}^{-1}$  单声子振动吸收区可见位于  $1\ 332\text{ cm}^{-1}$  微弱的吸收, 被认为可能与带正电荷的氮中心( $N_3^+$ )有关<sup>[2]</sup>, 此外未观察到其他氮相关吸收; 在  $2\ 802\text{ cm}^{-1}$  的吸收为中性替代硼  $B^0\text{—C}$  振动引起, 硼原子通常分布在(111)面生长区<sup>[1]</sup>, 当含量较高时会使钻石呈蓝色。虽然国内生产的无色小颗粒(小于 0.1 ct)HPHT 合成钻石也为有少量  $2\ 802\text{ cm}^{-1}$  硼吸收的 II a 型, 但大部分可测到由孤氮引起的  $1\ 130$  和  $1\ 344\text{ cm}^{-1}$  处弱吸收峰, 且顺磁

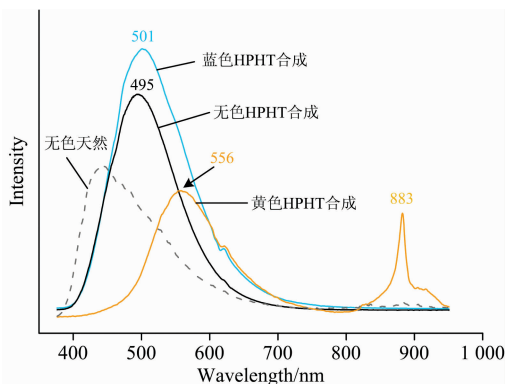


图 4 高温高压合成钻石和无色天然钻石的荧光光谱特征

Fig. 4 Fluorescence spectrums of HPHT synthetic diamonds and colorless natural diamonds

氮的存在导致其色级偏低(H 色以下),表明本无色样品的合成技术在排杂方面取得进一步提高。与天然钻石对比,自然界 90%~98%的天然无色钻石通常为 I a 型,1 400~1 100  $\text{cm}^{-1}$  区域具有 1 282, 1 175 和 1 365  $\text{cm}^{-1}$  等由对氮心(A 聚合氮)、四氮心(B 聚合氮)、片晶氮等聚合氮缺陷引起的红外光谱吸收;至于含有少量硼杂质的 II a 型无色天然钻石十分罕见。

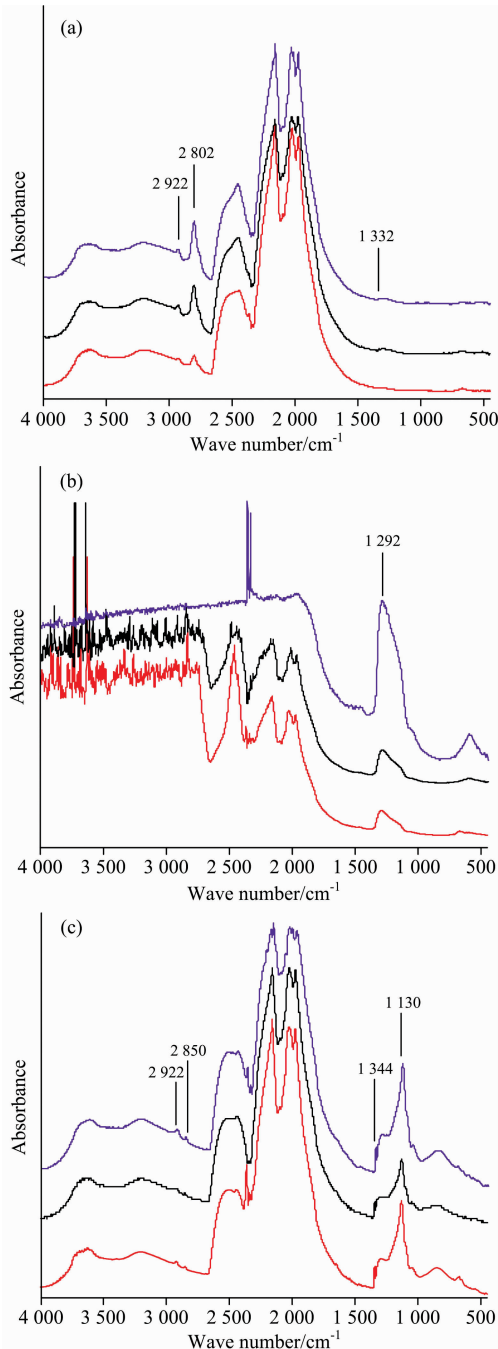


图 5 无色、蓝色和黄色高温高压合成钻石(a, b, c)的红外光谱

Fig. 5 Infrared absorption spectra of colorless, blue and yellow HPHT synthetic diamonds (a, b, c)

蓝色 HPHT 合成钻石的红外光谱[图 5(b)]为 II b 型,在 1 292  $\text{cm}^{-1}$  处显示强吸收,该吸收带被认为是负电荷态的替代硼( $\text{B}^-$ )的单声子振动吸收<sup>[9]</sup>。深蓝色样品在该处的吸收强于蓝色样品。4 000~2 700  $\text{cm}^{-1}$  区域由于吸收过强,超出检测范围。天然蓝色钻石的红外光谱也为同样的 II b 型<sup>[12]</sup>,因此难以将两者区分开。

黄色 HPHT 合成钻石的红外光谱[图 5(c)]为 I b 型,可见位于 1 130 和 1 344  $\text{cm}^{-1}$  孤氮(C 中心)引起的明显吸收。2 922 和 2 850  $\text{cm}^{-1}$  处的弱吸收由  $\text{sp}^3$  杂化 C—H 键的反对称、对称伸缩振动引起。孤氮是金刚石生长初期氮的主要存在形式,在一定温度、压力和长时间作用下可发生:孤氮 $\rightarrow$ A 聚合氮 $\rightarrow$ B 聚合氮的聚合转变<sup>[13]</sup>。天然黄色钻石中的孤氮通常与聚合氮共存,由于合成钻石生长过快,其中的孤氮未发生聚集。当合成钻石被高温高压处理后可形成聚合氮,因此,具有孤氮的钻石需考虑其可能为合成或处理的产物。

#### 2.4 光致发光光谱特征

在 PL5000 测试下,所有样品均出现位于 428 nm 尖锐的强峰,为合成钻石中碳  $\text{sp}^3$  杂化形式引起的一阶拉曼散射峰,对应于 1 332  $\text{cm}^{-1}$  拉曼位移;其附近以 450 nm 为中心的宽峰为合成钻石晶格中的双声子共振二阶拉曼峰,对应于 2 459  $\text{cm}^{-1}$  拉曼位移。它们为钻石结构的特征标志(图 6)。

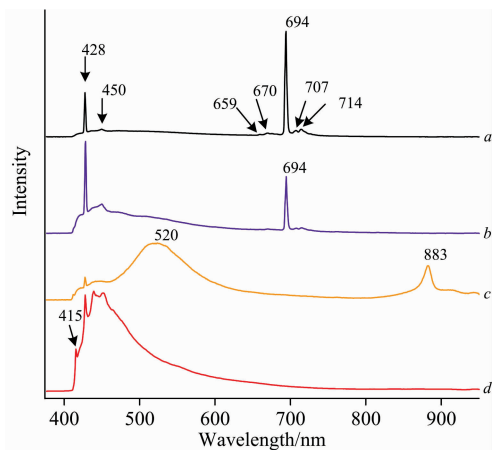


图 6 无色、蓝色和黄色高温高压合成钻石(a, b, c)和无色天然钻石(d)的光致发光光谱

Fig. 6 Photoluminescence spectra of colorless, blue and yellow HPHT synthetic diamonds (a to c) and colorless natural diamonds (d)

无色和蓝色 HPHT 合成钻石可出现 659, 670, 675, 694, 707 和 714 nm 等发光峰(图 6a, b),但在深蓝色样品中较弱或缺失。位于 694 nm 强发光峰是由晶格中的镍杂质缺陷引起,该缺陷心曾出现在含镍环境生长的合成钻石中,在高温退火 1 700  $^{\circ}\text{C}$  以上时出现,在高温退火 1 950  $^{\circ}\text{C}$  以上时消失<sup>[9]</sup>。659, 707 和 714 nm 发光峰也归因于含镍相关缺陷造成<sup>[9]</sup>, 675 nm 发光峰曾出现在含硼的合成钻石中,被认为是由硼和氮的供体-受体复合作用共同引起<sup>[9]</sup>。黄色 HPHT 合成钻石(图 6c)显示出较强的 520 和 883 nm 发光峰。位于 883 nm 发光峰是由晶体中的  $\text{Ni}^+$  缺陷引起<sup>[9]</sup>, 早期



河南产小颗粒无色 HPHT 合成钻石利用 PL500 可普遍检测到该峰,但本文无色样品中未检测到。宋中华等<sup>[6]</sup>利用 785 激光器在少数样品中检测到 883 nm 发光峰,而 AOTC、NDT 等公司的无色 HPHT 合成钻石利用 830 激光器可普遍检测到该峰<sup>[1-2]</sup>。

无色和黄色天然钻石通常可检测到由 N3 缺陷(三个氮原子围绕一个空穴)导致的 415 nm 零声子线(图 6d)。以及前人在天然蓝色钻石中检测到 776.4 nm 发光峰(由一个硼原子和空穴缺陷产生)<sup>[11-12]</sup>,这些特征均未出现在合成钻石样品中,并且含 Ni 缺陷的天然钻石是极为少见的<sup>[14]</sup>,因此,光致发光光谱特征可作为重要的鉴别天然与合成钻石的依据。

## 2.5 化学成分特征

对于净度级别较低的(SI, P)原石和成品样品, X 射线荧光光谱在黄色 HPHT 合成钻石中检测到 Fe 和 Ni, 无色和蓝色样品中仅检测到 Fe, 这与合成过程中使用的金属触媒成分有关。LIBS 分析图 2(d)中出露包裹体的成分为 Fe。由此推测,该公司分别以 Fe 和 Fe+Ni 为主的触媒来生产蓝色、无色和黄色合成钻石。

## 3 结 论

山东中乌新材料有限公司生产的大颗粒高温高压合成钻

石从重量、净度、颜色上都具有较高品质,具有进入珠宝市场的可能。综合利用生长结构荧光图像、荧光光谱、磷光光谱、红外吸收光谱、光致发光光谱和 X 射线能谱等多种无损检测手段,可将其与天然钻石区分开:(1)与晶体生长结构有关的立方八面体发光图案,是其主要鉴定特征之一;(2)无色、蓝色和黄色 HPHT 合成钻石荧光及磷光颜色分别由位于 495, 501 和 556 nm 处的发光峰引起,可与具有蓝白色荧光(发光峰位于 443~488 nm)的天然钻石相区分;(3)无色、蓝色和黄色 HPHT 合成钻石样品分别为含有少量硼的 II a 型、含有硼的 II b 型和含有孤氮成分的 I b 型,光致发光光谱检测到 Ni 杂质缺陷导致的发光峰,可作为重要的鉴别依据;(4)通过 X 射线能谱分析可检测到净度级别较低(SI, P)的样品中包裹体成分,无色和蓝色合成样品的内部触媒金属主要成分为 Fe,黄色合成样品的主要成分为 Fe 和 Ni,可作为高温高压合成钻石的鉴定性特征。

合成钻石的特征可因合成环境中金属触媒成分、硼和氮含量、温度、压力等条件的改变而发生变化,对鉴定方法不断提出新要求和新挑战,本文为鉴别当前合成钻石提供重要参考。

**致谢:**感谢中山大学博士后芦阳对本文的支持和帮助;感谢南京宝光检测技术有限公司张丛森老师在数据测试中给予的帮助。

## References

- [ 1 ] D'Haenens-Johansson U F S, Katruska A, Moe K S, et al. *Gems & Gemology*, 2015, 51(3): 260.
- [ 2 ] D'Haenens-Johansson U F S, Moe K S, Johnson P, et al. *Gems & Gemology*, 2014, 50(1): 30.
- [ 3 ] Eaton-Magaña S, Shigley J E, Breeding C M. *Gems & Gemology*, 2017, 53(3): 262.
- [ 4 ] Lan Y, Lang R, Lu T J, et al. *The Journal of Gemmology*, 2015, 34(8): 702.
- [ 5 ] Wang W, D'Haenens-Johansson U F S, Johnson P, et al. *Gems & Gemology*, 2012, 48(2): 80.
- [ 6 ] SONG Zhong-hua, LU Tai-jin, SU Jun, et al(宋中华, 陆太进, 苏 隽, 等). *Rock and Mineral Analysis(岩矿测试)*, 2016, 35(5): 496.
- [ 7 ] LAN Yan, LU Tai-jin, ZHANG Cong-sen, et al(兰 延, 陆太进, 张丛森, 等). *Rock and Mineral Analysis(岩矿测试)*, 2016, 35(5): 394.
- [ 8 ] LAN Yan, LU Tai-jin, ZHANG Cong-sen, et al(兰 延, 陆太进, 张丛森, 等). Patent of Utility Model(实用新型专利). National Intellectual Property Administration of PRC(中华人民共和国国家知识产权局), 2016, 5: ZL 2016 2 0497695.3.
- [ 9 ] Zaitsev A M. *Optical Properties of Diamond Data Handbook*. New York: Springer Veriag Berlin Heidelberg, 2001. 140.
- [10] Eaton-Magaña S, Ren L. *Diamond & Related Materials*, 2011, 20(7): 983.
- [11] Eaton-Magaña S, Ardon Troy. *Diamond & Related Materials*, 2016, 69(1): 86.
- [12] Johnson P, Moe K S. *Gems & Gemology*, 2005, 41(3): 258.
- [13] YANG Zhi-jun, ZHOU Wen-xiu, ZENG Xuan, et al(杨志军, 周文秀, 曾 璇, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2017, 37(6): 1729.
- [14] Ardon T. *Gems & Gemology*, 2013, 49(3): 173.

# Multi-Spectroscopy Studies on Large Grained HPHT Synthetic Diamonds from Shandong, China

LIANG Rong<sup>1</sup>, LAN Yan<sup>1, 2</sup>, ZHANG Tian-yang<sup>2</sup>, LU Tai-jin<sup>3</sup>, CHEN Mu-yu<sup>1</sup>, WANG Xiao-qing<sup>1</sup>, ZHANG Xiao-hu<sup>1</sup>

1. NGTC Gems & Jewelry Institute of Shenzhen, Shenzhen 518026, China

2. National Gemstone Testing Center Shenzhen Lab, Shenzhen 518026, China

3. NGTC Gems & Jewelry Institute of Beijing, Beijing 100013, China

**Abstract** Large grained synthetic diamond single crystals have been synthesized by international advanced six-sided top hydraulic press by Ji'nan Zhongwu New Material Co. Ltd. To characterize the quality of these synthetic diamonds and establish the identification principles, 225 large colorless, yellow, and blue HPHT synthetic diamonds produced by the company were studied by stereoscopic microscope, multi-spectral induced luminescence imaging system (GV5000), infrared absorption spectrometer (FT-IR), diamond photoluminescence spectrometer (PL5000), laser induced breakdown spectrometer (LIBS) and X-ray energy dispersive spectrometer (EDS) and compared to natural diamonds. The crystal morphology of HPHT synthetic diamonds is mainly composed of octahedral (111) plane and cubic (100) plane. The yield rate of the round bright cut diamonds is between 20% and 67%. The clarity grades of colorless HPHT synthetic diamonds range from VVS to P, and color grades are between D to H. GV5000 is employed to perform a study of both growth structure and luminescence characteristics of the samples. The cubic-octahedral luminescence patterns related to crystal growth structure can be observed in all samples of three colors. The colorless samples show strong blue fluorescence and phosphorescence. The luminescence peak is at 495 nm, which is related to the paramagnetic nitrogen in the lattice. The blue samples show blue to greenish blue fluorescence and blue phosphorescence, with the luminescence peak at 501 nm, related to the paramagnetic nitrogen and boron in the lattice. The yellow samples show weak green fluorescence and phosphorescence and the luminescence peaks related to Ni<sup>+</sup> are at 556 and 883 nm. Synthetic diamonds with those features above can be distinguished from natural ones. Infrared absorption spectra show that the colorless HPHT synthetic diamonds having no significant nitrogen-related absorption at 1 332~1 100 cm<sup>-1</sup>, with boron (B<sup>0</sup>) related absorption at 2 802 cm<sup>-1</sup>, are classified as type II a containing a small amount of boron. The blue HPHT synthetic diamonds are type II b with strong boron-related absorption at 1 294 cm<sup>-1</sup>. The yellow HPHT synthetic diamond samples are type I b with obvious absorption peaks at 1 130 and 1 344 cm<sup>-1</sup> which are caused by single nitrogen. Luminescence peaks related to Ni defects at 659, 694, 708, 714 and 883 nm are observed in colorless, blue and yellow samples under photoluminescence spectra (PL5000). In contrast, natural colorless and yellow diamonds are usually type I a, with infrared absorption peaks at 1 282 and 1 175 cm<sup>-1</sup> caused by aggregate nitrogen. Zero phonon lines at 415 nm (N<sub>3</sub>) can be detected by photoluminescence spectra. Spectral features caused by isolated nitrogen, boron and nickel are extremely rare in natural colorless and yellow diamonds. Therefore, infrared absorption spectra and photoluminescence spectra features can be used as the significant evidence for identification. The main composition of the extrusive inclusions in colorless HPHT synthetic diamonds turns out to be Fe by LIBS. EDS analysis displays that among samples with a relatively large number of inclusions, Fe is detected in blue and colorless samples, and Fe and Ni are tested in yellow samples. Both Fe and Ni are compositions of inclusions, which can be used as one of the identifiable characteristics of HPHT synthetic diamonds. In conclusion, the large grained HPHT synthetic diamonds can be distinguished from natural diamonds based on the fluorescence and phosphorescence characteristics under ultra-short ultraviolet light irradiation (GV5000), accompanied by infrared absorption spectra, photoluminescence spectra (PL5000) and X-ray energy dispersive analysis features.

**Keywords** Shandong China; HPHT Synthetic diamond; Luminescence characteristics; Spectral characteristics; Composition characteristics

(Received May 5, 2018; accepted Nov. 21, 2018)