Renishaw-inVia 激光共焦显微拉曼光谱仪在 CVD 合成钻石鉴定中的应用

梁榕[1]，兰延[1]，陆太进[2]，张天阳[3]，马瑛[4]，马泓[3]

（1. 国土资源部珠宝玉石首饰管理中心深圳珠宝研究所，深圳 518020；
2. 国土资源部珠宝玉石首饰管理中心北京珠宝研究所，北京 100013；
3. 国家珠宝玉石质量监督检验中心，深圳 518020；
4. 深圳市华宝珠宝技术研究所，深圳 518020）

摘　要：本文对 Renishaw-inVia 激光共焦显微拉曼光谱仪在鉴定 CVD 合成钻石上的应用进行了论述，表明激光共焦显微拉曼光谱仪能有效鉴定 CVD 合成钻石中非金刚石碳相、石墨相，以及包裹体等；并可对 CVD 合成钻石中的结构缺陷 [Si-V]⁻ 心等进行有效测试；即便是小粒样品也可有效进行检测，是检测和研究 CVD 合成钻石的重要分析手段。

关键词：激光共焦显微拉曼光谱仪；CVD 合成钻石；鉴定

The Application of Renishaw-inVia Laser Confocal Micro Raman Spectrometer on the Identification of CVD Synthetic Diamond

LIANG Rong[1], LAN Yan[1], LU Taijin[2], ZHANG Tianyang[3], MA Ying[4], MA Hong[3]

(1. Shenzhen Institute, National Gems & Jewelry Technology Administrative Center, Shenzhen 518020, China;
2. Beijing Institute, National Gems & Jewelry Technology Administrative Center, Beijing 100013, China;
3. National Gemstone Testing Center, Shenzhen 518020, China;
4. Shenzhen Huabao Gem & Jewelry Research Institute, Shenzhen 518020, China)

Abstract: The application of Renishaw-inVia laser confocal micro Raman spectrometer on identification of CVD synthetic diamond is discussed in this paper. The instrument can identify the non-diamond carbon phase, graphite phase and inclusions in the CVD synthetic diamond. It also can effectively identify the structural defects in the CVD synthetic diamond by testing its photoluminescence spectral characteristics, such as [Si-V]⁻ center (at 737nm). Even a small sample can be effectively tested. It is one of the most effective instruments for identification of CVD synthetic diamond.

Key words: laser confocal micro Raman spectrometer; CVD synthetic diamond; identification

近十年来，随着 CVD 合成钻石技术迅猛发展，如今已可生产出与天然钻石相媲美的大颗粒无色、近无色或彩色 CVD 合成钻石，由于常规的宝石学检测手段（折射率、密度、导热性等）难以将 CVD 合成钻石与天然钻石区分开，即便是常规的红外光谱分析、拉曼光谱分析等测试手段也难以做出有效判断，具有很大的迷惑性，这将给珠宝市场带来巨大冲击。因此，如何准确区分天然钻石与 CVD 合成钻石成为当前宝石行业急需解决的问题。目前，部分珠宝玉石鉴定机构通过综合利用钻石确认仪（DiamondSure™）、紫外 - 可见 - 近红外吸收光谱仪、红外吸收光谱仪、钻石观察仪（DiamondView™）、激光共焦显微拉曼光谱仪等大型仪器，可较为有效的鉴定出 CVD 合成钻石[1-6]。其中，激光共焦显微拉曼光谱仪在鉴定 CVD 合成钻石上有着重要作用，然而目前配置有该仪器的珠宝玉石鉴定机构并不多，对该仪器的利用率也较低。本文系统阐述了 Renishaw-inVia 激光共焦显微拉曼光谱仪在 CVD 合成钻石鉴定中的应用优势。希望总结出的应用方法和相关数据能对 CVD 合成钻石的鉴定有一定的参考价值。

1 Renishaw-inVia 激光共焦显微激光拉曼光谱仪的特点

Renishaw-inVia 激光共焦显微激光拉曼光谱仪既具有常规拉曼光谱仪的特点又独特的优势：（1）测试为无损测试，无需制备样品。（2）激光光斑直径最小为 1μm，辅以高倍光学显微镜，可测量小到微米量级的样品，可用于宝石中细小包裹体的检测。（3）具有微观、原位、多相态、空间分辨率高等特点，可实现逐点扫描，获得高分辨率的三维图像。4、操作简便，测定时间短，灵敏度高，精度达 0.05cm⁻¹，性能稳定，重复性优于 0.2 cm⁻¹。5、

作者简介：梁榕（1987-），女，硕士，工程师，从事宝石鉴定研究工作。

在拉曼光谱仪中配置光致发光滤光片可对样品进行光致发光光谱测试。

2 Renishaw-inVia 激光共焦显微激光拉曼光谱在 CVD 合成钻石鉴定中的应用

2.1 利用拉曼光谱分析 CVD 合成钻石中碳的相态

拉曼光谱是一种利用光子与样品中的分子发生非弹性碰撞获得的散射光谱。拉曼谱线的数目、位移的大小、谱线的长度直接与样品分子振动或转动能级有关，因此测量 CVD 合成钻石样品的拉曼位移可以对样品的结构做定性分析[7]。CVD 合成钻石的合成方法通常是在高温等离子的作用下，含碳气体（例如 CH_4）和 H_2 的混合气体被离解，气相碳源吸收能量后，其电子从低能态转移到高能态，趋于或处于激发态，之后，初始碳原子在基底上沉淀形成 SP3 型和其过渡型杂化状态（非金刚石相碳、石墨），形成钻石结晶（成核与生长）基元。这期间在气体中和在晶体表面发生的过程是复杂的，对各种参数的细微变化都十分敏感，例如碳源浓度和氢源浓度，合成钻石的形成必须在一定碳浓度和氢浓度下才能进行，氢原子具有刻蚀 SP2 结构碳（石墨和非金刚石相碳）和防止表面石墨化的作用，而过少的氢气会造成刻蚀不完全，过高的碳浓度也将造成石墨和非晶碳的大量生成，使合成钻石不纯。拉曼光谱对碳键非常敏感，尤其是对石墨的拉曼散射比钻石更为敏感，因此低质量 CVD 合成钻石生长层中的石墨相容易被拉曼光谱检测出来（图 1）。钻石的一阶拉曼峰位于 1332cm-$^{-1}$，石墨晶体的拉曼峰位于 1580cm^{-1}，无定形碳被氢化后有位于 1550 cm^{-1} 和 1355cm^{-1} 宽峰[8]。因此，拉曼光谱是鉴定 CVD 合成钻石中非金刚石相碳、石墨的重要方法，利用拉曼光谱可以评估合成钻石的纯度。同时，含较多石墨包裹体的天然钻石也可检测到石墨拉曼峰（图 2）。

2.2 利用“共焦显微技术”鉴定疑似 CVD 合成钻石中的包裹体

钻石中的矿物包体对钻石的成因具有鉴定意义。利用激光共焦显微拉曼光谱仪的“共焦显微技术”可以精确聚焦检测到钻石样品内部的显微包裹体。CVD 合成钻石中常见包裹体为不规则状石墨，但在天然钻石中也可出现石墨包裹体，因此通常实验室鉴定 CVD 合成钻石主要是依据红外光谱、紫外 - 可见 - 近红外光谱、光致发光光谱和结构荧光特征进行综合鉴定，然而由于天然钻石偶尔也会出现 CVD 合成钻石相似的光致发光峰，例如 Si 的相关峰 737nm[10]，或者仪器测试结果相互违背，天然与 CVD 合成钻石无法判断时，其中的包裹体具有关键性作用。例如

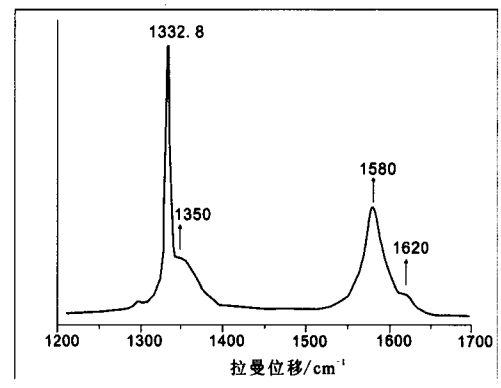

图 1 CVD 合成钻石薄膜的拉曼光谱[9]

Fig.1 Raman scattering spectrum of CVD synthetic diamond film

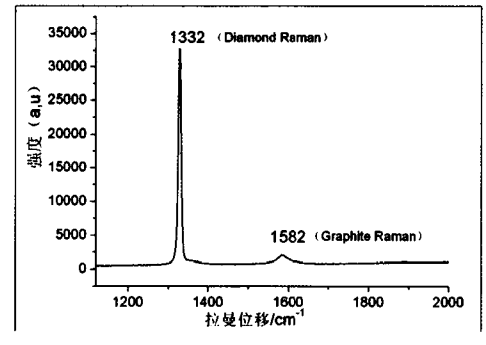

图 2 含较多石墨包裹体的天然钻石的拉曼光谱

Fig.2 Raman scattering spectra of natural diamond containing many graphite inclusions

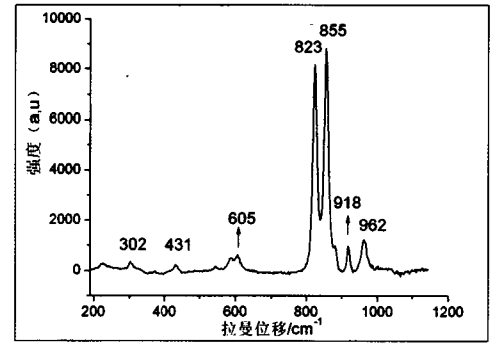

图 3 含 Si 天然钻石中的橄榄石包裹体的拉曼光谱

Fig.3 Raman scattering spectrum of olivine inclusion in natural diamond

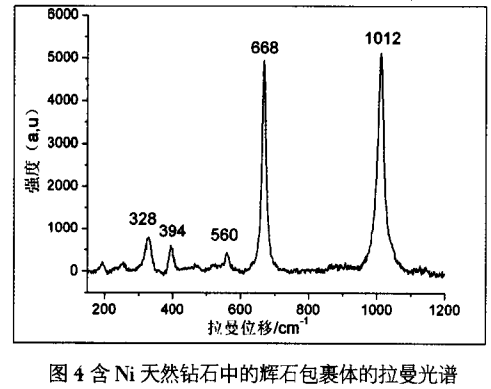

图 4 含 Ni 天然钻石中的辉石包裹体的拉曼光谱

Fig.4 Raman scattering spectrum of Pyroxene inclusion in natural diamond containing Ni

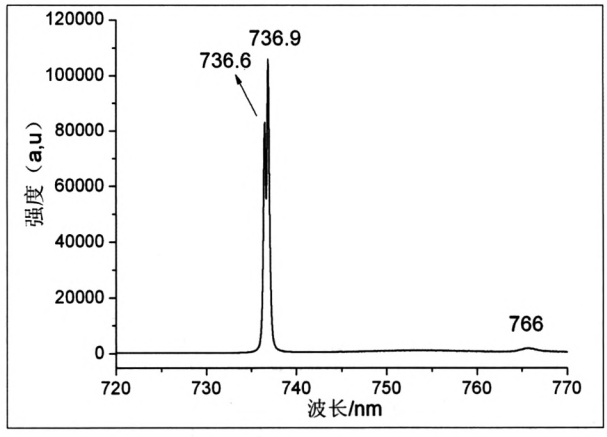

图 5 在 473nm 激光激发下 CVD 合成钻石的 736.6nm、736.9nm [Si-V]⁻ 缺陷特征

Fig.5 473nm laser excitation revealed strong 736.6nm、736.9nm doublet due to [Si-V]⁻ center in CVD synthetic diamond

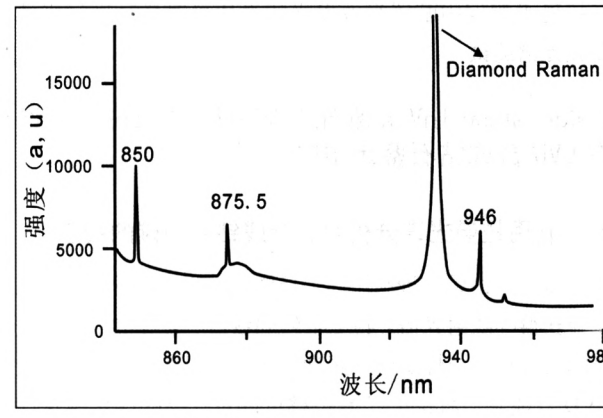

图 6 在 830nm 激光激发下 CVD 合成钻石的 946nm $[Si\text{-}V]^0$ 缺陷特征 [1]

Fig.6 830nm laser excitation revealed 946nm $[Si\text{-}V]^0$ optical center in CVD synthetic diamond

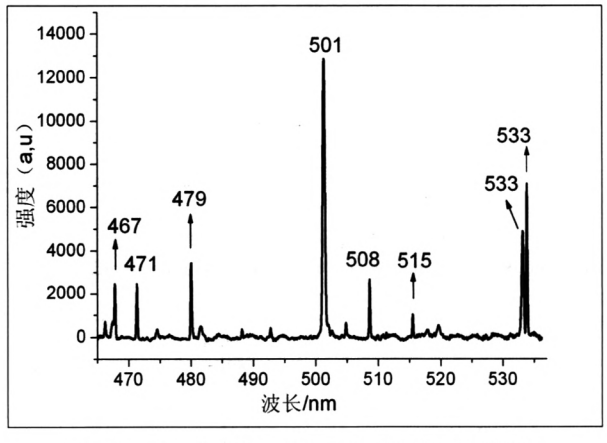

图 7 在 325nm 激光激发下 CVD 合成钻石的 PL 谱特征

Fig.7 The PL spectrum of CVD synthetic diamond excited by 325nm laser

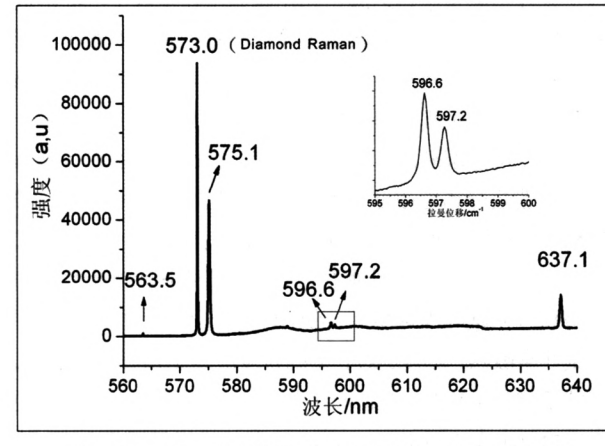

图 8 在 532nm 激光激发下 CVD 合成钻石的 PL 谱特征

Fig.8 The PL spectrum of CVD synthetic diamond excited by 532nm laser

表 1 CVD 合成钻石的常见光致发光峰特征

Table1. Common photoluminescence spectroscopic features of CVD synthetic diamond

特征峰位	解析	测试条件	
		测试温度	激光器波长
415 nm	N3 心	液氮温度	325nm
467 nm	出现在含氮 CVD 合成钻石中	液氮温度	325nm
503.2 nm	H3 心	液氮温度	325nm、473nm、488nm
533 nm	出现在含氮 CVD 合成钻石中	液氮温度	325nm
575 nm	$[N\text{-}V]^0$ 心	液氮温度 / 室温	325nm、473nm、488nm、514nm、532nm、
596、597 nm	出现在含氮 CVD 合成钻石中	液氮温度	488nm、514nm、532nm
637 nm	$[N\text{-}V]^-$ 心	液氮温度 / 室温	488nm、514nm、532nm
736.6、736.9 nm	$[Si\text{-}V]^-$ 心 CVD 合成钻石中常见	液氮温度 / 室温	473nm、488nm、514nm、532nm、633nm
946 nm	$[Si\text{-}V]^0$ 心	液氮温度	833nm

当利用拉曼光谱检测到含 Si、Ni 缺陷的钻石中有橄榄石、辉石包裹体存在时，可证明其为天然成因（图 3、图 4）。石墨包体虽然无法判定，但可为综合鉴定提供依据。对于 HPHT 合成钻石中常见的铁、镍等金属包裹体，则极少出现在 CVD 合成钻石中，除非刻意加入。

2.3 利用光致发光光谱分析 CVD 合成钻石的晶格缺陷

在拉曼光谱仪中配置光致发光滤光片可对样品进行光致发光测试。当发光体物质受到高能电磁辐射时，其电子吸收光子后能量升高，从基态跃迁到激发态，由于在激发态不稳定，电子又从激发态回到过渡态，再回到基态以光辐射的形式释放能量，即为光致发光 [11]。利用发光中心所发射的不同波长的光的能量和强度分布，可以揭示晶体晶格中分布的点缺陷类型。因此对 CVD 合成钻石进行光致发光谱分析，可揭示在 CVD 合成钻石特殊生长过程中产生的特有晶格缺陷，这对 CVD 合成钻石的鉴定起着重要作用（表 1）。例如 736.6nm 和 736.9nm 双发光峰是 Si 杂质和空穴结合形成的 $[Si\text{-}V]^-$ 缺陷。（图 5）这是由于合成 CVD 钻石的反应舱里有含硅的组件，例如硅窗经熔蚀后将硅带入到 CVD 合成钻石中。经过高温高压处理后该缺陷可稳定存在 [3]，通常被当作 CVD 合成钻石的鉴定特征之一。另外，946nm 发光峰也是与 Si 杂质有关，由 Si 和空穴结合形成 $[Si\text{-}V]^0$ 缺陷 [1]（图 6）。尽管天然钻石中也发现有与硅有关的缺陷，但比较少见，并且一般含硅的天然钻石中可检测到与天然成因相关的缺陷特征，例如 GR1 心（741nm），除非经过辐照处理，CVD 合成钻石中不能检测到 GR1 心。467nm、533nm、596nm、597nm 等发光峰通常出现在一些掺杂了氮的近无色至褐色的 CVD 合成钻石中，且未发现于天然或 HPHT 合成钻石中 [1,3]，因此也可作为 CVD 合成钻石的鉴定特征之一（图 7、图 8）。然而在 CVD 合成钻石经过高温高压处理后这些特征峰将消失，并出现 N3（415nm）、H3（503.2）等发光峰。另外由于 CVD 合成钻石过程中难免进入少量单氮以及产生空穴，形成 N-V 色心，因此利用 514nm 或 532nm 激光器在几乎所有 CVD 合成钻石中均可检测到 575nm（$[N\text{-}V]^0$ 心）和 637nm（$[N\text{-}V]^-$ 心）发光峰，即使经过高温高压处理后也稳定存在 [1,3]。而天然钻石中也可存在 N3（415nm）、H3（503.2nm）、575nm 和 637nm 等发光峰，因此对经过后期处理的 CVD 合成钻石的光致发光特征需要仔细分析，并配合其他测试手段进行综合鉴定。

2.4 利用“显微共焦技术”鉴定小颗粒 CVD 合成钻石

对于粒度小于 0.1ct 的钻石，由于粒度较小通常利用 DiamondViewTM 难以观察到天然钻石或 CVD 合成钻石的生长特征，而简易拉曼光谱测试仪由于灵敏度、分辨率较低也较难检测到相关有用特征峰。利用激光共焦显微拉曼光谱仪的“共焦显微技术”可对更小更精细的钻石或其它物质进行探测，灵敏度高，精度达 $0.05cm^{-1}$，性能稳定。不但可以测试小颗粒钻石的拉曼光谱特征，还可以在液氮温度下测试其光致发光光谱特征。并且显微拉曼光谱仪不仅可对小颗粒的裸钻进行鉴定，对于群镶或复杂镶嵌的饰品中的 CVD 合成钻石也可准确测定，通常不受镶嵌方式的限制。然而不足的是激光共焦显微拉曼光谱仪在液氮温度下的操作相对其它宝石学常规测试较为复杂，不适用于实验室大批量钻石的初次筛选排查。

3 结语

由上可知，拉曼散射光谱是鉴定 CVD 合成钻石中非金刚石相碳、石墨的重要方法；“共焦显微”技术有利于对微区结构、包裹体以及小粒样品的拉曼光谱进行鉴定；此外，激光拉曼光谱仪配置光致发光滤光片后，可对 CVD 合成钻石中的结构缺陷进行有效测试，467nm、533nm、596nm、597nm、736.6nm、736.9 nm 等缺陷发光特征的出现对 CVD 合成钻石的鉴定有着重要意义。因此，激光共焦显微拉曼光谱仪可作为检测和研究 CVD 合成钻石的重要分析手段。

参考文献：

[1] Wang W, D' Haenens-Johansson U F S, Johnson P, Moe K S, Emerson E, Newton M E, Moses T M. CVD Synthetic Diamonds from Gemsis Corp [J]. Gems & Gemology, 2012, 48 (2):80-97.

[2] Tallaire A, Achard J, Silva F, Brinza O, Gicquel A. Growth of large size diamond single crystals by plasma assisted chemical vapour deposition: Recent achievements and remaining challenges[J]. Comptes Rendus Physique, 2013, 14:169-184.

[3] Martineau P M, Lawson S C, Taylor A J, Quinn S J, Evans D J F, Crowder M.J. Identification of synthetic diamond grown using chemical vapor deposition (CVD) [J]. Gems & Gemology, 2004, 40(1):2–25.

[4] Wang W, Doering P, Tower J, Lu R, Eaton-Magaña S, Johnson P, Emerson E, Moses T M. Strongly Colored Pink CVD Lab-Grown Diamonds[J]. Gems & Gemology, 2010, 46 (1):4-17.

[5] Moe K S, Wang W, D' Haenens-Johansson U. Yellow CVD Synthetic Diamond [J]. Gems & Gemology, 2014, 50(2):154-155.

[6] Wang W, Moe K S. CVD Synthetic Diamond with Fancy Vivid Orange Color [J]. Gems & Gemology, 2014, 50(4): 154.

[7] 李帅鲜，高启楠．激光拉曼光谱的发展历史、原理以及在催化领域的应用 [J]. 科技资讯，2008 (18) :206-207.

[8] Ferrari A C, Robertson J. Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond-like carbon, and nanodiamond [J]. Philosophical Transactions of the Royal Society A, 2004, 362: 2477-2512.

[9] Zaitsev A M. Optical Properties of Diamond - A Data Hand [M]. Springer - Verlag Berlin Heidelberg, 2001:105.

[10] Breeding C M, Wang W. Occurrence of the Si–V defect center in natural colorless gem diamonds [J]. Diamond & Related Materials, 2008, 17: 1335-1344.

[11] 孙家跃，杜海燕，胡文祥．固体发光材料 [M]. 化学工业出版社，2004,6:1-50.