

## Chatham 合成钻石紫外阴极发光谱

杨勇<sup>1</sup>, 仝利剑<sup>2</sup>, 袁心强<sup>2</sup>

1. 中国地质大学(武汉)数理系, 湖北 武汉 430074
2. 中国地质大学(武汉)宝石学院, 湖北 武汉 430074

**摘要** 用自制的阴极发光分析仪在 JCXA-733 电子探针上分析两批美国 Chatham 公司合成钻石的微区紫外-可见阴极荧光, 结果表明 Chatham 合成钻石具有峰波长为 234、268 nm 等的紫外阴极荧光光谱。不同批次的 Chatham 钻石的紫外阴极荧光光谱特征也有所不同。这些紫外阴极发光谱在天然钻石和人工处理后的天然钻石中都没有发现, 可能是 Chatham 合成钻石的特征谱, 因而可能具有一定鉴定价值。经进一步完善后, 紫外阴极荧光光谱技术有望成为鉴别天然和合成钻石、不同公司合成钻石或同一公司不同批次合成钻石的有效方法。

**主题词** 阴极发光(CL); 合成钻石; 金刚石; 紫外光谱

**中图分类号**: TN2 **文献标识码**: A **文章编号**: 1000-0593(2003)05-0913-04

许多晶体在高能电子束轰击下都能发出荧光, 这就是阴极发光(Cathodoluminescence, CL)现象。CL 技术早已用于宝石鉴定<sup>[1]</sup>, 而且有不少是用于对金刚石的分析和研究<sup>[2]</sup>。但具体使用的方法主要还是肉眼定性观察、宏观照像或配合光学显微镜照像。实质是对样品可见阴极发光强度和颜色的定性描述。而对样品微区进行紫外阴极荧光光谱分析的报道目前还较少见<sup>[3]</sup>。实际上广义的阴极荧光包含很宽的波段范围, 可见阴极荧光仅是其中的微小部分, 若能探测分析更宽波段范围的阴极荧光, 就可以在更广的范围内获取样品特性参数。而能够进行微区 CL 分析就可以对晶体的生长微条纹、各特征的微观变化规律进行分析。利用电子探针的高能电子束激发钻石表面微区可产生不可见和可见的 CL。CL 的波长和强度与钻石的成分、结构、缺陷、形成条件、经历、所处环境条件等密切相关。相对于常规的可见光 CL 测试技术, 分析钻石的紫外 CL 特性, 可以开拓视野, 在更宽的波段上获取钻石更多更新的信息。为此我们进行一些相关尝试。

### 1 实验装置

利用电子探针实现微区 CL 光谱分析的特点是荧光信号微弱, 电镜结构复杂、精密、紧凑、可用空间极小, 需要保证原仪器的真空度。因此, 仪器设计和改造必需十分谨慎。我们在 JEOL 公司的 JCXA-733 电子探针上装配了自制的实用 CL 光谱分析系统, 其组成和设计特点如下:

(1) 大出射角取光光导。该光导可减少信号输出损失和

信号失真。我们没有采用国外有人采用的椭圆面、抛物面等聚光采光方案, 这是因为这些光学元件的加入必然影响电子探针原有功能的使用, 而且由于单色仪的有效入射口径有限, 采用那些措施得不偿失。

(2) 窗口。材料选用透光范围为 170~3 500 nm 的合成石英, 厚度足以承受大气压力, 并保证了电子探针原有的真空。

(3) 大口径光栅分光及探测系统。挑选对紫外波段敏感, 且暗电流小的光电倍增管作为探测器, 实际有效波长范围: 190~850 nm。

(4) 低噪声前置放大器。用于对微弱荧光电信号的放大。

(5) 信号采集、模数转换、CL 谱仪的计算机自动控制。

(6) 控制和分析软件。可以准确控制单色仪的定位、扫描和采样分析。有定点光谱扫描、定波长样品线扫描、时间延续扫描等多种分析方式。

目前所设计的仪器总体性能是: 有效分析波长范围: 190~850 nm, 微弱光探测极限约  $10^{-15}$  W, CL 出射角 20°, 波长分辨率 0.1 nm。仪器改造后完全不影响电子探针原有的任何功能, CL 光谱分析、电子探针成分分析、电子显微图象分析可以同时进行, 不需要任何转换。

### 2 样品及测试方法

实验所用的主要样品是两批共 4 粒美国 Chatham 公司的合成钻石, 第一批是 1-1 #, 1-2 #; 第二批是 2-1 #, 2-2 #。

收稿日期: 2003-01-05, 修订日期: 2003-05-24

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(49503046; 49772096)

作者简介: 杨勇, 1963 年生, 中国地质大学数理系副研究员

除 1-2# 是略带蓝色的钻石外, 其他都是无色钻石。辅助样品有湖南、辽宁等地地产的天然金刚石, 和经辐照改色的天然金刚石共约 30 粒。选取样品光滑平坦表面清洁并固定后喷镀有约 15 nm 碳导电薄膜待测试。

测试所用主机为 JEOL 公司的 JXA-733 电子探针及自制微区紫外-可见 CL 分析系统。分析条件是: 加速电压 20 kV, 探针电流 50 nA, 电子束斑直径约 5  $\mu\text{m}$ 。

分析方法是: 在光学显微镜下和电子探针上观察 CL 现象、确定 CL 分析区域, 让电子束定点激发; 设置待分析 CL 光谱的波长范围、步长、采样时间后由计算机自动控制获得 CL 光谱。

### 3 Chatham 合成钻石的阴极荧光

#### 3.1 合成钻石阴极荧光的一般描述

肉眼观察两批合成钻石的阴极荧光特征如下:

1-1# 无色合成钻石: CL 为极微弱蓝紫色荧光, 并显示特征的生长分区结构。中心部位明显有呈平行四边形的籽晶, 籽晶的 CL 为较强灰白色。

1-2# 蓝色合成钻石: CL 为带蓝色调极弱灰色荧光, 生长分区特征较明显。隐约可见有呈平行四边形的籽晶。

2-1# 和 2-2# 无色合成钻石: CL 为均匀的微弱灰蓝色荧光。生长分区结构特征不明显。

#### 3.2 合成阴极紫外-可见荧光光谱

4 粒 Chatham 合成钻石同一条件下测得的阴极荧光光谱如图 1~图 6。其共同特点是具有峰波长约为 234, 268 nm 等

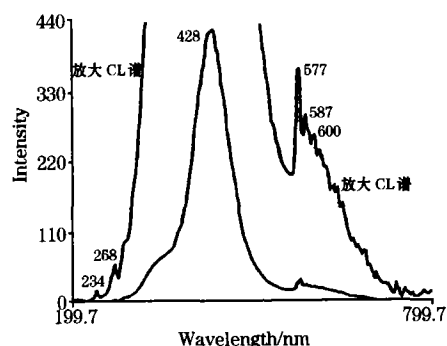


Fig. 1 CL spectrum of 1-1# synthetic diamond

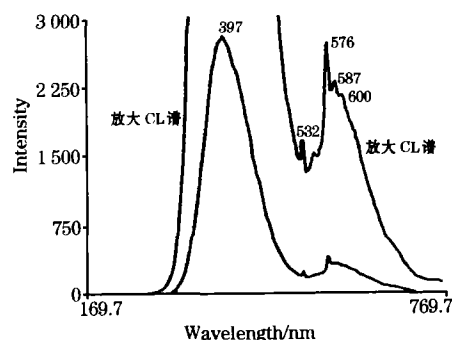


Fig. 2 CL spectrum of 1-1# synthetic diamond (on seed crystal)

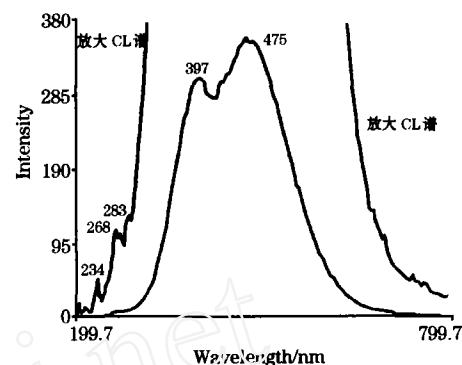


Fig. 3 CL spectrum of 1-2# synthetic diamond

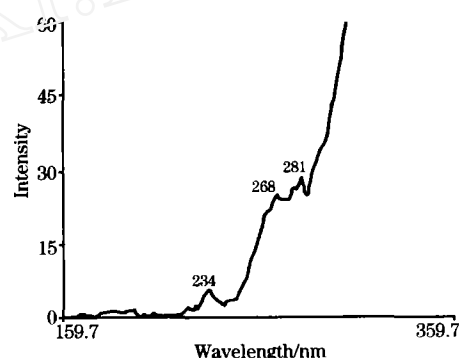


Fig. 4 UV-CL spectrum of 1-2# synthetic diamond

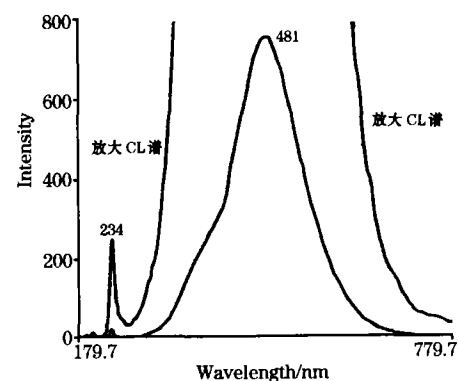


Fig. 5 CL spectrum of 2-1# synthetic diamond

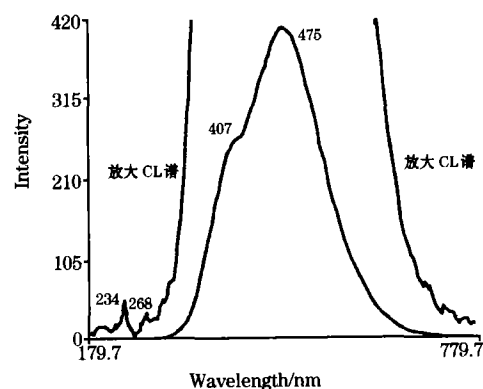


Fig. 6 CL spectrum of 2-2# synthetic diamond

的紫外 CL 谱峰。尽管有些峰不太明显, 但由图谱中的光强放大图谱可以肯定这些紫外 CL 峰的存在, 而且得到反复证

实。图1,图2是同一产品的不同区域的CL谱,人工生长区的CL对应图1,籽晶的CL谱为图2,可见籽晶的CL谱没有234和268 nm的紫外CL峰,而且荧光强度远高于合成钻石的CL强度,它与合成钻石对应的CL谱有明显的区别。

#### 4 天然钻石阴极荧光

有报道表明:近期的Chatham合成钻石不含N元素,是II型金刚石<sup>[4]</sup>。为验证合成Chatham钻石与天然钻石的CL谱的区别,我们观察和分析了20多粒多种金刚石的CL现象和紫外-可见CL光谱。如多种I型、II型天然金刚石或经辐照、加热处理的I型、II型金刚石。观察10多粒天然金刚石的CL,发现其CL基本是强弱不同的蓝、灰、紫、黄绿色或上述颜色的组合色,呈均匀状、斑块状、平行条纹状或几何多边形条带状分布。经辐照改色处理的钻石的CL基本与未经处理的天然钻石一样,但有些有强橙CL特征,并且经辐照处理后的钻石的CL都有所加强。例如,与Chatham合成钻石较相似的湖南常德IIa天然钻石其CL为均匀蓝色,其紫外-可见CL光谱见图7,没有发现有紫外CL峰。经辐照改色处理的IIa型红色钻石其CL为强橙红色,其紫外-可见CL光谱见图8,也没有发现有紫外CL峰。其他20多粒天然钻石和辐照处理过的天然钻石也都没有发现有CL紫外峰<sup>[5]</sup>。可以推测峰值为234和268 nm等的紫外CL峰可能是Chatham合成钻石的特征峰。

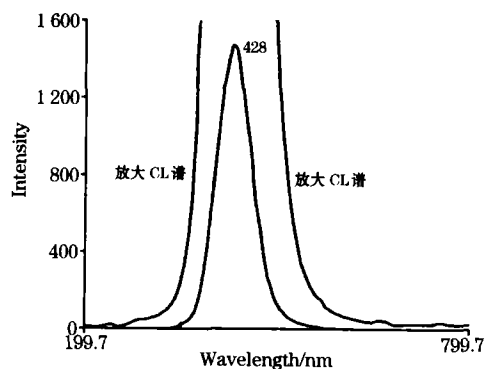


Fig.7 CL spectrum of natural II a-type diamond

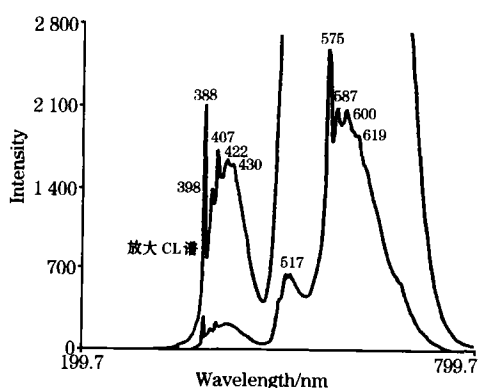


Fig.8 CL spectrum of irradiated II a-type diamond

#### 5 合成钻石紫外阴极荧光的讨论

从晶体能带理论看,常温下金刚石晶体的禁带宽度为6~7 eV<sup>[6]</sup>,对应光波波长为208~180 nm。由于禁带中可能插入杂质能级(如N原子施主能级等)和缺陷能级,能级还受温度等因素的影响,因此,金刚石在外界激发下可以产生波长大于180 nm的紫外荧光和可见荧光。天然金刚石由于生长条件复杂,可能存在较多的杂质和缺陷,使得其禁带中插入较多的中间能级,成为发光中心,即发光中心也多;中间能级的引入又导致跃迁能级差变小,对应波长变长,即产生的CL波长较长。因此天然CL发光一般较强,且主要对应波长较长的可见光。而近期的Chatham合成钻石,由于人工对其生长条件的控制,使其基本不含杂质N原子而成为IIa型金刚石,它的禁带中可能只存在少量缺陷能级,中间能级少,因而其CL光强较弱,波长较短。

从自制的阴极荧光探测装置来看,由于所采用的光电倍增管对紫外光还不够灵敏,使得所探测的紫外CL光谱更弱。由此可见,以前的CL分析技术很少获得紫外CL信息的重要原因一是没有认识到紫外CL的重要性,二是所采用的探测器(包括人眼和普通感光底片)对紫外CL都不灵敏。

图1、图3和图4是第一批Chatham合成钻石的CL谱,图5和图6是另一批Chatham合成钻石的CL谱,可见,两批Chatham合成钻石CL谱除有234和268 nm的紫外CL峰这一共性外,其紫外CL谱还是有所区别的,表现为第二批钻石的CL谱234 nm的峰明显突出,而268 nm的峰相对较弱,这也许为鉴别同一公司同一合成技术,但不同批次合成钻石产品提供可能。

图1、图2和图8中存在一些共同的特征,即它们都有波长约为576,587和600 nm等峰,这些峰对应晶体由高温高压环境下温压突降而产生的塑性形变和其他缺陷能级<sup>[5]</sup>。这可说明:(1)合成金刚石继承了其籽晶的结构和成分特征。此现象或许给我们的提示是可能通过选取籽晶的方法合成不同的晶体,或保证籽晶的质量可能提高合成晶体的质量;(2)由图2与图1和图8比较,还可以说明1-1#样品的籽晶很可能是天然钻石,而不是Chatham合成钻石。

图1-图8中都没有415(N<sub>3</sub>),427,455和477 nm(N<sub>2</sub>)等与N对应的吸收峰<sup>[5]</sup>,再次证明Chatham合成钻石是II型金刚石。

#### 6 结论

波长为234和268 nm的紫外CL峰可能是Chatham合成钻石所特有的,此紫外CL峰很可能对鉴别Chatham合成钻石或其他公司合成钻石具有一定价值。只要钻石的合成条件不同,其紫外CL谱肯定有所不同,因此紫外CL技术可望成为区别不同公司不同合成技术、或同一公司同一合成技术,但不同批次产品的有效方法。

致谢:感谢中国地质大学(武汉)宝石学院的狄敬如、李立平、葛文,地学院陈能松、周汉文、张泽民等老师提供样品或帮助。

## 参 考 文 献

- [1] 张蓓莉. 系统宝石学. 北京: 地质出版社, 1997: 95.
- [2] CHEN Mei-hua, LU Feng-xiang, ZHENG Jian-ping(陈美华, 路凤香, 郑建平). *Earth Science Journal of China University of Geosciences(地球科学)*, 1999, 24(2): 197.
- [3] Christelle Demars, Maurice Pagel, Rtienne Deloule et al. *American Mineralogist*, 1996, 81: 891.
- [4] QI Li-jian, YUAN Xin-qiang, LUO Yong-an et al(仝利剑, 袁心强, 罗永安等). *Journal of Gems and Gemmology(宝石和宝石学杂志)*, 1999, 1(4): 7.
- [5] QI Li-jian, YANG Yong, LUO Yong-an(仝利剑, 杨 勇, 罗永安等). *Journal of Gems and Gemmology(宝石和宝石学杂志)*, 2000, 2(2): 7.
- [6] 刘恩科, 朱秉升. 半导体物理学. 上海: 上海科学技术出版社, 1984: 7.

## Ultraviolet Cathodoluminescence Spectra of Chatham Synthetic Diamond

YANG Yong<sup>1</sup>, QI Li-jian<sup>2</sup>, YUAN Xin-qiang<sup>2</sup>

1. Department of Mathematics and Physics, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

2. Gemmological Institute, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

**Abstract** The ultraviolet cathodoluminescence spectra of two crops of Chatham synthetic diamonds were analyzed by cathodoluminescence spectrometer made by ourselves and mounted on JCSA-733 EPMA. The research results show that the cathodoluminescence spectra of Chatham synthetic diamonds have ultraviolet peaks at 234 and 268 nm. They are also different shapes of peaks for the two crops of synthetic diamonds. We did not find the same ultraviolet cathodoluminescence peaks with natural diamonds, and believe that they may be characteristic peaks and valuable fingerprints of Chatham synthetic diamonds. After being perfected, the technology of ultraviolet cathodoluminescence spectra might become an effective method for differentiating synthetic diamonds and natural diamonds, or synthetic diamonds from different company, or even synthetic diamonds from the same company but from different crops.

**Keywords** Cathodoluminescence(CL); Synthetic diamond; Diamond; Ultraviolet(UV) spectrum

(Received Jan. 5, 2003; accepted May 24, 2003)