

# 高温高压处理对褐色 CVD 钻石谱学特征的影响

刘欣蔚<sup>1,2</sup>, 陈美华<sup>2\*</sup>, 吴改<sup>3</sup>, 路思明<sup>1</sup>, 白莹<sup>4</sup>

1. 江西应用技术职业学院资源环境与珠宝学院, 江西 赣州 341000
2. 中国地质大学(武汉)珠宝学院, 湖北 武汉 430074
3. 武汉大学工业科学研究院, 湖北 武汉 430072
4. 滇西应用技术大学珠宝学院, 云南 腾冲 679100

**摘要** 目前 CVD 法合成单晶钻石是超硬材料科学和宝石学关注的热点之一, 该方法合成的单晶钻石常带有褐色调。通常采用高温高压法 (HPHT) 提高褐色 CVD 钻石的色级和透明度, 在前期 HPHT 处理褐色 CVD 钻石实验基础上, 选出颜色改善明显的三颗样品, 对其处理前后谱学特征进行对比。采用紫外-可见吸收光谱、红外光谱、光致发光光谱、三维荧光光谱、激光拉曼光谱以及 X 射线摇摆曲线进行分析。结果表明, 褐色和深褐色样品褪色温度较高, 处理后样品紫外-可见吸收光谱吸收系数明显减小, 透明度明显提高。样品中红外与近红外光谱显示, 在  $1\ 332\ \text{cm}^{-1}$  处的吸收峰与  $\text{N}^+$  中心有关, 该中心是褐色 CVD 钻石常见特征。在  $3\ 124\ \text{cm}^{-1}$  处吸收峰与  $\text{NVH}^0$  缺陷中心有关, 该峰在 CVD 钻石和 HPHT 处理钻石中常见。另外在  $2\ 700\sim 3\ 200\ \text{cm}^{-1}$  范围变化的一组吸收峰, 与 C—H 键伸缩振动有关。高温对 CVD 钻石含 H 基团影响较大, 在  $5\sim 6\ \text{GPa}$  压力下处理温度在  $1\ 500\sim 1\ 700\ ^\circ\text{C}$  范围, 会在近红外波段  $4\ 673, 6\ 352, 7\ 354, 7\ 540, 7\ 804$  和  $8\ 535\ \text{cm}^{-1}$  出现一组吸收峰, 可指示样品经过较高温度处理。目前针对 CVD 钻石以及经过 HPHT 处理的 CVD 钻石近红外波段的论述较少, 该研究可以为鉴定 CVD 钻石及 HPHT 处理 CVD 钻石提供依据。综合光致发光光谱和三维荧光光谱分析, 处理后样品  $\text{NV}^-$  缺陷比例减小,  $\text{SiV}^-$  中心缺陷比例增加。在  $5\sim 6\ \text{GPa}$  压力下, 仅当处理温度高于  $1\ 500\ ^\circ\text{C}$  时, 样品三维荧光光谱在  $\lambda_{\text{ex}}/\lambda_{\text{em}}=500\ \text{nm}/575\ \text{nm}$  处荧光峰增强, 在  $\lambda_{\text{ex}}/\lambda_{\text{em}}=490\ \text{nm}/550\ \text{nm}$  处荧光峰消失, 从某种意义上该峰位变化可指示样品经过较高温度处理。物相分析结果显示, HPHT 处理后 CVD 钻石在  $1\ 332\ \text{cm}^{-1}$  处拉曼位移半高宽和 XRD 摇摆曲线半高宽均减小, 表现出了较好的一致性, 说明经 HPHT 处理的褐色 CVD 钻石结晶质量变优。

**关键词** 褐色 CVD 钻石; 高温高压处理; 谱学特征

**中图分类号:** TB321 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2022)01-0258-07

## 引言

钻石在材料科学与宝石学领域有不可替代的地位, 主流人工合成钻石方法有高温高压法和化学气相沉淀法 (chemical vapor deposition, CVD), 其中 CVD 法在合成大单晶钻石方面具有优势, 受到生长工艺的制约<sup>[1]</sup>, CVD 法合成大块单晶钻石常有褐色调, 为了达到宝石级审美要求, 通常需要将合成出来的 CVD 钻石进行后期处理提高色级和透明度, 常用的 CVD 钻石处理工艺有高温高压法 (high pressure high temperature, HPHT) 和低压高温法 (low pressure high

temperature, LPHT)<sup>[2]</sup>。

近几年 CVD 钻石在宝石市场渐热, 有些混杂在群镶小钻珠宝饰品作为天然钻石替代品进行交易, 有些被赋予品牌价值作为培育钻石进行批发和零售。目前 CVD 钻石生长工艺及其后期处理工艺参数属于商业机密, 较少被公开, 并且不同实验室设备存在差异以及生长参数差别较大, 从而增加了 CVD 钻石的鉴定难度。另外, 经过后期处理的 CVD 钻石部分鉴别特征会发生改变, 使得 CVD 钻石的鉴别难上加难。

本文从褐色 CVD 钻石入手, 选出前期经过 HPHT 处理实验改善效果明显的样品, 对比分析处理前后多项谱学特征, 并总结样品在结晶质量、晶格缺陷、色心等方面变化规

收稿日期: 2020-11-23, 修订日期: 2021-04-05

基金项目: 国家自然科学基金项目(62004141)资助

作者简介: 刘欣蔚, 女, 1994 年生, 江西应用技术职业学院资源环境与珠宝学院助教, 中国地质大学(武汉)珠宝学院硕士研究生

e-mail: azurelau@cug.edu.cn \* 通讯作者 e-mail: mhchengp@126.com

律。旨在探究 HPHT 处理对褐色 CVD 钻石的影响, 探讨 CVD 钻石褐色调的致色机理, 丰富 CVD 钻石及 HPHT 处理 CVD 钻石的谱学特征, 并为其鉴定提供依据。该研究在宝石鉴定、完善培育钻石工艺及后期处理工艺等方面有重要意义。另外, HPHT 处理用于改善 CVD 钻石光学透过性及结晶质量效果明显, 可以提高合成钻石在工业中的运用价值。

## 1 实验部分

### 1.1 样品

研究样品共 20 颗 CVD 单晶钻石(购自浙江某公司), 尺寸  $3\text{ mm}\times 3\text{ mm}\times 1\text{ mm}$  和尺寸  $4\text{ mm}\times 4\text{ mm}\times 1\text{ mm}$  的样品分别 10 颗, 均带有不同程度的褐色调。按颜色深浅分为褐色和深褐色。

采用高温高压法去除 CVD 钻石褐色调, 提高透明度和

色级。通过设置不同实验参数, 得到不同程度褐色调褪色的参数。选取褪色效果明显的三颗样品进行分析, 样品基本信息见表 1, 样品尺寸均为  $3\text{ mm}\times 3\text{ mm}\times 1\text{ mm}$ , 处理压强  $5\sim 6\text{ GPa}$ , 处理温度范围  $1\ 500\sim 1\ 700\text{ }^\circ\text{C}$ , 升温时长为  $200\text{ s}$ , 降温时长为  $400\text{ s}$ , 其他样品分析不在本文赘述。

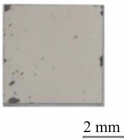
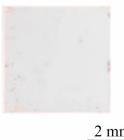
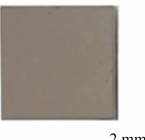
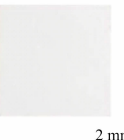


### 1.2 方法

紫外-可见吸收光谱测试使用美国公司的 PerkinElmer Lambda 650S 型紫外-可见分光光度计。采用透射法测试, 测试光谱范围为  $250\sim 800\text{ nm}$ , 光谱分辨率为  $1\text{ nm}$ 。

红外光谱测试使用德国 Bruker Vertex 80 型傅里叶变换红外光谱仪。测试条件: 近红外波段测试采用  $\text{CaF}_2$  分束器, 测试光谱范围为  $4\ 000\sim 9\ 000\text{ cm}^{-1}$ , 光阑大小为  $1\text{ mm}$ , 扫描速率为  $20\text{ kHz}$ ; 中红外波段采用  $\text{KBr}$  分束器, 测试光谱范围  $400\sim 4\ 000\text{ cm}^{-1}$ , 光阑大小为  $5\text{ mm}$ , 扫描速度为  $10\text{ kHz}$ 。均采用透射法测试, 分辨率为  $2\text{ cm}^{-1}$ , 样品扫描次数为 64 次, 背景扫描次数为 32 次。

表 1 样品基本信息

Table 1 Basic information of samples

样品编号	颜色	处理时长	处理前	处理后
CN-1	褐色	30 mins		
CN-2	深褐色			
CN-3		1 h		

光致发光光谱测试使用的日本 HORIBA 公司的 LabRAM HR Evolution 型激光拉曼光谱仪, KIMMON 激光器。使用  $632.8$  和  $532\text{ nm}$  波长激光作为激发光源。测试条件:  $632.8\text{ nm}$  激光能量  $17\text{ mW}$ , 测试波长范围为  $635\sim 900\text{ nm}$ ,  $532\text{ nm}$  激光能量  $100\text{ mW}$ , 测试波长范围为  $550\sim 800\text{ nm}$ , 曝光时间均为  $20\text{ s}$ , 光谱分辨  $0.65\text{ cm}^{-1}$  ( $1\ 800$  线光栅), 重复性  $\leq 0.1\text{ cm}^{-1}$ , 累计测试次数为 3 次。

三维荧光光谱测试使用的是日本 JASCO 的 FP-8500 型荧光光谱仪。光源为  $150\text{ W}$  氙灯, 激发光谱和发射光谱范围均为  $200\sim 750\text{ nm}$ , 可以在该范围呈连续光谱。处理前测试激发光谱范围  $200\sim 720\text{ nm}$ , 发射光谱  $220\sim 750\text{ nm}$ ; 处理

后测试激发光谱范围  $220\sim 720\text{ nm}$ , 发射光谱范围  $240\sim 750\text{ nm}$ 。数据间隔  $5\text{ nm}$ , 激发带宽  $10\text{ nm}$ , 发射带宽  $5\text{ nm}$ , 反应时间  $0.5\text{ s}$ , 扫描速度  $1\ 000\text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

激光拉曼光谱测试采用德国 Bruker 公司 SENTERRA 型激光拉曼光谱仪。测试条件: 激光光源波长为  $532\text{ nm}$ , 激光能量  $10\text{ mW}$ ,  $1\ 200$  线光栅, 扫描波数范围为  $280\sim 1\ 740\text{ cm}^{-1}$ , 光谱分辨率为  $3\sim 5\text{ cm}^{-1}$ , 扫描 3 次, 每次扫描时间为  $6\text{ s}$ , 光阑大小为  $50\text{ }\mu\text{m}$ , CCD 冷却温度为  $-64\text{ }^\circ\text{C}$ 。

X 射线摇摆曲线测试使用荷兰帕纳科 (Panalytical) 生产的 X'pert MRD 型高分辨率衍射仪。X 射线源为  $\text{CuK}_{\alpha 1}$ , 采用四晶单色器进行单色化处理, 正比计数器采集数据, 管压

40 kV, 管流 30 mA。

## 2 结果与讨论

### 2.1 紫外-可见吸收光谱

将 HPHT 处理前后的样品分别进行紫外-可见吸收光谱测试, 处理前后样品光谱变化趋势基本一致, 以 CN-2 为例进行分析, 如图 1 所示。褐色 CVD 钻石均表现出从紫外区到红光区递减的连续性吸收, 处理前吸收变化幅度大于处理后变化幅度。样品处理前在 597 nm 处存在弱吸收峰, 经 HPHT 处理后该吸收峰消失, 而该峰成因目前尚不明确。经过以上条件处理后样品吸收系数明显减小, 说明该温度压力条件下, 样品透明度提高, CVD 钻石褐色变浅。

### 2.2 红外光谱

对褐色样品 CN-1 和深褐色样品 CN-2 和 CN-3 经 HPHT 处理前后分别进行中红外、近红外光谱测试。

#### 2.2.1 中红外光谱

褐色样品 CN-1 和深褐色样品 CN-2 和 CN-3 处理前后中红外波段测试结果如图 2(a, b) 所示。样品在  $1\ 332\ \text{cm}^{-1}$  处的吸收峰与  $\text{N}^+$  中心有关, 该中心是褐色 CVD 钻石的常见特征<sup>[3]</sup>。样品处理前后均有  $3\ 124\ \text{cm}^{-1}$  吸收峰, 该峰与  $\text{NVH}^0$  缺陷中心有关<sup>[4-5]</sup>, 是 CVD 钻石和 HPHT 处理钻石常见吸

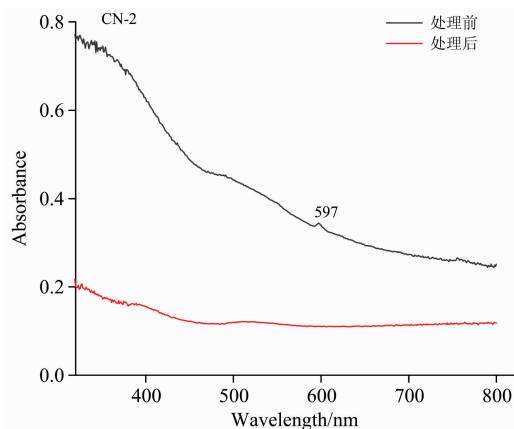


图 1 样品 CN-2 处理前后紫外-可见吸收光谱  
Fig. 1 UV-Vis absorption spectra of CN-2 before and after HPHT-processing

收峰<sup>[3]</sup>。处理后在  $2\ 851$  和  $2\ 920\ \text{cm}^{-1}$  处吸收峰不明显, 在  $2\ 871$ ,  $2\ 900$ ,  $2\ 948$  和  $3\ 031\ \text{cm}^{-1}$  等处出现一些强度较低的吸收峰。在  $2\ 700\sim 3\ 200\ \text{cm}^{-1}$  范围所产生的吸收峰与 H 相关缺陷的振动有关<sup>[6]</sup>, 而在  $2\ 800\sim 2\ 900\ \text{cm}^{-1}$  范围出现的吸收峰与  $\text{sp}^3$  结构 C—H 键伸缩振动有关, 在  $2\ 900\sim 3\ 100\ \text{cm}^{-1}$  之间的峰与  $\text{sp}^2$  结构 C—H 键伸缩振动有关。

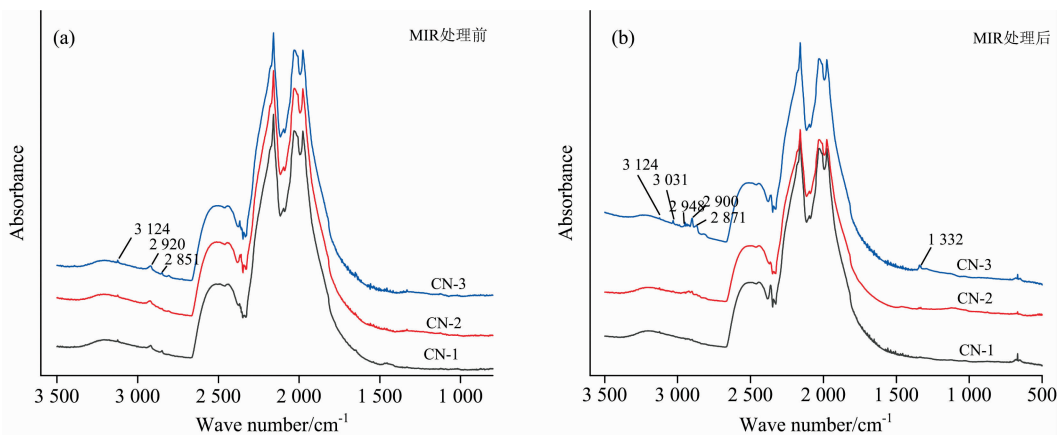


图 2 样品处理前(a)、后(b)中红外吸收光谱  
Fig. 2 MIR absorption spectra of samples before (a) and after (b) HPHT-processing

#### 2.2.2 近红外光谱

近红外光谱范围内, 测试的主要是含氢基团(X—H)、羟基、金属离子的结合和某些官能团的倍频和合频吸收峰的振动特征<sup>[7]</sup>。这些基团振动频率受周围环境影响较小、具强特征性、明显的差异性且光谱特征比较稳定。CVD 钻石中常见含 H 基团, 处理后光谱变化明显, 测试结果如图 3(a, b) 所示。实验结果表明, 处理后的样品在  $4\ 337$ ,  $4\ 673$ ,  $6\ 352$ ,  $6\ 425$ ,  $6\ 668$ ,  $6\ 828$ ,  $7\ 354$ ,  $7\ 540$ ,  $7\ 804$  和  $8\ 535\ \text{cm}^{-1}$  等位置出现一组吸收峰如图 3(b) 所示, 该组吸收峰与含 H 基团有关。而该组吸收峰在  $5\sim 6\ \text{GPa}$  经较高温度处理后才出现, 在低于  $1\ 500\ ^\circ\text{C}$  条件下处理后吸收峰位无此变化。说明高温对于含 H 基团的影响较大, 据该组近红外波段峰位变化可以推断 CVD 钻石是否经过较高温度处理。针对 CVD 钻

石及 HPHT 处理的 CVD 钻石在近红外波段的研究论述较少, 本研究可以为鉴定 CVD 钻石及其经高温高压处理提供依据。

### 2.3 光致发光光谱

光致发光光谱(PL)相比吸收光谱测试, 是一种对缺陷更加敏感的分析手段。分别使用激发波长  $532$  和  $633\ \text{nm}$  进行 PL 光谱测试。三个样品处理前后变化趋势基本类似, 以样品 CN-2 为例进行对比分析。

$532\ \text{nm}$  激发波长下测得的 PL 峰以  $573\ \text{nm}$  处钻石拉曼峰强度为标准进行归一化, 处理前后的谱峰强度对比如图 4(a) 所示。该激发波长下测得的谱峰可能会出现不同峰位中心的荧光包, 如  $660\ \text{nm}$  为中心的荧光包, 该处荧光谱峰与钻石中  $\text{NV}^-$  中心的零声子边带有关。处理后, 以  $660$  和  $683$

nm 为中心的荧光峰强度明显减弱, 样品在 575 nm 处谱峰强度增加, 该谱峰与  $NV^0$  中心有关, 在 637 nm 处谱峰强度减弱, 该谱峰与  $NV^-$  中心有关<sup>[8]</sup>。谱峰强度在一定程度上可以反映缺陷比例, 说明经高温高压处理后 CVD 钻石中  $NV^-$  缺陷比例减小。

将 633 nm 激发波长下测得的 PL 谱以 691 nm 处钻石拉曼峰强度为标准进行归一化, 处理前后的谱峰强度对比如图 4(b) 所示。处理后在 737 nm 处谱峰明显增强, 该谱峰与  $SiV^-$  中心有关, 说明处理后  $SiV^-$  中心缺陷比例增加。

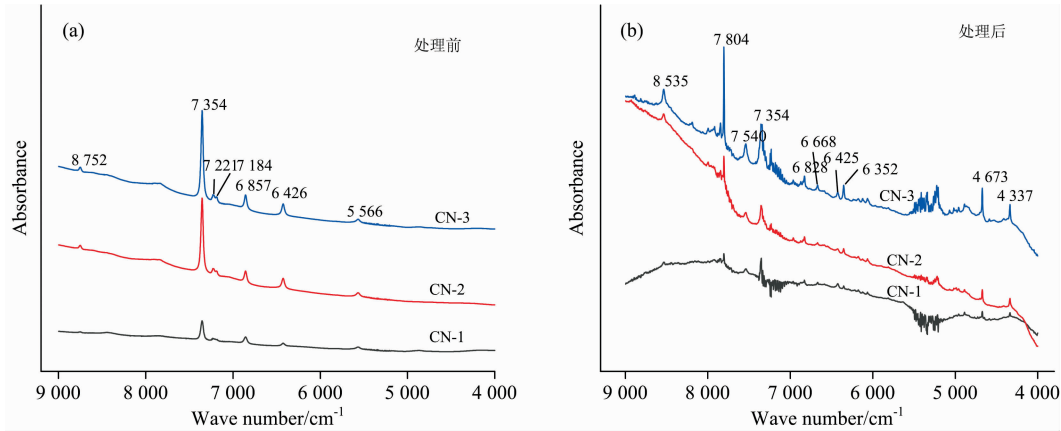


图 3 样品处理前(a)、后(b)近红外吸收光谱

Fig. 3 NIR absorption spectra of samples before (a) and after (b) HPHT-processing

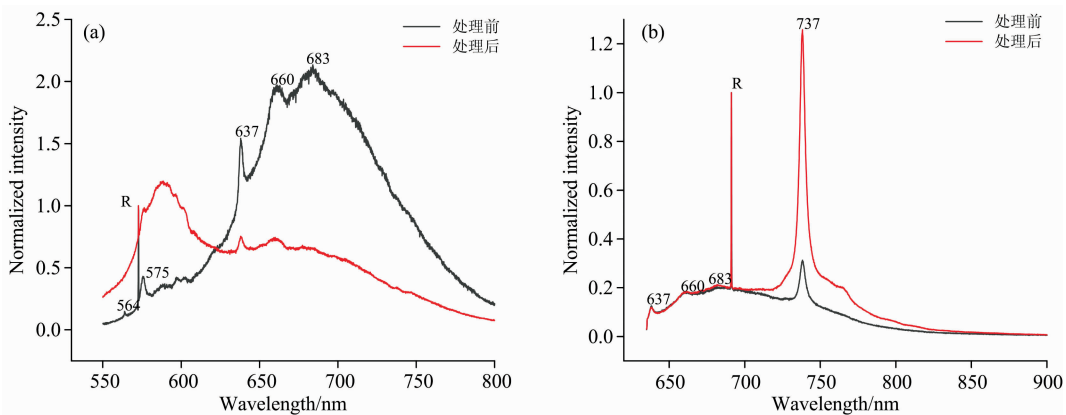


图 4 样品 CN-2 处理前后光致发光光谱

(a): 532 nm 激发波长; (b): 633 nm 激发波长

Fig. 4 PL patterns of CN-2 before and after HPHT-processing

(a): 532 nm light excitation; (b): 633 nm light excitation

### 2.4 三维荧光光谱

荧光光谱可以反映 CVD 钻石处理前后缺陷荧光变化。经过不同条件处理, 样品处理前后的荧光光谱变化规律类似, 以样品 CN-2 为例进行说明, 将处理前后三维荧光光谱的等高线显示级别设置为相同值, 分别如图 5(a—d) 所示。

荧光光谱比 PL 光谱激发能量低, 但能够反映荧光强度随激发波长和发射波长变化。等角三维投影图坐标系中 X, Y, Z 轴分别表示发射波长、激发波长和荧光强度, 如图 5(a, c) 所示, 主要观察荧光峰的高度。等高线图以平面坐标系的横轴 X 表示发射波长, 纵轴 Y 表示激发波长, 平面上的等高线表示荧光强度, 如图 5(b, d) 所示, 主要观察荧光峰的位置<sup>[9]</sup>。

根据三维荧光光谱结果发现, 处理前特征荧光峰位范围在:  $\lambda_{ex}$  410~430 nm/ $\lambda_{em}$  490~510 nm 和  $\lambda_{ex}$  360~390 nm/ $\lambda_{em}$

405~425 nm, 分别位于绿光区和紫光区。处理后, 样品荧光强度均减弱, 在  $\lambda_{ex}/\lambda_{em}$  = 500 nm/575 nm 处荧光峰增强, 在  $\lambda_{ex}/\lambda_{em}$  = 490 nm/550 nm 处荧光峰消失。特征荧光峰从  $\lambda_{ex}/\lambda_{em}$  = 420 nm/500 nm 红移至  $\lambda_{ex}/\lambda_{em}$  = 475 nm/520 nm, 荧光强度大幅减小。

三维荧光光谱在  $\lambda_{ex}/\lambda_{em}$  = 470~510 nm/570~580 nm 范围荧光峰变化特征与 PL 光谱测试中使用 532 nm 激发光源激发下 575 nm 处谱峰变化特征基本一致, 实验结果显示, 样品经 1 200~1 300 °C 处理后, 该范围谱峰变化不明显, 在温度高于 1 500 °C 处理后, 该范围谱峰强度增加, 该谱峰与  $NV^0$  中心有关, 推测  $NV^0$  中心在处理温度高于 1 500 °C 条件下比例增加。从某种意义上讲, 在  $\lambda_{ex}/\lambda_{em}$  = 470~510 nm/570~580 nm 范围荧光峰变化情况可以一定程度上反映处理温度的高低。

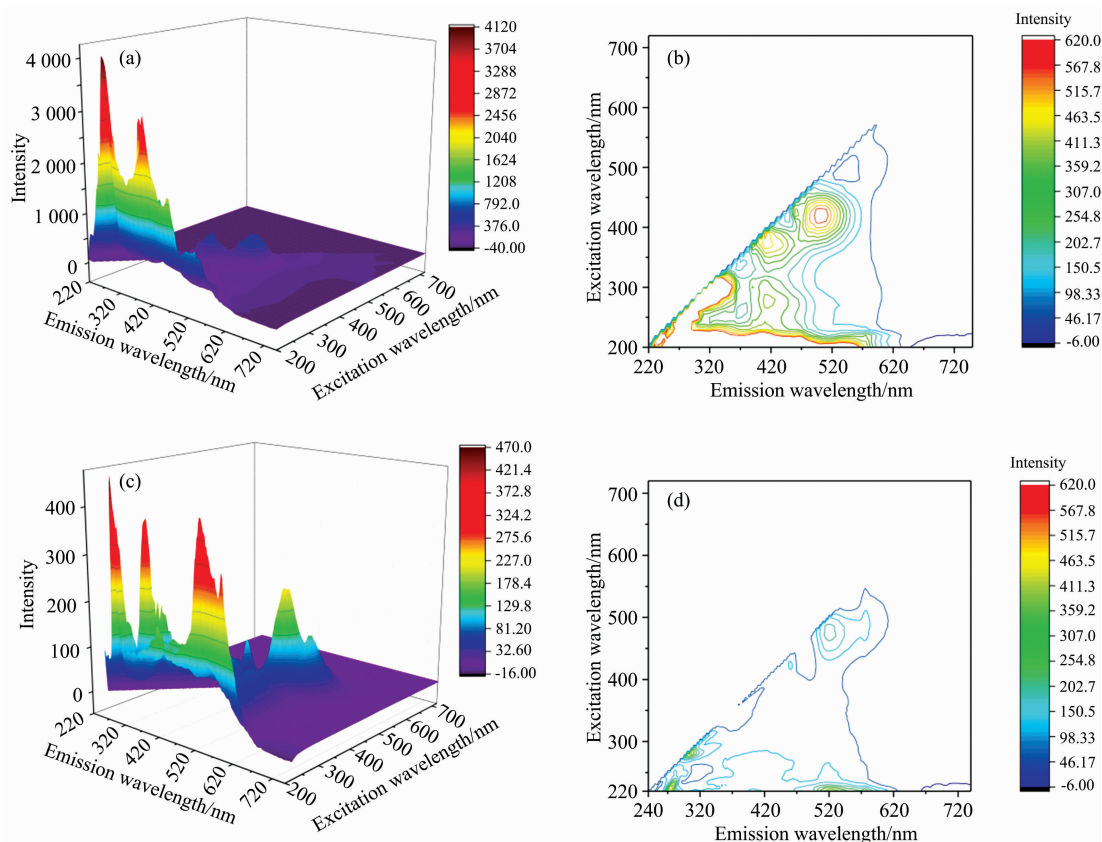


图 5 样品 CN-2 处理前后三维荧光光谱

处理前: (a) 等角三维投影图; (b) 等高线图; 处理后: (c) 等角三维投影图; (d) 等高线图

Fig. 5 Three-dimensional fluorescence spectra of CN-2 before and after HPHT-processing

Before heated: (a) Isometric three-dimensional projection; (b) Contour spectrum

After heated: (c) Isometric three-dimensional projection; (d) Contour spectrum

## 2.5 结晶质量分析

通过对比样品处理前后拉曼光谱和 XRD 摇摆曲线的结果, 分析 CVD 钻石中杂质含量和结晶质量的变化。钻石的本征峰位于  $1\,332\text{ cm}^{-1}$  处<sup>[10]</sup>, 处理后样品位于  $1\,061\text{ cm}^{-1}$  处的拉曼谱峰消失, 分别如图 6(a—d) 所示。拉曼光谱对无定型碳和石墨的检测灵敏度较高, 本次实验样品未检测到明显的与微晶石墨、无定形碳有关的 D-band(位于  $1\,350\text{ cm}^{-1}$  附近)和与石墨有关的 G-band(位于  $1\,580\text{ cm}^{-1}$  附近)<sup>[11]</sup>, 说明样品含微晶石墨、无定形碳和石墨等杂质较少。

拉曼光谱和 XRD 摇摆曲线的半高宽可以表征 CVD 钻石结晶质量的好坏。处理前后拉曼光谱和 XRD 摇摆曲线半高宽相对大小的变化趋势基本类似, 分别如图 7(a,b) 所示。处理后样品拉曼光谱半高宽和 XRD 摇摆曲线半高宽均减小, 且 XRD 摇摆曲线对称性较好, 说明经过高温高压处理的 CVD 褐色钻石结晶质量有所优化。

## 3 结论

将褪色明显的三颗样品经过以上测试, 经过谱学对比, 得出以下结论:

(1) 褐色和深褐色样品在压力  $5\sim 6\text{ GPa}$  温度  $1\,500\sim$

$1\,700\text{ }^{\circ}\text{C}$  条件下褪色效果较好, 透明度也明显提高。处理后样品紫外-可见吸收光谱吸收系数明显减小, 说明该温压条件下样品透明度提高, CVD 钻石褐色调变浅。

(2) 处理前后中红外与近红外光谱表明, CVD 钻石存在与  $\text{NV}^{\circ}$  缺陷中心有关吸收峰, 处理后样品在  $1\,332\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰与  $\text{N}^+$  中心有关, 该中心是褐色 CVD 钻石的常见特征。HPHT 处理对 CVD 钻石 C—H 键伸缩振动有影响, 处理后在  $2\,700\sim 3\,200\text{ cm}^{-1}$  范围出现一些低强度吸收峰。高温对于含 H 基团的影响较大, 在近红外波段  $4\,673, 6\,352, 7\,540, 7\,804$  和  $8\,535\text{ cm}^{-1}$  等处出现的吸收峰, 可以推断 CVD 钻石经过较高温处理(高于  $1\,500\text{ }^{\circ}\text{C}$ )。

(3) 综合光致发光光谱和三维荧光光谱分析, 处理后 PL 谱显示 CVD 钻石中  $\text{NV}^{\circ}$  缺陷比例减小,  $\text{SiV}^{\circ}$  中心缺陷比例增加。三维荧光光谱显示经 HPHT 处理的 CVD 钻石整体荧光强度减弱, 特征荧光峰红移, 在  $\lambda_{\text{ex}}/\lambda_{\text{em}} = 500\text{ nm}/575\text{ nm}$  处荧光峰增强, 从某种意义上该处谱峰强度增加可以指示样品经过较高温处理(高于  $1\,500\text{ }^{\circ}\text{C}$ )。

(4) 物相分析结果显示, 处理后样品拉曼光谱半高宽和 XRD 摇摆曲线半高宽均较处理前变窄, 且 XRD 摇摆曲线对称性较好, HPHT 处理可以提高褐色 CVD 钻石的结晶质量。

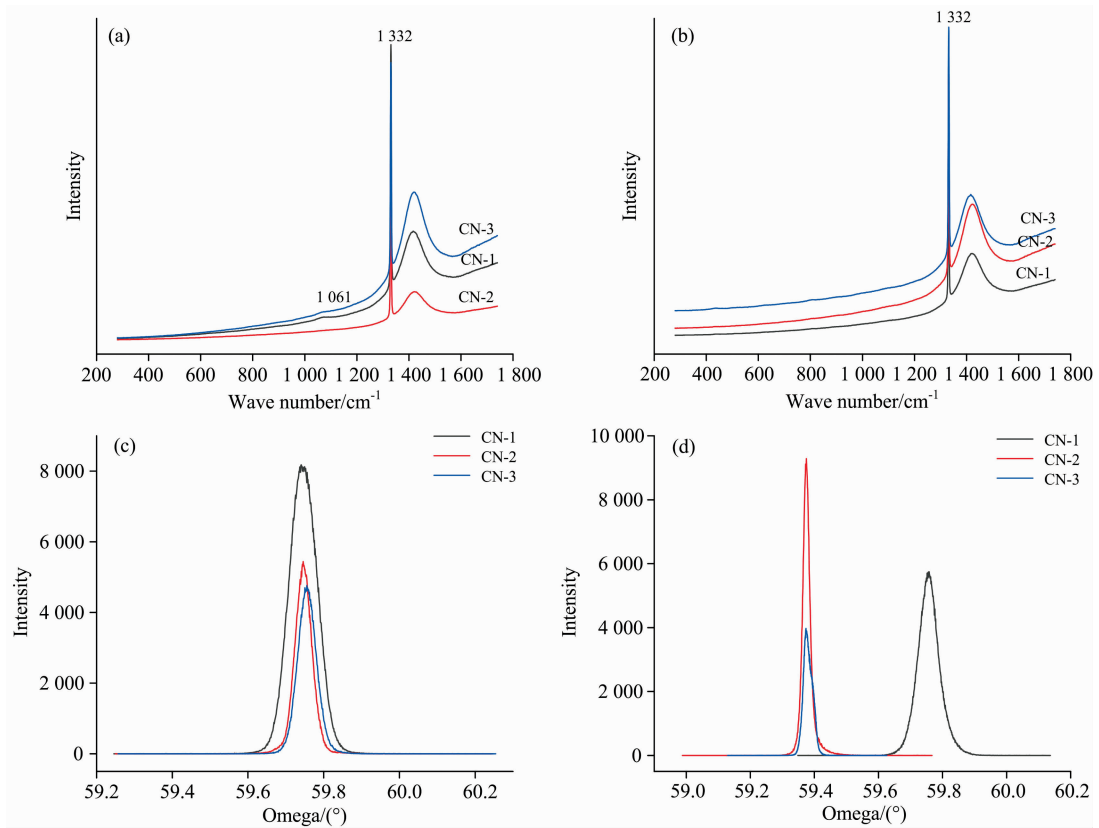


图 6 样品处理前后激光拉曼光谱和 XRD 摇摆曲线

(a): 处理前激光拉曼光谱; (b): 处理后激光拉曼光谱;  
(c): 处理前 X 射线摇摆曲线; (d): 处理后 X 射线摇摆曲线

Fig. 6 Raman spectra and XRD rocking curve of samples before and after HPHT-processing

Raman spectra (a): Before heated; (b): After heated  
XRD rocking curve (c): Before heated; (d): After heated

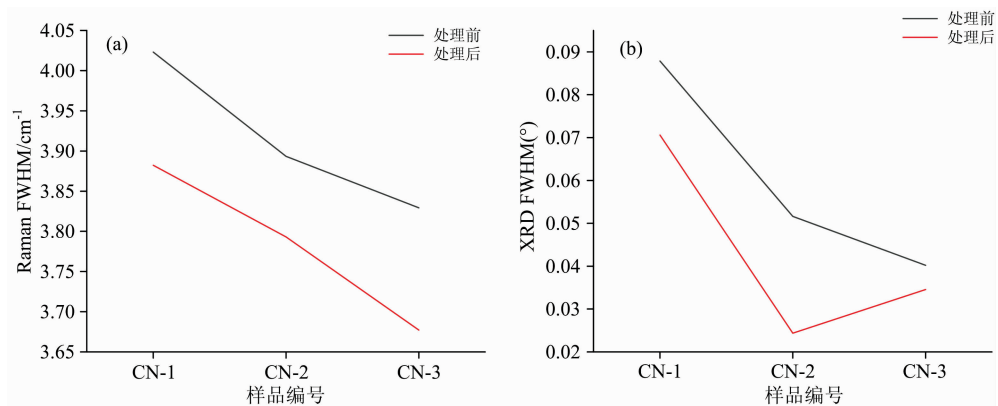


图 7 样品处理前后激光拉曼光谱半高宽和 XRD 摇摆曲线半高宽

(a): 激光拉曼光谱半高宽; (b): XRD 摇摆曲线半高宽

Fig. 7 Raman spectra and XRD rocking curve FWHM of samples before and after HPHT-processing

(a): Raman spectra FWHM of samples; (b): XRD rocking curve FWHM of samples

References

[ 1 ] Wu G, Chen M H, Liao J. Diamond and Related Materials, 2016, 65: 144.

- [ 2 ] Moe, Kyaw, Soe, et al. *Gems & Gemology*, 2015, 51(2): 182.
- [ 3 ] Zaitsev A M, Wang W, Moe K S, et al. *Diamond & Related Materials*, 2016, 68: 51.
- [ 4 ] Liggins, Stephanie. University of Warwick, 2010, 15(3): 247.
- [ 5 ] Yap C M, Tarun A, Xiao S, et al. *Diamond and Related Materials*, 2016, 63: 2.
- [ 6 ] Goss J P, Briddon P R, Hill V, et al. *Journal of Physics Condensed Matter*, 2014, 26(14): 145801.
- [ 7 ] Workman J, Weyer L. *Practical Guide to Interpretive Near-Infrared Spectroscopy*. CRC Press, Inc. 2007.
- [ 8 ] Liang Qi, Yan Chih-shiue, Meng Yufei, et al. *Diamond & Related Materials*, 2009, 18(5).
- [ 9 ] BAI Ying, ZHENG Xiao-hua, YIN Zuo-wei(白莹, 郑晓华, 尹作为). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2020, 40(5): 1473.
- [10] LIU Jian-hong, CHEN Mei-hua, WU Gai, et al(刘剑红, 陈美华, 吴改, 等). *Journal of Synthetic Crystals(人工晶体学报)*, 2014, 43(3): 559.
- [11] WU Gai, CHEN Mei-hua(吴改, 陈美华). *New Carbon Materials(新型炭材料)*, 2018, 33(1): 88.

## Effects of Spectral Characteristics of High Temperature High Pressure Annealed Brown CVD Diamonds

LIU Xin-wei<sup>1,2</sup>, CHEN Mei-hua<sup>2\*</sup>, WU Gai<sup>3</sup>, LU Si-ming<sup>1</sup>, BAI Ying<sup>4</sup>

1. School of Resources, Environment and Jewelry, Jiangxi College of Applied Technology, Ganzhou 341000, China
2. Gemmological Institute, China University of Geosciences (Wuhan), Wuhan 430074, China
3. The Institute of Technological Sciences, Wuhan University, Wuhan 430072, China
4. School of Jewelry, West Yunnan University of Applied Sciences, Tengchong 679100, China

**Abstract** Synthetic CVD single crystal diamond is one of the hot spot issues in superhard materials and gemology. Whereas most large single-crystal diamonds synthesized by CVD methods often come with a brown hue. CVD diamonds are often treated by the high temperature and high pressure (HPHT) method to improve the color and transparency. In this paper, based on the previous HPHT experiments, three samples with obvious positive effects are selected, utilizing a series of spectrum tests like UV-Vis absorption spectroscopy, infrared spectroscopy, photoluminescence spectroscopy, three-dimensional fluorescence spectroscopy, laser Raman spectroscopy and X-ray rocking curves to compare. Results indicated that brown and dark brown samples annealed at high temperatures work well. The absorption coefficient of the UV-Vis absorption spectrum of the sample decreases obviously, and transparency has improved significantly. Mid-infrared and near-infrared spectroscopy of CVD diamonds before and after HPHT-processing shows that the absorption peak at  $1\,332\text{ cm}^{-1}$  is related to the  $\text{N}^+$  center, a common feature of CVD brown diamonds. The absorption peak at  $3\,124\text{ cm}^{-1}$  is related to the  $\text{NVH}^0$  defect center, common in CVD diamonds and HPHT treated diamonds. Meanwhile, a set of absorption peaks at  $2\,700\sim 3\,200\text{ cm}^{-1}$  was observed, associated with C—H stretching vibration. High temperature has a great influence on the H groups in CVD diamonds. After HPHT treatment at  $5\sim 6\text{ GPa } 1\,500\sim 1\,700\text{ }^\circ\text{C}$ , in near-infrared band shows a set of absorption peaks at  $4\,337, 6\,352, 7\,354, 7\,540, 7\,804$  and  $8\,535\text{ cm}^{-1}$ . Therefore, the appearance of these peaks can indicate that the sample has been treated at a high temperature. This study can provide bases for the identification of CVD diamonds, and HPHT treated CVD diamonds. The results of photoluminescence spectroscopy and three-dimensional fluorescence spectroscopy shows that the concentration of  $\text{NV}^-$  center decreases while the concentration of  $\text{SiV}^-$  center increases. Only when the temperature is above  $1\,500\text{ }^\circ\text{C}$  at  $5\sim 6\text{ GPa}$ , the three-dimensional fluorescence spectra of the samples were enhanced at  $\lambda_{\text{ex}}/\lambda_{\text{em}}=500\text{ nm}/575\text{ nm}$  while the fluorescence peak disappeared at  $\lambda_{\text{ex}}/\lambda_{\text{em}}=490\text{ nm}/550\text{ nm}$ . In a sense, the peak changes can indicate that the sample was treated at a high temperature. The phase analysis results show that the Raman shift FWHM at  $1\,332\text{ cm}^{-1}$  and XRD rocking curve FWHM decreases after HPHT-processing, which shows good consistency. The crystallization quality of brown CVD diamonds gets better after HPHT-processing.

**Keywords** Brown CVD diamond; High temperature high pressure processing; Spectral characteristics

\* Corresponding author

(Received Nov. 23, 2020; accepted Apr. 5, 2021)