ЛАБОРАТОРНО ВЫРАЩЕННЫЕ АЛМАЗЫ: ОБНОВЛЕНИЕ ИДЕНТИФИКАЦИИ И ПРОДУКТОВ, ОЦЕНЕННЫХ В GIA

Салли Итон-Маганья, Мэтью Ф. Хардман и Шоко Одаке

За последние два десятилетия GIA задокументировал быструю эволюцию лабораторно выращенных алмазов. В этой статье представлен всеобъемлющий обзор этих разработок и обобщены новые лабораторно выращенные алмазы, которые могут стать более распространенными в будущем. В отрасли наблюдается значительный рост количества, размера и качества лабораторно выращенных алмазов, что делает их пригодными для коммерциализации в более крупных масштабах. Тем не менее, за последние пять лет было относительно небольшое количество изменений в лабораторно выращенных алмазах, что указывает на то, что в настоящее время разработки в значительной степени стабилизировались на определенном уровне. В этом обзоре рассмотрены два процесса выращивания алмазов: высокое давление, высокая температура (HPHT) и химическое осаждение из паровой фазы (CVD). В нем описаны основные тенденции, наблюдаемые GIA с 2007 года, когда он начал выпускать отчеты по классификации синтетических алмазов. Продукция CVD в настоящее время доминирует в поставках лабораторно выращенных алмазов, представленных для отчетов по классификации. При этом большинство из них после роста также подвергается обработке HPHT для удаления цвета. В этой статье рассматриваются методы и стратегии идентификации выращенных в лаборатории алмазов путем описания их отличительных геммологических характеристик, а также результатов последних разработок в области передовых подходов к тестированию.

Появление выращенных в лаборатории алмазов на потребительском рынке расширило ассортимент доступной продукции, но также увеличило сложность идентификации их в торговле. Выращенные в лаборатории алмазы, бесцветные или почти бесцветные, имеют много общих геммологических и физических свойств со своими природными аналогами (рисунок 1), поэтому для независимых геммологов и оценщиков довольно проблематично отличить их от природных алмазов. Следовательно, для точной идентификации геммологам пришлось инвестировать в мощное аналитическое испытательное оборудование или полагаться на геммологические лаборатории. Бесцветные или почти бесцветные выращенные в лаборатории алмазы относятся к типу II, то есть они не имеют обнаруживаемых примесей азота (Breeding and Shigley, 2009). Напротив, только около 1% природных алмазов относятся к типу II (Smith et al., 2016; Eaton-Magana et al., 2020). Несмотря на растущую распространенность в торговле лабораторно выращенных алмазов, их объем остается небольшим по сравнению с объемом представленных для оценки природных алмазов. Поэтому только те алмазы, которые тестируются как тип II, требуют обширного анализа, чтобы определить,



Рисунок 1. Этот 10,02-каратный бриллиант изумрудной огранки цвета E, чистоты VS1 является примером больших успехов, достигнутых в технологии роста HPHT за последние два десятилетия, поскольку лабораторно выращенные алмазы стали важным сектором рынка ювелирных алмазов. Фото Джонни Леунга. Выращенная пластина алмаза CVD (1,24 карата, 8,41 × 8,60 × 1,26 мм) была изготовлена GIA в ее исследовательском центре в Нью-Джерси. Фото Адриана Чана

выращены ли они в лаборатории. Они могут быть получены с помощью процессов высокого давления, высокой температуры (HPHT) или химического осаждения из паровой фазы (CVD).

Вкратце

• Размер, количество и цвет алмазов, выращенных с помощью HPHT и CVD, быстро улучшились за последние десятилетия.

• Небольшое количество выращенных в лаборатории алмазов показывает, что высокие концентрации примесей и постростовая обработка могут давать множество необычных цветов.

• Хотя критерии идентификации в основном остались неизменными с течением времени, для некоторых выращенных в лаборатории алмазов требуются опытные геммологи и передовые аналитические методы для подтверждения лабораторного происхождения.

В этом исследовании обобщен широкий спектр выращенных в лаборатории алмазов, представленных в GIA в течение ряда лет, что позволяет этим камням рассказать историю. За последние 20 лет достижения в процессах выращивания алмазов существенно изменили цвет и размер драгоценных камней, представленных в GIA. Кроме того, в этом обзоре подчеркиваются некоторые

новые выращенные в лаборатории продукты, которые могут стать более распространенными в будущем.

ОБЗОР ПРОИЗВОДСТВА ЛАБОРАТОРНО ВЫРАЩЕННЫХ АЛМАЗОВ

Хотя механизмы лабораторного роста алмазов хорошо известны (например, Eaton-Magana и Shigley, 2016; Eaton-Magana и др., 2017; D'Haenens- Johansson и др., 2022), в этой статье дается краткое описание процессов роста CVD и HPHT. Для обоих методов алмазная подложка (часто называемая «затравкой» в росте HPHT) используется для создания кристаллической схемы, из которой создается новый алмаз. Качество, размер и подготовка подложки могут оказать значительное влияние на получаемый алмаз (D'Haenens-Johansson и др., 2022). Доступность подложки — ранее ограничивающий фактор для коммерческого производства — резко увеличилась, чтобы удовлетворить спрос.

В отчете Bain & Company (Linde et al., 2021) подсчитано, что в 2020 году в мире было произведено 6–7 миллионов карат выращенных в лаборатории алмазов ювелирного качества. Лидирует Китай с примерно 3 миллионами карат (в основном выращенных с использованием HPHT), за ним следует Индия с примерно 1,5 миллионами карат (в основном CVD) и США с примерно 1 миллионом карат (CVD). Производство выращенных в лаборатории алмазов продолжает расти по мере изменения общественного восприятия их использования в ювелирных изделиях. В октябре 2021 года отраслевой аналитик Пол Зимниски подсчитал, что в 2018 году на ювелирные изделия с выращенными в лабораторных условиях бриллиантами приходилось примерно 3,4% мирового рынка ювелирных изделий с бриллиантами по стоимости. Он прогнозировал рост до 7,5% в 2021 году и 11,5% к 2025 году. В январе 2024 года он пересмотрел прогноз на 2025 год до ~20% (Zimnisky, 2021, 2024).

Выращенные методом HPHT алмазы являются лидерами рынка в Китае, включая массовое производство небольших, мелких товаров как частными, так и финансируемыми государством компаниями, такими как Zhengzhou Sino-Crystal Diamond Co., Zhongnan Diamond Co. и Henan Huanghe Whirlwind Co. (Linde et al., 2021). Технология HPHT давно используется для производства алмазной крупы и порошков для абразивной промышленности, подготавливая почву для быстрого развития материалов ювелирного качества. Китайские производители CVD также продемонстрировали способность выращивать высококачественные драгоценные камни. Shanghai Zhengshi Technology Co. производит крупные, необработанные бесцветные CVD-выращенные алмазы (Myagkaya и Johnson, 2021; Wang et al., 2022), а Ningbo Crysdiam Technology Co. создает бесцветные, розовые и синие CVD-продукты (Lu et al., 2019).

Производство лабораторно выращенных алмазов в Индии методом CVD резко ускорилось в последние годы, поддерживаемое примерно 4000–6000 реакторами CVD (Rego, 2023). Многие из этих производств базируются в Сурате в штате

Гуджарат, который также является ведущим в мире центром огранки и полировки алмазов. Ethereal Green Diamond производит алмазы, выращенные методом CVD, очень больших размеров, включая самый большой на сегодняшний день ограненный образец, квадратный изумрудной огранки весом 75,33 карата, представленный на выставке JCK Las Vegas 2024. Как сообщается, кристалл, из которого он был изготовлен, выращивался девять месяцев (Ord, 2024). Greenlab Diamonds привлекла внимание всего мира, когда премьер-министр Индии Нарендра Моди во время визита в Белый дом в 2023 году подарил один из своих продуктов, выращенных методом CVD, первой леди Джилл Байден. Этот бриллиант 7,50 карат цвета F и чистоты VVS2 был огранен из 17-каратного кристалла, синтез которого занял 40–45 дней (Fedow, 2023). Оба веса 75 карат и 7,50 карат для этих выращенных методом CVD бриллиантов были предназначены для празднования 75-й годовщины независимости Индии. Этот значимый подарок продемонстрировал резкое изменение отношения к выращенным в лаборатории бриллиантам за последние годы.

Производство CVD-алмазов в Соединенных Штатах возникло как побочный продукт полупроводниковой промышленности, которая использовала их для ряда технологических применений. Действительно, замечательное сочетание свойств алмаза — высокая твердость, высокая теплопроводность, низкое тепловое расширение, широкое оптическое окно, биосовместимость и высокая устойчивость к коррозии, кислоте и радиации — вызвало широкий спектр инженерных применений (например, De Wit, 2018; Markham и Twitchen, 2020). Некоторые из игроков производят как технические, так и ювелирные камни, например, Washington Diamonds, Diamond Foundry и Plasmability.

CVD-рост. CVD-рост алмазов основан на газофазном химическом процессе, который почти не имеет сходства с образованием природных алмазов. Эта технология использует реактор, в котором водород и углеводородные газы (обычно метан) пропускают над одной или несколькими алмазными затравками. Для активации плазмы используются микроволны, с тем, чтобы создать смесь молекулярных, радикальных и ионных частиц, которые участвуют в серии реакций, необходимых для осаждения алмазного материала на затравке. Водород, составляющий 90–99% газовой смеси, подавляет рост графита или неалмазного углерода, чтобы не мешать образованию высококачественных алмазов.

В течение многих десятилетий после первого выращивания CVD-алмаза в 1952 году качество и размеры кристаллов не подходили для применения в качестве драгоценных камней. Только ограниченные количества этих алмазов были доступны в начале 2000-х годов (Wang et al., 2003, 2005, 2007; Martineau et al., 2004; Angus, 2014). С тех пор произошли заметные улучшения в методах выращивания CVD (Butler et al., 2009; Liang et al., 2009; Nad et al., 2015, 2016; Tallaire et al., 2006, 2017), которые дали значительные количества высококачественных ювелирных алмазов, выращенных методом CVD (например,

Wang et al., 2010, 2012; Linde et al., 2021; Smith, 2023), включая крупные образцы, упомянутые ранее.

Рост HPHT. Метод HPHT имитирует некоторые из основных условий, при которых образуются природные алмазы. Твердый источник углерода, обычно графитовый порошок, подвергается давлению 5–6 ГПа (эквивалентно глубине 150–190 км в земле) и температуре 1300–1600 °C. Эти температуры выше, чем температуры для образования природных алмазов ~1040–1250 °C (Stachel и Luth, 2015), что обеспечивает быстрый рост. Рост HPHT происходит внутри капсулы, которая включает источник углерода, металлический флюс для растворения углерода, способствующего росту, и алмазную затравку для инициирования процесса (Stoupin и др., 2016; Tallaire и др., 2017; D'Haenens-Johansson и др., 2022). Алмазная затравка находится при более низкой температуре, поэтому углерод перенасыщается и кристаллизуется из металлического раствора. Выращенный методом HPHT алмаз обычно можно получить по времени от часа до нескольких недель, в зависимости от желаемого размера и качества (Sumiya et al., 2015; D'Haenens-Johansson et al., 2015a).

Хотя метод CVD был разработан ранее (Angus, 2014), первые выращенные в лаборатории алмазы ювелирного качества были получены с использованием метода HPHT (Shigley et al., 2002, 2004). Большинство ранних продуктов HPHT имели насыщенные фантазийные цвета, часто желто-оранжевые или желтые из-за изолированных примесей азота или синие из-за бора. За последние 10–15 лет произошел значительный сдвиг в сторону бесцветных и почти бесцветных продуктов (D'Haenens-Johansson et al., 2014; Eaton-Magana et al., 2017). Кроме того, были созданы крупные бриллианты, выращенные методом HPHT. Meylor Global сообщает о кристаллах, превышающих 100 карат размером, полученными Alkor-D («Meylor Global…», 2020; D'Haenens-Johansson et al., 2022). Самый крупный зарегистрированный лабораторно выращенный алмаз — это кристалл, выращенный методом HPHT, весом 150,42 карата (28,55 × 28,25 × 22,53 мм) хорошего качества, созданный в ноябре 2021 года. На сегодняшний день нет задокументированных сообщений о граненных бриллиантах, выращенных методом HPHT, размером более 100 карат.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ФАКТОРОВ КАЧЕСТВА СРЕДИ ЛАБОРАТОРНЫХ ПРОДУКТОВ

GIA ведет обширную базу данных всех типов драгоценных камней, представленных в лабораторию, включая природные, обработанные и выращенные в лаборатории алмазы, как фантазийные, так и бесцветные. Этот ресурс предоставляет уникальную возможность просмотреть исторические данные и проанализировать тенденции представления с течением времени. Результаты экспертизы GIA десятков тысяч выращенных HPHT и CVD алмазов задокументированы на рисунках 2–6 и вставке A. Они включают обновления статей, в которых обсуждались данные за предыдущие годы (Eaton-Magana и Shigley, 2016; Eaton-Magana и др., 2017, 2021b).

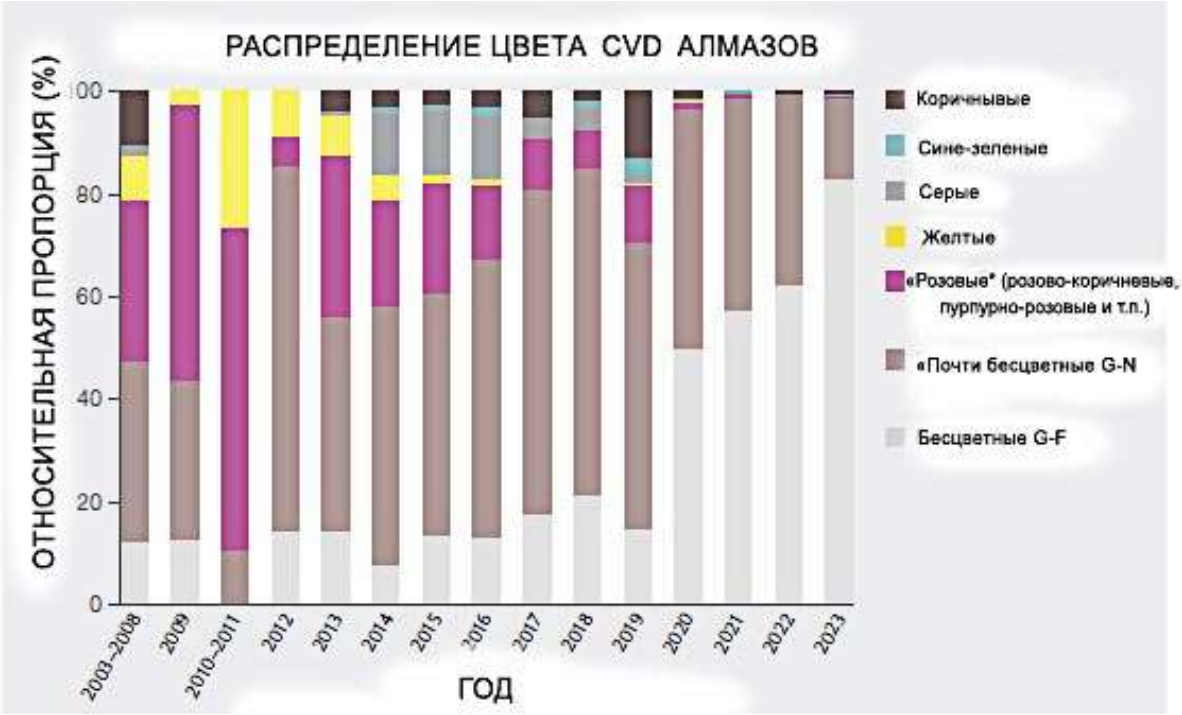


Рисунок 2. Распределение цвета алмазов, выращенных методом CVD, представленных в GIA, 2003–2023 гг. Несколько ранних лет с низким количеством представленных представлений объединены. Обновлено из Eaton-Magaña и Shigley (2016).



Рисунок 3. Распределение цвета выращенных HPHT алмазов, представленных в GIA, 2007–2023. Обновлено из Eaton-Magaña et al. (2017).

GIA составил список по распределению цвета CVD алмазов за каждый год (рисунок 2). В течение первого десятилетия 2000-х годов количество заявок на сертификацию CVD алмазов в GIA было относительно низким, поэтому заявки за некоторые годы приходилось суммировать графически. В течение многих лет большинство образцов были «почти бесцветными», с цветовыми градациями от G до N. До 2020 года только небольшой процент заявок CVD имел бесцветные градации (D, E или F). Однако в 2020 году наблюдалось значительное увеличение

количества заявок на бесцветные бриллианты, выращенные методом CVD, вероятно, из-за улучшения процедур выращивания и обработки у производителей алмазов и появления новых производителей с новыми подходами. Более того, цвет большинства выращенных методом CVD алмазов в середине 2010-х годов был серым (например, Ardon и Eaton-Magana, 2014). Это происходило непреднамеренно вследствие загрязнения дефектами во время роста. Этот эффект может быть еще более очевиден после обработок отжигом, который обычно используют для обесцвечивания коричневых оттенков выращенных методом CVD алмазов. Серый цвет в выращенных методом CVD алмазах был связан с наличием не алмазных включений, называемых «углеродными нанокластерами», на появление которых влияют условия роста (Zaitsev et al., 2020). Условия, появления серых алмазов, выращенные методом CVD, были в основном устранены, поскольку эти камни больше не производятся и не поставляются. Эти тенденции указывают на то, что производители в ответ на вкусы потребителей постоянно и успешно совершенствуют свои технологии выращивания и обработки для производства крупных бесцветных алмазов.

BOX A: СОВРЕМЕННЫЕ ТЕНДЕНЦИИ ЛАБОРАТОРНО ВЫРАЩЕННЫХ АЛМАЗОВ

Алмазы типа IIb, выращенные методом CVD В последние годы алмазы, выращенные методом HPHT, были известны отсутствием телесного цвета и низким содержанием бора. Фантазийные синие алмазы, выращенные методом HPHT, преднамеренно легированные бором, были одними из самых ранних выращенных в лаборатории алмазов (например, Shigley et al., 2002). В бесцветных алмазах, выращенных методом HPHT, бор обычно включается случайно, с концентрациями, обычно <20 ppb (D'Haenens-Johansson et al., 2014, 2015a; Eaton-Magana et al., 2017). Анализ алмазов D-Z, выращенных методом HPHT и представленных в GIA с 2020 года, показывает, что более 80% содержат концентрации бора, обнаруживаемые с помощью инфракрасной спектроскопии (некомпенсированный бор при 2800 см–1), таким образом они относятся к типу IIb. Примечательно, что бор, обнаруженный с помощью ИК, не является общим бором, присутствующим в алмазе, поскольку большое количество компенсирующих дефектов может сделать бор необнаружимым (Gaillou et al., 2012). Следовые количества бора связаны с фосфоресценцией, часто наблюдаемой в этих материалах (Watanabe et al., 1997).

Между тем, бесцветные или почти бесцветные алмазы, выращенные методом CVD, часто имели коричневатую окраску и классифицировались как тип IIa, без обнаруживаемых примесей бора. Алмазы, выращенные методом CVD типа IIb, были довольно редки до начала 2020-х годов. Позднее количество бесцветных или почти бесцветных алмазов, выращенных методом CVD, с низкой концентрацией некомпенсированного бора (о чем свидетельствует пик 2800 см–1 в их ИК-спектрах), начало увеличиваться (рисунок A- 1). С 2020 года в ~5% алмазов, выращенных методом CVD, обнаружили бор, как правило, при низких

концентрациях <10 ppb. Это слишком мало, чтобы заметно повлиять на цвет алмаза.

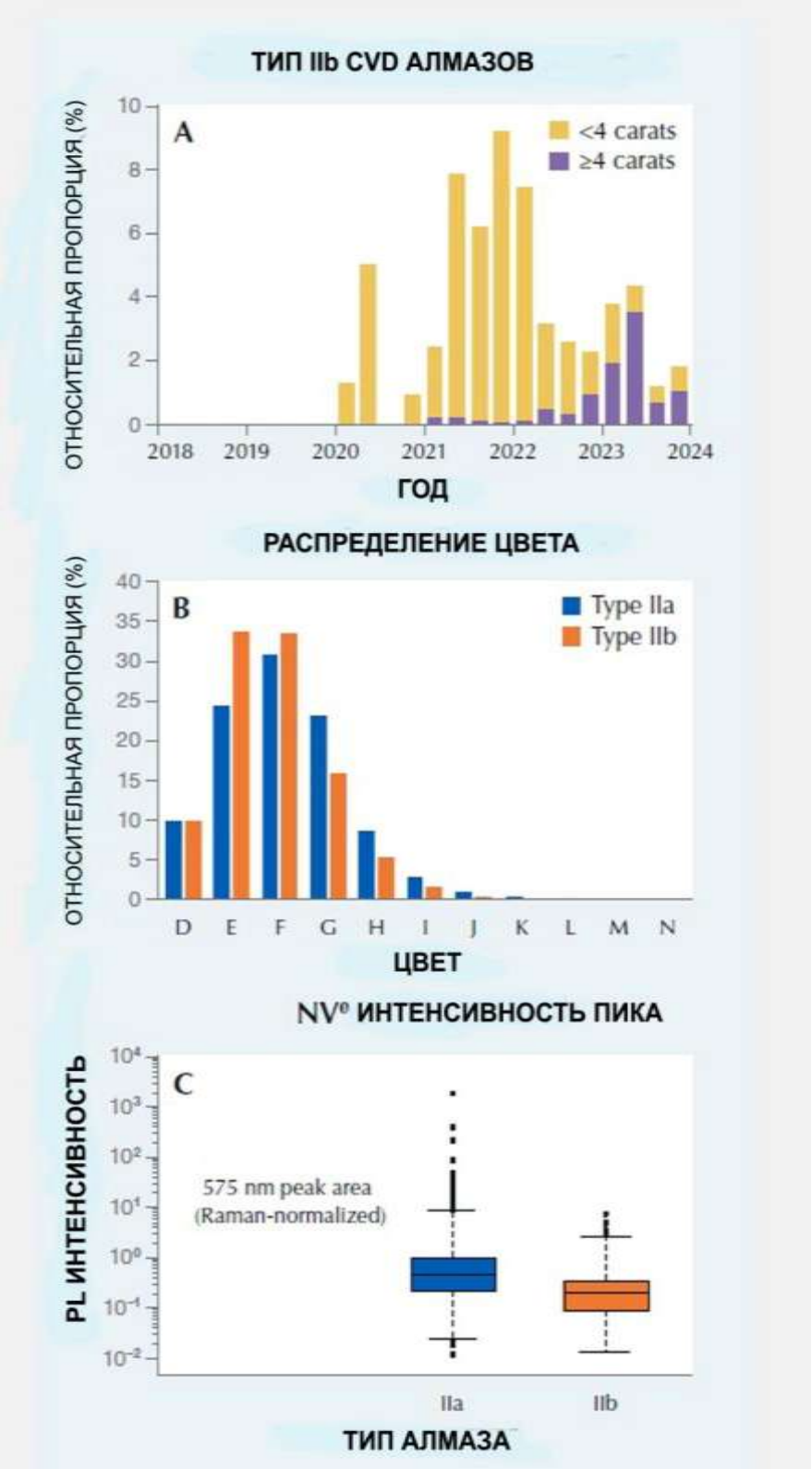


Рисунок А-1. Статистика по представленным CVD-алмазам, идентифицированным как тип IIb, проиллюстрирована в этой серии графиков.
***A**: Набор данных всех CVD-алмазов, идентифицированных как тип IIb с 2018 по 2023 год, показывает значительное увеличение алмазов типа IIb размером более 4 карат (проценты по всем годам на графике составляют 100%). До 2018 года было представлено только 17 CVD-алмазов типа IIb.*
***B**: Распределение цвета представленных типов IIa и IIb. Алмазы типа IIb смещены в сторону более сильно выраженного цвета, чем их аналоги типа IIa.*
***C**: Диаграмма, сравнивающая интенсивность фотолюминесценции (PL) центра NV^0 между CVD-алмазами типа IIa и типа IIb. Сплошная горизонтальная линия соответствует медианному значению, прямоугольники соответствуют межквартильному размаху (IQR; 25–75-й процентиль), а пунктирные «усы» простираются на 1,5× IQR. Образцы за пределами усов считаются выбросами. Центр NV^0 заметно интенсивнее во многих камнях типа IIa.*

Доля заявок на CVD-алмазы типа IIb существенно возросла в 2020–2021 годах. С тех пор процент заявок на CVD-алмазы типа IIb за многие кварталы превышал 5% (рисунок A-1A). Важно отметить, что эта диаграмма относится только к заявкам в лабораторий GIA, а мировая статистика может отличаться. Кроме того, рост CVD-алмазов типа IIb может быть за счет нескольких отдельных производителей и может не представлять собой последовательного роста среди всех производителей. Данные далее подразделяются на CVD-алмазы типа IIb весом <4 карат и ≥4 карат, что указывает на меньший процент CVD-алмазов типа IIb, представленных в 2022–2023 годах, но также и на резкий сдвиг к более крупным размерам алмазов типа IIb. Одним из примечательных примеров более крупного CVD-материала типа IIb является алмаз изумрудной огранки весом 34,59 карата, выращенный Ethereal Green с измеренной некомпенсированной концентрацией бора ~2 ppb (Tam and Poon, 2023).

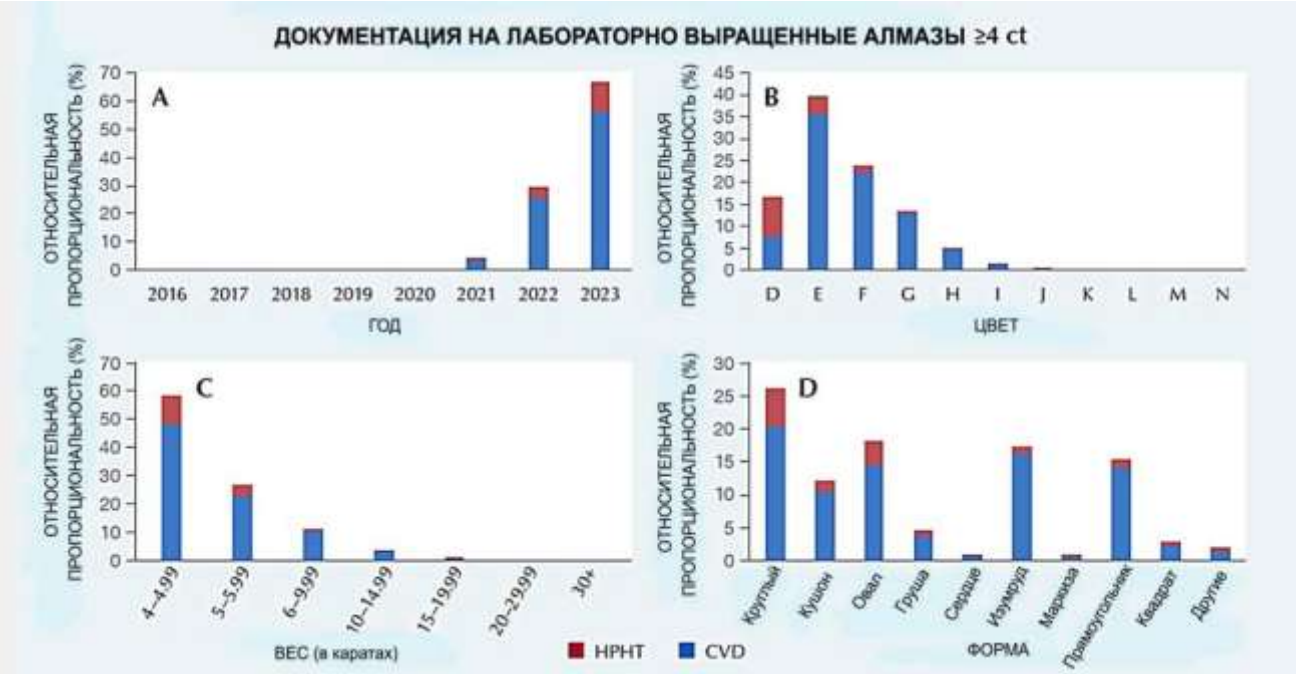


Рисунок A-2. Статистика всех представленных лабораторно выращенных алмазов весом 4 карата или больше, большинство из которых выращены методом CVD.
***A**: Распределение набора данных по годам показывает, что большинство было представлено с 2021 года.*
***B:** Распределение по цвету показывает, что большинство выращенных методом HPHT алмазов имеют цвет D, в то время как большинство выращенных методом CVD алмазов (и выращенных в лаборатории алмазов в целом) имеют цвет E.*
***C**: Большинство крупных выращенных в лаборатории алмазов весят от 4 до 5 карат.*
***D**: Хотя круглые алмазы превосходят по количеству другие формы, распределение форм относительно равномерное по сравнению с природными алмазами, в которых круглые составляют подавляющее большинство.*

Среди выращенных методом CVD алмазов, представленных в GIA, ~80% подвергались постростовой обработке HPHT для улучшения их цветовой градации (Eaton-Magana et al., 2021b). Среди выращенных методом CVD алмазов типа IIb процент бесцветных или почти бесцветных образцов, прошедших

обработку HPHT, немного выше (~85%). Кроме того, представленные образцы типа IIb, как правило, имеют немного более сильно выраженную цветовую градацию, чем выращенные методом CVD алмазы типа IIa (рисунок A-1B). Статистический анализ выдающихся характеристик PL (NV^0, NV– и SiV–)* указывает на незначительные различия в концентрациях SiV– между выращенными методом CVD алмазами типа IIa и типа IIb. Наоборот, популяция типа IIb имеет более низкие медианные концентрации NV^0 и NV–, чем тип IIa (рисунок A-1C). Хотя между двумя типами алмазов имеется значительное перекрытие, медиана нормализованной площади пика для NV^0 заметно больше в материале типа IIa, чем в типе IIb. Нормализованная площадь пика в NV– также больше в материале типа IIa, но это различие менее выражено.

Включение бора в выращенные методом CVD алмазы остается неопределенным — оно может быть случайным во время процесса роста или легировано некоторыми производителями. Кроме того, некомпенсированный бор (т. е. электрически не компенсированный другими дефектами или примесями) является единственным известным дефектом, связанным с бором, который последовательно обнаруживается с помощью ИК- или Pl-спектроскопии (фотолюминисценция) в выращенных методом CVD алмазах. Это означает, что могут присутствовать и другие дефекты, связанные с бором, но их нельзя напрямую обнаружить этими методами. Кроме того, некоторые выращенные методом CVD алмазы могут иметь сопоставимые общие концентрации бора, но быть классифицированы как тип IIa из-за более высоких количеств компенсирующих дефектов (например, азота).

Крупные (≥4 карата) выращенные в лаборатории алмазы. В последние годы GIA наблюдал рост количества крупных (определяемых здесь как 4 карата или больше) выращенных в лаборатории алмазов, производимых как с помощью процессов CVD, так и HPHT. На Рисунке A-2 показаны некоторые параметры для крупных выращенных в лаборатории алмазов D-Z, представленных в GIA, иллюстрирующие количество представленных заявок и распределение цветовой градации, веса в каратах и формы. Большинство крупных выращенных в лаборатории алмазов, представленных с 2021 года, были CVD (рисунок A-2A), что соответствует тенденциям представления среди выращенных в лаборатории алмазов в целом (см. рисунок 7).

Большинство крупных представленных CVD-алмазов бесцветны и попадают в диапазон D–F (рисунок A-2B). Наибольшая доля представленных CVD-алмазов (и

**NV^0, NV- и SiV относятся к различным типам цветовых центров, обнаруженных в алмазе. NV^0 и NV- являются центрами азотной вакансии (NV), отличающимися своим зарядовым состоянием (нейтральным и отрицательным соответственно). SiV относится к центру кремниевой вакансии (SiV). Эти дефекты обладают уникальными оптическими и спиновыми свойствами, что делает их полезными в квантовых вычислениях, зондировании и других приложениях.*

в целом выращенных в лаборатории) — это алмазы цвета E. Среди представленных HPHT-алмазов алмазы цвета D составляют наибольшую долю. Среди природных алмазов наибольшая доля приходится на цветовой диапазон F–G (Eaton-Magana et al., 2020). Как и ожидалось, большинство представленных алмазов размером более 4 кар имеют вес от 4 до 5 карат, при этом количество представленных алмазов уменьшается с постепенным увеличением веса (рисунок A-2C). В то время как 70% природных алмазов D-Z имеют круглую форму (Eaton-Magana et al., 2020), распределение форм среди выращенных в лаборатории алмазов гораздо более равномерное (рисунок A-2D). Вероятно, это связано с попытками максимально сохранить вес в форме кристалла, созданного в лабораторных условиях, которая существенно отличается от формы природного алмаза.

Распределение цвета алмазов, выращенных методом HPHT, на протяжении многих лет (рисунок 3) сильно различается. Большинство ранее представленных алмазов, выращенных методом HPHT, начиная с начала ведения отчетов о синтетических алмазах в GIA в 2007 году, были желто-оранжевыми (например, Shigley et al., 2004). С развитием процессов роста HPHT производители успешно устранили азот из решетки при выращивании алмазов — основную причину их желто-оранжевого цвета. С тех пор наблюдается резкое снижение числа желто-оранжевых алмазов, выращенных методом HPHT. Бесцветные образцы теперь составляют подавляющее большинство, особенно в 2021–2023 годах, когда >90% потребляемых алмазов, выращенных методом HPHT, были бесцветными — тенденция, которая, вероятно, отражает предпочтения потребителей.

Размеры алмазов ювелирного качества, выращенных методом CVD, со временем резко увеличились. Наблюдается устойчивая тенденция к увеличению размеров (рисунок 4). В первом десятилетии 2000-х годов большинство алмазов, выращенных методом CVD, представленных в GIA, были менее половины карата. Сегодня большинство из них превышают 3 карата. Это изменение размера отражает усовершенствования методов CVD, а также доступность крупных алмазных подложек. На рисунке 5 показаны вехи в рекордном размере алмазов, выращенных методом CVD, иллюстрирующие быструю эволюцию роста CVD ювелирного качества. Начиная с 2003 года, когда GIA получил свой первый ограненный алмаз, выращенный методом CVD, для исследовательских целей, образцы оставались небольшими (и в основном коричневыми) примерно до 2010 года (Wang et al., 2007, 2010). С тех пор наблюдалось очень быстрое увеличение размера. К январю 2022 года самый большой граненый CVD-бриллиант весил 16,41 карата (Wang et al., 2022). С тех пор эталон вырос более чем в четыре раза — до 75,33 карата. Теперь, когда производители продемонстрировали способность производить крупные CVD-бриллианты, будущее производство будет определяться спросом и прибыльностью.



Рисунок 4. Распределение веса алмазов, выращенных методом CVD, представленных в GIA, 2008–2023 гг. Линии тренда показывают увеличение медианных значений для трех весовых категорий: наименьшие 10% каждый год (внизу), все алмазы, представленные каждый год (в середине), и наибольшие 10% каждый год (вверху). Обновлено из Eaton-Magaña и Shigley (2016).

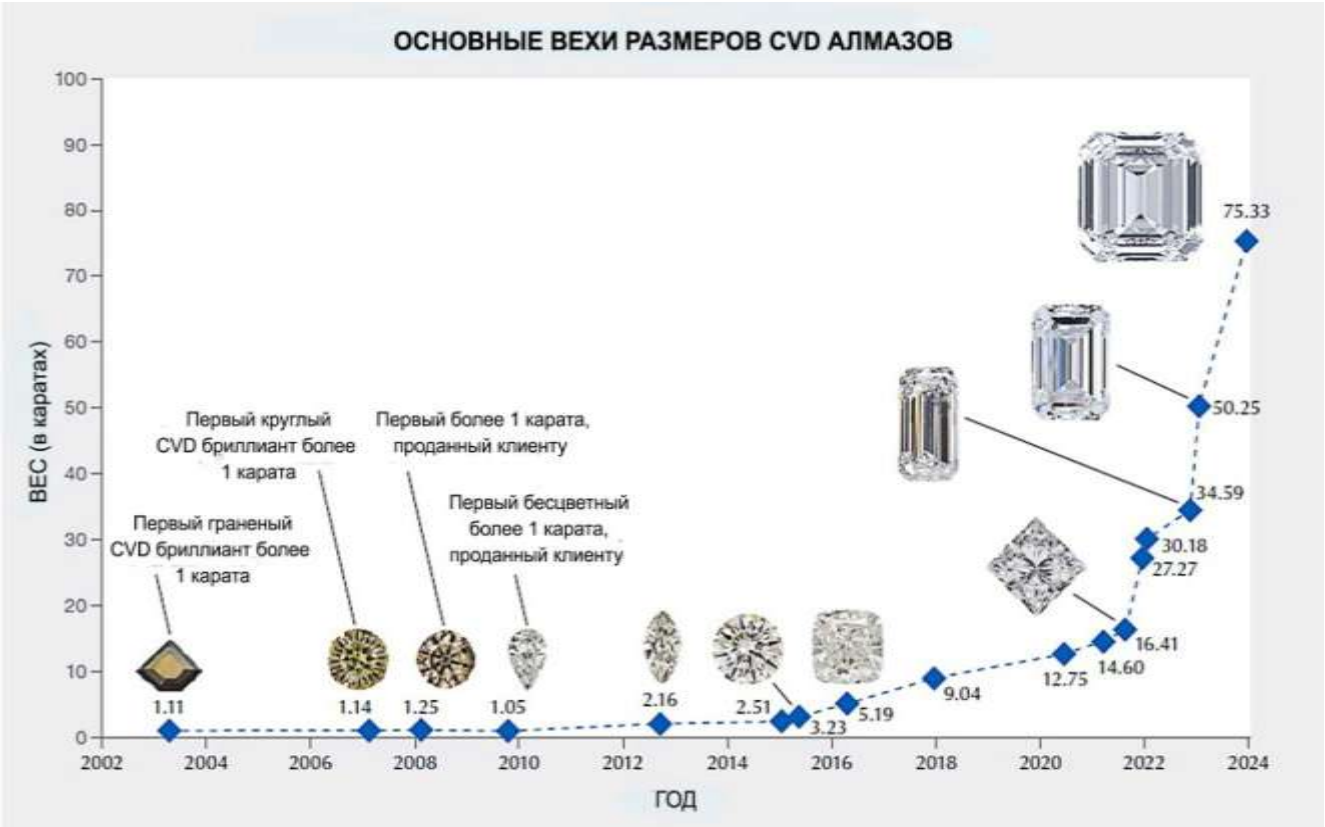


Рисунок 5. Основные вехи размеров за последние два десятилетия для алмазов, выращенных методом CVD. Текущий рекордсмен — 75,33 карата изумрудной огранки, объявленный в мае 2024 года. Обновлено из Eaton-Magaña и Shigley (2016).

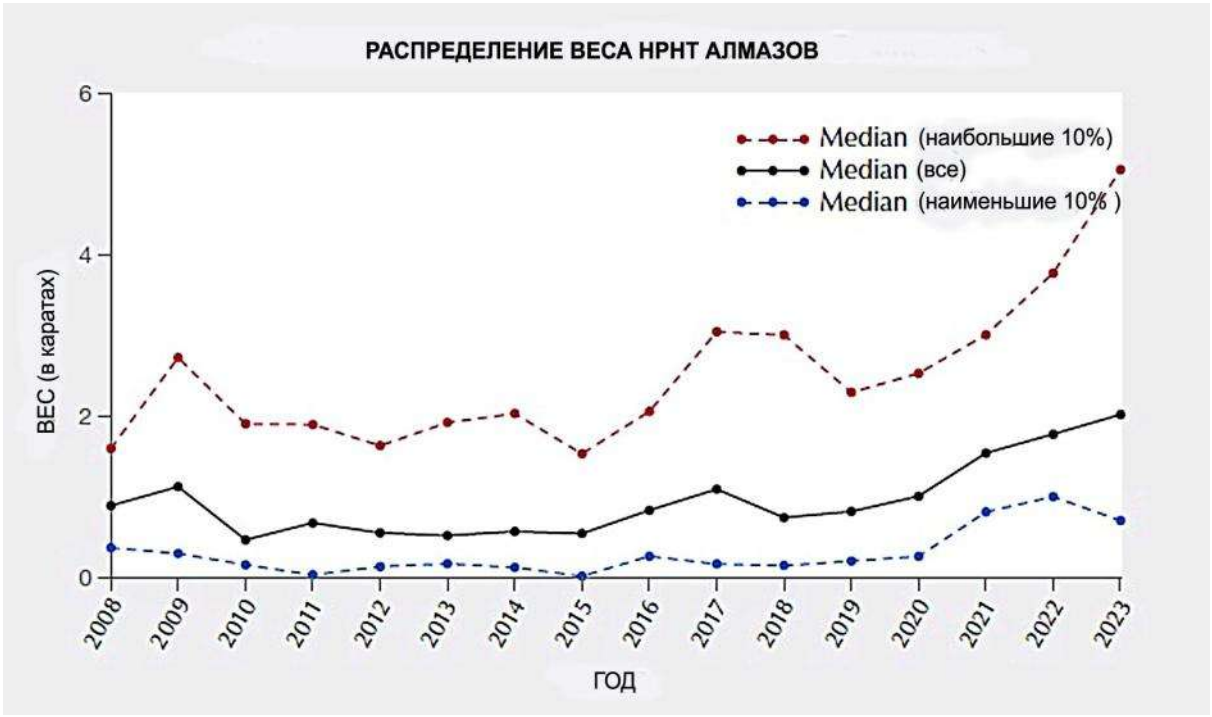


Рисунок 6. Годовое распределение веса выращенных HPHT-алмазов, представленных в GIA, 2008–2023 гг. Линии тренда показывают изменение медианных значений для трех весовых категорий: наименьшие 10% каждый год (внизу), все алмазы, представленные в этом году (в середине), и наибольшие 10% каждый год (вверху). Обновлено из Eaton-Magaña et al. (2017).

На рисунке 6 показано годовое распределение веса ограненных алмазов, выращенных HPHT. Большинство более крупных алмазов, выращенных HPHT, были в менее востребованном желто-оранжевом цветовом диапазоне. Рост крупных бесцветных алмазов высокой чистоты, выращенных HPHT, является особенно затруднительным, поскольку он требует сложных ингредиентов и тщательной разработки рецептуры для минимизации включения азота, а также необходимости тщательного контроля условий в течение длительного технологического процесса (D'Haenens-Johansson et al., 2022). Азот оказывает каталитическое действие на рост алмаза, поэтому его отсутствие снижает скорость роста. В то время как CVD-алмазы могут быть созданы в течение ряда этапов роста, что облегчает некоторые требования к контролю процесса, алмазы, выращенные HPHT, производятся в одном непрерывном цикле. Однако с 2016 года наблюдается сдвиг в сторону бесцветного материала (рисунок 3) и увеличение размера, при этом большинство превышает 2 карата (рисунок 6).

На рисунке 7 показано совокупное количество бриллиантов, выращенных HPHT и CVD, представленных в GIA с 2007 года, когда GIA впервые начал их получать. Эта цифра показывает, что интенсивный рост заявок как HPHT, так и CVD-бриллиантов начался с 2021 года. Первоначально большинство из бриллиантов были созданы с использованием метода HPHT. Однако в последующие годы количество CVD бриллиантов постоянно увеличивалась и в конечном итоге превзошла количество бриллиантов, выращенных HPHT, примерно к 2016 году. В

настоящее время в GIA поступают больше CVD-бриллиантов в день, чем когда-то за весь год.

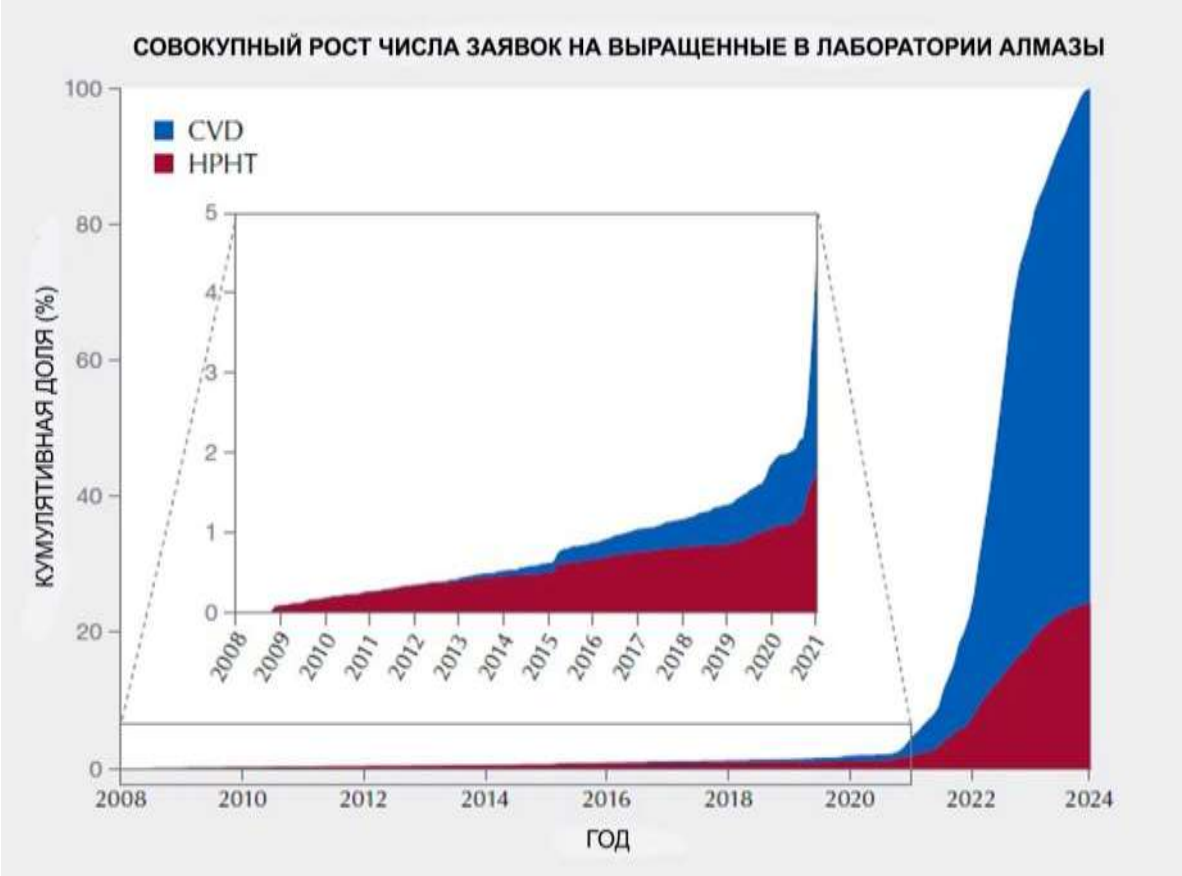


Рисунок 7. Совокупный рост числа заявок на выращенные в лаборатории алмазы, 2008–2023 гг. Большинство заявок пришлось на последние несколько лет, отмеченные резким ростом числа выращенных методом CVD алмазов. В период 2008–2021 гг. (вставка) подавляющее большинство представленных камней были выращены методом HPHT.

Некоторые выращенные методом CVD алмазы имеют коричневую окраску, связанную с наличием кластеров вакансий и/или дефектов, связанных с азотом (Barnes et al., 2006; Jones et al., 2007; Maki et al., 2007; Khan et al., 2013; Zaitsev et al., 2020, 2021). Как и в случае с природными коричневыми алмазами (например, Fisher et al., 2009), выращенные методом CVD алмазы можно улучшить с помощью обработки HPHT для уменьшения или удаления коричневой окраски (Wang et al., 2003, 2012; Charles et al., 2004; Maki et al., 2007). Хотя для обработки HPHT и для роста HPHT можно использовать похожее оборудование, важно отметить, что основные методы различны. Кроме того, обработка HPHT проводится при более высоких температурах, чем те, которые используются для роста HPHT (>1600 °C) и не приводят к синтезу дополнительного алмазного материала. Обработка при низком давлении и высокой температуре (LPHT), при которой образцы отжигаются при высоких температурах в вакууме или инертном газе, также может использоваться для изменения цвета выращенных CVD-алмазов (Meng et al., 2008; Liang et al., 2009; Johnson et al., 2023). Таким образом, производители CVD-продукции могут использовать рецепты, которые способствуют быстрому росту алмазных слоев, даже если это приводит к

коричневой окраске, и впоследствии улучшать цвет посредством постростового отжига. Этот подход может быть быстрее, проще или более экономически эффективным, чем непосредственное производство бесцветного алмаза с использованием CVD. Со временем наблюдается последовательное увеличение алмазов, выращенных методом CVD, с признаками отжига (Eaton-Magana et al., 2021b). С 2020 года примерно 80% алмазов, выращенных методом CVD, представленных в GIA, прошли постростовую обработку.

ИДЕНТИФИКАЦИЯ И АЛМАЗЫ MELEE

Торговля драгоценными камнями сталкивается с трудностями при идентификации лабораторно выращенных алмазов из-за быстрого роста производства, а также смешивания (как случайного, так и преднамеренного) с природными алмазами.

Хотя процессы роста HPHT и CVD алмазов были усовершенствованы, многие из геммологических критериев и стратегий остались неизменными. В предыдущих публикациях документировались подробные геммологические характеристики бриллиантов, выращенных HPHT и CVD (например, Eaton-Magana and Shigley, 2016; Eaton-Magana et al., 2017; D'Haenens-Johansson et al., 2022), и читатель для получения более подробной информации отсылается к этим обзорным статьям.

Окончательная идентификация происхождения выращенного в лаборатории камня обычно требует комбинации геммологических признаков, но простой визуальный осмотр все еще может быть ценным. Например, надпись «В ЛАБОРАТОРИИ» или маркировка производителя для обеспечения прозрачности и прослеживаемости обычно встречается на рундисте коммерческого размера изделий.

Хотя некоторые геммологические характеристики настоятельно предполагают лабораторное происхождение, есть исключения из-за широкого спектра рецептов роста и обработок. Фосфоресценция — излучение света из образца после воздействия УФ-излучения — часто используется в качестве ключевого индикатора для бесцветных и почти бесцветных алмазов, выращенных HPHT, которые обычно демонстрируют интенсивную, долгоживущую сине-зеленую фосфоресценцию. Только несколько природных алмазов типа IIb и некоторые алмазы, выращенные методом CVD, демонстрируют сопоставимую реакцию. Однако облучение низкой дозой может уменьшить или устранить реакцию фосфоресценции в алмазах, выращенных HPHT, как первоначально сообщалось Робинсоном (2018) и подтверждено последующими экспериментами (например, рисунок 8 и Гао и др., 2021). Полагаться на наблюдение фосфоресценции или любое другое отдельное геммологическое наблюдение при тестировании бесцветных алмазов, выращенных HPHT, не рекомендуется.

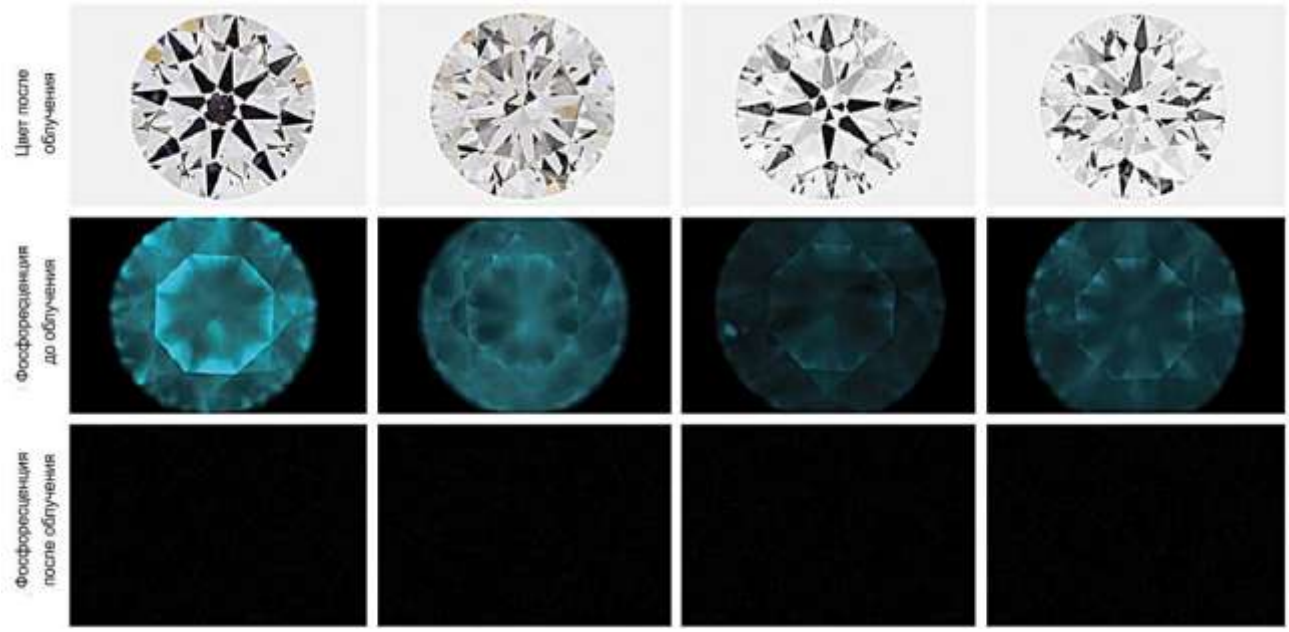


Рисунок 8. Эти ~0,4-каратные выращенные HPHT-алмазы остались бесцветными после низкой дозы лабораторного облучения. До облучения эти образцы демонстрировали заметную фосфоресценцию в глубоком УФ-диапазоне. Изображения Диего Санчеса (вверху) и Салли Итон-Маганья (в середине и внизу).

Мелкие бриллианты (Melee). Определение мелких бриллиантов, выращенных в лаборатории представляет особую проблему. Из-за их небольшого размера с ними трудно обращаться и они не подходят для тестирования с использованием определенных лабораторных приборов; они также требуют большего увеличения для детального микроскопического осмотра и часто не имеют маркировки от производителя или геммологической лаборатории (Choi et al., 2020). Анализ крошечного мелкого камня может занять в два - три раза больше времени, чем анализ бриллианта в полкарата. Большинство мелких бриллиантов, выращенных в лаборатории, поставляются из Китая, где метод роста HPHT является предпочтительным для экономичного выращивания мелких бриллиантов, позволяя одновременно производить тысячи почти бесцветных бриллиантов с использованием микроскопических затравочных кристаллов.

Учитывая небольшой размер и обилие мелких бриллиантов, приборы для просеивания Melee особенно важны для их анализа. Но поскольку существуют значительные различия между методами роста HPHT и CVD, а также различными типами обработки после роста, не существует экономически эффективного или быстрого инструмента отснва, который мог бы окончательно идентифицировать все выращенные в лаборатории алмазы. Вместо этого большинство приборов, доступных на потребительском рынке, дают результат «прошел» или «соответствует» для бесцветных или почти бесцветных алмазов (Tsai and D'Haenens-Johansson, 2019), при этом «соответствует» указывает, что тестовый образец является натуральным. Алмазы, которые дают результат «соответствует», могут быть натуральными или выращенными в лаборатории. Для окончательной идентификации требуется дальнейшее тестирование, которое включает в себя

комбинацию геммологических методов или лабораторного исследования (например, D'Haenens-Johansson et al., 2022). В зависимости от метода тестирования некоторые устройства могут не распознавать имитаторы, ошибочно выдавая их за натуральные. Пользователи должны понимать область применения и ограничения инструмента отсева (например, цветовой диапазон, размер и имитаторы). Совет по природным алмазам выпускает отчеты о независимом тестировании популярного оборудования для скрининга в рамках программы ASSURE (Совет по природным алмазам, 2023).



Рисунок 9. Распределение типов алмазов (тип Ia и тип II) среди бесцветных и почти бесцветных алмазов. Адаптировано из Eaton-Magaña et al. (2020).

Многие подходы к просеиванию бесцветных или почти бесцветных алмазов основаны на типе алмаза. Тип алмаза, описанный Бридингом и Шигли (2009), является ценной классификацией для научного анализа. Кратко говоря, алмаз типа II не содержит азота, обнаруживаемого инфракрасной (ИК) спектроскопией, тогда как алмаз типа Ia показывает наличие агрегированного азота. Рисунок 9 иллюстрирует четкие различия между природными популяциями алмазов типа Ia и выращенными в лаборатории алмазами типа II. Подавляющее большинство природных алмазов в диапазоне от D до N относятся к типу Ia, тогда как все бесцветные выращенные в лаборатории алмазы относятся к типу II. Это различие обеспечивает надежную основу для различных подходов к отсеву и эффективный первый шаг в процессе идентификации. Однако есть некоторые оговорки относительно расширенного тестирования, которые будут обсуждаться в следующем разделе.

ПРОБЛЕМЫ РАСШИРЕННОГО ИСПЫТАНИЯ И НОВЫЕ МЕТОДЫ

Выращенные методом CVD алмазы часто имеют отличительные геммологические и спектроскопические особенности, которые упрощают их идентификацию с использованием инструментов, доступных в геммологической лаборатории (например, Eaton-Magana и Shigley, 2016; D'Haenens-Johansson et al., 2022). В этом разделе будут обсуждаться некоторые из текущих проблем с расширенным тестированием, а также дополнительно используемые спектроскопические и визуальные приборы.

Спектроскопические характеристики выращенных в лаборатории алмазов, особенно дефекты, выявленные с помощью фотолюминесцентной (FL) спектроскопии, были тщательно задокументированы (Ванг и др., 2012; Д'Хаененс-Йоханссон и др., 2014, 2022; Итон-Магана и Шигли, 2016).

Пик вакансии кремния (SiV–) при 736,6/736,9 нм долгое время был постоянным индикатором алмазов, выращенных методом CVD. Включение кремния часто вызвано случайным легированием из-за кремнийсодержащих компонентов, таких как кварцевые окна в камере реактора. Однако дефекты, связанные с кремнием, также иногда обнаруживаются в природных алмазах (Breeding and Wang, 2008; Lai et al., 2020). Кроме того, все большее число алмазов, выращенных методом CVD, не показывает обнаруживаемых пиков SiV– в спектрах FL. В последние годы лаборатория GIA заметила более высокий процент алмазов, выращенных методом CVD, которые имеют только очень слабую или необнаруживаемую особенность SiV– в спектрах фотолюминесценции. На протяжении многих лет наблюдалось выраженное снижение в спектрах интенсивности SiV– (рисунок 10A). В будущем отсутствие обнаруживаемого пика SiV– может стать более распространенным в алмазах, выращенных методом CVD, что снизит его ценность как диагностического признака.

Аналогично, флуоресценция алмазов, выращенных методом CVD, при возбуждении глубоким УФ-излучением с помощью прибора DiamondView (длина волны возбуждения <225 нм; Welbourn et al., 1996) часто очень характерна и узнаваема. Слоистость роста, соответствующая дефектам на границах роста, обычно видна, когда алмаз подвергается воздействию глубокого УФ-излучения (например, рисунок 11, вверху слева). Однако недавно мы увидели несколько примеров алмазов, выращенных методом CVD, которые не демонстрируют традиционных особенностей и узоров (например, Eaton-Magana и Shigley, 2016; D'Haenens-Johansson et al., 2022). Вместо этого они демонстрируют флуоресценцию, которая очень похожа на то, что мы часто видим в природных алмазах типа II (рисунок 10, B и C). Неоднозначность флюоресцентных картин глубокого УФ-излучения иногда требует использования более специализированных технологий визуализации, таких как катодолюминесцентная (КЛ) визуализация. Хотя КЛ визуализация обычно не применяется даже в геммологических лабораториях, она успешно выявила признаки роста,

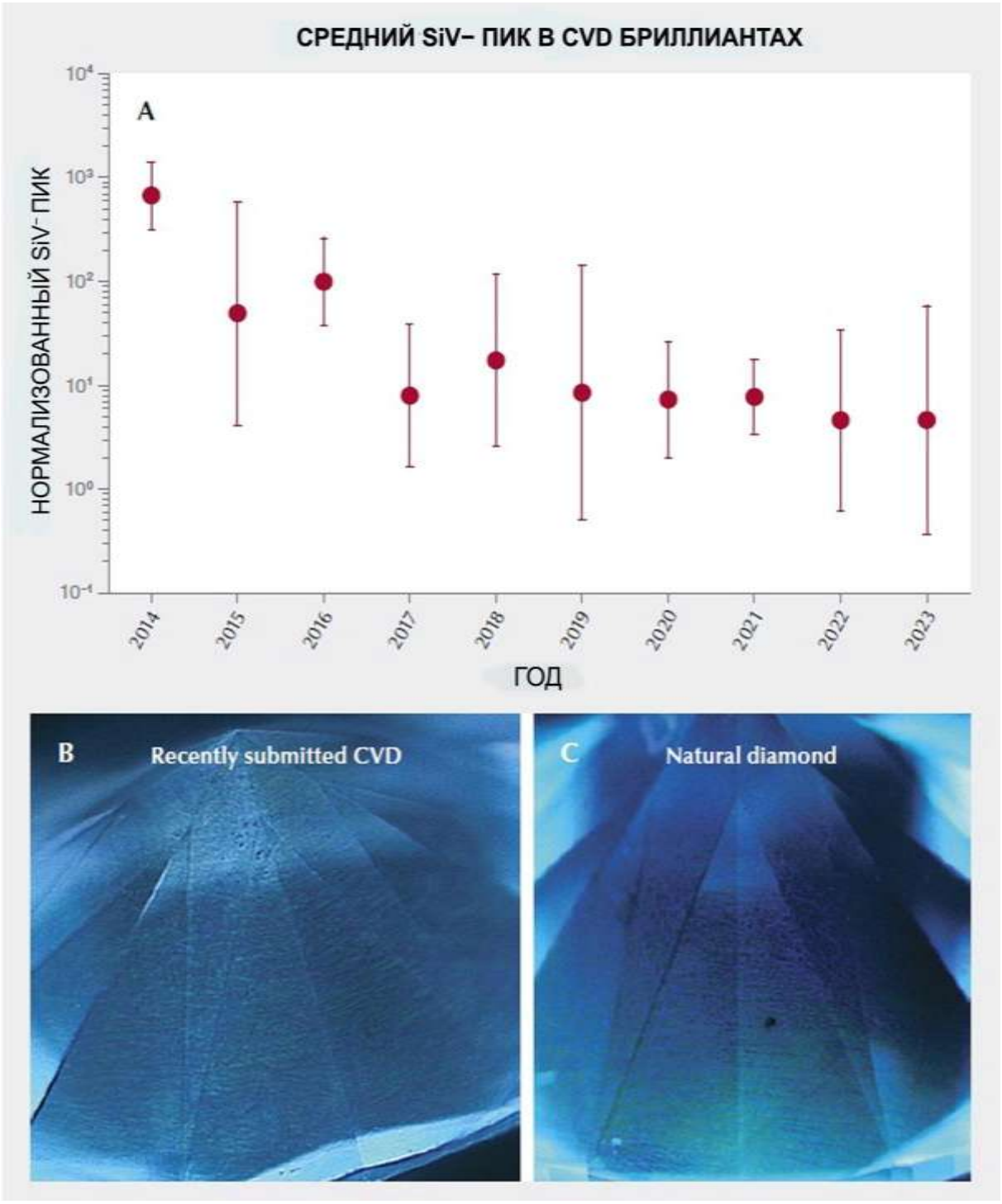


Рисунок 10. ***A****: Этот полулогарифмический график показывает уменьшение интенсивности SiV– среди доступных алмазов, выращенных методом CVD и исследованных с использованием возбуждения 514 нм. За показанный здесь десятилетний период средняя концентрация SiV– снизилась на два порядка. Пиковая площадь дублета кремния при 736,6/736,9 нм нормализована по линии Рамана ненасыщенного алмаза, а затем усреднена для каждого года; полосы погрешности соответствуют стандартному отклонению. Хотя характеристика SiV– часто указывается как надежный индикатор роста методом CVD, она наблюдается не во всех таких камнях.*

B*: Этот маркиза цвета G в 2,22 карата оказался алмазом, выращенным методом CVD, с обработкой HPHT после роста, основанной на спектроскопии и визуализации. Однако, изображение флуоресценции в глубоком УФ-диапазоне номинально похоже на изображения флуоресценции в глубоком УФ-диапазоне, часто наблюдаемые в природных алмазах (C).*

диагностирующие рост CVD, которые не были надежно идентифицированы только с помощью глубокого УФ-излучения (рисунок 12).

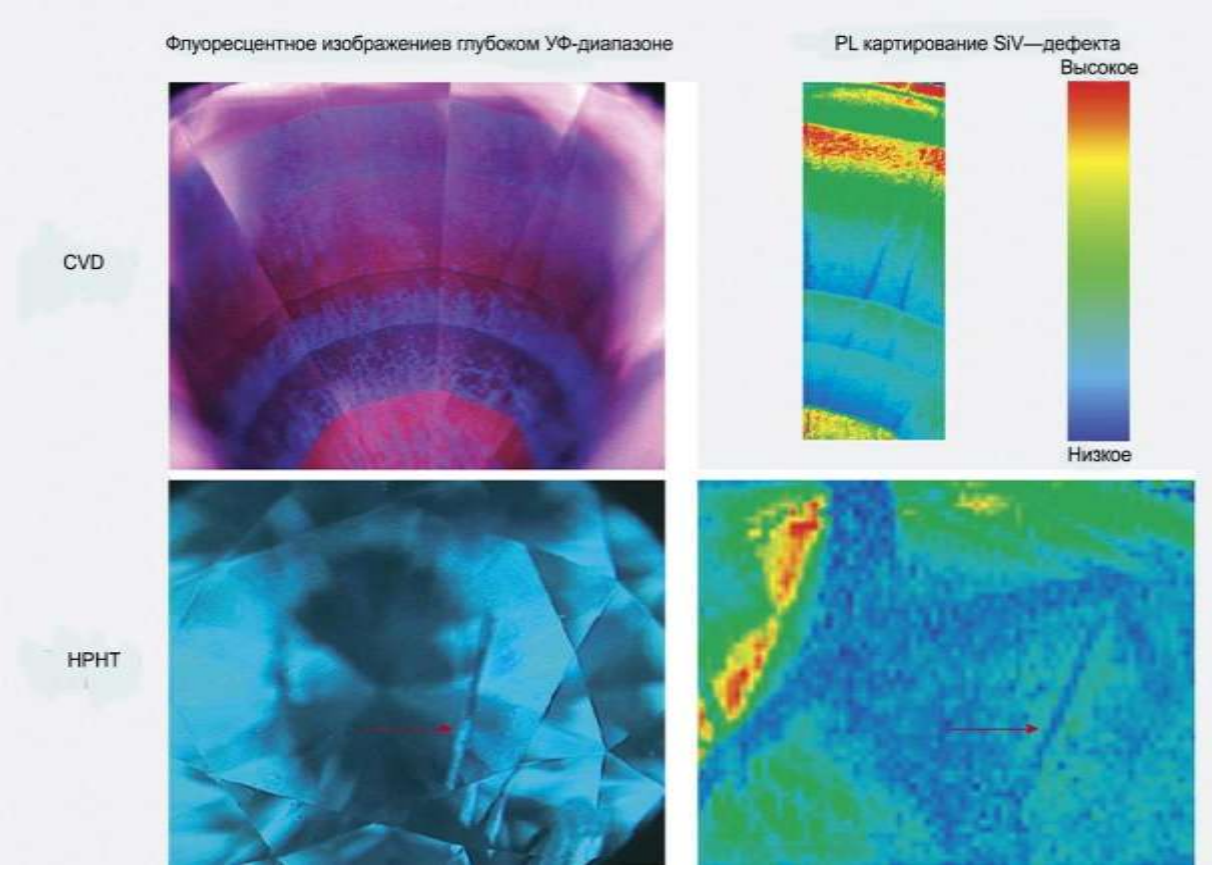


Рисунок 11. ***Вверху****: Флуоресцентное изображение DiamondView в глубоком УФ-диапазоне почти бесцветного выращенного CVD-алмаза представлено вместе с результатами PL-картирования граней павильона с использованием возбуждения 532 нм и погружения в жидкий азот. Этот образец показывает несколько слоев роста с самыми высокими концентрациями SiV– вблизи интерфейсов роста.*
Внизу*: Выращенный HPHT-алмаз цвета D 0,50 карата показывает различные секторы роста с помощью флуоресцентного изображения в глубоком УФ-диапазоне и PL-картирования с использованием возбуждения 633 нм и жидкого азота. Концентрация SiV– ограничена секторами роста {111}. Включение металлического стержня видно на изображении в глубоком УФ-диапазоне и его присутствие также отображается на карте PL как область с более низкой концентрацией SiV– (красная стрелка на обоих изображениях).*

Недавно появилось несколько новых аналитических методов. Картирование фотолюминесценции позволяет быстро собирать спектры FL по поверхности алмаза, создавая карту интенсивностей FL (Eaton-Magana et al., 2021a). Этот метод позволяет автоматически собирать тысячи спектров на месте образования для кристалла менее чем за 10 минут, пока камень находится при температуре жидкого азота (–196 °C). Размер каждого пикселя в собранном спектре может составлять всего несколько микрон, что позволяет определять спектры PL и дефекты алмаза в микронном масштабе.

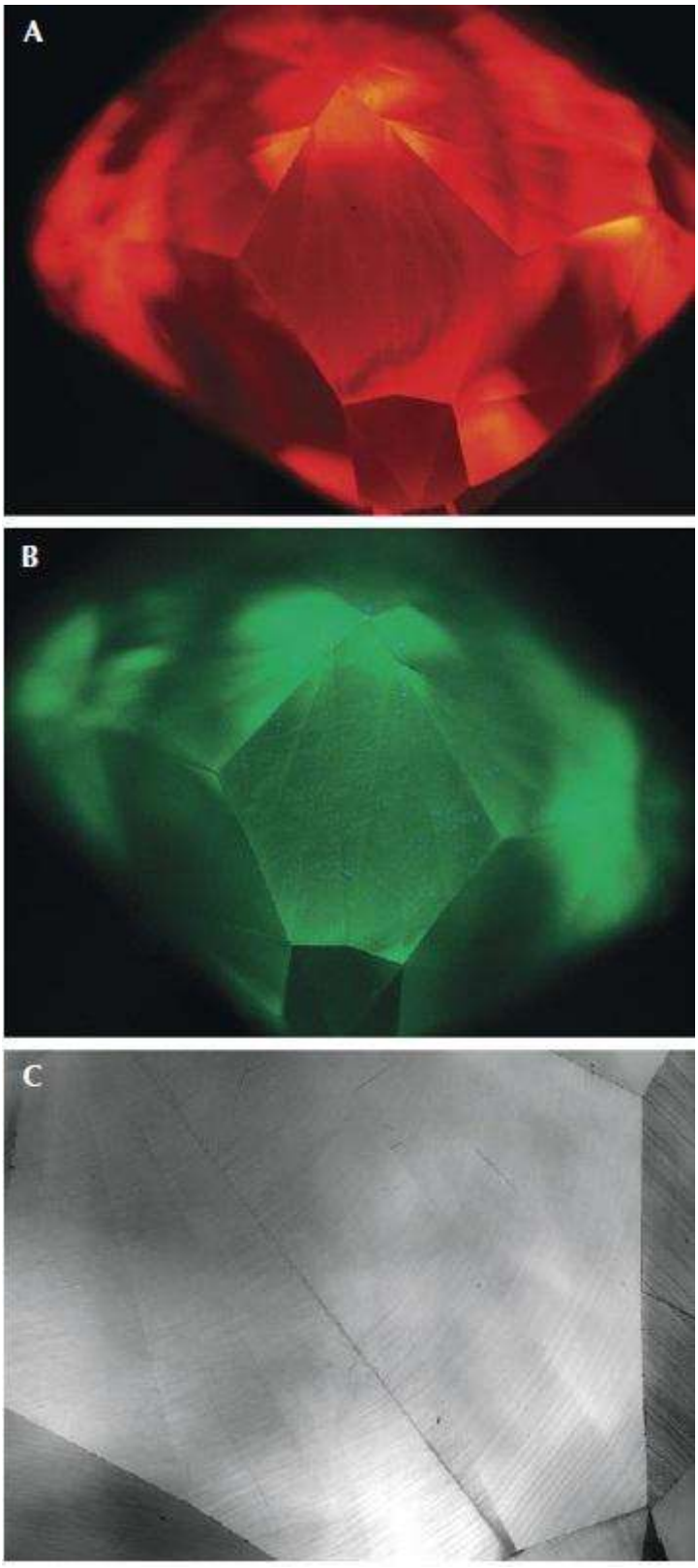


Рисунок 12. ***A****: Флуоресцентное изображение в глубоком УФ-диапазоне 1,83-каратного обработанного CVD-бриллианта с фантазийным интенсивным оранжево-розовым цветом. Красная флуоресценция обусловлена высокой концентрацией NV-центров.*

B*: Флуоресцентное изображение в глубоком УФ-диапазоне с коротко пропускающим фильтром устраняет красную флуоресценцию, так что можно выявить основные цвета флуоресценции и часто дополнительные детали. В то время как очень сильная флуоресценция, связанная с NV, отфильтровывается и светится зеленым из-за флуоресценции H3, диагностические признаки роста неразличимы.*

C*: Изображение CL показывает полосы, которые не были отображены при флуоресцентной визуализации. Иногда сильная флуоресценция может скрывать специфические CVD-признаки, и CL иногда требуется для однозначной идентификации алмаза.*

Например, дефекты, связанные с кремнием, обычно вводятся в алмазы, выращенные методом CVD, путем плазменного травления компонентов реактора (Robins et al., 1989; Barjon et al., 2005). Отрицательно заряженные дефекты SiV–, излучающие при 737 нм, могут быть легко обнаружены с помощью PL, и их распределение может выявить изменения в условиях роста. В алмазе,

выращенном методом CVD, полученном с использованием серии этапов роста, эти прерывания приводят к отчетливым пространственным различиям в концентрации SiV– (рисунок 11, вверху), которые отражают послойный рост алмазов, выращенных методом CVD. Эти изменения могут быть более выраженными, чем для других обычно наблюдаемых дефектов, таких как центры азотных вакансий (NV).

Картирование PL также может выявить отличительную кубооктаэдрическую структуру роста в алмазах, выращенных HPHT, в которой дефекты SiV- ограничены октаэдрическими {111} секторами роста. Также сообщалось о картировании PL различных других дефектов в алмазах, выращенных как CVD, так и HPHT (например, Loudin, 2017; Eaton-Magana et al., 2021a). Учитывая неоднородность дефектов в решетке алмаза для некоторых камней, картирование PL дает преимущества по сравнению с одноточечным анализом с использованием традиционной, некартографической спектроскопии PL. Картирование PL может показать распределение примесей и структуру роста и, с собранными тысячами спектров, увеличивает вероятность обнаружения дефектов по сравнению с одноточечным спектром PL.

Несмотря на изменения в лабораторных процессах роста и постростовых обработках, комбинация отличительных признаков все еще может подтвердить природное или синтетическое происхождение алмаза. Поэтому важно не полагаться только на одну геммологическую или спектроскопическую характеристику. Вместо этого, необходимо оценить ряд характеристик.

НЕТРАДИЦИОННЫЕ ЛАБОРАТОРНО ВЫРАЩЕННЫЕ АЛМАЗЫ

С притоком лабораторно-выращенных алмазов, представленных в геммологические лаборатории в последние годы, мы смогли наблюдать подмножество продуктов, которые являются нетипичными. Многие из них, по-видимому, являются экспериментальными прототипами, созданными путем сочетания новых методов роста и/или постростовой обработки, возможных благодаря легкодоступным и недорогим лабораторно-выращенным материалам. Мы собрали несколько примеров необычных лабораторно-выращенных алмазов, представленных в GIA, некоторые из которых могут стать более распространенными в будущем.

Наращивание CVD на природных алмазах. В 2017 году GIA столкнулся с первым клиентом, представившим наращенный CVD алмаз на природном ограненном драгоценном алмазе (также называемом «гибридом») (Moe et al., 2017; см. рисунок 13, слева). Производитель помещает природный алмаз в реактор CVD в качестве затравочной пластины, а не алмаз, предварительно выращенный методом CVD или HPHT, как обычно для процесса CVD. И затравка, и слой наращивания сохраняются в ограненном драгоценном камне. Алмазы с наращиванием CVD обычно предназначены для добавления веса или получения другого цвета. Наращивание, описанное в Tang et al. (2018), успешно увеличило

вес исходного алмаза, так что готовый гибридный алмаз весом 0,11 карата был на 64% выращен методом CVD. Другие гибридные алмазы, о которых сообщалось, были созданы с целью получения фантазийного синего цвета (Fritsch and Phelps, 1993; Moe et al., 2017; Ardon and McElhenny, 2019).

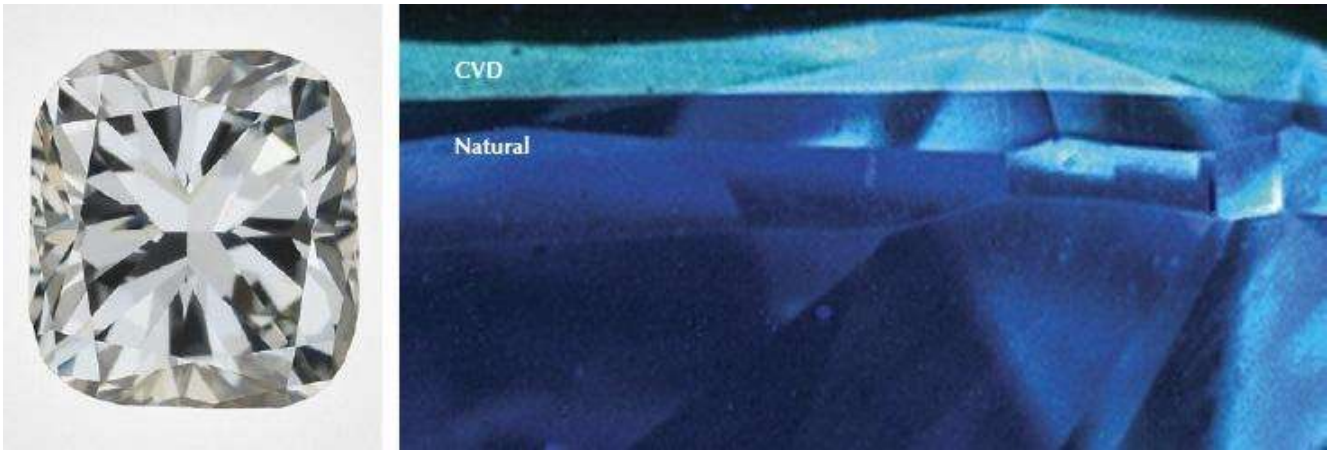


Рисунок 13. Слева: Этот фантазийный серовато-зеленовато-голубой камень весом 0,64 карата оказался гибридом. Фото Робинсона Макмертри.
Справа: Большая часть образца — это природный алмаз типа Ia, вызывающий глубокую синюю флуоресценцию, но бор в слое нарастания CVD создает его зеленовато-голубую флуоресценцию.

Слой нарастания CVD имеет ограниченную толщину при нанесении на ограненный натуральный алмаз. Чтобы уменьшить образование не алмазного углерода во время процесса CVD, затравочные пластины часто разрезаются в пределах 2° от кубического направления {100} (Berdermann et al., 2004). Ограненные поверхности алмаза будут значительно отклоняться от желаемого направления {100}, ограничивая потенциальную толщину осажденного CVD слоя. Можно добавить только небольшое количество веса, и грань площадки является наиболее вероятной поверхностью роста для этих случаев нарастания поверхности CVD (Tang et al., 2018).

Чтобы получить синий цвет с помощью легированного бором CVD алмазного роста, нужна только тонкая пленка (<0,1 мм), чтобы существенно повлиять на цвет камня. Флуоресцентное изображение в глубоком УФ-диапазоне на рисунке 13 (справа) показывает заметное изменение цвета на границе раздела между природной алмазной подложкой и слоями, наращенными CVD, что приводит к фантазийному серовато-зеленовато-голубоватому цвету (Ardon and McElhenny, 2019). Только небольшое количество этих наращенных CVD-алмазов было задокументировано геммологическими лабораториями. Хотя их идентификация проста, стоит отметить, что некоторые гибридные алмазы могут остаться необнаруженными стандартным оборудованием, если основной природный алмаз относится к типу Ia, поскольку многие инструменты для классификации основаны (прямо или косвенно) на различиях между алмазами типа Ia и типа II (рисунок 9). Китаваки и др. (2023) произвели гибридные алмазы путем выращивания бесцветного CVD-алмаза поверх природных бесцветных алмазов типа Ia. Как и

ожидалось, эти гибридные алмазы прошли стандартные тесты на отвев с использованием УФ-прозрачности, обнаружения дефектов N3 и объемного инфракрасного Фурье-преобразования (FTIR). Однако глубокая УФ-визуализация и PL-спектроскопия идентифицировали их как природные алмазы со слоем CVD-алмаза. Выращивание бесцветного CVD-алмаза на природных алмазных подложках типа Ia требует точного контроля температуры вокруг природного алмаза, используемого в качестве подложки, и его применение в настоящее время дает мало экономических преимуществ.

Изменения цвета в алмазах, выращенных методом химического осаждения из газовой фазы. Достижения в лабораторных методах выращивания позволили производителям изготавливать уникальные алмазные продукты, для которых нет известного природного эквивалента. В некоторых фотохромных алмазах, например, концентрации дефектов и, таким образом, цвет могут быть временно изменены под воздействием определенных условий освещения. Алмазы, выращенные методом химического осаждения из газовой фазы, которые были намеренно легированы высокими уровнями кремния, могут демонстрировать интересный фотохромный эффект. Легирование обычно приводит к заметному пику поглощения при 737 нм, вызванному дефектом SiV–. Эти алмазы могут иметь серый или розовато-коричневый или розовый цвет при наблюдении в условиях окружающего освещения. Однако при УФ-возбуждении концентрация нейтрально заряженного дефекта (SiV0, с поглощением при 946 нм) увеличивается из-за переноса заряда от SiV–-центров, что приводит к более голубоватому цвету (рисунок 14; D’Haenens- Johansson et al., 2015b; Breeze et al., 2020). Это изменение цвета временное, и алмаз вернется к своему первоначальному стабильному цвету при воздействии белого света.

Поскольку нестабильный синий цвет в алмазах, выращенных методом CVD, потенциально может вернуться к стабильному розовато-коричневому или серому цвету, важно подтвердить стабильность цвета синих или серых алмазов, выращенных методом CVD, подвергнув их воздействию белого света в течение не менее 30 минут во время тестирования. Такие алмазы также могут менять цвет при нагревании (например, 550 °C в течение 20 минут в темноте; Breeze et al., 2020). Нагревание заставляет доноры электронов преобразовывать SiV– в SiV2–, который не поглощает свет (Breeze et al., 2020). Применение тепла может привести к тому, что розовато-коричневый или серый алмаз станет бесцветным — это изменение также временное, и алмаз вернется к своему стабильному цвету по мере охлаждения и воздействия белого света.

Дополнительная форма обратимого изменения цвета может быть получена в алмазах, выращенных методом CVD, не связанная с дефектами кремния. Воздействие УФ-излучения на некоторые алмазы, выращенные методом CVD, может привести к потемнению основного цвета, а нагревание до температур выше 450 °C может снизить насыщенность цвета камня (Khan et al., 2010). Эти изменения цвета являются лишь временными и полностью обратимыми, хотя

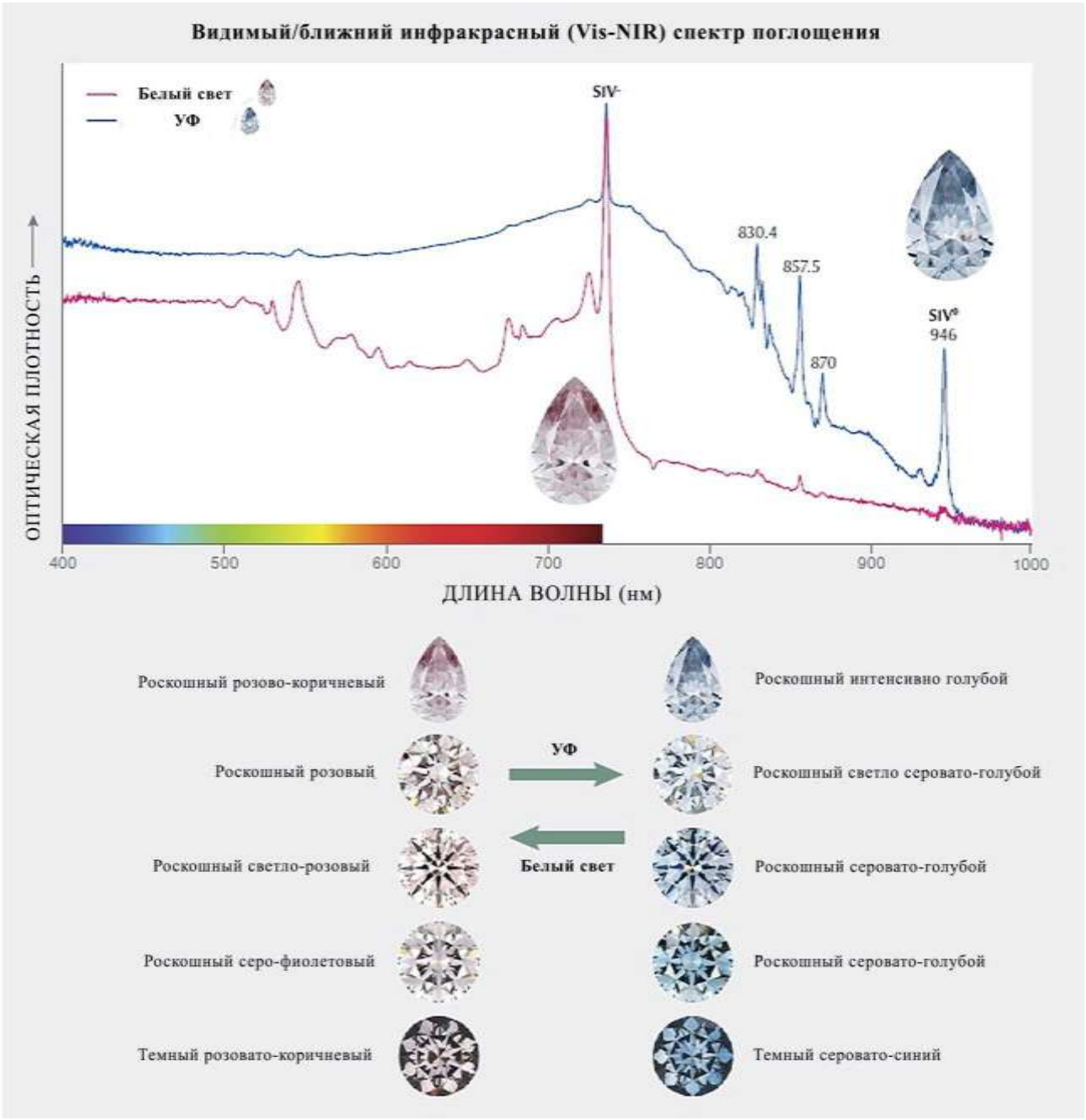


Рисунок 14. ***Вверху****: Этот 0,65-каратный CVD-выращенный алмаз имеет стабильный цвет изысканный розово-коричневый, но превращается в чудесный интенсивно голубой при глубоком УФ-возбуждении. Видимый/ближний инфракрасный (Vis-NIR) спектр поглощения для стабильного розово-коричневого цвета показывает резкий, но временный сдвиг с уменьшением SiV– центров при 737 нм и увеличением SiV^0 при 946 нм. (D'Haenens-Johansson et al., 2015b).* ***Внизу:*** *Дополнительные примеры фотохромизма, наблюдаемые в других CVD-выращенных алмазах с высоким содержанием кремния.*

нестабильный цвет может сохраняться, если камень хранится в темноте или внутри непрозрачной каменной бумаги. Khan et al. (2009) приписали изменение цвета в этих алмазах переносу электронов с изолированных атомов азота на дефекты акцептора электронов, такие как NVH^0. NVH^0 — это дефект, который проявляет ИК-поглощение при 3123 $см^{-1}$ и может быть обнаружен в некоторых

выращенных CVD-алмазах. Подобно изменению цвета $SiV^- \leftrightarrow SiV^0$, исходный цвет можно полностью восстановить с помощью белого света.

Хотя в торговле были некоторые опасения (Bates, 2019), все фотохромные и термохромные изменения цвета, наблюдаемые в выращенных в лаборатории алмазах, представленных в GIA, были временными и полностью обратимыми, без каких-либо постоянных или долгосрочных изменений цвета. Более того, анализ выращенных методом CVD алмазов, которые были представлены несколько раз, не показал значительного или систематического изменения в цветовой градации, даже с камнями, которые были представлены в лабораторию GIA с интервалом от нескольких месяцев до нескольких лет.



Рисунок 15. ***Слева:*** *0,42-каратный фантастический темно-зеленый бриллиант, выращенный методом HPHT, который обязан своим цветом большому количеству легированного никеля (Johnson and Myagkaya, 2017).*
Справа: *2,20-каратный фантастический темно-коричневато-оранжевый бриллиант, обработанный методом HPHT, с различными концентрациями дефектов, созданных в различных секторах роста. Фотографии Цзянь Синя (Дже) Ляо (слева) и Диего Санчеса (справа).*

Необычные фантастические цветные алмазы. Из-за совершенно различных условий роста и исходных инградиентов, выращенные в лаборатории алмазы могут иметь уникальные цвета. В выращенном HPHT алмазе легирование большим количеством никеля дает привлекательную зеленую окраску, которая весьма отличается от зеленоватого внешнего вида, созданного послеростовым облучением. Включение больших количеств никеля в решетку алмаза приводит к появлению полосы поглощения в красной части видимого спектра, примерно в 685 нм, тем самым образуя пропускание в зеленой части спектра. На сегодняшний день только несколько выращенных методом HPHT алмазов с насыщенной зеленой окраской были представлены в GIA (рисунок 15, слева; Джонсон и Мягкая, 2017), а также несколько десятков, имеющих бледный или фантазийный светло-зеленый цвет из-за большого количества дефектов никеля (например, Итон-Магана, 2019). Некоторые природные алмазы также имеют зеленоватый

цвет, вызванный примесями никеля (Бридинг и др., 2018), хотя, как правило, при гораздо более низких концентрациях, чем те, которые возможны в лабораторных версиях, и они часто имеют дефекты, связанные с азотом, которые и создают зелено-желтый цвет.

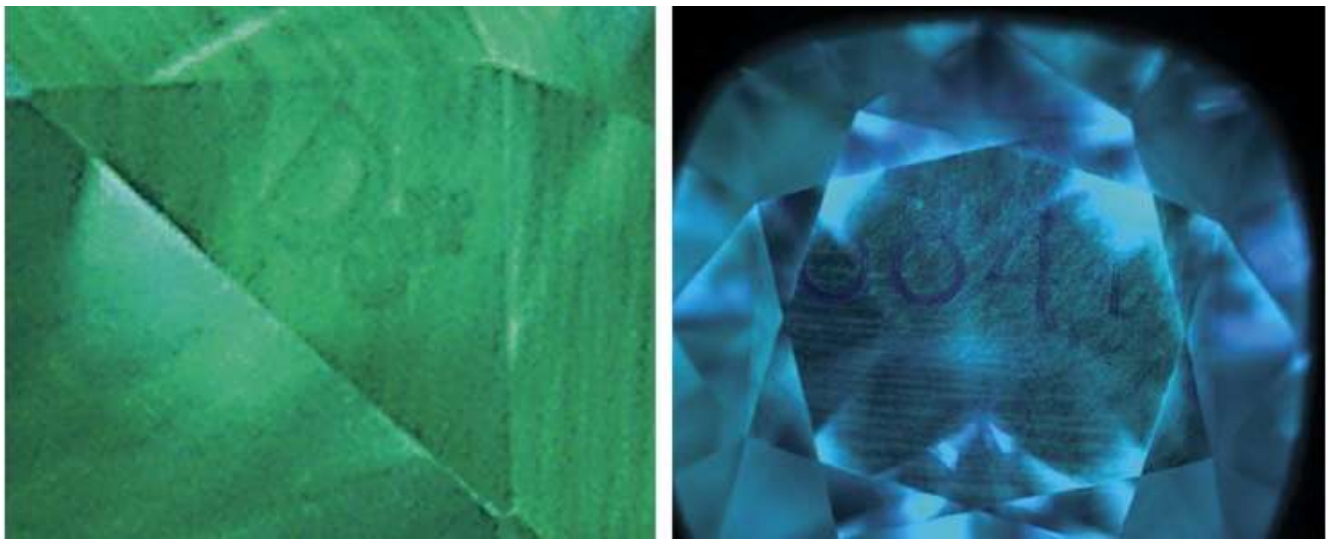


Рисунок 16. Слева: Этот выращенный методом CVD бриллиант 0,60 карата цвета I показывает логотип на грани звезды, который виден только при флуоресцентной визуализации.
Справа: Изображение DiamondView выращенного методом CVD бриллианта 1,93 карата цвета F показывает цифры на грани площадки. Изображения Джемини Савант.

В алмазе, выращенном методом HPHT, отчетливое зонирование цвета может возникать в результате образования секторов роста (Howell et al., 2019). Эти секторы роста обнаруживаются в большинстве алмазов, выращенных методом HPHT, при глубокой УФ-визуализации из-за различных концентраций дефектов в каждом секторе (Shigley et al., 2004). В некоторых алмазах, выращенных методом HPHT, концентрации дефектов достаточно высоки и достаточно различимы между секторами роста, чтобы создать привлекательное зонирование цвета (например, рисунок 15, справа; Eaton-Magana and Linzmeyer, 2023). Еще одним недавним примером является алмаз весом 4,32 карата, выращенный методом HPHT, с выраженными синими и желтыми цветовыми зонами (из-за бора и азота), которые видны лицевой стороной вверх; эти цвета были призваны изобразить украинский флаг (Jeffay, 2023).

Алмазы, выращенные методом химического осаждения из газовой фазы, с невидимыми метками. Небольшая подгруппа выращенных в лаборатории алмазов имеет отличительные черты, которые выявляются только при возбуждении глубоким УФ-излучением. Два алмаза, выращенных методом химического осаждения из газовой фазы, 0,60 карат и 1,93 карат, оба улучшенные обработкой HPHT, не имели идентификационных узоров при наблюдении визуально или с помощью микроскопа. Однако при воздействии глубокого УФ-излучения появились знаки логотипа и цифры (рисунок 16; Одаке и Кадам, 2023). Эти отметки не были видны на образце 1,93 карат, когда PL отображался с

помощью лазера 455, 532, 633 или 830 нм. Различные стили шрифтов и положения отметок предполагают, что эти два примера были получены разными методами. Хотя метод создания этих отметок неизвестен, они, вероятно, были предназначены в качестве меры отслеживания и безопасности.

Выращенные методом HPHT алмазы с деформацией. В целом, бесцветные и почти бесцветные выращенные методом HPHT алмазы имеют низкую концентрацию примесей, и во время роста применяется равномерное давление, что приводит к высокому кристаллическому совершенству и очень слабым или почти отсутствующим уровням деформации, за исключением включений и трещин (D'Haenens-Johansson et al., 2022). Тем не менее, выращенные методом HPHT алмазы с деформацией иногда, хоть и редко, попадаются (Ardon and Batin, 2016). Недавно лаборатория GIA получила пять камней, демонстрирующих две необычные особенности для выращенных методом HPHT алмазов: дефект GR1 [V^0], обнаруженный с помощью PL-спектроскопии, а также наличие деформации (на которое указывает аномальное двупреломление при исследовании алмаза через скрещенные поляризаторы; рисунок 17). Дефекты GR1 обычно не обнаруживаются в бесцветных алмазах, выращенных методом HPHT. Анализ распределения GR1 с использованием картирования PL в этих деформированных алмазах, выращенных методом HPHT, показывает, что дефект ограничен сектором {110} (рисунок 17C), что согласуется с предыдущими отчетами (Loudin, 2017). Хотя эта особенность в настоящее время встречается редко, вероятно, что деформация произошла во время синтеза и что GR1 был создан последующей обработкой облучением.

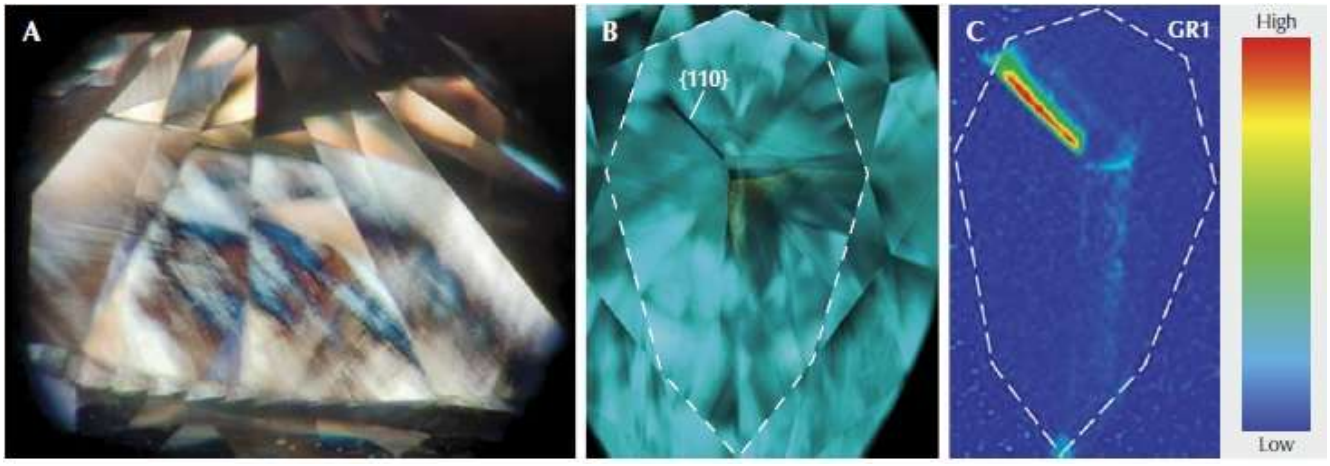


Рисунок 17. A: В отличие от большинства алмазов, выращенных методом HPHT, эта груша цвета D весом 1,60 карата демонстрирует наличие деформации и аномального двупреломления при просмотре через скрещенные поляризаторы.
B: Флуоресцентное изображение в глубоком УФ-диапазоне показывает общий цвет флуоресценции для бесцветных алмазов, выращенных методом HPHT. Указаны различные секторы роста.
C: Картирование PL пиковой площади для центра GR1 с использованием возбуждения 633 нм показывает, что он в значительной степени ограничен сектором роста {110}.

ВЫВОДЫ

С развитием процессов роста CVD и HPHT, выращенные в лаборатории алмазы ювелирного качества стали значительной частью мировой торговли драгоценными камнями. Быстрое развитие роста алмазов HPHT и CVD обусловлено усилиями производителей по разработке инновационных новых продуктов как для технических целей, так и для производства драгоценных камней. По мере того, как производители совершенствуют свои методы роста, они могут лучше адаптировать эти продукты для удовлетворения вкусов потребителей и создания нишевых продуктов. В ближайшие годы мы ожидаем, что большинство продуктов будут бесцветными и все более крупными (например, рисунок 18). Вероятно мы также увидим большее разнообразие цветных камней.



Рисунок 18. Крупные выращенные в лаборатории бриллианты, такие как эти, выращенные методом CVD, стали все более распространенными за последние несколько лет. Слева направо: 12,06 карата цвета G, огранка «изумруд» VS2; 11,36 карата цвета E, SI1, круглый бриллиант; 10,42 карата цвета G, VS2, бриллиант в форме сердца; 10,19 карата цвета F, огранка «изумруд» VS2; и 9,52 карата цвета E, VS2, овальный бриллиант. Фотографии Гаурава Беры.

Если заявки в GIA являются точным представлением продукции на рынке (исключая бриллианты melee), то данные этого исследования показывают, что рынок выращенных в лаборатории алмазов резко сместился в сторону бесцветных и почти бесцветных продуктов (рисунки 2 и 3). Есть несколько исключений, таких как выращенные в лаборатории алмазы привлекательных цветов, выпущенных некоторыми производителями (Bates, 2021)

Исходя из текущих тенденций, ожидается, что количество выращенных методом HPHT алмазов значительно увеличится: как небольших камней размером «меле», так и более крупных, превышающих 4 карата. Выращенные методом CVD алмазы коммерческих размеров (т. е. не «меле») поставляются в гораздо больших количествах, чем их аналоги, выращенные методом HPHT, и ожидается, что эта тенденция сохранится.

Многие производители по всему миру вложили значительные капиталы в свои предприятия по производству лабораторно выращенных алмазов (Lu et al., 2019; De-Marco, 2020) и рекламу этих камней как легкодоступного или экологически чистого товара (например, Lu et al., 2019; Bates, 2021). Хотя это и выходит за рамки данной статьи, есть признаки того, что в последние годы лабораторно выращенные алмазы начали дополнять и, в некоторых случаях, заменять сегменты рынка природных алмазов (Bates, 2023), особенно по мере того, как цены на них упали. Оценка долгосрочного влияния лабораторно выращенных алмазов на ювелирную отрасль будет продолжена в ближайшие годы.

В этой статье обобщены многие разработки в области производства выращенных в лаборатории алмазов, основанные на заявках, поданных в GIA за последние два десятилетия. Помимо обсуждения текущего ассортимента продукции, представленной в GIA, это также позволяет нам проецировать тенденции на будущее, поскольку технологические достижения позволяют контролировать производство камней определенных размеров и цветов. Даже с учетом быстрого прогресса последнего десятилетия и текущих разработок, передовые аналитические методы GIA, подкрепленные десятилетиями исследований, могут легко идентифицировать и характеризовать выращенные в лаборатории алмазы.

ОБ АВТОРАХ Доктор Салли Итон-Маганья — старший менеджер по идентификации алмазов, а доктор Мэтью Ф. Хардман — научный сотрудник в GIA в Карлсбаде, Калифорния. Доктор Шоко Одаке — старший менеджер по идентификации алмазов в GIA в Токио.

ССЫЛКИ

1. Angus J.C. (2014) Diamond synthesis by chemical vapor deposition: The early years. *Diamond and Related Materials*, Vol. 49, pp. 77–86, http://dx.doi.org/10.1016/j.diamond.2014.08.004
2. Ardon T., Batin R. (2016) Lab Notes: HPHT-grown synthetic diamond with strain. *G&G*, Vol. 52, No. 4, pp. 417–418.
3. Ardon T., Eaton-Magana S. (2014) Lab Notes: Two Fancy Dark gray CVD synthetic diamonds. *G&G*, Vol. 50, No. 3, pp. 239–240.
4. Ardon T., McElhenny G. (2019) Lab Notes: CVD layer grown on natural diamond. *G&G*, Vol. 55, No. 1, pp. 97–99.
5. Barjon J., Rzepka E., Jomard F., Laroche J.-M., Ballutaud D., Kociniewski T., Chevallier J. (2005) Silicon incorporation in CVD diamond layers. *Physica Status Solidi (a)*, Vol. 202, No. 11, pp. 2177–2181, http://dx.doi.org/10.1002/pssa.200561920
6. Barnes R., Bangert U., Martineau P. (2006) HR-TEM imaging and image simulation of vacancy clusters in brown diamond. *Physica Status Solidi (a)*, Vol. 203, No. 12, pp. 3081–3087, http://dx.doi.org/10.1002/pssa.200671111
7. Bates R. (2019) Why a few lab-grown diamonds temporarily change color. *JCK Online*, December 13, https://www.jckonline.com/editorial-article/lab-grown-diamonds-change-color (2021) Lightbox to offer bigger, better diamonds. *JCK Online*, August 19, ttps://www.jckonline.com/editorialarticle/lightbox-bigger-better-diamonds (2023) Lightbox now selling lab-grown diamond engagement rings. *JCK Online*, June 16, https://www.jckonline.com/editorial-article/lightbox-lab-grown-engagement
8. Berdermann E., Ciobanu M., Hartmann W., Martemiyanov A., Moritz P., Pomorski M., Rebisz M., Voss B., Darmstadt G. (2004) Characterisation of single-crystal CVD-diamond detectors.

https://www.researchgate.net/profile/Mircea-Ciobanu/publication/264999244_Characterisation_of_Single-Crystal_CVD-Diamond_Detectors/links/53fdf1550cf2364ccc09329f/Characteris ation-of-Single-Crystal-CVD-Diamond-Detectors.pdf
9. Breeding C.M., Wang W. (2008) Occurrence of the Si-V defect center in natural colorless gem diamonds. *Diamond and Related Materials*, Vol. 17, No. 7-10, pp. 1335–1344, http://dx.doi.org/10.1016/j.diamond.2008.01.075
10. Breeding C.M., Shigley J.E. (2009) The "type" classification system of diamonds and its importance in gemology. *G&G*, Vol. 45, No. 2, pp. 96–111, http://dx.doi.org/10.5741/GEMS.45.2.96
11. Breeding C.M., Eaton-Magana S.C., Shigley J.E. (2018) Naturalcolor green diamonds: A beautiful conundrum. *G&G*, Vol. 54, No. 1, pp. 2–27, http://dx.doi.org/10.5741/GEMS.54.1.2
12. Breeze B.G., Meara C.J., Wu X.X., Michaels C.P., Gupta R., Diggle P.L., Dale M.W., Cann B.L., Ardon T., D'Haenens-Johansson U.F.S., et al. (2020) Doubly charged silicon vacancy center, Si-N complexes, and photochromism in N and Si codoped diamond. *Physical Review B*, Vol. 101, No. 18, article no. 184115, http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.101.184115
13. Butler J.E., Mankelevich Y.A., Cheesman A., Ma J., Ashfold M.N.R. (2009) Understanding the chemical vapor deposition of diamond: Recent progress. *Journal of Physics: Condensed Matter*, Vol. 21, No. 36, article no. 364201, http://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/21/36/364201
14. Charles S.J., Butler J.E., Feygelson B.N., Newton M.E., Carroll D.L., Steeds J.W., Darwish H., Yan C.-S., Mao H.K., Hemley R.J. (2004) Characterization of nitrogen doped chemical vapor deposited single crystal diamond before and after high pressure, high temperature annealing. *Physica Status Solidi (a)*, Vol. 201, No. 11, pp. 2473–2485, http://dx.doi.org/10.1002/pssa.200405175
15. Choi H., Kim Y., Lee M., Seok J. (2020) Spectroscopic analysis of near colorless/pink/blue synthetic diamonds from Lightbox. *Journal of the Korean Crystal Growth and Crystal Technology*, Vol. 30, No. 1, pp. 21–26, http://dx.doi.org/10.6111/JKCGCT.2020.30.1.021
16. De Wit H. (2018) Understanding diamond and its relationship with optics. *Photonics Online*, September 17, https://www.photonicsonline. com/doc/understanding-diamond-and-its-relationship- with-optics-0001
17. DeMarco A. (2020) De Beers' Lightbox opens $94 million lab-growndiamond facility, partners with Blue Nile. *Forbes*, October 29,https://www.forbes.com/sites/anthonydemarco/2020/10/29/de-beers-lightbox-opens-94-million-lab-grown-diamond-facilitypartners-with-blue-nile/?sh=936f54270851
18. D'Haenens-Johansson U.F.S., Moe K.S., Johnson P., Wong S.Y., Lu R., Wang W. (2014) Near-colorless HPHT synthetic diamonds from AOTC Group. *G&G*, Vol. 50, No. 1, pp. 30–45, http://dx.doi.org/10.5741/GEMS.50.1.30
19. D'Haenens-Johansson U.F.S., Katrusha A., Moe K.S., Johnson P., Wang W. (2015a) Large colorless HPHT-grown synthetic gem diamonds from New Diamond Technology, Russia. *G&G*, Vol. 51, No. 3, pp. 260–279, http://dx.doi.org/10.5741/GEMS.51.3.260
20. D'Haenens-Johansson U.F.S., Ardon T., Wang W. (2015b) CVD synthetic gem diamonds with high silicon-vacancy concentrations. *Conference on New Diamond and Nano Carbons*, May 2015, Shizuoka, Japan.
21. D'Haenens-Johansson U.F.S., Butler J.E., Katrusha A.N. (2022) Synthesis of diamonds and their identification. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, Vol. 88, No. 1, pp. 689–753, http://dx.doi.org/10.2138/rmg.2022.88.13
22. Eaton-Magana S. (2019) Lab Notes: Faint green HPHT synthetic diamonds. *G&G*, Vol. 55, No. 1, pp. 99–101.
23. Eaton-Magana S., Breeding C.M. (2018) Features of synthetic diamonds. *G&G*, Vol. 54, No. 2, pp. 202–204, http://dx.doi.org/10.5741/GEMS.54.2.202
24. Eaton-Magana S., Linzmeyer T. (2023) Lab Notes: Treated HPHTgrown diamond with dramatic color zoning. *G&G*, Vol. 59, No. 4, pp. 489–490.

25. Eaton-Magana S., Shigley J.E. (2016) Observations on CVD-grown synthetic diamonds: A review. *G&G*, Vol. 52, No. 3, pp. 222–245, http://dx.doi.org/10.5741/GEMS.52.3.222
26. Eaton-Magana S., Shigley J.E., Breeding C.M. (2017) Observations on HPHT-grown synthetic diamonds: A review. *G&G*, Vol. 53, No. 3, pp. 262–284, http://dx.doi.org/10.5741/GEMS.53.3.262
27. Eaton-Magana S., Ardon T., Breeding C.M., Shigley J.E. (2020) Natural-color D-to-Z diamonds: A crystal-clear perspective. *G&G*, Vol. 56, No. 3, pp. 318–335, http://dx.doi.org/10.5741/GEMS.56.3.335
28. Eaton-Magana S., Breeding C.M., Palke A.C., Homkrajae A., Sun Z., McElhenny G. (2021a) Raman and photoluminescence mapping of gem materials. *Minerals*, Vol. 11, No. 2, article no. 177, http://dx.doi.org/10.3390/min11020177
29. Eaton-Magana S., Ardon T., Breeding C.M. (2021b) Laboratory grown diamond: A gemological laboratory perspective. *Journal of Gems & Gemmology*, Vol. 23, No. 6, pp. 25–39.
30. Fedow L. (2023) Here are the details on the lab-grown diamond given to Jill Biden. *National Jeweler*, July 6, https://nationaljeweler. com/articles/12088-here-are-the-details-on-the-labgrown-diamond-given-to-jill-biden
31. Fisher D., Sibley S.J., Kelly C.J. (2009) Brown colour in natural diamond and interaction between the brown related and other colour-inducing defects. *Journal of Physics: Condensed Matter*, Vol. 21, No. 36, article no. 364213, http://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/21/36/364213
32. Fritsch E., Phelps A.W. (1993) Type IIb diamond thin films deposited onto near-colorless natural gem diamonds. *Diamond and Related Materials*, Vol. 2, No. 2-4, pp. 70–74, http://dx.doi.org/10.1016/0925-9635(93)90033-X
33. Gaillou E., Post J.E., Rost D., Butler J.E. (2012) Boron in natural type IIb blue diamonds: Chemical and spectroscopic measurements. *American Mineralogist*, Vol. 97, No. 1, pp. 1–18, http://dx.doi.org/10.2138/am.2012.3925
34. Gao B., Song Z., Lu T., Ma Y. (2021) HPHT-grown near-colourless synthetic diamond with detected GR1 defect. *Journal of Gemmology*, Vol. 37, No. 5, pp. 467–469.
35. Howell D., Collins A.T., Loudin L.C., Diggle P.L., D'Haenens-Johansson U.F.S., Smit K.V., Katrusha A.N., Butler J.E., Nestola F. (2019) Automated FTIR mapping of boron distribution in diamond. *Diamond and Related Materials*, Vol. 96, pp. 207–215, http://dx.doi.org/10.1016/j.diamond.2019.02.029
36. Jeffay J. (2023) Two-colored lab growns - in blue and yellow of Ukraine flag. *IDEX Online*, http://www.idexonline.com/ FullArticle?Id=48616
37. Johnson P., Myagkaya E. (2017) Lab Notes: HPHT synthetic diamond with intense green color. *G&G*, Vol. 53, No. 1, pp. 96–98.
38. Johnson P., Moe K.S., Persaud S., Odake S., Kazuchits N.M., Zaitsev A.M. (2023) Spectroscopic characterization of yellow *gem* quality CVD diamond. *Diamond and Related Materials*, Vol. 140, article no. 110505, http://dx.doi.org/10.1016/j.diamond.2023.110505
39. Jones R., Hounsome L.S., Fujita N., Oberg S., Briddon P.R. (2007) Electrical and optical properties of multivacancy centres in diamond. *Physics Status Solidi (a)*, Vol. 204, No. 9, pp. 3059–3064, http://dx.doi.org/10.1002/pssa.200776311
40. Khan R.U.A., Martineau P.M., Cann B.L., Newton M.E., Twitchen D.J. (2009) Charge transfer effects, thermo and photochromism in single crystal CVD synthetic diamond. *Journal of Physics: Condensed Matter*, Vol. 21, No. 36, article no. 364214, http://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/21/36/364214
41. Khan R.U.A., Martineau P.M., Cann B.L., Newton M.E., Dhillon H.K., Twitchen D.J. (2010) Color alterations in CVD synthetic diamond with heat and UV exposure: Implications for color grading and identification. *G&G*, Vol. 46, No. 1, pp. 18–26, http://dx.doi.org/10.5741/GEMS.46.1.18
42. Khan R.U.A., Cann B.L., Martineau P.M., Samartseva J., Freeth J.J.P., Sibley S.J., Hartland C.B., Newton M.E., Dhillon H.K., Twitchen D.J. (2013) Colour-causing defects and their

related optoelectronic transitions in single crystal CVD diamond. *Journal of Physics: Condensed Matter*, Vol. 25, No. 27, article no. 275801, http://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/25/27/275801
43. Kitawaki H., Emori K., Hisanaga M., Yamamoto M., Okano M., Zhao Z., Sonani J., Harada H. (2023) Gemmological studies of "hybrid diamond" (natural + CVD synthetics). *37th International Gemmological Conference*, Tokyo, pp. 34–36.
44. Lai M.Y., Breeding C.M. Stachel T., Stern R.A. (2020) Spectroscopic features of natural and HPHT-treated yellow diamonds. *Diamond and Related Materials*, Vol. 101, article no. 107642, http://dx.doi.org/10.1016/j.diamond.2019.107642
45. Liang Q., Yan C.-S., Meng Y., Lai J., Krasnicki S., Mao H.-K., Hemley R.J. (2009) Recent advances in high-growth rate single-crystal CVD diamond. *Diamond and Related Materials*, Vol. 18, No. 5-8, pp. 698–703, http://dx.doi.org/10.1016/j.diamond. 2008.12.002
46. Linde O., Epstein A., Kravchenko S., Rentmeesters K. (2021) Brilliant under pressure: The global diamond industry 2020–21. Bain & Company, https://www.bain.com/insights/globaldiamond-industry-2020-21
47. Loudin L.C. (2017) Photoluminescence mapping of optical defects in HPHT synthetic diamond. *G&G*, Vol. 53, No. 2, pp. 180–188, http://dx.doi.org/10.5741/GEMS.53.2.180
48. Lu T., Ke J., Lan Y., Song Z., Zhang J., Tang S., Su J., Dai H., Wu X. (2019) Current status of Chinese synthetic diamonds. *Journal of Gemmology*, Vol. 36, No. 8, pp. 748–757.
49. Maki J.-M., Tuomisto F., Kelly C., Fisher D., Martineau P. (2007) Effects of thermal treatment on optically active vacancy defects in CVD diamonds. *Physica B: Condensed Matter*, Vol. 401–402, pp. 613–616, http://dx.doi.org/10.1016/j.physb.2007.09.034
50. Markham M., Twitchen D. (2020) The diamond quantum revolution. *Physics World*, Vol. 33, No. 4, http://dx.doi.org/10.1088/2058-7058/33/4/31
51. Martineau P.M., Lawson S.C., Taylor A.J., Quinn S.J., Evans D.J.F., Crowder M.J. (2004) Identification of synthetic diamond grown using chemical vapor deposition (CVD). *G&G*, Vol. 40, No.1, pp. 2–25, http://dx.doi.org/10.5741/GEMS.40.1.2
52. Meng Y.F., Yan C.S., Lai J., Krasnicki S., Shu H., Yu T., Liang Q., Mao H.K., Hemley R.J. (2008) Enhanced optical properties of chemical vapor deposited single crystal diamond by low-pressure/high-temperature annealing. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, Vol. 105, No. 46, pp. 17620–17625, http://dx.doi.org/10.1073/pnas.0808230105
53. Meylor Global offers extraordinarily large laboratory-grown diamonds and LGD jewellery with customised cuts (2020) Jewellery Outlook.com, November 2, https://jewelleryoutlook.com/meylor-global-offers-extraordinarily-large-laboratory-growndiamonds-and-lgd-jewellery-with-customised-cuts/
54. Moe K.S., Johnson P., D'Haenens-Johansson U., Wang W. (2017) Lab Notes: A synthetic diamond overgrowth on a natural diamond. *G&G*, Vol. 53, No. 2, pp. 237–239
55. Myagkaya E., Johnson P. (2021) Lab Notes: New CVD material submitted for analysis. *G&G*, Vol. 57, No. 3, pp. 262–263.
56. Nad S., Gu Y., Asmussen J. (2015) Growth strategies for large and high quality single crystal diamond substrates. *Diamond and Related Materials*, Vol. 60, pp. 26–34, http://dx.doi.org/10.1016/j.diamond.2015.09.018
57. Nad S., Charris A., Asmussen J. (2016) MPACVD growth of single crystalline diamond substrates with PCD rimless and expanding surfaces. *Applied Physics Letters*, Vol. 109, No. 16, article no. 162103, http://dx.doi.org/10.1063/1.4965025 Natural Diamond Council (2023) ASSURE Directory 2.0, https://www.naturaldiamonds.com/council/assure-diamondverification/
58. Odake S., Kadam P. (2023) Lab Notes: CVD diamonds with invisible markings. *G&G*, Vol. 59, No. 2, pp. 214–215. Ord S. (2024) World's largest lab-created diamond displayed at US trade show. *Jeweller Magazine*, June 4, www.jewellermagazine.com/Article/13100/Worlds-largest-lab-created-diamonddisplayed-at-US-trade-show

59. Rego S. (2023) India's lab-grown diamond industry is growing up. *National Jeweler*, March 15, https://nationaljeweler.com/articles/11774-india-s-lab-grown-diamond-industry-is-growing-up
60. Robins L.H., Cook L.P., Farabaugh E.N., Feldman A. (1989) Cathodoluminescence of defects in diamond films and particles grown by hot-filament chemical-vapor deposition. *Physical Review B*, Vol. 39, No. 18, pp. 13367–13377, http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.39.13367
61. Robinson A. (2018) Irradiated HPHT-grown diamonds might escape detection as synthetics, says lab. *IDEX Online*, http://www.idexonline.com/FullArticle?Id=43871
62. Shigley J.E., Abbaschian R., Clarke C. (2002) Gemesis laboratorycreated diamonds. *G&G*, Vol. 38, No. 4, pp. 301–309, http://dx.doi.org/10.5741/GEMS.38.4.301
63. Shigley J.E., McClure S.F., Breeding C.M., Shen A.H.-T., Muhlmeister S.M. (2004) Lab-grown colored diamonds from Chatham Created Gems. *G&G*, Vol. 40, No. 2, pp. 128–145, http://dx.doi.org/10.5741/GEMS.40.2.128
64. Smith E.M., Shirey S.B., Nestola F., Bullock E.S., Wang J., Richardson S.H., Wang W. (2016) Large gem diamonds from metallicliquid in Earth's deep mantle. *Science*, Vol. 354, No. 6318, pp. 1403–1405, http://dx.doi.org/10.1126/science.aal1303
65. Smith F. (2023) Record breaking 50.25-carat lab-grown diamond unveiled in Vegas. *Jewellery Monthly Magazine*, June 5, https://www.jewellerymonthly.com/record-breaking-50-caratlab-grown-diamond
66. Stachel T., Luth R.W. (2015) Diamond formation—Where, when and how? *Lithos*, Vol. 220-223, pp. 200–220, http://dx.doi.org/10.1016/j.lithos.2015.01.028
67. Stoupin S., Antipov S., Butler J.E., Kolyadin A.V., Katrusha A. (2016) Large-surface-area diamond (111) crystal plates for applications in high-heat-load wavefront-preserving X-ray crystal optics. *Journal of Synchrotron Radiation*, Vol. 23, No. 5, pp. 1118–1123, http://dx.doi.org/10.1107/S1600577516011796
68. Sumiya H., Harano K., Tamasaku K. (2015) HPHT synthesis and crystalline quality of large high-quality (001) and (111) diamond crystals. *Diamond and Related Materials*, Vol. 58, pp. 221–225, http://dx.doi.org/10.1016/j.diamond.2015.08.006
69. Tallaire A., Collins A.T., Charles D., Achard J., Sussmann R., Gicquel A., Newton M.E., Edmonds A.M., Cruddace R.J. (2006) Characterisation of high-quality thick single-crystal diamond grown by CVD with a low nitrogen addition. *Diamond and Related Materials*, Vol. 15, No. 10, pp. 1700–1707, http://dx.doi.org/10.1016/j.diamond.2006.02.005
70. Tallaire A., Mille V., Brinza O., Thi T.N.T., Brom J.M., Loguinov Y., Katrusha A., Koliadin A., Achard J. (2017) Thick CVD diamond films grown on high-quality type IIa HPHT diamond substrates from New Diamond Technology. *Diamond and Related Materials*, Vol. 77, pp. 146–152, http://dx.doi.org/10.1016/j.diamond.2017.07.002
71. Tam K.W., Poon T. (2023) Lab Notes: CVD diamond over 34 carats. *G&G*, Vol. 59, No. 2, pp. 213–214.
72. Tang S., Su J., Lu T., Ma Y., Ke J., Song Z., Zhang J., Liu H. (2018) A thick overgrowth of CVD synthetic diamond on a natural diamond. *Journal of Gemmology*, Vol. 36, No. 2, pp. 134–141.
73. Tsai T., D'Haenens-Johansson U.F.S. (2019) Gemstone screening and identification using fluorescence spectroscopy. In *Frontiers in Optics + Laser Science APS/DLS*, OSA Technical Digest, Optical Society of America, paper JTu3A.109, http://dx.doi.org/10.1364/FIO.2019.JTu3A.109
74. Wang W., Moses T., Linares R.C., Shigley J.E., Hall M., Butler J.E. (2003) Gem-quality synthetic diamonds grown by a chemical vapor deposition method. *G&G*, Vol. 39, No. 4, pp. 268–283, http://dx.doi.org/10.5741/GEMS.39.4.268
75. Wang W., Tallaire A., Hall M.S., Moses T.M., Achard J., Sussmann R.S., Gicquel A. (2005) Experimental CVD synthetic diamonds from LIMHP-CNRS, France. *G&G*, Vol. 41, No. 3, pp. 234–244, http://dx.doi.org/10.5741/GEMS.41.3.234

76. Wang W., Hall M.S., Moe K.S., Tower J., Moses T.M. (2007) Latestgeneration CVD-grown synthetic diamonds from Apollo Diamond Inc. *G&G*, Vol. 43, No. 4, pp. 294–312, http://dx.doi.org/10.5741/GEMS.43.4.294
77. Wang W., Doering P., Tower J., Lu R., Eaton-Magana S., Johnson P., Emerson E., Moses T.M. (2010) Strongly colored pink CVD lab-grown diamonds. *G&G*, Vol. 46, No. 1, pp. 4–17, http://dx.doi.org/10.5741/GEMS.46.1.4
78. Wang W., D'Haenens-Johansson U.F.S., Johnson, P., Moe K.S., Emerson E., Newton M.E., Moses T.M. (2012) CVD synthetic diamonds from Gemesis Corp. *G&G*, Vol. 48, No. 2, pp. 80–97, http://dx.doi.org/10.5741/GEMS.48.2.80
79. Wang W., Persaud S., Myagkaya E. (2022) Lab Notes: New record size for CVD laboratory-grown diamond. *G&G*, Vol. 58, No. 1, pp. 54–56.
80. Watanabe K., Lawson S.C., Isoya J., Kanda H., Sato Y. (1997) Phosphorescence in high-pressure synthetic diamond. *Diamond and Related Materials*, Vol. 6, No. 1, pp. 99–106, http://dx.doi.org/10.1016/S0925-9635(96)00764-9
81. Welbourn C.M., Cooper M., Spear P.M. (1996) De Beers natural versus synthetic diamond verification instruments. *G&G*, Vol. 32, No. 3, pp. 156–169, http://dx.doi.org/10.5741/GEMS.32.3.156
82. Zaitsev A.M., Kazuchits N.M., Kazuchits V.N., Moe K.S., Rusetsky M.S., Korolik O.V., Kitajima K., Butler J.E., Wang W. (2020) Nitrogen-doped CVD diamond: Nitrogen concentration, color and internal stress. *Diamond and Related Materials*, Vol. 105, article no. 107794, http://dx.doi.org/10.1016/j.diamond.2020.107794
83. Zaitsev A.M., Kazuchits N.M., Moe K.S., Butler J.E., Korolik O.V., Rusetsky M.S., Kazuchits V.N. (2021) Luminescence of brown CVD diamond: 468 nm luminescence center. *Diamond and Related Materials*, Vol. 113, article no. 108255, http://dx.doi.org/10.1016/j.diamond.2021.108255
84. Zimnisky P. (2021) Lab-grown diamond jewelry market forecast to almost double in size by 2025. Paul Zimnisky Diamond Analytics, October 26, https://www.paulzimnisky.com/Lab-Grown-Diamond-Jewelry-Market-Forecast-to-Almost-Doublein-Size-by-2025 (2024) LGD forecasted to generate $10B in incremental diamond jewelry demand by 2026.
85. Paul Zimnisky Diamond Analytics, January 9, https://www.paulzimnisky.com/LGDForecasted-to-Generate-10B-in-Incremental-Diamond-Jewelry-Demand-by-26