

宋中华, 陆太进, 唐诗, 等. 高温高压改色处理 I a 型褐色钻石的光谱鉴定特征[J]. 岩矿测试, 2020, 39(1): 85 - 91.

SONG Zhong - hua, LU Tai - jin, TANG Shi, et al. Discrimination of HPHT - treated Type I a Cape Diamonds Using Optical and Photoluminescence Spectroscopic Techniques[J]. Rock and Mineral Analysis, 2020, 39(1): 85 - 91.

【DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.201905200067】

高温高压改色处理 I a 型褐色钻石的光谱鉴定特征

宋中华¹, 陆太进², 唐诗², 高博², 苏隽², 柯捷²

(1. 国家珠宝玉石质量监督检验中心沈阳实验室, 辽宁 沈阳 110013;
2. 国家珠宝玉石质量监督检验中心, 北京 100013)

摘要: II a 型钻石的高温高压改色及褪色研究已开展了大量工作, 然而对 I a 型 Cape 系列褐色钻石在高温高压处理条件下的行为尚不明确。为解析实验室钻石鉴定工作中遇到的黄色钻石颜色成因问题, 本文选取了 I a 型 Cape 系列褐色钻石作为研究对象, 进行高温高压改色处理实验, 并对处理前后的样品的紫外可见吸收光谱、红外吸收光谱以及光致发光光谱等谱学特征进行对比分析。结果表明: 经高温高压改色处理后, 钻石颜色由灰褐色变为褐黄色, 钻石的紫外可见吸收光谱、红外吸收光谱和光致发光光谱也发生了很大改变。经处理的褐色钻石, 其紫外可见吸收光谱中除原有的 415nm 和 477nm 吸收外, 还产生 503.2nm 吸收, 同时 550nm 至短波的吸收增强, 钻石因此由原来的灰褐色变为褐黄色; 红外吸收光谱中, 1498、1520、1547cm⁻¹ 三个峰变为一个以 1498cm⁻¹ 为中心的吸收宽峰; 光致发光光谱中, 产生了明显的 H3 (503.2nm) 以及 H2 (986.2nm) 缺陷。本研究获得的光谱变化特征为准确鉴定高温高压改色处理的 Cape 型钻石提供了依据, 也为更好地理解晶格中氮、氢等相关的格子缺陷在高温高压条件下的变化机理提供了实验数据和分析。

关键词: Cape 型褐色钻石; 高温高压处理; 晶格缺陷; 红外吸收光谱; 紫外可见吸收光谱; 光致发光光谱

要点:

- (1) 揭示了 I a 型 Cape 褐色钻石经 HPHT 处理后的变化特征。
- (2) 提供了鉴定高温高压改色处理的 Cape 型钻石的有力证据。
- (3) 钻石中缺陷 (氮和氢等) 的转化与钻石类型和温度有关。

中图分类号: O657.32; O657.33 文献标识码: A

根据钻石含氮与否可以将钻石分为 I 型和 II 型, I 型钻石为含氮的钻石, II 型钻石为不含氮或含极少量硼的钻石。根据钻石中氮原子的形态, I 型钻石可进一步分为 I a 型和 I b 型, I a 型钻石中的氮为聚合状态, I b 型钻石中的氮为孤立状态。褐色钻石可以是任何类型^[1], 包括 I 型或 II 型, 根据钻石中氮的存在状态以及在可见光区的吸收特征又可将 I a 型褐色钻石分为多个亚类, I a 型 Cape 灰褐色钻石是其中的一类。Cape 钻石在紫外可见光区有 415nm 和 477nm 为主的特征吸收, 在中红外

区, Cape 型钻石通常体现为氮含量高, 可见明显的 1523cm⁻¹ 和 1547cm⁻¹ 吸收^[2]。Cape 型褐色钻石除具有上述特征外, 在可见光区 550nm 处会有宽吸带以及 400 ~ 550nm 的无选择吸收^[3-4], 通常 Cape 型灰褐色钻石中无塑性变形, 其褐色颜色成因与塑性变形无关。

由于褐色钻石价格便宜, 市场受欢迎程度较低, 因此通常会通过改色处理技术去除褐色调或将褐色改变为其他颜色 (黄色、黄绿色等)。1999 年 GE 公司对 II a 型褐色钻石进行高温高压处理变为无色钻

收稿日期: 2018 - 12 - 19; 修回日期: 2019 - 07 - 01; 接受日期: 2019 - 07 - 16

基金项目: 国家自然科学基金项目 (41473030, 41272086); 国家珠宝玉石质量监督检验中心科研基金项目 (NGTCQT180011)

作者简介: 宋中华, 硕士研究生, 高级工程师, 研究方向为珠宝鉴定、天然、合成和处理钻石的研究及鉴定。

E - mail: songzh@ngtc.com.cn.

石^[5],之后许多公司开始对褐色钻石进行高温高压改色处理^[6-7]。Hainschwang^[1]在2005年对不同类型的褐色钻石进行了高温高压改色处理,但是均未涉及 Cape 型灰褐色钻石。Collins 等指出^[4,8],对于不存在塑性变形的灰褐色钻石,如果在较高温度条件下处理,可以将钻石中的聚合氮分解为孤氮,钻石最终会因为孤氮在可见光区产生的吸收呈黄色。

随着高温高压合成技术的改进与发展^[9-10],高温高压改色处理也变得越来越容易,目前我国的合成钻石厂家都可以提供高温高压处理实验,因此市场上这种褐色钻石改色处理的钻石越来越常见。对于经典褐色钻石的处理^[1,5-7,11-12],已有研究者开展了很多实验,通过光谱测试手段掌握了其处理后的鉴定特征。而对于 Cape 型灰褐色钻石的高温高压改色处理一直未有相关报道。实验室检测过程中常会遇到这种类型的钻石,为了解决这一类钻石在实验室的鉴别,本项目组自2016年开始对 Cape 型灰褐色钻石进行改色处理^[13],先后进行了三次实验,并对其处理后的特征进行了紫外可见吸收光谱、红外吸收光谱、光致发光光谱分析,为揭示这种 Cape 型褐色钻石中杂质缺陷在高温高压条件下的变化特征及规律提供了实验依据,也为钻石鉴定提供更多信息。

1 实验部分

1.1 样品及实验条件

本次挑选了一粒天然 Cape 型褐色钻石进行高温高压实验研究,样品质量为 0.1348g(0.67ct),实验前在显微镜和偏光显微镜下对样品的内部特征和样品的异常双折射特征进行了观察。对样品进行了三次处理实验,每次处理前及处理后都分别进行紫外可见吸收光谱、红外吸收光谱以及光致发光光谱测试。高温高压处理实验在我国某合成钻石公司的六面顶压机上完成。由于前人对该类型钻石处理得非常少,因此第一次实验温度采用了文献中常用的温度 1900℃^[14],实验压力为 6.2GPa,实验时间为 2h;第二次处理实验温度为 2100℃,实验压力为 6.2GPa,实验时间为 15min;第三次处理实验温度为 2400℃,实验压力为 7~8GPa,实验时间为 15min。

1.2 光谱测试

样品经高温高压处理后进行各种谱学分析。所采用的光谱技术及分析条件如下。

(1)紫外可见吸收光谱分析:主要用以确定样品对紫外光和可见光的吸收特征,以便分析和确定钻石的致色因素。测试仪器为 Lambda950 型紫外

可见光近红外吸收光谱仪(美国 PerkinElmer 公司)。仪器测试条件:透射扫描,扫描范围为 350~800nm,数据间隔为 0.5nm,狭缝宽度为 1nm,在液氮温度下分别收集样品在高温高压处理前后的吸收光谱信息。

(2)红外吸收光谱分析:测试仪器为 Nicolet 6700 型红外光谱仪(美国 ThermoFisher 公司)。仪器测试条件:采用 6×Beamcondensor(6 倍光速聚焦器)对样品进行透射扫描,扫描范围为 6000~400cm⁻¹,分辨率为 2cm⁻¹,样品扫描次数为 128 次;近红外区采用 InGaAs 检测器,Quartz 分束器,扫描范围为 12000~4000cm⁻¹,分辨率为 4cm⁻¹,扫描次数为 128 次。

(3)光致发光光谱分析:测试仪器为 InVia 型激光拉曼光谱仪(英国 Reinshaw 公司),分别用 325、473、532、785nm 激光器在液氮环境下获得样品的光致发光光谱(PL 谱)。

2 结果与讨论

2.1 样品在宝石显微镜下及在正交偏光显微镜下的特征

在宝石显微镜下可观察到处理前的样品内部局部含有弥散分布的云状物包体(图1)。

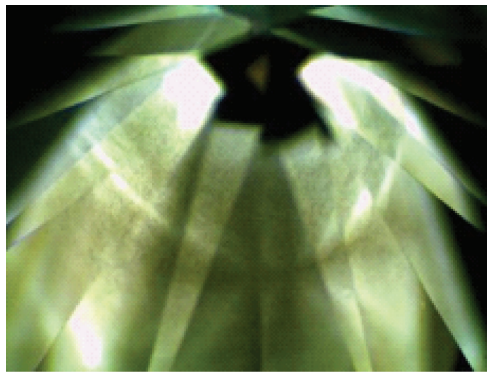


图1 钻石中的深色密集的点状包体,是钻石呈灰褐色的主要原因

Fig.1 Pinpoint inclusions in the diamond, the main cause of the brown color

将处理前的样品置于正交偏光显微镜下观察,可见极其微弱的异常双折射(图2),由此判断该 Cape 型褐色钻石塑性变形程度比较微弱。对于塑性变形弱的钻石,要想通过高温高压实验使其颜色发生明显改变,通常需要较高的温度来促使聚合氮发生分解,形成孤氮,孤氮使钻石呈黄色^[15]。

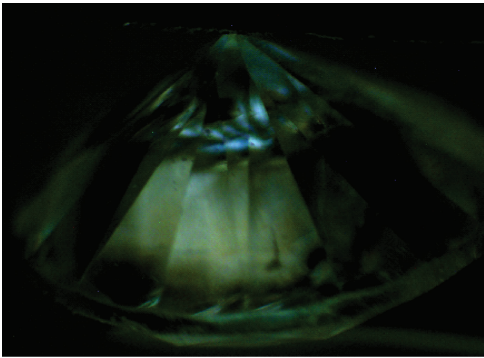


图 2 正交偏光显微镜下显示微弱的异常双折射
Fig. 2 None or extremely weak anomalous birefringence seen in cross - polarizers

2.2 紫外可见吸收光谱特征

样品共经历三次高温高压处理实验,样品处理前后均在液氮环境下采集了其可见光吸收光谱(图 3)。可以看出,处理前在可见光吸收光谱图中,可见明显的 415nm 以及 477nm 吸收峰,以及弱的 452nm 和 462nm 吸收峰,均与 N3 色心有关^[4];还可见 432、440、474、563nm 等与氢有关吸收峰^[16-18],以及弱的 550nm 吸收宽峰^[19],但未见与 H3 有关的 503.2nm 吸收峰。研究表明,与聚合氮 N3 有关的 415nm 和 477nm 吸收是钻石呈黄色的主要原因^[4];与氢有关的吸收峰、550nm 吸收宽峰以及 600 ~ 400nm 的渐变吸收是钻石呈灰褐色的原因^[14,19]。这二者共同作用使该钻石呈略带黄色调的灰褐色。

经过三次不同温度压力的处理后,钻石的可见光吸收光谱发生了变化(图 3),第一次处理后,可见光区的吸收变化较小,仍以 415nm 和 477nm 吸收为主;第二次处理后开始出现 503.2nm 吸收峰,432、440、474、477 和 563nm 等吸收峰减弱,第三次处理后 503.2nm 吸收峰明显增强,432、440、474、477 和 563nm 等吸收峰急剧减弱,且 400 ~ 600nm 之间吸收峰逐渐增强,该特征表明有少量孤氮产生,钻石颜色也因此发生变化,由略带黄色调的灰褐色变为略带灰褐色调的黄色。

Cape 型黄色钻石主要是由于 N3 和 N2 共同致色,一般不具有 H3 和孤氮吸收,因此当具有 Cape 吸收特征的黄色钻石中可见检测到 H3 (503.2nm) 吸收和孤氮吸收时,通常意味着钻石可能经历了高温高压改色处理过程。本文实验的处理温度为 2100℃ 时,H3 (503.2nm) 缺陷色心开始出现,说明此时钻石中的聚合氮缺陷在该温度下即开始发生初步分解,形成 H3,当温度达到 2400℃ 时,H3 吸收继

续增强,表明聚合氮继续分解为 H3,同时 400 ~ 600nm 的渐变吸收增强,表明聚合氮除分解为 H3 外,还分解释放出一部分孤氮。

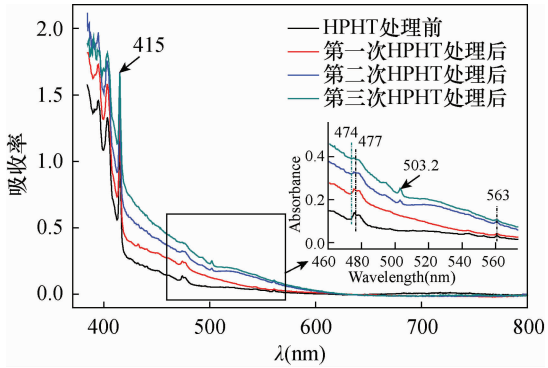


图 3 钻石在处理前和处理后的紫外可见吸收光谱图
Fig. 3 Ultraviolet - visible absorption spectra of diamond before and after HPHT - treated experiment

2.3 红外吸收光谱特征

氮(N)在钻石中的演化过程如下^[20]:
$$N + N = 2N \tag{1}$$
$$N + 2N + V = 3NV + C_{int} \tag{2}$$
$$2N + 2N + V = 4NV + C_{int} \tag{3}$$

大量 C 填隙子形成片晶(platelet)^[21],因此,当钻石中的氮原子发生聚合反应到最后阶段,钻石中的缺陷主要为聚合程度高的缺陷类型:N3 (3NV, 415nm)、3NVH (3107cm⁻¹)^[22]、B 型氮 (4NV, 1175 和 1010cm⁻¹) 以及片晶峰 (platelet, 1365cm⁻¹)。从红外吸收光谱(图 4a)可以看出,该钻石属于 I a 型 Cape 钻石,有强的片晶峰 (1365cm⁻¹)、明显的 1520cm⁻¹ 和 1547cm⁻¹ 吸收峰^[2,23]。由于氮含量较高,在 1060 ~ 1350cm⁻¹ 之间产生的吸收溢出,因此不能依据 1282cm⁻¹ (A 型氮) 和 1175cm⁻¹ (B 型氮) 处的吸收峰来判断钻石的具体类型,但可以通过 482cm⁻¹ 和 1010cm⁻¹ 处的吸收峰特征来判断钻石中 A 型氮和 B 型氮的相对含量^[20]。从图 4a 可看出,482cm⁻¹ 吸收峰非常弱,而 1010cm⁻¹ 吸收峰相对较强,据此可以判断该钻石以 B 型氮为主,仅含极少量的 A 型氮。

钻石在经历第一次处理(1900℃)后,红外吸收光谱在 1400 ~ 1600cm⁻¹ 区间有比较明显的变化(图 4a),1430cm⁻¹ 吸收减弱,1547cm⁻¹ 吸收也减弱,而 1520cm⁻¹ 吸收和 1500cm⁻¹ 左右的吸收则合并成一个吸收宽峰 1498cm⁻¹,在 3000 ~ 3300cm⁻¹ 区间的吸收几乎无变化,仍以 3107cm⁻¹ 和

3237cm^{-1} 吸收为主(图4b)。当经历第二次处理(2100°C)后, $1400\sim 1600\text{cm}^{-1}$ 区间的变化不大, 1547cm^{-1} 吸收峰持续减弱,但在 $3000\sim 3300\text{cm}^{-1}$ 之间发生了很明显的变化(图4c),可以检测到新产生的与氢有关的吸收峰 3050 、 3154 、 3189cm^{-1} ,这三个吸收峰经常出现在含孤氮的钻石中^[16]。当钻石经过第三次处理(2400°C)后,在 $1400\sim 1600\text{cm}^{-1}$ 区间, 1430cm^{-1} 吸收峰明显减弱, 1547cm^{-1} 消失, $1450\sim 1600\text{cm}^{-1}$ 之间由处理前的三个吸收峰(1500 、 1520 、 1547cm^{-1})变为以 1498cm^{-1} 左右为中心的吸收宽峰,这是红外吸收光谱中最重要的一个变化;在 $3000\sim 3500\text{cm}^{-1}$ 区间内, 3050 、 3154 、 3189cm^{-1} 吸收更加明显,在第三次更高温度处理后,并未检测到象征着孤氮吸收的特征峰 1344cm^{-1} 和 2688cm^{-1} ^[24]。孤氮的存在仅仅是通过与氢和孤氮相关的吸收峰(3050 、 3154cm^{-1} 等)间接体现,这也是钻石颜色虽有明显改变(变为黄色调),但黄色饱和度仍较低的原因。

通过红外吸收光谱分析,实验发现红外吸收光谱特征和紫外可见吸收光谱特征形成了很好的相互印证,紫外可见吸收光谱中有孤氮吸收趋势,但较之于真正的孤氮吸收仍不明显,而红外光谱中并未检测到可以致明显黄色的 1344cm^{-1} 或 2688cm^{-1} 吸收^[24]。同时,当处理温度超过 2100°C 时,紫外可见吸收光谱中与氢有关的吸收峰减弱,但红外吸收光谱中却可见到明显的 3050 、 3154cm^{-1} 等与氢相关的吸收,这也解释了红外吸收中氢的来源。第三次处理后红外吸收光谱中 482cm^{-1} 略有增强,也说明聚合氮发生了分解,形成少量A型氮。

2.4 光致发光光谱特征

用不同波长能量的激光对液氮温度状态下的钻石进行激发,收集其发光光谱,不同波长激光可以激发的发光峰详见表1。

用 473nm 激光激发钻石,处理前的样品中可见弱但明显的 489.8nm 、弱 496.5nm 发光峰,无 490.7nm 以及 503.2nm 发光峰,第一次处理(1900°C)后,出现弱 503.2nm 发光峰,其他发光峰无明显变化,随着处理温度的升高(2100°C 和 2400°C), 489.8nm 和 496.5nm 发光峰有所减弱, 503.2nm 发光峰则逐渐增强。 503.2nm 为H3缺陷色心, 490.7nm 与塑性变形有关, 489.8nm 和 496.5nm 为未知缺陷。

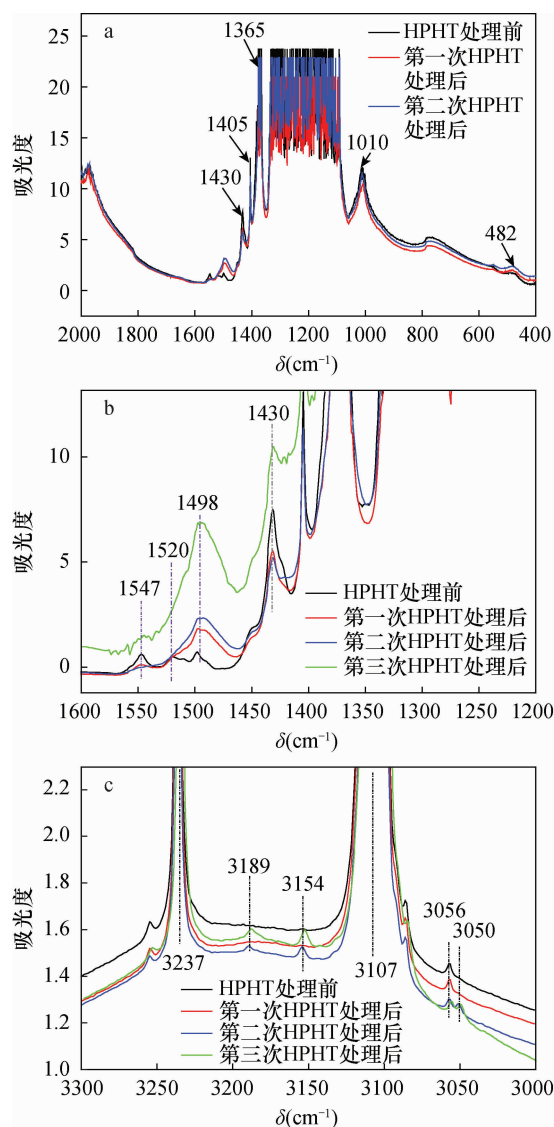


图4 钻石处理前后的红外吸收光谱图

Fig. 4 FTIR absorption spectra of the diamond before and after HPHT - treated

532nm 激光激发钻石时,处理前无 575nm (NV^0)和 637nm (NV^-)发光峰,当处理温度高于 2100°C 时,出现弱 575nm 发光峰,但仍未检测到 637nm (NV^-)发光峰;处理前后均可检测到 557.5 、 603.8 、 633 、 640 、 644 、 700.7nm 发光峰^[25], 603.8 、 633 、 640 、 644 、 700.7nm 发光峰常出现在Ia型Cape型钻石中,处理前无 673.5nm ,处理后出现 673.5nm , 673.5nm 发光峰为未知缺陷。

785nm 激光激发钻石时,温度低于 2100°C 时,未检测到 986nm (H_2)发光峰^[26-27],温度达到 2400°C 时,可以检测到微弱 986nm 发光峰。

表 1 不同激光器激发下钻石的发光峰汇总

Table 1 PL lines of diamond under different lasers

峰位 (nm)	相应的缺陷类型指派	使用激光器波长 (nm)	处理前后各发光峰的存在状态			
			处理前	第一次处理后	第二次处理后	第三次处理后
415.2	N ₃	325	√	√	√	√
489.8	与聚合氮有关	325,473	√	√	√	√
490.7	与塑性变形有关	473	×	×	×	×
503.2	H ₃	473	×	√	√	√
557.5	未知缺陷	473,532	√	√	√	√
575.0	NV ⁰	473,532	×	×	√	√
603.8	未知缺陷	325,473,532	√	√	√	√
633.0	未知缺陷	473,532	√	√	√	√
637.0	NV ⁻	473,532	×	×	×	×
640.7	未知	325,473,532	√	√	√	√
644.0	未知	325,473,532	√	√	√	√
673.5	未知	473,532	×	√	√	√
700.7	与聚合氮有关	325,473,532	√	√	√	√
986.0	H ₂	785	×	×	×	√

注:“√”表示可以检测到该峰,“×”表示未检测到该峰。

钻石中空穴来源主要有三种,对塑性变形进行修复释放空穴、辐照产生空穴,或含空穴缺陷发生分解释放出空穴。光致发光光谱中并未检测到490.7nm发光峰,正交偏光显微镜下未见明显异常消光,均说明该钻石中不存在塑性变形。因此,H3(2NV)缺陷的产生原因主要是含空穴的缺陷发生分解,如B型氮分解,或是N3色心发生分解[见分解公式(4)和(5)]。当温度达到2400℃时,氮缺陷分解加快,产生少量孤氮,孤氮靠近H3缺陷形成了少量H2(带负电荷的H3)缺陷[见公式(6)]。高温下,空穴更易与聚合氮结合^[28-29],因此光致发光光谱中仅可检测到极弱NV⁰(弱575nm)缺陷,但由于产生的孤氮量极少,不足以形成NV⁻(637nm)缺陷。

4NV(B)=2NV(H3)+2N(A) (4)

3NV(N3)=2NV(H3)+N (5)

2NV(H3)+N=(2NV)⁻(H2)+N⁺ (6)

3 结论

Cape型褐色钻石经不同温度、压力条件下的处理,对其紫外可见吸收光谱、红外吸收光谱以及光致发光光谱进行对比研究,结果表明该钻石中的杂质缺陷为高温稳定型缺陷(N3和B型氮等),由于不

含塑性变形,因此只有在较高的处理温度(2400℃以上)条件下,钻石中的缺陷才会发生分解与重组,颜色才会有明显改变。这种改色处理钻石的主要鉴定特征是处理后的钻石在中红外区1300~1600cm⁻¹由1498、1520、1547cm⁻¹三个峰变为一个以1498cm⁻¹为中心的吸收宽峰,紫外可见吸收光谱和光致发光光谱中产生H3(503.2nm)及H2(986.2nm)缺陷,可以作为Cape型褐色钻石经过高温高压处理的重要鉴定特征。

宋中华等^[12]2016年对富氢钻石高温高压处理实验中发现,H3色心在高温条件发生分解而消失,而Wang等^[30]认为CVD合成钻石在经历后期高温高压处理后,孤氮聚合与空穴结合产生H3色心。本文研究表明在较高温度下,钻石中的B型氮和N3缺陷也会发生一定的分解,产生H3色心。宋中华等^[12]对富氢钻石进行处理时发现N—H缺陷会发生分解,导致3143、3154cm⁻¹等吸收峰减弱或消失。本文研究的Cape型钻石在高温高压条件下则发生N和H缺陷的重组(产生3050、3154、3189cm⁻¹等吸收峰)。因此,对于同一色心的产生与消失,不但要考虑处理的温度与压力,更重要的是还要考虑处理钻石的初始特征(如钻石中氮的存在形式等)。

4 参考文献

- [1] Hainschwang T. HPHT treatment of different classes of type I brown diamond [J]. *Journal of Gemmology*, 2005, 29(5/6): 261–273.
- [2] King J M, Shigley J E, Gelb T H, et al. Characterization and grading of natural – color yellow diamonds [J]. *Gems & Gemology*, 2005, 41(2): 88–115.
- [3] 宋中华, 魏华, 田晶. 钻石辨假 [M]. 北京: 文化出版社, 2017.
Song Z H, Wei H, Tian J. Identification of Diamonds [M]. Beijing: Cultural Development Press, 2017.
- [4] Collins A T. The colour of diamond and how it may be changed [J]. *Journal of Gemmology*, 2001, 27(6): 341–359.
- [5] Schmetzer K. Clues to the process used by general electric to enhance the GE Pol diamonds [J]. *Gems & Gemology*, 1999, 35(4): 186–190.
- [6] Fisher D, Spits R A. Spectroscopic evidence of GE pol HPHT – treated natural type II a diamonds [J]. *Gems & Gemology*, 2000, 36(1): 42–49.
- [7] Reinitz I M, Buerki P R, Shigley J E, et al. Identification of HPHT – treated yellow to green diamonds [J]. *Gems & Gemology*, 2000, 36(2): 128–137.
- [8] Collins A T, Kanda H, Kitawaki H. Colour changes produced in natural brown diamonds by high – pressure, high – temperature treatment [J]. *Diamond and Related Materials*, 2000(9): 113–122.
- [9] 宋中华, 陆太进, 苏隽, 等. 无色 – 近无色高温高压合成钻石的谱图特征及其鉴别方法 [J]. *岩矿测试*, 2016, 35(5): 496–504.
Song Z H, Lu T J, Su J, et al. The spectral characteristics and identification techniques for colorless and near – colorless HPHT synthetic diamonds [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2016, 35(5): 496–504.
- [10] Schmetzer K. High pressure and high temperature treatment of diamonds—A review of the patent literature from five decades [J]. *The Journal of Gemmology*, 2010, 32(1–4): 52–65.
- [11] Fisher D. Brown diamonds and high pressure high temperature treatment [J]. *Lithos*, 2009, 112S: 619–624.
- [12] 宋中华, 陆太进, 苏隽, 等. 利用吸收和发光光谱技术分析高温高压处理天然富氢钻石的鉴定特征 [J]. *岩矿测试*, 2018, 37(1): 64–69.
Song Z H, Lu T J, Su J, et al. Identification of HPHT – treated hydrogen – rich diamonds optical absorption and photo luminescence spectroscopic techniques [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2018, 37(1): 64–69.
- [13] 宋中华, 陆太进, 苏隽, 等. 不同类型褐色钻石的高温高压处理结果初析 [C]//中国际珠宝首饰学术交流会议论文集, 2017: 15–17.
Song Z H, Lu T J, Su J, et al. HPHT – treated Experiment for Different Types of Brown Diamonds [C]//Proceedings of China International Gems & Jewelry Academic Conference, 2017: 15–17.
- [14] DeWeerd F, Collions A T. The influence of pressure on high – pressure, high – temperature annealing of type I a diamond [J]. *Diamond and Related Materials*, 2003, 12: 507–510.
- [15] Collions A T. The detection of colour – enhanced and synthetic gem diamonds by optical spectroscopy [J]. *Diamond and Related Materials*, 2003, 12: 1976–1983.
- [16] Fritsch E, Hainschwang T, Massi L, et al. Hydrogen – related optical centers in natural diamond—An update [J]. *New Diamond and Frontier Carbon Technology*, 2007, 17(2): 63–89.
- [17] Breeding C M, Eaton – Magaña S, Shigley J E. Natural – color green diamonds: A beautiful conundrum [J]. *Gems & Gemology*, 2018, 54(1): 2–27.
- [18] Fritsch E, Scarratt K V G. Optical properties of some natural diamonds with high hydrogen content [J]. *Diamond Optic II*, 1989, 1146: 201–206.
- [19] Massi L, Fritsch E, Collins A T, et al. The “amber centres” and their relation to the brown colour in diamond [J]. *Diamond and Related Materials*, 2005, 14: 1623–1629.
- [20] Dobrinets I A, Vins V G, Zaitsev A M. HPHT – treated diamonds [EB/OL]. 2013.
- [21] Baker J M. A new proposal for the structure of platelets in diamond [J]. *Diamond and Related Materials*, 1998, 7: 1282–1290.
- [22] Goss J P, Briddon P R, Hill V, et al. Identification of the structure of the 3107cm^{-1} H – related defect in diamond [J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2014, 26: 1–6.
- [23] Woods G S. Platelets and the Infrared Absorption of Type I a Diamonds [C]//Proceedings of the Royal Society of London, 1986: 219–238.
- [24] Hainschwang T, Fritsch E, Massi L, et al. The C center isolated nitrogen – related infrared absorption at 2688cm^{-1} : Perfect harmony in diamond [J]. *Journal of Applied Spectroscopy*, 2012, 79(5): 737–743.
- [25] Tretiakova L. Spectroscopic methods for the identification of natural yellow gem – quality diamonds [J]. *European Journal of Mineralogy*, 2009, 21: 43–50.
- [26] Buerki P R, Reinitz I M, Muhlmeister S, et al. Observation of the H2 defect in gem – quality type I a diamond [J]. *Diamond and Related Materials*, 1999, 8: 1061–1066.
- [27] Hainschwang T, Notari F, Fritsch E, et al. Natural, un-treated diamonds showing the A, B and C infrared absorptions (“ABC diamonds”), and the H2 absorption [J]. *Diamond and Related Materials*, 2006, 15: 1555–1564.

[28] Goss J P, Jones R. Properties, Growth and Applications of Diamond[M]. London:INSPEC, IEEE, 2001.

[29] Collions A T. Vacancy enhanced aggregation of nitrogen in diamond [J]. Journal of Physics C: Solid State Physics, 1980, 13: 2641 – 2650.

[30] Wang W Y, Mose T M. Gem quality CVD synthetic diamonds from genesis [J]. Gems & Gemology, 2011, 71 (3): 227 – 228.

Discrimination of HPHT – treated Type I a Cape Diamonds Using Optical and Photoluminescence Spectroscopic Techniques

SONG Zhong – hua¹, LU Tai – jin², TANG Shi², GAO Bo², SU Jun², KE Jie²

(1. National Gemstone Testing Center, Shenyang 110013, China;
2. National Gemstone Testing Center, Beijing 100013, China)

HIGHLIGHTS

- (1) The variation characteristics of Cape brown diamonds during HPHT treatment were revealed.
- (2) Strong evidence for the identification of Cape – type diamonds treated with high temperature and high pressure was provided.
- (3) The conversion of defects (nitrogen, hydrogen) in diamonds is related to diamond type and temperature.

ABSTRACT

BACKGROUND: Spectroscopic characteristics for brown colored Type II a diamonds treated by high pressure high temperature (HPHT) processes have been investigated extensively. However, almost no reports are available on the variation of the spectroscopic features for the type I a Cape series brown colored diamonds treated by HPHT processes.

OBJECTIVES: To help the laboratory to resolve the origin of yellow diamonds.

METHODS: The ultraviolet – visible (UV – Vis) absorption spectroscopy, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), and photoluminescence spectroscopy were used to analyze the spectral features for the samples before and after each treatment.

RESULTS: The color of the diamonds changed from grayish brown to brownish yellow after the HPHT process. Meanwhile, the FTIR/UV – Vis absorption, as well as the photoluminescence was also greatly changed. Besides the 415nm and the 477nm absorption peaks, the treated diamonds also display H3 defect (503. 2nm) and the gradually increasing absorption from 550nm to shortwave, resulted in the color changing from grayish brown to brownish yellow. In the mid – infrared region, the three peaks of 1498, 1520 and 1547cm^{–1} become a broad band centered at 1498cm^{–1} after treatment, and the photoluminescence spectrum displayed two distinct defects—H3 (503. 2nm) and H2 (986. 2nm).

CONCLUSIONS: The spectroscopic features provide a basis for accurate identification of HPHT – treated type I a Cape series brown diamonds in gem laboratories, and increase understanding of the variation mechanism of the nitrogen and hydrogen related lattice defects in the diamonds during the HPHT processes.

KEY WORDS: Cape brown diamond; high pressure and high temperature process; lattice defects; Fourier transform infrared spectroscopy; ultraviolet – visible absorption spectroscopy; photoluminescence spectroscopy

