

GEMME QUALITÀ DEI DIAMANTI SINTETICI ACCRESCIUTI CON IL METODO CVD

(Gems & Gemology: Winter 2003)

Estratto dell'articolo:

I diamanti sintetici CVD hanno un colore che investe la gamma che va dal brown al grigio fino ad arrivare quasi vicino all'incolore, e comprendono cristalli singoli del tipo IIa¹; queste sono le caratteristiche dei diamanti sintetici accresciuti usando una deposizione chimica del vapore (CVD) tecnica appartenente alla "Apollo Diamond" Inc. Essi hanno proprietà gemmologiche che li distingue sia dai diamanti naturali che dai diamanti sintetici accresciuti con il metodo HPHT.

I cristalli hanno forma tabulare e arrivano fino ad un carato di peso e sono spessi alcuni millimetri, la loro formazione consiste in un accrescimento sopra un cristallo naturale o sopra un diamante sintetico HPHT o CVD. Il diamante sintetico CVD solitamente non può essere separato dal diamante naturale con le tecniche gemmologiche standard; sebbene la presenza di porzioni di sottostrato sintetico possono essere rivelatrici e indicative agli occhi di un gemmologo esperto, questo sottostrato, infatti evidenzia una colorazione diversa rispetto al materiale accresciuto. Spesso, i diamanti sintetici CVD possono essere identificati da un laboratorio gemmologo per la combinazione di alcune caratteristiche:

- una forte fluorescenza rossa-arancio vista con il DiamondView della De Beer (sistema che immagina profondo-ultravioletto)

- una caratteristica birifrangenza anomala

- caratteristiche distintive nel loro spettro di assorbimento nell'infrarossi (e.g. ,at 3123cm-1) e nello spettro della fotoluminescenza (forte emissione a 575 e 637nm, un doppietto a 596 e una linea a 737).

Background. I diamanti sintetici HPHT sono prodotti con la tecnica delle alte pressioni ed alte temperature dal 1955, e soltanto nel 1970 ottennero e annunciarono i risultati di cristalli che avrebbero avuto caratteristiche di grandezza e qualità gemmologica apprezzabile.(Crowningshield, 1971; Burns and Davies, 1992).

I diamanti sintetici HPHT hanno caratteristiche fisiche distintive, ad esempio mostrano una forma del cristallo grezzo cubo-ottaedrica e una sistemazione di settori di crescita interni che è il risultato di un accrescimento a alte pressioni e alte temperature dovute dalla fusione del metallo o lega del metallo. Catalizzatore/ flusso.

I cristalli prodotti tramite questa sintesi mediamente pesano dall'1 ai 3 ct; quando questi vengono sfaccettati per l'uso in gioielleria, superano occasionalmente 1ct.

la maggioranza dei cristalli sono gialli, sebbene, anche se in numero limitato sono stati prodotti diamanti blu e diamanti sintetici incolore (altri colori tipo il rosa o il rosso, sono il risultato ottenuto in un secondo momento per mezzo di un trattamento del materiale accresciuto originariamente di color giallo.

¹ Tipo IIa, senza impurità ed elettricamente non conduttivi, prodotti per sintesi.

Shigley nel (1995) riassume le proprietà distintive gemmologiche dei diamanti sintetici accresciuti con il metodo HPHT incolore.² Un Cristallo di diamante che è composto solamente di atomi di carbonio ha una struttura nella quale ciascuno atomo di carbonio è circondato simmetricamente da quattro atomi di carbonio. A causa di questa struttura, il diamante ha proprietà fisiche e chimiche uniche che gli attribuiscono una larga serie di applicazioni. (vedi , e.g., Field, 1992; Davies, 1994; Spear and Dismukes, 1994; Wilks e Wilks, 1994).

Nello specifico il diamante è:

- il materiale naturale notoriamente più duro
- il migliore conduttore termico di qualsiasi altro materiale a temperatura ambiente
- ha il minimo coefficiente di espansione termica
- resistente al calore, agli acidi, e alle radiazioni
- un buono isolatore elettrico, ma può anche essere usato come un semiconduttore
- una visibilità trasparente a quasi tutte le radiazioni infrarosse

Dato queste numerose e note proprietà, è appena sorprendente dire che del diamante non sono importanti soltanto le qualità gemmifere, ma è da far notare che esso ha un'importante applicazione anche nel settore industriale per le sue proprietà termiche, abrasive e di durezza, esso è utilizzato dai produttori di componenti ottici e in altre industrie come semiconduttore. Per l'utilizzo industriale è sempre più in aumento la domanda del diamante sintetico. Da qui ne consegue l'incalzante richiesta di ricerche per lo sviluppo di nuove tecniche sull'accrescimento del diamante sintetico.

La maggior parte delle tecniche produce attualmente diamanti di qualità gemmifera utilizzando il metodo delle alte pressioni e alte temperature, che sono le condizioni ambientali artificiali simili alle condizioni ambientali naturali necessarie per trasformare il carbonio in diamante.

Recentemente, comunque, si è ottenuta la crescita di un diamante sintetico di qualità gemmifera tramite la deposizione di nuovi vapori chimici (CVD) tecniche che non richiedono le alte pressioni e che stanno richiamando l'attenzione mondiale. In contrasto al convenzionale processo di sintesi HPHT, le tecniche di CVD coinvolgono una fase-gassosa che reagisce chimicamente; strati di diamante sintetico che andranno formando una pellicola sopra un sottostrato solido (Butler e Woodin, 1993; Davis, 1993; Spear e Dismukes, 1994 - vedi fig.2). Se un diamante naturale o un diamante sintetico viene usato come sottostrato. Il singolo cristallo di diamante CVD può essere prodotto, comunque, anche quando un altro materiale viene usato (per esempio silicone), il diamante CVD si forma comunemente come policristallino.

Il primo successo, di riproduzione del diamante accrescendo un sintetico formante una pellicola fu nel 1952 da W.G.Eversole che usò la tecnica CVD (August, 1994, p.21; è interessante notare come questo evento fu predetto dalla General Electric's nel 1955 annunciò quello che il ricercatore aveva creato: un cristallo singolo di diamante sintetico).

² Non tutte le caratteristiche possono essere presenti contemporaneamente in ciascun esemplare, ma almeno una di queste è sempre stata riconosciuta nei campioni in esame: colore, distribuzione interna del colore, venature di accrescimento interne e/o superficiali, inclusioni, fluorescenza, magnetismo, birifrangenza anomala-"Tensione", spettro.

Goodwin e Butler (1997) fecero una relazione sull'importanza delle impurità nell'ambiente di crescita e degli aspetti critici del processo di crescita. Come si illustra in figura 2, il metodo di CVD coinvolge una piccola quantità di metano (CH₄) con idrogeno (H₂) portando insieme specificatamente ai reagenti gassosi e necessitati in una camera con presente un sottostrato.

Una reazione fra questi componenti ha inizio a alte temperature e basse pressioni (tra 10 milli Torr [0.000013 atm] e 1 atm). I reagenti, prodotti, e le specie reattive sono trasportate invadendo tutta la camera di diffusione e miscelazione. Sulla superficie del sottostrato accade che le varie reazioni (l'adsorption, diffusion, e desorption) chimiche portano alla deposizione di diamante sintetico, e infine, alla crescita di un strato continuo di diamante sintetico. Più varianti sono state sperimentate e sviluppate per raggiungere la tecnica di crescita del CVD (veda, e.g., Spear e Dismukes, 1994), e ora si è riusciti ad accrescere un diamante incolore, con un alto grado di purezza, un singolo e unico strato di materiale formante il cristallo, che raggiunge lo spessore di alcuni millimetri sul sottostrato di diamante.

Successi recenti hanno portato al rivestimento di aree relativamente grandi di superficie (sopra ai 100 cm² o più) con un strato continuo di diamante creando tutta una serie di nuove e potenziali applicazioni del diamante sintetico CVD anche per industrie con altri scopi (veda, e.g., Ravi, 1994).

Più di una decade fa, Fritsch. (1989) discusse dei possibili usi di questa tecnica, o meglio rivestire pietre preziose con diamante sintetico policristallino CVD. L'applicazione del diamante accresciuto CVD nell'industria della gioielleria è rimasta comunque, finora trascurabile per un duplice problema, o meglio quello di ottenere uno strato di diamante sintetico sufficientemente spesso da poter permettere l'attuazione di due fasi importanti nella lavorazione della gemma come la sfaccettatura e la lucidatura. Questa situazione è ora cambiata.

Nel primo quarto del 2004, Apollo Diamond Inc. inizierà una produzione commerciale di diamanti sintetici CVD per l'uso nella gioielleria. Si tratta di pietre che vanno dal color brown fino all'incolore del tipo IIa e di grandezza superiore al carato. Qualche produzione sperimentale inizierà ad essere studiata nel 2005 per la produzione di diamanti del tipo IIa incolore e del tipo IIb color blu. Inizialmente è stata programmata una produzione annuale per un totale di 5,000 -10,000 carati di diamanti sintetici sfaccettati, con il progetto di raggiungere una produzione più importante nel futuro.

Gli esemplari sfaccettati andranno principalmente da una misura di 0.25 a 0.33 ct, ma potrebbero arrivare fino ad 1 ct verso la metà del 2004. Apollo diamond Inc. sta negoziando con numerosi distributori dell'industria della gioielleria, e i prodotti saranno venduti accompagnati da una corretta dichiarazione di certificazione.

MATERIALI E METODO

Ci sono stati dati da degli autori (RCL) 13 diamanti di sintetico accresciuti CVD per questo studio (si veda tavola 1). Questi esemplari attualmente rappresentano i campioni del materiale recentemente prodotto da Apollo. Otto degli esemplari in questione erano cristalli, e cinque erano stati sfaccettati. (soltanto due dei cristalli sopraccitati furono sfaccettati successivamente, e anche questi due esemplari una volta sfaccettati furono riesaminati).

Il cristallo più grande pesava 0.87 ct, e l'esemplare sfaccettato più grande pesava 1.11 ct. Il sottostrato in questo caso è di qualità povera, porzioni esterne di cristalli accresciuti furono rimosse con un laser e sottoposte ad esame in questo studio.

Le caratteristiche visive degli esemplari studiati furono osservate con un microscopio gemmologico. Successivamente furono controllate in una stanza scura alle reazioni a radiazione ultravioletta ad onda lunga (366nm) con lampade convenzionali a 4 watt e onda corta (254nm), e anche con il DiamondView³ della De Beers sistema in grado di leggere l'ultravioletto profondo (il non visibile <230nm)(di Welbourn., 1996). Gli esemplari sfaccettati furono esaminati da esperti gemmologi nella classificazione del colore e riguardo alla classificazione della purezza furono usati i sistemi di classificazione del diamante GIA. Molte caratteristiche degli esemplari studiati furono messe in evidenza dai vari metodi spettrometrici (di nuovo, veda tavola 1). Ma dati certi su questi esemplari non sarebbero potuti essere ottenuti senza un dovuto tempo di osservazione e un cospicuo numero di campioni in grado di confermare le caratteristiche di diagnosi tramite la ripetitività dei fenomeni. Su tutti gli esemplari fu registrato un assorbimento nello spettro dell'infrarosso nella zona di mezzo (6000-400 cm⁻¹) e nove esemplari (quattro cristalli grezzi e cinque cristalli sfaccettati) nella zona del vicino infrarosso (11,000-4000cm⁻¹) a temperatura della stanza con Thermo-Nicolet Nexus 670 Fourier Trasform Infra Red (FTIR) spettrometro, con una risoluzione di 1cm⁻¹ per la zona infrarossa di mezzo 4 cm⁻¹ per la zona vicino infrarossa.

Furono raccolte per un totale di 1,024 esplorazioni dello spettro al fine di migliorare il rapporto segnale-rumore. Un divisore di fascio del KBr è stato utilizzato per la gamma centrale dell'infrarosso, e un fascio divisore di quarzo per la gamma vicino-infrarossa. Un condensatore del fascio 6x ha messo a fuoco il raggio incidente sull'esemplare. Al fine di un confronto e per il calcolo dei coefficienti di assorbimento, ogni spettro infrarosso è stato normalizzato secondo il relativo assorbimento nella regione di due-fonone (two-phonon)(2664-1500 cm⁻¹).

Per registrare gli spettri di assorbimento fu usato uno spettrofotometro Thermo-Spectronic Unicam UV500 su undici esemplari (otto cristalli e tre sfaccettati) sulla zona 250-850 nm sperimentando un intervallo di 0.1 nm. Per queste analisi fu tenuto in una cella criogenica rinfrescata da azoto liquido. Su tutti gli esemplari furono registrati gli spettri della fotoluminescenza con un Raman Reuishaw 1000 microspettrometro che usa due laser diversi.

Furono registrati nella zona a 520-900 nm usando il laser dell'Argon-ione, esso produsse un'eccitazione a 514.5 nm operando ad una potenza iniziale di 40 mW, mentre quando fu usato un He-Ne laser (632.8 nm) si registrò la zona da 650-850 nm per ottenere la migliore intensità di emissione e risoluzione spettrale per quei difetti rilevabili in uno specifico punto. Gli esemplari furono tenuti di nuovo in una cella criogenica rinfrescata da azoto liquido. Per tutto lo spettro della fotoluminescenza, furono accumulate cinque scansioni per realizzare un migliore rapporto del segnale-rumore. Fu assunto anche lo spettroscopio Raman per identificare delle inclusioni a temperatura ambiente.

CRISTALLI .

I cristalli di diamante sintetico accresciuti con il metodo CVD di Apollo Diamond Inc. hanno la forma esteriore del cristallo grezzo molto diversa da quella dei diamanti naturali e dei diamanti sintetici accresciuti con il metodo tradizionale HPHT;

³ Il DiamondView, è uno strumento messo a punto dalla De Beers. Esso genera l'immagine della disposizione della fluorescenza in brevissimo tempo, circa 2/3 diamanti al minuto. La disposizione caratteristica della fluorescenza dei sintetici può essere così facilmente riconosciuta.

Questa differente forma del cristallo grezzo è dovuta alle traumatiche condizioni subite nel loro ambiente di formazione e dalle metodologie dei meccanismi di crescita (figura 3).

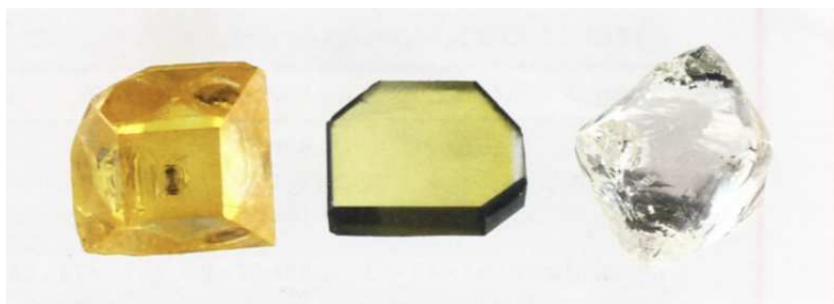


Figura 3. Dovuto alle differenze drammatiche nei loro ambienti di formazione e meccanismi di crescita, che i cristalli dei diamanti sintetici CVD differiscono nel loro aspetto dai diamanti naturali, così come dai diamanti sintetici tradizionali HPHT. Il diamante sintetico HPHT (a sinistra) mostra come solitamente siano ben formati, con la relativa forma semplice "l'ottaedro" $\{111\}$ e cubica $\{100\}$, e come le superfici piatte abbiano i caratteristici segni di crescita. Il cristallo di diamante accresciuto con il metodo CVD (centrale, no.48922) di solito ha una forma tabulare, e $\{111\}$ l'ottaedro e $\{110\}$ il cubico sono sviluppati poveramente. Cristalli naturali di diamante (destra) possono avere molte forme che spesso sono diverse da quelle dei diamanti sintetici CVD o HPHT. La forma ottaedrica è una forma molto comune. Molti diamanti naturali mostrano sulle loro superfici le caratteristiche distintive. Foto di Elizabeth Schrader.

Cinque degli otto cristalli esaminati hanno mostrato un evidente sottostrato.

Quattro di questi campioni, avevano uno strato sottostante di diamante sintetico del tipo Ib HPHT; nel quinto, si trattava di diamante sintetico del tipo CVD. Nei rimanenti tre cristalli, questi sottostrati sembravano essere completamente assenti. I cristalli si presentavano trasparenti con una leggera tinta brown o grigia apparentemente vicina all'incolore.

La forma del cristallo di un diamante sintetico CVD può variare in funzione alle condizioni di accrescimento.

Cosa tipica del Diamante sintetico CVD è il tempo fissato per l'accrescimento, il cristallo che esaminato nei nostri laboratori si mostrò con una forma tabulare avente due superfici vicine e parallele, quando ogni faccia è parallela a due assi, abbiamo il simbolo $\{100\}$, corrispondente al cubo; si veda la figura 4.

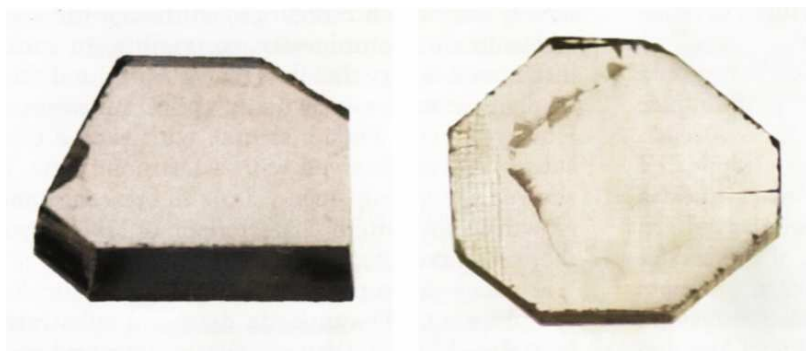


Figura 4. Questi cristalli di diamante sintetico accresciuto CVD mostrano un'aspetto tabulare che è tipico di questo materiale. Il cristallo sulla sinistra (no.48921a) pesa 0.34 ct, mentre quello sulla destra (no.56923) pesa 0.57 ct. Entrambi le grandi e piatte facce superiori affiora la crescita del materiale di nuovo diamante cristallizzato dalla deposizione di vapori chimici avvenuta ad alte temperature e basse pressioni. Foto di Elizabeth Schrader.

Come sappiamo l'ottaedro regolare, ha una forma semplice $\{111\}$ piccola ma distinta e le sue otto facce sono triangolari equilateri, i dodici spigoli sono tutti uguali fra loro. In uno degli otto cristalli, invece il simbolo diventa $\{110\}$ ed è la forma a noi già nota sotto il nome di *rombododecaedro*,

solido a 12 facce rombe, con 24 spigoli tutti uguali tra loro; In molti casi, queste facce presenti sulla superficie dei cristalli esaminati erano state rimosse (dagli esemplari).

La Figura n° 5 illustra un diamante accresciuto con il metodo CVD sopra uno strato di diamante sintetico del tipo Ib HPHT .

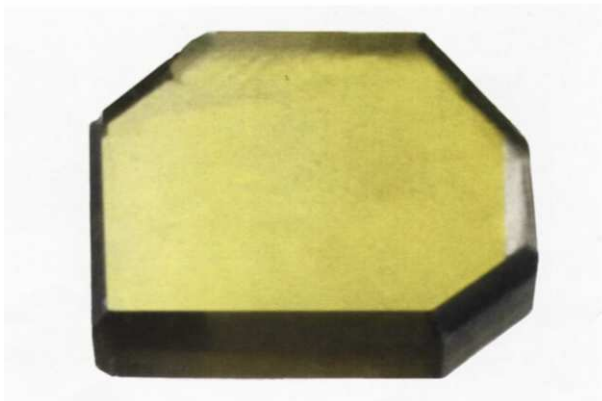


Figura 5. A seconda dell'applicazione intenzionale, il diamante sintetico CVD può essere accresciuto su vari materiali di sottostrato. Questi 0.50 ct brown chiaro di diamante sintetico CVD (no.48922) sono stati prodotti su un sottostrato di diamante sintetico giallo della sintesi HPHT. Fotografia di Elizabeth Schrader.

A causa dell' impurità causata dall'azoto isolato presente nello strato sottostante, questi cristalli appaiono leggermente gialli (sebbene la porzione accresciuta con CVD sia leggermente marrone come si può constatare se osservato dal lato). Infatti è visibile ad occhio nudo un confine netto tra le due porzioni del cristallo.

Quando l'esemplare fu esposto ad una forte sorgente di radiazioni ultraviolette, si evidenziarono lateralmente (De Beers DiamondView), due strati nettamente distinti dalla loro diversa luminescenza (fig.6).



Figura 6. I due strati nell'esemplare mostrato in figura 5 evidenziano le diverse reazioni dei due materiali all'esposizione delle radiazioni UV quando questo fu osservato con il sistema del DiamondView della De Beers (diamante CVD-adulto sulla sinistra diamante accresciuto CVD con sottostrato di diamante sintetico HPHT sulla destra). Foto di Wuyi Wang.

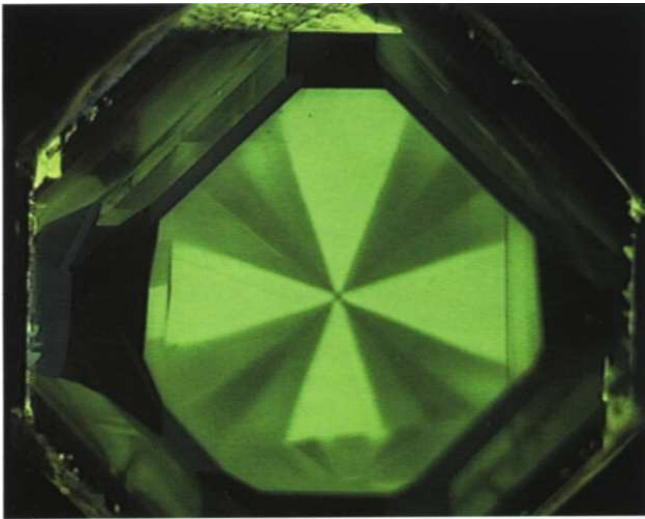


Figura 7. Sebbene il sottostrato di diamante sintetico HPHT di questo cristallo da 0.57 ct di CVD (no.57595) sia molto sottile è comunque percettibile sotto la tavola con un microscopio ottico, il DiamondView rivela una forte fluorescenza verde-gialla e un settore di accrescimento tipico del diamante sintetico HPHT. Foto di Wuyi Wang.

Sebbene in questo esemplare il sottostrato fosse ben visibile, in altri esemplari si è presentato molto sottile (meno che 100 μm) e difficilmente rilevabile anche con un microscopio ottico.

Comunque, anche un esemplare con uno strato sottostante così sottile, rivelò una fluorescenza verde-gialla che denota una forte caratteristica della sintesi accresciuta con il metodo HPHT (figura 7).

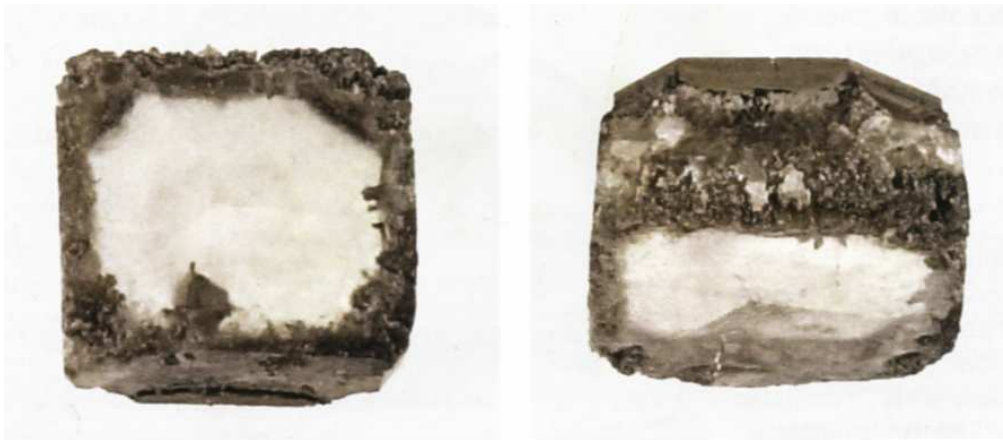


Figura 8. Questo campione di 0.87 ct (no.49806a), mostrato qui in due diverse angolazioni, è il risultato di un diamante sintetico CVD quasi vicino all'incolore, esso è stato accresciuto su un sottostrato di CVD che ha prodotto un cristallo molto più spesso di quello che si sarebbe ottenuto utilizzando un sottostrato di diamante sintetico HPHT. Si faccia attenzione alla precipitazione della grafite e dei carboni di non-diamante riferendosi al cristallo che dà corpo e volume all'orlo grigio scuro-nero. Foto di Elizabeth Schrader.

La figura 8 mostra un accrescimento di diamante sintetico CVD sopra un diamante sintetico CVD.

Inizialmente, si nota una qualità alta di diamante sintetico depositato sul sottostrato.

Dopo questa precipitazione iniziale, si nota nel processo di crescita un deposito nero nell'accrescimento, la migliore definizione potrebbe essere "un carbone di non-diamante" posizionato presso gli orli del cristallo che viene rimosso durante la lavorazione di sfaccettatura.

Con questo sottostrato il nuovo accrescimento di diamante sintetico è comunque relativamente spessa (qui, 2.5 mm).

Il sottostrato e il nuovo accrescimento di diamante sembra non abbiano un confine fisico tra loro che però potrebbe essere visto con un microscopio ottico a 100x ingrandimenti.

Gemme sfaccettate. Tutti eglie esemplari furono tagliati e sfaccettati al fine di ottimizzare il prodotto dei cristalli tabulari (veda, e.g. ,figure 9).Una volta tagliati essi rilevarono una uniforme colorazione marrone tendente ad un colore fantasia vicino al marrone scuro; uno di loro era vicino all'incolore.



Figura 9. Come questi esemplari mostrano (sinistra, no. 4892b di 0.14ct; destra no. 49806b di 0.28 ct), i diamanti accresciuti CVD furono sfaccettati in modo da ottenere il migliore prodotto dai cristalli grezzi di forma tabulare. L'esemplare sulla destra di un colore giallo tendente al marrone è il ricavato di un cristallo vicino all'incolore (si veda tavola 1). È probabile che il cambio di colore sia avvenuto durante la fase di sfaccettatura per reazione del materiale al surriscaldamento, come avviene nei diamanti naturali. Fot di Elizabeth Schrader.

Il cristallo vicino all'incolore (no.49806a) divenne giallo tendente al marrone dopo la sfaccettatura (no.49806b).

È probabile che questo cambio di colore possa essere attribuito al calore provocato dal processo di sfaccettatura, cosa che spesso accade anche nei grezzi di diamante naturale.

Diversamente ai diamanti naturali e ai diamanti colorati sintetici ottenuti tramite accrescimento con il metodo HPHT, nessuna venatura di accrescimento o zonature di colore furono osservate in esemplari CVD quando questi furono esaminati tramite ingrandimento attraverso la faccetta della tavola.

Comunque, quando furono osservati attraverso la cintura (che è perpendicolare alla direzione di crescita dei cristalli tabulari), almeno un esemplare evidenziò più di cinque piani di un colore marrone tenue posizionati parallelamente tra loro {100} (figura 10).



Figura 10. Quando venne osservato attraverso la faccetta dalla tavola perpendicolare alla direzione di crescita {100}, questo diamante accresciuto CVD (qui, no. 57688) mostrò venature di accrescimento parallele marroni {100}. Fotomicrofotografia di Wuyi Wang; 30x ingrandimenti.

Questi evidenziano una breve interruzione o cambio nel sedimento, (come se avessero subito) per esempio una oscillazione nella temperatura.

Noi crediamo che questi piani marroni (siano il risultato del deposito delle impurità), probabilmente del carbone "di non diamante" e/o dovuti alla presenza di difetti estesi internamente come spostamenti, dislocature. Questi piani sono diversi dalle bande di colore che si notano nel diamante naturale brown che sono dovute a una deformazione plastica del diamante durante la formazione della gemma nella terra.

Nel materiale di CVD, i piani marroni sembrano essere stretti, e mostrano un confine più netto di quello che solitamente viene notato nei diamanti naturali marroni (e.g. Fritsch, 1998).

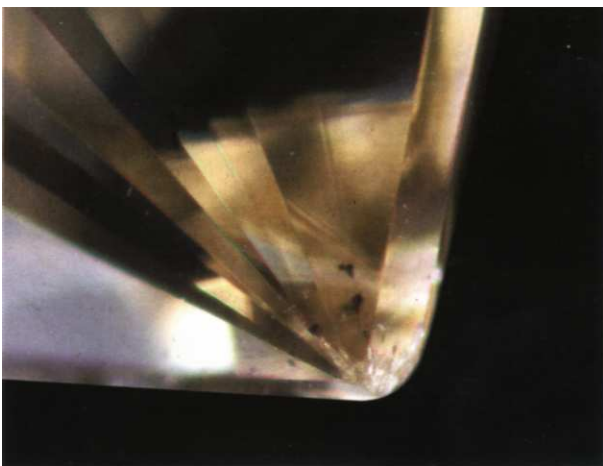


Figura 11. Occasionalmente, i diamanti sintetici accresciuti CVD (qui, no. 49806b) mostrano piccole inclusioni, opache, irregolari che sottoposte allo spettroscopio Raman risultano essere particelle di carbone di "non diamante". Inclusioni in apparenza simili a quelle opache del naturale o dei diamanti sintetici HPHT; queste inclusioni di carbone di "non-diamante" possono essere delle piccole indicazioni per la diagnosi e l'identificazione.

Il colore marrone era prevalente nel materiale, come anche i piani marroni menzionati sopra, questo potrebbe essere attribuito alla presenza di "carboni" di non diamante e/o alla presenza di difetti estesi internamente come dislocature o spostamenti (del reticolo cristallino?).

In relazione alla classificazione adottata nel grading diamond del GIA abbiamo attribuito agli esemplari una purezza compresa dal VS1 al SI1.

Sono state osservate soltanto alcune piccole inclusioni - esse erano opache e aventi una sagoma irregolare probabilmente dovuta alla deposizione di "un carbone" di non diamante (figura 11).

Riassumendo possiamo affermare che la presenza di inclusioni simili a piccole punte di spillo erano comuni in molti esemplari e che queste inclusioni erano le principali responsabili del grado di purezza (figura 12).

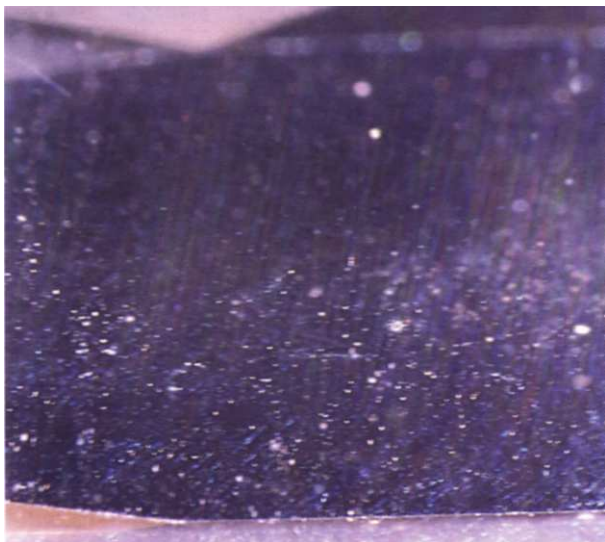


Figura 12. In alcuni diamanti accresciuti CVD furono osservate delle inclusioni a punta di spillo di identità incerta (in foto, no.57688).

Visto che nessun (fondente catalizzatore) flux/catalyst del metallo è usato nel processo di crescita di CVD, le inclusioni metalliche che comunemente accadono in diamanti sintetici accresciuti HPHT sono assenti nel materiale di Apollo. In casi rari, si notano piccole fratture.

La Birifrangenza anomala è una caratteristica tipica e costante del diamante che si è formato sotto debito sforzo interno.

Tutti i diamanti sintetici esaminati in questo laboratorio accresciuti con la sintesi CVD presentarono colori d'interferenza di scarso rilievo provenienti da una formazione a croce (cross-hatched) questo avveniva quando veniva osservato attraverso la faccetta della tavola perpendicolare al cubo {100}, effetto probabilmente dovuto ad un indice o ritmo irregolare di accrescimento del cristallo.

Sebbene l'orientamento della faccetta della tavola in un diamante naturale vari a secondo della forma del grezzo, lo stiramento dei tessuti è caratteristico del grande sforzo subito dal materiale, a causa di ciò si noteranno delle porte di luce a forma di croce che mettono in evidenza (croce-portello) dei colori di interferenza molto accentuati, questo si verifica specialmente in diamanti del tipo IIa. Noi, inoltre potremo notare anche delle piccole aree che presentano una forte birifrangenza anomala sintomatiche dello sforzo, esse si possono facilmente localizzare, in alcuni dei nostri esemplari, grazie ai colori d'interferenza più alti che circondano i piccoli centri di difetto simili a piccole inclusioni o fratture (fig.13).

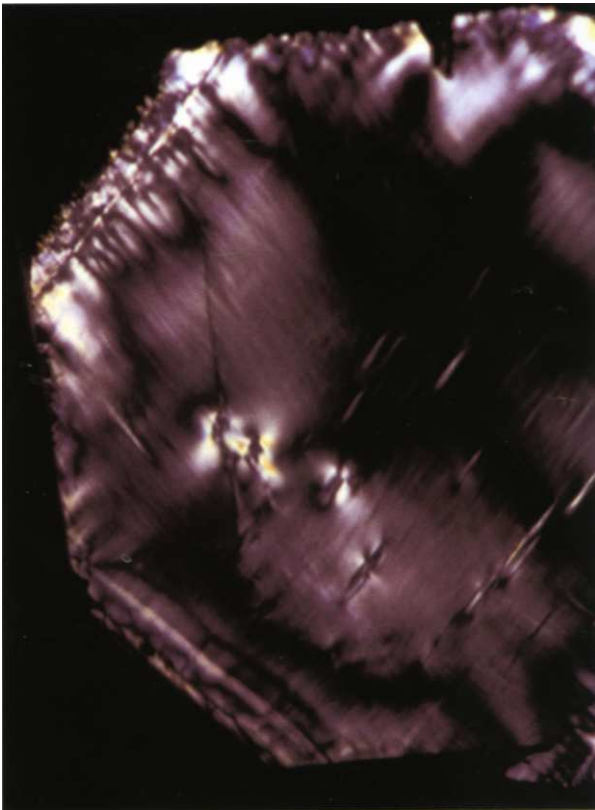


Figura 13. Questo cristallo (no.57595), che misura una larghezza di (across: da parte a parte) 7.1 mm , mostra le tipiche caratteristiche di sforzo di un diamante accresciuto CVD quando viene osservato perpendicolare a una faccia del cristallo cubico{100}

L'osservazione di campioni aventi tali caratteristiche di sforzo potrebbe essere considerata come una forte indicazione diagnostica per identificare il diamante sintetico accresciuto CVD.

Luminescenza. Come si può notare in tavola 1, fra tutti gli esemplari da noi esaminati la reazione variò alle radiazioni ultraviolette emesse da una lampada gemmologica standard a raggi UV.

Otto di loro risultarono inerti ai raggi a onde lunghe UVL, e mediamente mostrarono uno stato fluorescente arancio molto debole, arancio-giallo, o giallo.

Osservammo comunque che di tutti gli esemplari di diamante sintetico CVD esaminati soltanto uno (no.58768) evidenziò una variazione da molto debole a moderata color arancio arancio-giallo alle onde corte UVC.

Inoltre tutti gli esemplari dove era presente un sottostrato di diamante sintetico HPHT, presentarono una fluorescenza ancora più forte, di un colore verde-giallo gessoso (fig.14). In generale, non fu osservata nessuna fosforescenza.

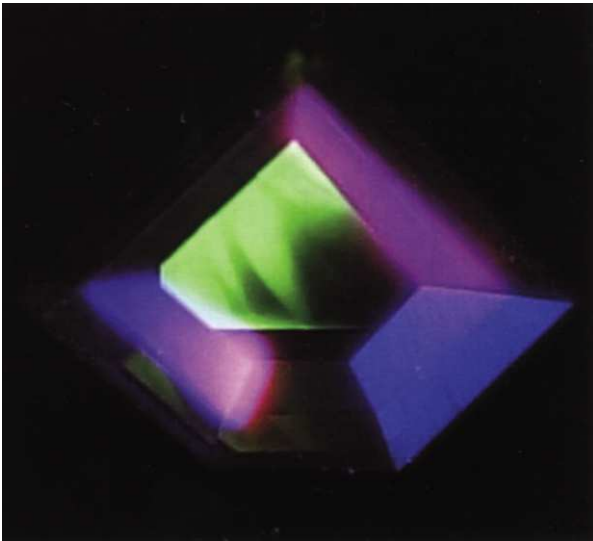


Figura 14. Questa porzione di diamante sintetico sfaccettato CVD di ct 1.11 (no.57608) è inerte alle radiazioni a onde corte, ma la piccola area del sottostrato di diamante sintetico HPHT che è rimasta nell'esemplare anche dopo la fase di sfaccettatura presenta una fluorescenza di un forte colore verde-giallo.

Una particolare caratteristica è stata osservata in nove dei 10 diamanti esaminati accresciuti con il metodo CVD, questa è una forte fluorescenza rosso-aranciata quando questi esemplari furono esposti a l'alta energia della radiazione UV del DiamondView (fig.15).

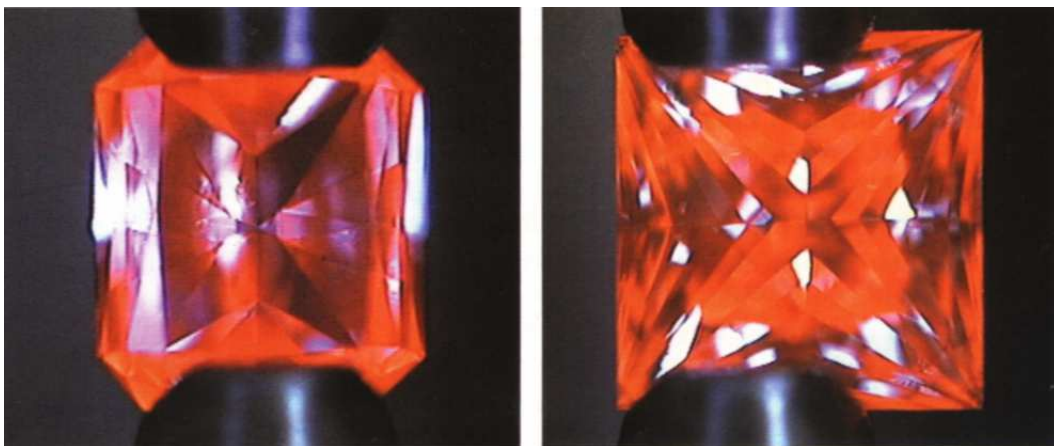


Figura 15. i diamanti sintetici accresciuti CVD esaminati durante questo studio mostrarono una forte fluorescenza rosso-arancione all'esposizione alle radiazione dei raggi UV della De Beers DiamondView. L'esemplare sulla sinistra è il no.48921b (014ct); sulla destra l'esemplare no.49806b (0.28ct).Foto di Wuyi Wang.

Nella nostra esperienza, questa fluorescenza si riferisce all'emissione da N-V concentrata (principalmente 575 nm), cosa veramente rara in un diamante naturale del tipo IIa.

Si faccia attenzione che a secondo della sua misura, una rimanenza di sottostrato di diamante sintetico HPHT presente in un diamante sintetico CVD sfaccettato potrebbe avere un impatto forte sull'immagine di fluorescenza del diamondView. Nell'esemplare no.57595, per esempio il sottostrato HPHT del diamante sintetico è presente in modo predominante su tutte le facce del cubo tanto da riuscire a schermare completamente l'emissione del diamante sintetico accresciuto CVD quando la radiazione di UV colpisse {100} direttamente le parti esposte del cubo. Invece, il lato di CVD fu esposto alla radiazione di UV, furono osservati buchi aventi una fluorescenza arancio.

SPETTROSCOPIA. INFRAROSSI

Gli spettri dell'assorbimento a infrarossi mostrati in figura 16 sono rappresentativi dei diamanti sintetici esaminati accresciuti CVD.

Più esemplari esposero un piccolo assorbimento circa la regione dell'onephonon ($<1332\text{ cm}^{-1}$; nuovamente, si veda tavola 1). Otto esemplari esposero un picco molto debole dell'assorbimento a 1344 cm^{-1} dimostrando la presenza di tracce di impurezza dell'azoto isolato (tipico di tipo il diamante di Ib).

L'analisi di quei diamanti privi di un sottostrato di diamante sintetico HPHT, o di regioni sezionate dove i sottostrati erano stati rimossi, mostrarono che un'assorbimento più forte a 1344 cm^{-1} che corrispondevano a un coefficiente dell'assorbimento di 0.14 cm^{-1} (no. 56924), e il secondo più alto era 0.06 cm^{-1} . In quattro esemplari non fu scoperto nessuno assorbimento alle 1344 cm^{-1} .

Queste osservazioni indicano che la concentrazione dell'azoto differisce da esemplare a esemplare, e che la purezza del diamante sintetico CVD dipende dalle condizioni specifiche in cui si è svolto il suo accrescimento. Usando la calibratura di Lawson. (1998), noi vediamo che la concentrazione più alta di azoto isolato nei diamanti sintetici CVD da noi studiati sarebbe meno che 5 ppm.

Basato su una definizione che divide i tipi del diamante (Wilks e Wilks, 1994 pp.75-77), possiamo dire che tutto il materiale sintetico CVD da noi saggiato ed esaminato era del tipo IIa. Tracce di idrogeno furono scoperte in 11 esemplari, manifestandosi con un picco acuto dell'assorbimento a 3123 cm^{-1} con la piena ampiezza al mezzo massimo (FWHM) variando da 3.58 a 1.81 cm^{-1} (fig.17; si veda Zaitzev, 2001,p.32) e un coefficiente dell'assorbimento che varia da 0.08 a 0.01 cm^{-1} .

Di tutti i diamanti sintetici accresciuti CVD esaminati, solamente un esemplare (no.56923) avente un colore light-brown, non mostrò questo assorbimento H-relativo. Il fatto che l'assorbimento più forte 3123 cm^{-1} fu osservato nell'esemplare fancy brown scuro n.56924 non vuole dire necessariamente che la colorazione sia dovuta all'idrogeno, il colore può essere dovuto a carboni di non-diamante e/o a difetti e tensioni reticolari interne, quando durante la crescita viene catturato casualmente più idrogeno. L'idrogeno è un'impurità comune nel diamante naturale; la posizione fondamentale del C-H che porta la vibrazione quasi sempre alle 3107 cm^{-1} .

Nella regione vicino all'infrarosso (si veda nuovamente la figura 16), furono osservati uno o più assorbimenti distinti di origine ignota a 8753 , 7454 , 6856 , 6425 , e 5564 cm^{-1} in tutti gli otto diamanti sintetici accresciuti CVD analizzati, uno mostrò l'intensità più forte alle 7354 cm^{-1} .

In due esemplari (n.57595 e 57597), l'assorbimento più forte nella regione vicino all'infrarosso era il picco alle 6856 cm^{-1} . Questi assorbimenti nella zona del NIR sono stati attribuiti a impurità di idrogeno nel diamante accresciuto CVD (Fuchs,1995a,b).

UV-Vis-NIR. La maggior parte degli esemplari esaminati e sottoposti ad una omogenea esposizione, registrarono un aumento graduale nell'assorbimento a circa 500 nm nel blu verso la fine dello spettro.

Alcuni degli esemplari mostrarono una distinta linea di assorbimento (si veda nuovamente tavola 1). Per esempio, lo spettro di un diamante sintetico CVD brown scuro (veda fig. 18, n.57608) esibì

una larga banda a circa 270 nm e due assorbimenti acuti a linea a 268 e 271 nm tutti sono riferiti a tracce di azoto isolato (Zaitsev, 2001,pp.342-344). In questo esemplare fu scoperta una debole ma acuta linea a 625, 637, 653, e 737 nm. Una banda larga a circa 520 nm si manifestò in altri due esemplari. Fra gli esemplari esaminati, il FWHM del picco di assorbimento di 271 nm variò da 0.60 a 0.85 nm. In 11 esemplari furono scoperti assorbimenti deboli a 591 nm e o 596 nm. Questi due picchi erano relativamente larghi, con un FWHM circa 3 nm. Il FWHM di assorbimento a 447nm e 625 generalmente era meno di 1.0 nm. Anche come descrisse in Zaitsev (2001,pp.197-203), il picco a 673 nm è causato dall'azoto-vacante (N-V concentrono). Le cause degli altri picchi rimangono ignoti, ma alcuni di loro potrebbero essere causati da tracce di idrogeno nel graticcio.(struttura cristallina"lattice"? pag.280, colonna II, riga 4). In quattro esemplari fu osservata una debole linea nell'assorbimento a 737 nm, dovuto a tracce di silicio (Zaitsev, 2001 pp.174-181).

Fotoluminescenza (PL). Nonostante la grande variazione nel colore degli esemplari, tutto il materiale di diamante sintetico accresciuto CVD utilizzato in questo studio mostrò spettri di PL simili (nuovamente vediamo tavola 1 e figura 19). Quando fu utilizzato un laser verde 514.5 nm, gli esemplari di CVD evidenziarono nel N-V una forte emissione della linea a 575 e 637 nm.

Le intensità relative di queste due linee variarono, ma in generale il 575 nm era più intenso. Di tutti gli esemplari uno mostrò anche un doppietto a 596 e 597 nm, la causa di ciò è rimasta incerta.

Sebbene questi due picchi non siano osservabili a temperatura ambiente, loro si presentano molto acuti, con rispettivamente un FWHM di 0.30-0.38 nm e 0.28-0.37 nm. Tutti gli esemplari esaminati presentarono una linea di emissione tra il moderato e il forte a 737nm, e un picco a doppietto alle 736.5 e 736.9 nm dovuto all'incorporazione di accumulo della traccia di silicio durante la crescita. Il FWHM di questo picco variò da 0.91 a 1.04 nm. Questo picco potrebbe essere molto utile per l'identificazione di diamanti CVD accresciuti perché solitamente questo non accade nei diamanti naturali o nei diamanti sintetici accresciuti HPHT (veda, e.g., Zaitsev,2001).

Il He-Ne laser rosso a 632.8 nm è estremamente efficiente nel provocare il picco dato dal silicio nel diamante. Per esempio, nell'esemplare no. 58768nm la concentrazione di silicio è così bassa che si potrebbe scoprire soltanto usando un laser a 514.5nm. Mentre usando i 632.8 nm laser viene confermata una debole ma distinta emissione a 737nm. In alcuni degli esemplari furono osservate distinte linee di emissione relativamente alle 543,546,559, 563, 588,589,591,592, e 604nm. In un caso (no.57597), l'emissione alle 563nm era forte come nel diamante del primo grado del picco di Raman. Generalmente a queste linee d'emissione non è stata ancora data una determinata assegnazione indicativa (non sono riferibili ad una causa ben precisa).

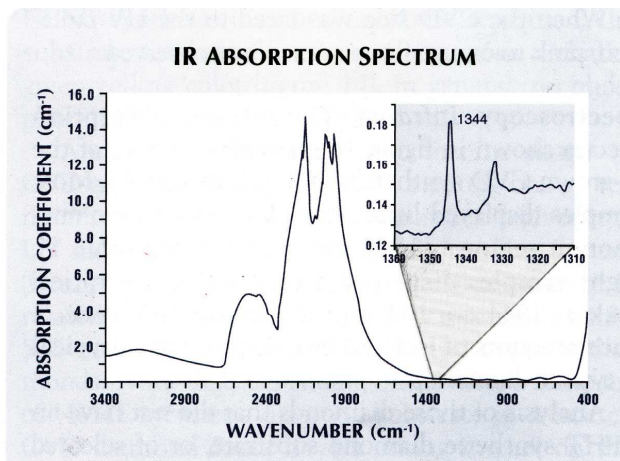
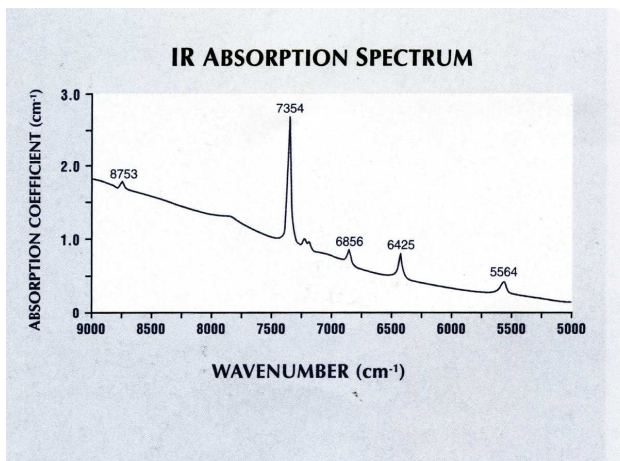


Figura 16. Questi spettri d'assorbimento nell'infrarosso (sinistra, campione no.57608; destra, no.49806a) sono tra i più comuni (tipici) in quelli registrati tra i diamanti sintetici accresciuti CVD. Tutti gli esemplari esaminati erano tipo IIa, ma alcune tracce in essi contenute sono l'ammontare di un'impurità date dall'azoto isolato (a concentrazioni meno di 5 ppm, con più o meno di 1.0 ppm). Bande di assorbimento a 8753, 7354, 6856, 6425, e 5564 cm^{-1} furono osservate in tutti i campioni di diamanti sintetici accresciuti CVD.

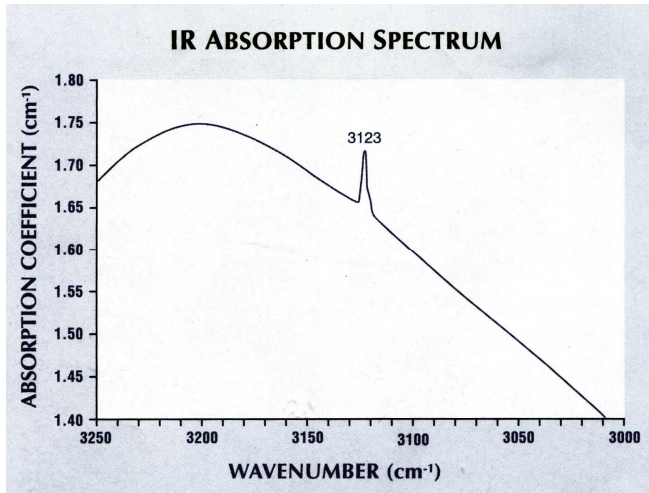


Figura 17. Questa porzione allargata nello spettro dell'infrarosso nell'esemplare no.56924 mostra un debole assorbimento alle 3123 cm^{-1} dovuto all'idrogeno presente come impurità nel reticolo cristallino. Questo esemplare ha un assorbimento più forte a 3123 cm^{-1} tra tutti gli esemplari esaminati.

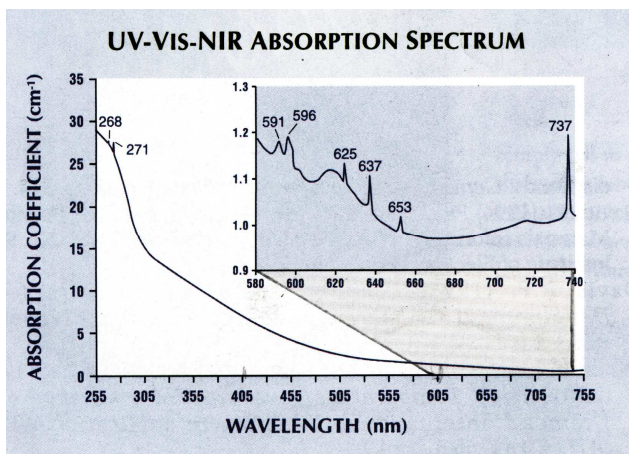


Figura 18. Come era evidente nei diamanti sintetici CVD esaminati, lo spettro di assorbimento UV-Vis-NIR (esemplare no.57608) esibì una larga banda a circa 270 nm e due linee (picchi) di assorbimento affiancate a 268 e 271 nm tutti sono dovuti a tracce di azoto isolato. Furono scoperti deboli ma acute linee o picchi a 625, 637, 653, e 737 nm. Evidenti erano anche due larghi assorbimenti a 591 e 596 nm. L'assorbimento a 737 nm è dovuto a un accumulo della traccia di silicio. Notare che una parte dell'esemplare quasi senza sottostrato di diamante sintetico HPHT fu selezionato per essere analizzato dallo spettroscopio che usa una maschera di metallo.

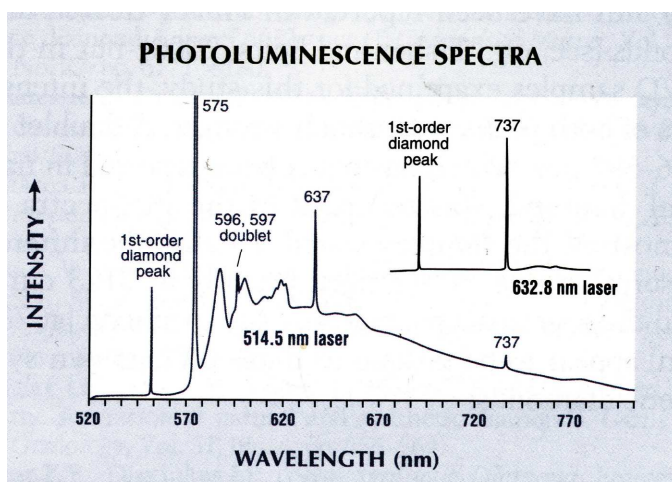


Figura 19. Questi spettri rappresentativi della fotoluminescenza (qui, esemplare 4892a) mostrano forti emissioni del N-V che si concentrano a 575 e 637 nm, e anche il doppietto acuto a 596/597 nm. L'emissione a 737 nm è particolarmente sensibile a eccitazione del laser rosso a 632.8 nm.

IDENTIFICAZIONE

Quando i diamanti sintetici CVD saranno immessi sul mercato, è probabile che la loro identificazione sarà difficoltosa da parte di un comune gioielliere gemmologo, in quanto le caratteristiche diagnostiche che possono essere determinate con una strumentazione gemmologia standard sono poche.

La caratteristica di una colorazione marrone, in una pietra tagliata con una profondità scarsa o normale è una particolarità che può recare qualche indizio per del materiale CVD-accresciuto.

Nel laboratorio, una forte luminescenza rosso/arancio vista col DiamondView generalmente è il migliore indizio visuale all'identità di un esemplare di CVD.

Comunque, l'identificazione conclusiva richiede l'uso metodologico di spettroscopi avanzati.

Tutti gli esemplari di Apollo esaminati sono diamanti del tipo IIa, sebbene alcuni esemplari mostrassero un caratteristico assorbimento nell'infrarosso a 1344 cm^{-1} dovuto all'ammontare di impurità dovute all'azoto isolato.

I due picchi di PL riferiti al centro di N-V a 575 e 637 nm sono stati riportati in diamanti di HPHT-treted (veda, e.g., Fisher e Spits, 2000), ma negli esemplari di CVD esaminati per questo studio, le intensità di ambi picchi erano molto più forti.

In tutti gli esemplari sottoposti all'esame negli spettri del PL fu registrato un doppietto a 596-597 nm che non è mai stato rinvenuto nei diamanti naturali.

Fortunatamente, l'assorbimento all'infrarosso dovuto all'idrogeno (mainy alle 3123 cm^{-1}) e la rappresentazione nello spettroscopio dovuto al silicio (a 737 nm) sembrano essere unici su questi diamanti sintetici accresciuti CVD.
