



EVALUATION OF THE DIFFERENCE BETWEEN NATURAL AND SYNTHETIC DIAMONDS IN LABORATORY CONDITIONS

Deniz Tanju YILMAZ*

Süheyla KANBUR**

*Yüksek Lisans Öğrencisi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Jeoloji Mühendisliği, Genel Jeoloji Anabilim Dalı, deniztanju.y@gmail.com ORCID 0000-0002-5941-4916.

** Dr. Öğr. Üyesi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Jeoloji Mühendisliği Bölümü, Genel Jeoloji Anabilim Dalı, suheylakanbur@sdu.edu.tr ORCID 0000-0002-5208-4379.

Received Date:14.03.2022

Accepted Date:19.04.2022

Copyright © 2022 Deniz Tanju YILMAZ, Süheyla KANBUR. This is an open access article distributed under the Eurasian Academy of Sciences License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

ABSTRACT

Synthetic diamonds have begun to be used as an alternative to natural diamonds, both in jewelry and in industrial applications. Given the many remarkable properties of synthetic diamonds, it is not surprising that it is not only the jewelry material, but also has extensive industrial applications in thermal management, cutting tools, wear-resistant coatings, optical components and possibly semiconductor electronic devices. The resulting demand has supported active research and development programs on synthetic diamond growth worldwide. In this study, it is aimed to evaluate the difference between natural and synthetic diamonds in laboratory conditions. One of the diamonds used in the research is natural and the other two are synthetic diamonds produced in the laboratory. In this context, three stones were examined in the laboratory. The information obtained by the FTIR device of the stones whose gemological analysis was completed was also photographed. According to the findings, when the infrared spectrum images were examined, it was seen that natural diamond gave high peaks at 171.99 nm, 415.13 nm and 440.5 nm. The peak values in HPHT diamonds are 174.9 nm, 428.5 nm, 560.7 nm and 883.37 nm. In CVD diamonds, these values were determined as 171.41 nm, 428.4 nm and 739.3 nm. The reason for the difference is the arrangement of the atoms, the density, the diamond lattice structure and the absorption variability depending on the growth structures. As a result of the research, it is not possible to distinguish natural and synthetic diamonds from each other in a simple way without examining them in the laboratory. The difference between natural and synthetic diamonds with the same physical and chemical properties should be determined using advanced spectroscopic devices by applying appropriate techniques and methods.

Keywords: Natural Diamond, CVD Diamond, Synthetic Diamond, HPHT Diamond

JEL Classification: C0, C90

DOĞAL VE SENTETİK ELMAS ARASINDAKİ FARKIN LABORATUVAR KOŞULLARINDA DEĞERLENDİRİLMESİ

ÖZET

Sentetik elmaslar doğal elmaslara bir alternatif olarak hem mücevherat alanında hem de endüstriyel uygulamalarda kullanılmaya başlanmıştır. Sentetik elmasların dikkate değer birçok özellikleri göz önüne alındığında, yalnızca mücevher malzemesi olması değil, aynı zamanda termal yönetim, kesici aletler, aşınmaya dayanıklı kaplamalar, optik bileşenler ve muhtemelen yarı iletken elektronik cihazlarda kapsamlı endüstriyel uygulamalara sahip olması şaşırtıcı değildir. Ortaya çıkan talep, dünya çapında sentetik elmas büyümesi üzerine aktif araştırma ve geliştirme programlarını desteklemiştir. Bu çalışmada doğal ve sentetik elmas arasındaki farkın laboratuvar koşullarında değerlendirilmesi amaçlanmıştır. Araştırmada kullanılan elmasların biri doğal diğer ikisi laboratuvarda üretilen sentetik elmaslardır. Bu kapsamda üç taş laboratuvarında incelenmiştir. Gemolojik analizi tamamlanan taşların FTIR cihazı ile elde edilen bilgileri de fotoğraflanmıştır. Elde edilen bulgulara göre Kızılötesi spektrum görüntüleri



incelendiğinde doğal elmasın 171,99 nm, 415,13 nm ve 440,5 nm yüksek pik verdiği görülmüştür. HPHT elmaslarda pik değerleri 174,9 nm, 428,5 nm, 560,7 nm ve 883,37 nm dir. CVD elmaslarda ise bu değerler 171,41 nm, 428,4 nm ve 739,3 nm olarak tespit edilmiştir. Farklılığın sebebi atomların dizilimi, yoğunluğu, elmas kafes yapısı ve büyüme yapılarına bağlı absorpsiyon değişkenliğidir. Araştırma sonucunda doğal ve sentetik elmasların, laboratuvarda inceleme yapılmadan basit usulde birbirlerinden ayırt edilmesi mümkün değildir. Fiziksel ve kimyasal özellikleri aynı olan doğal ve sentetik elmaslar arasındaki fark, uygun teknik ve metotlar uygulanarak ileri spektroskopik cihazlar kullanılarak belirlenmelidir.

Anahtar Kelimeler: Doğal Elmas, CVD Elmas, Sentetik Elmas, HPHT Elmas

Jel-Sınıflama: C0, C90

1. Giriş

Sentetik elmaslar daha fazla saflık ve iyileştirilmiş kalite, garantili köken ve iyi kompozisyon, çeşitli renklerde uygun fiyatlı pırlantalar, çevre dostu ve sürdürülebilirlikleri nedeniyle mücevher sektöründe kullanılmaya başlanmıştır. Bu hususların yanında doğal elmasların bulunabilirliğinin azalması da gösterilebilir Doğal bir elmas karbondan yapılı ve dünyadaki bilinen en sert doğal maddedir. Doğal elmaslar, çok yüksek basınç ve yüksek sıcaklıktaki doğal koşullar altında, dünyanın mantosunun en az 85 mil altında, bir ila üç milyar yıllık bir süre boyunca oluşur. Bu yeraltı koşullarında bir kez bir elmas oluşturulduktan sonra, erimiş kaya yoluyla dünya yüzeyine seyahat eder, burada çıkarılır, rafine edilir ve mücevherlere dönüştürülür veya endüstriyel amaçlar için kullanılır. Doğal elmaslar, değerlerini, doğal, milyar yıllık değerli bir mücevher olarak kıtlıklarından alır ve on yıllar boyunca daha nadir hale geldikçe değerinin arttığını göstermiştir (Wang vd., 2003).

Bilim adamları ilk olarak 1950'lerin ortalarında bir laboratuvarında elmas üretmişlerdir. Ancak bu elmaslar mücevher olarak çok küçük kalmıştır. Daha büyük, değerli taş kalitesinde kristallerin üretimi 1990'ların ortalarında başlamış ve giderek daha fazla şirket sentetik elmas üreterek günümüze kadar gelmiştir. Sentetik elmaslar, birçok ülkede hem mücevherat hem de endüstriyel amaçlar için üretilmektedir. Söz konusu sentetik elmaslar arasında Yüksek basınçlı, yüksek sıcaklık (HPHT) olarak adlandırılan geleneksel elmas büyütme yöntemiyle, dünyadaki doğal elmas oluşumunun yüksek basınç, yüksek sıcaklık koşullarını taklit eden aparatlarda karbon malzemedan sentetik elmaslar üretilir. Daha yeni yöntem olan kimyasal buhar biriktirme (CVD) tekniği, bir vakum odasının sentetik bir elmas tohumu üzerinde kristalleşen karbon içeren gazla doldurulmasını içerir. Bu yöntem, HPHT'den daha düşük sıcaklıklar ve basınçlar kullanır. Her iki yöntem de şu anda popüler elmas büyütme yöntemleridir. CVD elmas büyütme yöntemi, HPHT'den daha düşük bir ön ekipman maliyeti gerektirir, ancak büyütülen elmasların rengini iyileştirmek için daha sonra işlem gerektirebilir (Lanigan ve McGuinness, 2021).

Doğal bir elmasla karşılaştırıldığında, laboratuvarında yetiştirilen bir elmas optik, fiziksel ve kimyasal olarak topraktan çıkarılan bir elmasla aynıdır. HPHT veya CVD yöntemiyle yetiştirilmiş olsun, laboratuvarında yetiştirilen elmaslar, doğal elmaslara kıyasla bazı önemli avantajlara sahiptir. Madenciliğin yüksek maliyeti ve toprakta yetiştirilen bir elmasın nadir olması nedeniyle, insan yapımı elmaslar doğal bir elmastan neredeyse %40 daha ucuzdur. Laboratuvarında üretilen elmaslar da şeffaf bir tedarik zincirinden gelir ve özellikle yenilenebilir enerji kaynaklarıyla yetiştirilirse ekolojik olarak daha sürdürülebilir olabilir (Lu vd., 2019).

Bu çalışmanın amacı, doğal ve sentetik elmas arasındaki farkın laboratuvar koşullarında değerlendirilmesidir. Girişin ardından, makale şu şekilde bölümlere ayrılmıştır. İlk olarak doğal elmas ve sentetik elmaslar ele alınacaktır. Sonrasında sentetik elmaslara konusuna ilişkin CVD (Chemical Vapour Deposition) ve HPHT (High Pressure High Temperature Diamond) elmaslar incelenecektir. Çalışma kapsamında materyal ve yöntemler bölümünde yapılan araştırmaya ilişkin bulgular irdelenecektir. Son olarak da çalışma kapsamında elde edilen sonuçlar paylaşılabilecektir.



2. Doğal ve Sentetik Elmaslar

Doğal elmas, bilinen en sert doğal olarak oluşan malzemedir. Elmasların %70'inden fazlası endüstriyel uygulamalar için kullanılmakta ve bu malzemeye olan talep sürekli artmaktadır. Doğal elmas, dünya yüzeyinin sadece yaklaşık 100 mil altında bulunan yüksek sıcaklık ve basınç koşulları altında oluşan karbon kristalleridir. Tipik olarak yaklaşık %99.95 karbondur. Diğer %0,05, elmasın temel kimyasının parçası olmayan atomlar olan bir veya daha fazla eser element içerebilir. Elmasın kristal yapısı izometriktir, yani karbon atomları her yöne aynı şekilde bağlanır. Sentetik pırlantalar, 1955 yılından beri yüksek basınç/yüksek sıcaklık (HPHT) tekniği ile üretilmekte olup, ilk kez 1970 yılında kuyumculuğa uygun boyut ve kalitede kristallerin büyümesiyle birlikte üretilmiştir. HPHT ile üretilen sentetik elmaslar, erimiş bir metal veya metal alaşımı akış/katalizöründen gelen yüksek basınç ve sıcaklıklarda büyümenin bir sonucu olarak küboktahedral kristal formu ve ilgili dahili büyüme sektörleri düzenlemesi gibi ayırt edici fiziksel özelliklere sahiptir. Bu şekilde üretilen kristaller tipik olarak 1-3 ct ağırlığındadır; takı kullanımına yönelik olduklarında, bazen 1 ct'yi aşarlar. Sınırlı sayıda mavi ve renksiz sentetik elmas da üretilmiş olsa da kristallerin büyük çoğunluğu sarıdır (pembe veya kırmızı gibi diğer renkler, büyüdüğüde sarı olan malzemenin büyüme sonrası muamelesinin sonucudur). Uzmanlar hem renkli hem de renksiz HPHT ile yetiştirilen sentetik elmasların ayırt edici gemolojik özelliklerini özetlemiştir.

Yalnızca karbon atomlarından oluşan bir elmas kristali, her bir karbon atomunun simetrik olarak diğer dört karbon atomu ile çevrelendiği bir yapıya sahiptir. Bu yapı nedeniyle, elmas, onu geniş bir uygulama yelpazesi için oldukça arzu edilir kılan benzersiz fiziksel ve kimyasal özelliklere sahiptir. Özellikle, elmas:

- Bilinen en sert doğal malzemedir.
- Oda sıcaklığına yakın herhangi bir malzemenin en iyi termal iletkenidir.
- En düşük termal genleşme katsayısına sahiptir.
- Isıya, asitlere ve radyasyona karşı dayanıklıdır.
- İyi bir elektrik yalıtkanıdır, ancak yarı iletken olarak işlev görmesi için katkılanabilir.
- Görünür ve hemen hemen tüm kızılötesi radyasyona karşı şeffaftır.

Bu dikkate değer birçok özellik göz önüne alındığında, elmasın yalnızca en önemli mücevher malzemesi olması değil, aynı zamanda termal yönetim, kesici aletler, aşınmaya dayanıklı kaplamalar, optik bileşenler ve muhtemelen yarı iletken elektronik cihazlarda kapsamlı endüstriyel uygulamalara sahip olması şaşırtıcı değildir. Bu uygulamaların artan bir kısmı sentetik elmas kullanmaktadır. Ortaya çıkan talep, dünya çapında sentetik elmas büyümesi üzerine aktif araştırma ve geliştirme programlarını desteklemiştir.

Mücevher kalitesinde sentetik elmas üretmek için şu anda kullanılan tekniklerin çoğu, temel karbonu elmasa dönüştürmek için elmasların doğada oluştuğuna benzer yüksek basınçlar ve sıcaklıklar kullanır. Bununla birlikte, son zamanlarda, yüksek basınç gerektirmeyen birkaç yeni kimyasal buhar biriktirme (CVD) tekniklerinden biriyle mücevher kalitesinde sentetik elmasın büyümesi, dünya çapında artan bir ilgi görmektedir (Hunter ve Paparella, 2003).

Geleneksel HPHT sentez işleminin aksine, CVD teknikleri, katı bir substrat üzerinde sentetik bir elmas filmin katmanlarını biriktiren gaz fazlı kimyasal reaksiyonları içerir. Alt tabaka olarak doğal bir elmas veya sentetik bir elmas kullanılıyorsa, tek kristalli CVD elmas üretilir; bununla birlikte, başka bir malzeme (silikon gibi) kullanılırsa, genellikle polikristal CVD elmas oluşturulur. Sentetik elmasın ince bir film olarak ilk başarılı, tekrarlanabilir büyümesi, 1952'de W. G. Eversole tarafından bir CVD tekniği kullanılarak elde edilmiştir. Bu olayın, General Electric'in 1955'te araştırmacılarının tek kristal sentetik elmaslar yarattığını duyurmasından önce geldiğini belirtmek ilginçtir. Goodwin ve Butler (1997), büyüme ortamının önemli özelliklerini ve büyüme sürecinin kritik yönlerini gözden geçirmişlerdir. CVD yöntemi, gerekli gaz halindeki reaktifleri (tipik olarak hidrojen (H₂) içindeki az miktarda



metan (CH₄) bir substratlı bir bölmede bir araya getirmeyi içerir. Bu bileşenler arasında yüksek sıcaklıklarda ve düşük basınçlarda (10 miliTorr [0.000013 atm] ile 1 atm arasında) bir reaksiyon başlatılır. Reaktanlar, ürünler ve reaktif türler, difüzyon ve konveksiyon yoluyla oda boyunca taşınır. Substrat yüzeyi üzerinde, kimyasal türler arasında çeşitli reaksiyonlar (adsorpsiyon, difüzyon ve desorpsiyon) meydana gelir, bu da sentetik elmasın birikmesine ve nihayetinde sürekli bir sentetik elmas tabakasının büyümesine yol açar. CVD büyütme tekniğinin bir dizi varyasyonu geliştirilmiştir ve artık bir elmas substrat üzerinde renksiz, yüksek saflıkta, tek kristal bir malzeme tabakasını birkaç milimetre kalınlığa kadar büyütme mümkündür. Nispeten geniş yüzey alanlarının (100 cm² veya daha fazla) kesintisiz bir elmas tabakasıyla kaplanmasındaki son başarılar, diğer endüstrilerde polikristal CVD sentetik elmas ürünleri için yepyeni bir potansiyel uygulama yelpazesi meydana getirmiştir. On yıldan fazla bir süre önce araştırmacılar, değerli taşları polikristal CVD sentetik elmasla kaplamak için bu tekniğin bazı olası kullanımlarını tartışmaya başlamıştır. Bununla birlikte, şimdiye kadar, mücevher endüstrisinde CVD büyümesinin uygulanması, cilalı bir mücevherin yeterli kalınlıkta sentetik bir elmas tabakası ile kaplanması sorunu ve yeterli büyüklükte ve kalınlıkta tek elmas kristallerinin büyütülmesinin zorluğu nedeniyle ihmal edilebilir düzeyde kalmıştır. Bu durum artık değişmiştir. 2004 yılının ilk çeyreğinde, Apollo Diamond isimli şirket mücevher kullanımı için CVD sentetik elmasların ticari üretimine başlamıştır.

3. Sentetik Elmas Türleri

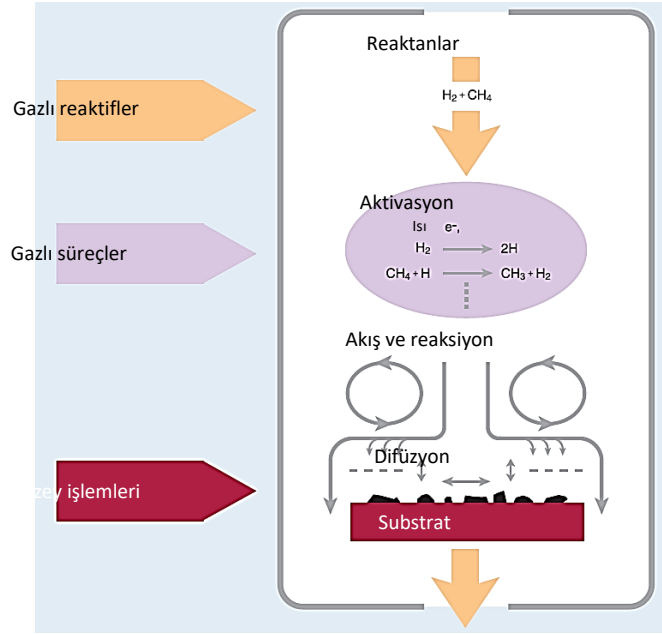
Son birkaç yılda, sentetik elmasları dünyada araştırma için sıcak bir konu haline gelmiştir (He vd., 2019; Kitawaki vd., 2019a, b). Bu bölümde araştırma kapsamında olan CVD (Chemical Vapour Deposition) ve HPHT (High Pressure High Temperature Diamond) elmaslar hakkında bilgiler verilecektir.

3.1. CVD (Chemical Vapour Deposition) Elmaslar

CVD, kimyasal buhar biriktirme anlamına gelir ve laboratuvarında elmas yapmak için kullanılan başka bir yöntemdir. Elmaslar, bir vakum odasında orta derecede basınç ve sıcaklıklara maruz kalan bir hidrokarbon gaz karışımından büyür.

CVD büyüme süreci şu şekildedir (Shigley, 2016):

- Elmas tohum kristalleri, bir elmas büyüme odasına yerleştirilir.
- Hazne karbon içeren gazla doldurulur.
- Hazne yaklaşık 900-1200°C'ye ısıtılır.
- Bir mikrodalga ışını, karbonun bir plazma bulutundan çökmesine ve bir tohum kristali üzerine birikmesine neden olur.
- Elmaslar, büyümek için tekrar yerleştirilmeden önce, elmas olmayan karbonu çıkarmak için üst yüzeyin parlatılması için birkaç günde bir çıkarılır. Her elmas partisi birkaç durdurma/başlatma döngüsü gerektirebilir ve tüm büyüme süreci üç veya dört hafta sürebilir.
- Sentetik elmas kristaller çıkarıldıktan sonra kesilmeye ve cilalanarak nihai ürüne hazır hale gelirler.



Şekil 1. Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD) yöntemi (Wang vd., 2003).

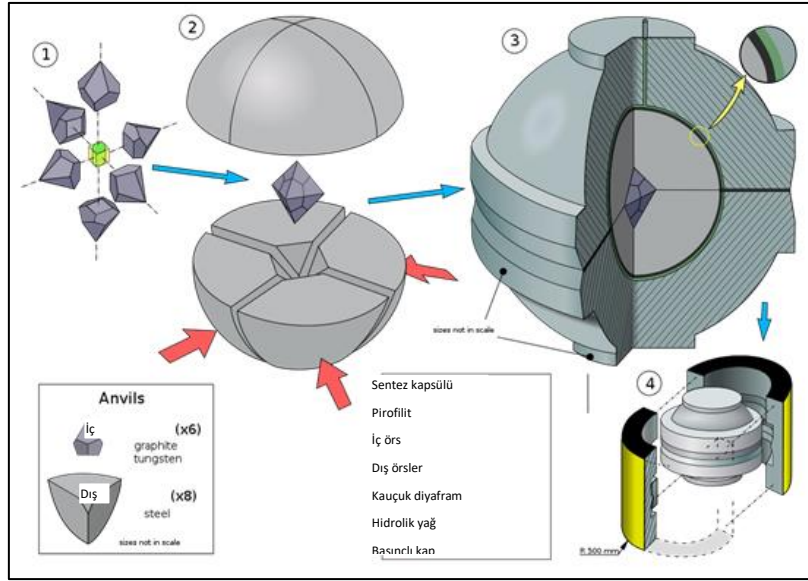
Daha ayrıntılı olarak, CVD elmas büyümesi, metan gibi hidrojen ve karbon içeren bir gazla dolu bir vakum odasının içinde gerçekleşir. Mikrodalga ışını gibi bir enerji kaynağı gaz moleküllerini parçalar ve karbon atomları daha soğuk, düz elmas tohum plakalarına doğru yayılır. Kristalleşme birkaç hafta içinde gerçekleşir ve aynı anda birkaç kristal büyür. Kesin sayı, bölmenin boyutuna ve tohum plakalarının sayısına bağlıdır. Tabular kristaller genellikle kesilmesi gereken pürüzlü bir siyah grafit kenarı oluşturur. Ayrıca, kaplamadan önce ısıl işlemle çıkarılabilen kahverengi bir renk sergilerler. Piyasadaki çoğu CVD ile yetiştirilen renksiz malzeme muhtemelen bir zamanlar HPHT tavlama ile rengi giderilmiş kahverengi kristaller olmuştur. HPHT elmas büyüme süreci gibi, CVD yöntemi de gelişmeye devam ediyor ve üreticilerin gelişmiş renk ve netlikle daha büyük boyutlar sunmalarına olanak tanımaktadır (Eaton-Magaña ve Shigley, 2016).

3.2. HPHT (High Pressure High Temperature Diamond) Elmaslar

HPHT, yüksek basınç, yüksek sıcaklık anlamına gelir ve laboratuvarında elmas yetiştirmek için kullanılan başlıca yöntemlerden biridir. Bu elmas büyüme süreci, karbonu aşırı sıcaklıklara ve basınçlara maruz bırakır ve doğal elmasların oluştuğu yerin derinliklerindeki aşırı ısı ve basınç koşullarını kopyalamayı amaçlar.

HPHT elmas büyüme süreci şu şekildedir (Shigley, 2016):

- Elmas tohumu özel olarak tasarlanmış bir pres içine yerleştirilir.
- Büyüme odası, inç kare başına 870.000 pound'un üzerindeki basınçlarla 1300-1600 °C'ye ısıtılır.
- Erimiş metal, yüksek saflıkta karbon kaynağını çözer.
- Karbon atomları küçük bir elmas tohum kristali üzerinde çökeler ve sentetik bir elmas büyüme başlar.
- Laboratuvarında yetiştirilen kristal daha sonra bir elmas kesici ile kesilir ve parlatılır.



Şekil 2. Yüksek Basınç Yüksek Sıcaklık (HPHT) yöntemi (Taurus-Gems, 2021).

Daha ayrıntılı olarak, HPHT elmas büyümesi, çok yüksek basınçlar üretebilen bir aparatın içindeki küçük bir kapsül içinde gerçekleşir. Kapsül içinde, grafit gibi bir karbon başlangıç malzemesi, elmas büyümesi için gereken sıcaklık ve basıncı düşüren demir (Fe), nikel (Ni) veya kobalt (Co) gibi metallere erimiş bir akışta çözülür. Karbon malzeme daha sonra akıştan daha soğuk elmas tohumuna doğru hareket eder ve sentetik bir elmas kristali oluşturmak için bunun üzerinde kristalleşir. Kristalizasyon, bir veya birkaç kristali büyütme için birkaç günden haftalara kadar bir süre içinde gerçekleşir. Doğal elmas kristalleri oktahedronlar olarak oluşma eğilimindeyken, HPHT sentetik elmas kristalleri, oktahedral olanlara ek olarak tipik olarak kübik yüzlere sahiptir. Doğal ve HPHT sentetik elmas kristallerinin şekilleri farklı olduğundan, iç büyüme modelleri de önemli ölçüde farklılık gösterir. Bu büyüme modelleri, doğal elmas kristalleri sentetik elmas kristallerinden ayırmanın en güvenilir yollarından biridir. Ortaya çıkan yönlü sentetik taşlar, çapraz şekilli büyüme sektörü yapısıyla ilgili olarak genellikle belirgin renk dağılımı, floresan bölgeleme ve tanecik desenleri sergiler ve bazen de koyu renkli akı metali inklüzyonları içerir. Bazı durumlarda malzeme, ışık kaynağı kapatıldığında bile ultraviyole ışığa maruz kaldıktan sonra parlayan fosforesans sergiler. Büyüyen renksiz HPHT sentetikleri bir zamanlar zorluydu. Elmasları sarıya çeviren azotun büyüme ortamından uzak tutulması gerekiyordu. Ek olarak, yüksek saflıkta renksiz elmasların büyümesi, daha uzun büyüme süreleri ve büyüme sıcaklığı ve basınç koşulları üzerinde daha fazla kontrol gerektiriyordu. Bununla birlikte, son teknolojik gelişmeler, laboratuvarların, 10 karat ve üzeri elmas olarak yontulmuş renksiz kristaller üretmesine izin vermiştir. Büyüme sürecinde bor ilavesi mavi kristallerle sonuçlanır. Pembe ve kırmızı gibi diğer renkler, radyasyon ve ısıtmayı içeren büyüme sonrası tedavi süreçleriyle üretilebilir, ancak bunlar daha az yaygındır.

4. Materyal ve Yöntemler

4.1. Elmasların Gemolojik Tanımlama Kriterleri

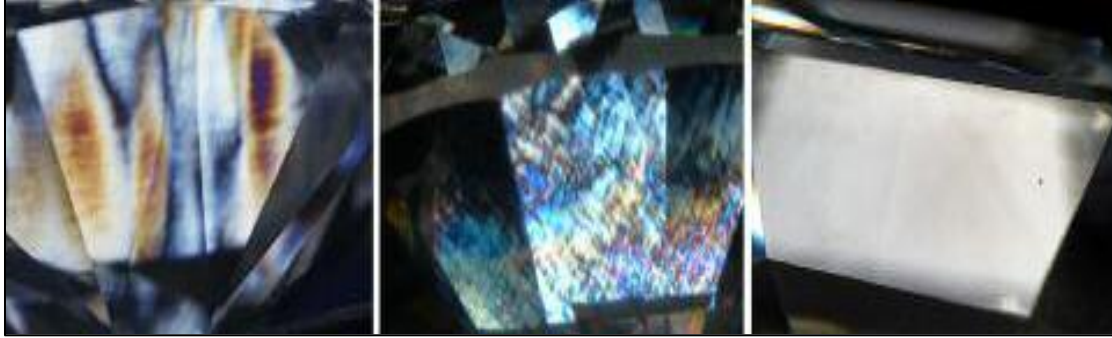
HPHT sentetik elmaslar, bir gemologa teşhis koyma konusunda yardımcı olabilecek birkaç ayırt edici görsel özellik sunarken, birkaç özellik elmasın HPHT yöntemi ile yapılmadığını açıkça kanıtlayacaktır. Bu sebeple, sonucun negatif olması HPHT sentetik kökenini kapsam dışına almaz. Örnek verecek olursak manyetizma, HPHT oluşumunun güçlü bir göstergesi olmasına rağmen, manyetizmanın olmayışı olasılığı önlemez. Doğal ya da



sentetik köken hususundaki güvenilir sonuçlar, gemolojik ve spektroskopik verilerin birleşmesinden oluşmalıdır ve bu şekilde köken gemolojik laboratuarda en iyi şekilde belirlenir. Aşağıdaki özelliklerin tamamı yayımlanmış olan literatürde açıklanmış ve gösterilmiştir (Magana vd., 2017).

4.1.1. Gerginlik

Bir elmasın polarize ışıkla incelendiğinde gözle görülür bir kırılmanın olmayışı (anormal çift kırılma), HPHT'nin güçlü bir göstergesidir (Şekil 1). Elmaslar, uzun yetiştirilme ve taşınma tarihleri boyunca çeşitli gerilimlere maruz kalmışlardır. Buna rağmen, HPHT sentetik elmaslar tek tip bir yüksek basınç ortamında yetiştirilir. Yine de, CVD ile yapılan elmaslar genellikle, HPHT ile yapılan elmaslar nadiren gerginlik gösterdiği için çift kırılmanın varoluşu sentetik kökeni saf dışı bırakmaz.



Şekil 3. Doğal, CVD ve HPHT sentetik elmas (Magana vd., 2017).

Şekil 3'te çapraz polarizörlerde bakıldığı zaman, doğal elmaslar (sol) ve CVD sentetik elmaslar (orta), tek düze çift kırılma gösteren HPHT sentetik elmaslarında görülenlerden çok daha yüksek derecede karışım renkleri gösterir. Bu fotoğraflarda 3.49 kt D renginde bir doğal elmas (sol), 2.51 kt H renginde bir CVD sentetik (orta) ve 0.46 kt D renginde bir HPHT sentetik elmas (sağ) vardır (Magana vd., 2017).

4.1.2. Manyetizma ve Metalik İnküzyonlar

HPHT sentetikleri netlik ölçğine sahiptir, fakat GIA tarafınca incelenen HPHT sentetikleri daha yüksek netlik düzeyine eğilimlidir. HPHT sentetiğinin yapılması için gereken akışkan-metal kimya sebebiyle, metalik kalıntılar gibi herhangi bir gözlemlenebilir özellik, genelde farklı bir yetiştirme ortamına kanıttır. Bu tür metalik kalıntılar doğal elmaslarda nadiren görülür (Smith vd., 2016). Ara ara, saptanabilir bir manyetik reaksiyon üretmek için sentetik bir elmasa yeterli düzeyde metalik kalıntılar bulunur. Bu metalik kalıntıların veya metalik tepkinin yokluğu, yapılan araştırmalar manyetik çekimin tutarlı olarak sadece SII netlik aralığında ortaya çıktığını gösterdiğinden, HPHT sentetik kökenini kapsam dışı bırakmaz. (D'Haenens-Johansson vd., 2014). Genelde, HPHT sentetik yetiştiriciliği, doğal elmas yetiştiriciliği şartlarına yaklaşmak için oluşturulmuş basınç ve sıcaklıkta sürer. Elmaslar yeryüzünde genellikle 5.5-8.0 GPa (55.000-80.000 atmosfer) basıncında ve 140-240 km derinlikte 1000-1400°C sıcaklıkta oluşurlar (Shirey ve Shigley, 2013). HPHT yetiştiriciliğinde, elmas oluşumunu kolaylaştırmak için diğer bileşenlerle birlikte grafit ya da elmas tozu gibi bir karbon kaynağı reaktör odasına bırakılır. Erimiş bir metal katalizör (genelde Fe, N, Co veya diğer elementlerin karışımından oluşur) oluşumun daha düşük sıcaklıkta gerçekleşmesini sağlar. Bu durum ayrıca teknolojik karmaşıklığı ve HPHT şartları altınca elmas yetiştiriciliğinin masraflarını biraz azaltır. HPHT yetiştiriciliği 5-6 GPa'lık basınçlarda (bir kişinin parmağının üzerine dengelenmiş bir ticari jet uçağının yaratacağı basınca eşdeğer) ve 1300-1600°C sıcaklıkta oluşur. CVD elmas yetiştirilişinde olduğu gibi, HPHT yetiştiriciliği karbon



kaynağının elmas yetiştirme çekirdeğinden biraz daha yüksek bir sıcaklıkta olduğu bir sıcaklık gradyanı oluşturarak devam eder. Bu da karbon atomlarının erimiş akıştan odanın daha soğuk bölümüne doğru yayılmasına yol açar, sentetikleri saptamak için elmas takımı üzerinde bir miknatis gezdirilerek sentez sağlanır. Bu teknik önceki yıllarda yeterli bulunsa da artık güvenilir bir test değildir (Magana vd., 2017).

4.1.3. Renk Bölgesi

Yetiştirme teknikleri yüzünden, fantezi renki HPHT ile oluşturulan sentetiklerin bazı seçilmiş bölgelerinde nitrojen veya bor gibi atomların katkısı vardır. Özellikle sarı-turuncu ya da mavi renkli elmaslarda bu tür bölgeleme modellerinin oluşu güçlü bir HPHT varlığının kanıtıdır. Doğal elmaslarda geometrik renk bölgeleme desenleri nadir görülür. Koyu renkli bölgeleri olan doğal elmaslar, HPHT sentetiklerinde görüldüğü gibi renk merkezlerinin değişkenliğinden ziyade grafit kapanımlardan kaynaklanır (Hainschwang vd., 2014; Eaton-Magaña ve Shigley, 2016).

4.1.4. Floresans

HPHT sentetik elmasları genelde kısa dalga UV'ye, uzun dalga UV'ye oranla daha fazla reaksiyon göstermektedir. Bu eğilim hem renkli (Shigley vd., 2002) hem de renksiz elmaslarda ortak gözlenmektedir (D'Haenens-Johansson vd., 2005). Enteresan şekilde, bu gözlem Ib tip elmas ile ilişkili görülmüştür. King vd. (2005) de benzer tepki gösteren çok az sayıda doğal elmas arasında neredeyse tümünün Ib tipi olduğunu bildirmişlerdir. Baskın olan floresans renkleri yeşilden sarı ve turuncuya kadardır. İlaveten, renksiz aralıktaki HPHT sentetiklerinin çoğu, uzun dalga UV'ye karşı görülebilir bir floresans göstermez.

4.1.5. Fosforesans

Fosforesans oldukça zayıf olduğu için, reaksiyon en iyi karanlık ortamda gözlemlenir. Gözlem süresi, bir saniyeden daha az süreden birkaç on saniyeye kadar çıkabilir. Mavi ve renksiz HPHT ile yapılan sentetikler genelde 500 nm'de merkezlenmiş lüminesans spektral bant ile açık mavi fosforesans gösterir. Bu renk aralığında, HPHT sentetiklerinde kimi zaman 575 nm'de turuncu fosforesans gözlemlenir fakat bu malzemeye has olduğu düşünülmektedir (Watanabe vd., 1997; Eaton-Magaña ve Lu, 2011). Kısmi bor varlığına bağlı 500 nm fosforesans bandı, hem tip Iib doğal elmaslarda hem de CVD sentetik elmaslarda yaygın bir şekilde gözlemlenir fakat fosforesans genelde daha az yoğundur.

4.1.6. Elmas Tür

UV şeffaf veya FTIR absorpsiyon spektrumlarında saptanabili nitrojen göstermeyen tip Iib olan renksiz numuneler, HPHT işlemi görmüş ya da CVD veya HPHT sentetik elmaslardan olabileceğinden her zaman test edilmek için gemoloji laboratuvarına gönderilmelidir (Magana vd., 2017).

4.1.7. Yazıt

Büyük HPHT sentetik üreticileri genellikle taş üzerine kökeni yazarlar (örn. "Lab Grown" veya başka bir söz). Fakat elmaslar tekrar kesilebileceğinden veya bir üretici sentetik kökeni yazamayabileceğinden bir yazıtın olmayışı onun doğal elmas olmadığını göstermez (Magana vd., 2017).

4.1.8. Gelişmiş Test

Mücevher test laboratuvarları bir DiamondView görüntüleme bir FTIR absorpsiyon spektrometresi ve birkaç lazer ile çevrilmiş bir fotolüminesans (PL) spektrometresi tam bir gemolojik enstrümantasyonu sağlamalıdır. İlaveten bu laboratuvarlar, ticarete hali hazırda bulunan mevcut HPHT sentetiklerine erişim imkanına sahip olmalı ve bu ürünlerin özelliklerinin veri tabanı tutulmalıdır. Doğal, işlem görmüş ve sentetik elmasları tespit etmek için kullanılan standart kriterlerden şaşıp ortaya çıkan yeni trendlere karşı da açık gözlü olunmalıdır. Mücevher laboratuvarları aynı zamanda günümüzde kullanılan güvenilir kriterlerin gelecekte uygulanamayacağı varsayımı üzerine çalışmalıdırlar, bu da üreticilerin teşhis



koymada teknolojiye uyum sağlamaları konusunda alternatif metotlara ihtiyaç olduğunu gösterir (Magana vd., 2017).

4.2. Elmasların Gemolojik Cihazlarla İncelenmesi

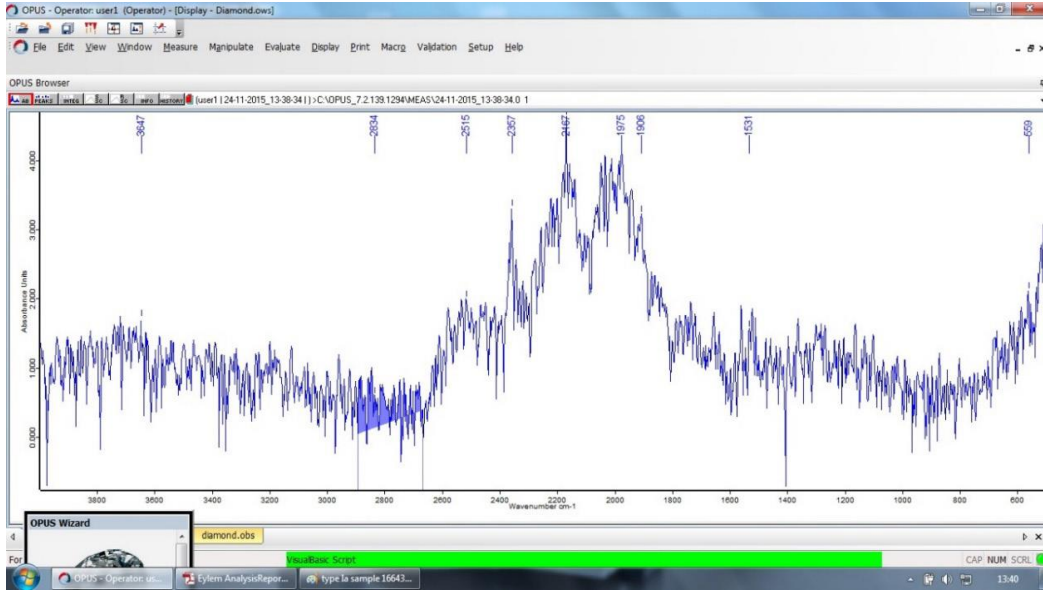
Elmas iyi bir yalıtkan olduğu için yüksek bir enerji aralığına sahiptir. Beyaz ışığın tüm dalga boylarını geçirir ve bu sayede saydam ve renksiz olur. Ancak içerisindeki bazı safsızlıkların çeşitli ilave enerji seviyeleri oluşturması soğurumlara neden olmaktadır. Mesela bazen elmasın içinde azot ve bordan yüksek olan tüm dalga boyları soğurulur ve bant boşluklarına azot ve bor dolar. Bu da elmaslarda renklenmeye sebep olmaktadır. Elmasların çok büyük bir kısmında azot bulunmaktadır. Bazen çok eser miktarda bazen de yoğun olabilir. Özünde elmas saf karbondan oluşur. Elmasın kristal yapısında ki her karbon atomu diğer dört karbon atomu ile eşit uzaklıkta ve kovalent bağ ile bağlanır. Bu nedenle çok kuvvetlidir ayrıca kristal yapısı bir benzeri olmayacak kadar düzenli ve sıralıdır (Burns, 1993). Aşağıda detaylı bilgilerini verilen dört taş gemolojik incelemelerden geçmiş, tek tek FT-IR cihazı ile incelenmiş ve bilgiler aşağıda fotoğraflanmıştır. Farklı renkte olan taşların farklı pik değerleri verdiği ispatlanmıştır. Farklı renklerin farklı değerler vermesinin sebebi içerisinde bulunan farklı atomlardan ve dizilişlerden kaynaklanmaktadır. Bu değerlere bakılarak taşın doğal mı yapay mı olduğu hakkında da yorum yapılabilir. Aynı zamanda muamele olup olmadığı herhangi bir işlemde geçip geçmediği anlaşılabilir (Theisen, 1990: 20).



Şekil 4. Uçuk pembe 0,51 ct taşın daylight ışık altında üstten görüntüsü (Kaya, 2017).



Şekil 5. Uçuk pembe 0,51 ct taşın ultraviyole ışık altındaki görüntüsü (Floresan rengi güçlü mavi) (Kaya, 2017).



Şekil 6. Uçuk pembe 0,51 ct taşın kızılötesi spektrum görüntüsü (Kaya, 2017)

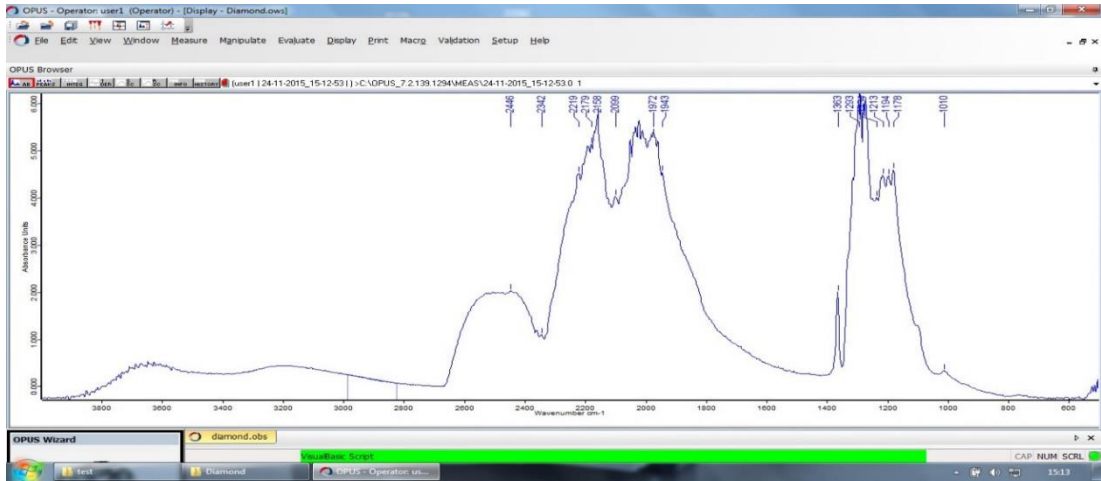
Örnekte ki taş çıplak gözle bile zor ayırt edilebilecek kadar açık pembesidir. Beyaz renk kâğıdına konduğunda rengini belli etmektedir. Spektrum değerlerinde görüldüğü gibi 3647 cm^{-1} , 2834 cm^{-1} , 2515 cm^{-1} ve 2357 cm^{-1} değerlerinde yüksek pik vermiştir. Beyaz taşlarda $2300 - 2800\text{ cm}^{-1}$ değerlerinde pik çıkması beklenen bir durumdur ancak bu taşta farklı olarak 3647 cm^{-1} değerinde de pik görülmüştür. Bunun sebebinin içerisinde ki hafif pembe tondan kaynaklandığı düşünülmektedir. Floresan rengi ve pik değerleri sonucuna göre taş hem doğal hem de muamelesiz olduğu anlaşılmaktadır.



Şekil 7. Hrd sertifikalı d vvs2 0,30 ct taşın daylight ışık altında üstten görüntüsü (Kaya, 2017).



Şekil 8. Hrd sertifikalı d vvs2 0,30 ct taşın ultraviyole ışık altındaki görüntüsü (Floresan rengi çok hafif mavi) (vvs: very very small) (Kaya, 2017).



017).

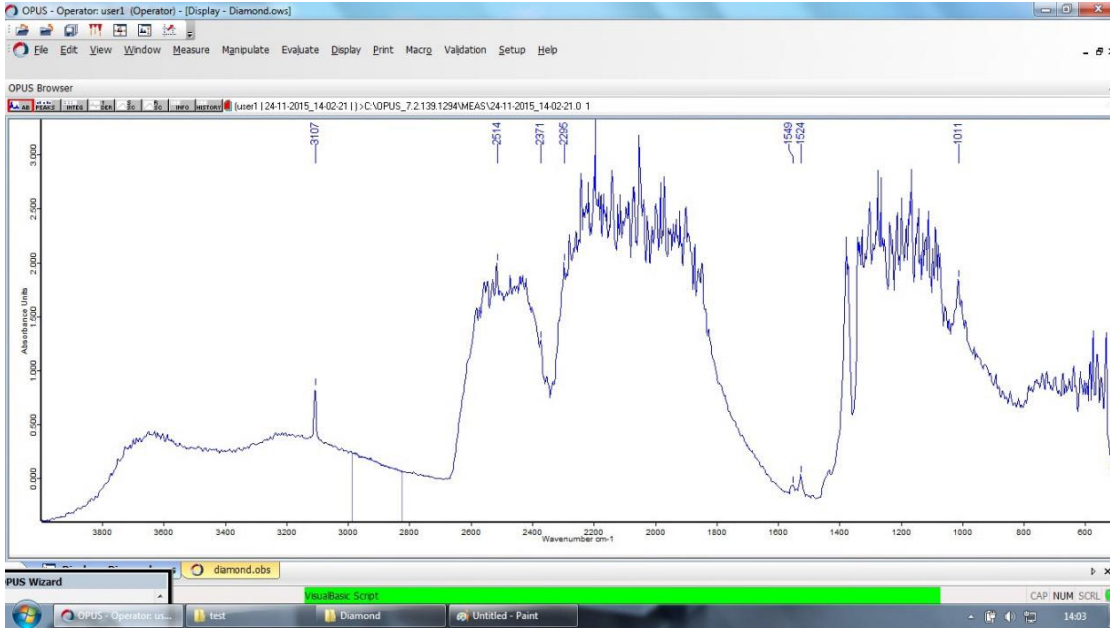
Şekil 7 ve 8'da görülen örnek taş elmasın en beyaz rengi olan D rengidir. 2446 cm^{-1} ve 2342 cm^{-1} değerinde pik vermektedir. İncelenen taşlarda nitrojen yani azot bulunduran taşların 3100 cm^{-1} civarında pik değeri verdiği görülmüştür. Bu sebeple incelenen örnekte sertifikasını doğrulamakta ve D rengi olduğu için karbondan başka element bulundurmadığını çıkan pik değerleri ile ispatlamaktadır. İncelenen elmas doğal ve muamelesizdir.



Şekil 10. G1a sertifikalı Fancy Yellow 2,01 ct büyüklüğündeki taşın üstten görüntüsü (Kaya, 2017).



Şekil 11. Gia sertifikalı Fancy Yellow 2,01 ct büyüklüğündeki taşın ultraviyole ışık altındaki görüntüsü (Floresan rengi yok) (Kaya, 2017).

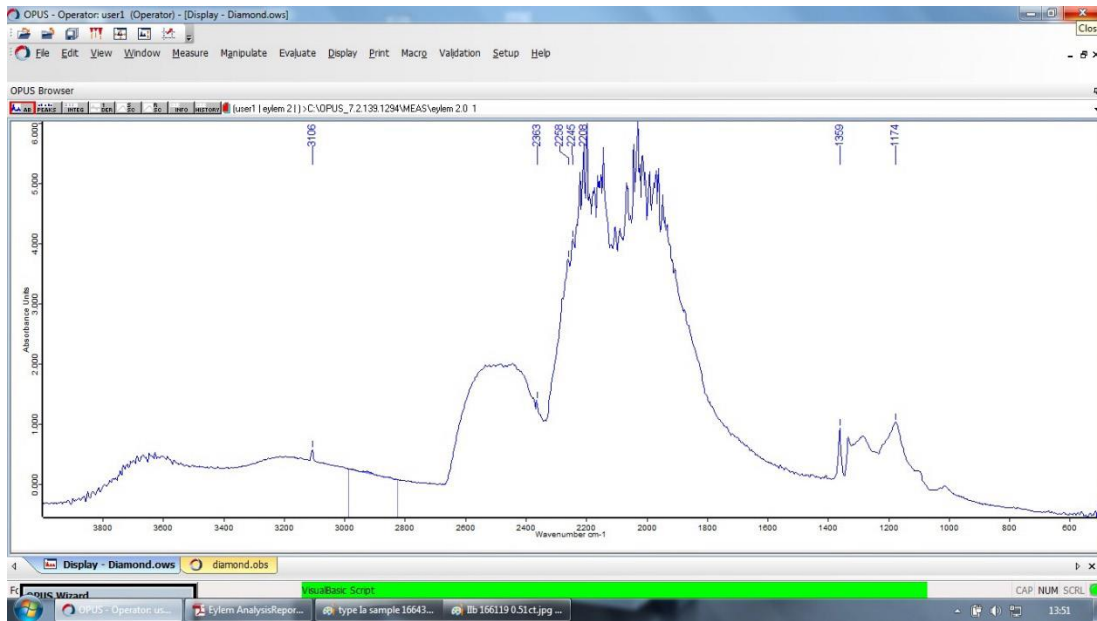


Şekil 12. Gia sertifikalı Fancy Yellow 2,01 ct büyüklüğündeki taşın kızılötesi spektrumu (Kaya, 2017).

Şekil 10 ve 11'deki örnekte gördüğümüz taş GIA sertifikalı bir *fancy* taş örneğidir. Fancy; renkli elmaslara verilen isimdir (Theisen, 1990). D – Z arasındaki renk skalasından farklı bir skaldır. Z den daha koyu sarı olan taşlar *fancy* grubuna girer. İçerisinde azot bulunduran bu taş 3107 cm^{-1} , 2514 cm^{-1} , 2371 cm^{-1} değerlerinde pik vermektedir. Renginin sarı olması içerisinde azot bulunduğunu düşündürmektedir, çıkan pik değerleri tipik azot bulunduran sarı bir taşta olması gereken pik değerleri olduğu için bu düşünceyi ispatlamış olmaktadır.



Şekil 13. Kahverengi 0,731 ct taşın daylight ışık altında üstten görüntüsü (Kaya, 2017).



Şekil 14. Kahverengi 0,731 ct büyüklüğündeki taşın kızılötesi spektrum görüntüsü (Kaya, 2017)

Son örnekteki taş içerisinde yine azot bulunduran kahverengi bir taştır. FT-IR cihazında 3106 cm^{-1} ve 2363 cm^{-1} pik değerlerini vermiştir. İncelenen başka kahverengi örneklerde net olarak görülmüştür ki bu değerler bize elmasın kahverengi olduğunu ispatlayan pik değerleridir. Elmas kesinlikle doğaldır ve hiçbir muameleden geçmemiştir (Kaya, 2017).

Araştırmada laboratuvar içinde 3 taşın gemolojik analizi yapılmıştır.

- Doğal elmas F renginde olup 0.90 ct ağırlığındadır. Kumpas ölçülerine göre elmasın çapı 6,20 mm yüksekliği 3,72 mm dir.
- HPHT elmas 0,40 ct ağırlığındadır. Kumpas ölçülerine göre elmasın çapı 4.71 mm yükseklik 2.93 mm dir.
- CVD elmas 0.30 ct ağırlığındadır. Kumpas ölçülerine göre elmasın çapı 4,27 mm yükseklik 2,60 mm dir.



Ağırlık ve geometrik ölçüleri tespit edilen elmaslar öncelikle saf alkolde yıkanarak temizleme işlemi gerçekleştirilmiştir. Cihaz ile inceleme esnasında herhangi bir sorunla karşılaşmamak adına elmasların temizlenme işlemine özen gösterilmesi gerekir. Polarize ışıkta incelenen elmaslarda gözle görülebilir bir kırılmanın olup olmaması dikkate alınarak gerginlik kontrolleri yapılmıştır. Manyetizma ve metal inklüzyon tespiti, floresans, fosforesans, elmas tip analizi ve yazıt kontrolleri yapılan elmaslar FTIR cihazına alınmıştır. FTIR absorpsiyon spektrometresi gelişmiş gemolojik tespit için önemli olup cihazdan elde edilecek sonuçlar neticesinde elmasların doğal, CVD ve HPHT oldukları yorumlanmıştır. FTIR cihazı ile incelenen sentetik ve doğal elmasların grafiklerine bakıldığında farklı pik değerleri ortaya çıkmıştır. Bu farklı grafik değerleri elmasın kafes yapısı, atom dizilimi ve metal inklüzyon varlığına bağlı gelişmektedir. Doğal ve sentetik elmas arasındaki fark laboratuvar ortamında gemolojik testler ile tespit edilmiştir.

5. Bulgular

Sentetik ve doğal elmas arasındaki yapısal ayırım onların farklı kristalizasyon şartlarına ve çevrenin kimyasal kompozisyonundaki farklılıklara dayanarak gerçekleşmektedir. Bundan dolayı sentetik elmasların oluşum mekanizmaları doğal elmaslardan farklı olmaktadır.

Kristal morfolojisi onun oluşumunun nasıl gerçekleştiğini açığa vurmaktadır. Sentetik bir elmasın büyüme yapıları daha düzenli olup bir arada daha farklı bir yoğunluğa sahip olmaktadırlar. Doğal bir elmasın büyüme yapıları ise daha düzensizdir. Saf karbondan oluşan elmasların çok büyük kısmında azot bulunmaktadır. Azotlar kafes yapısı içinde gruplar halinde veya tekil olarak bulunabilir.

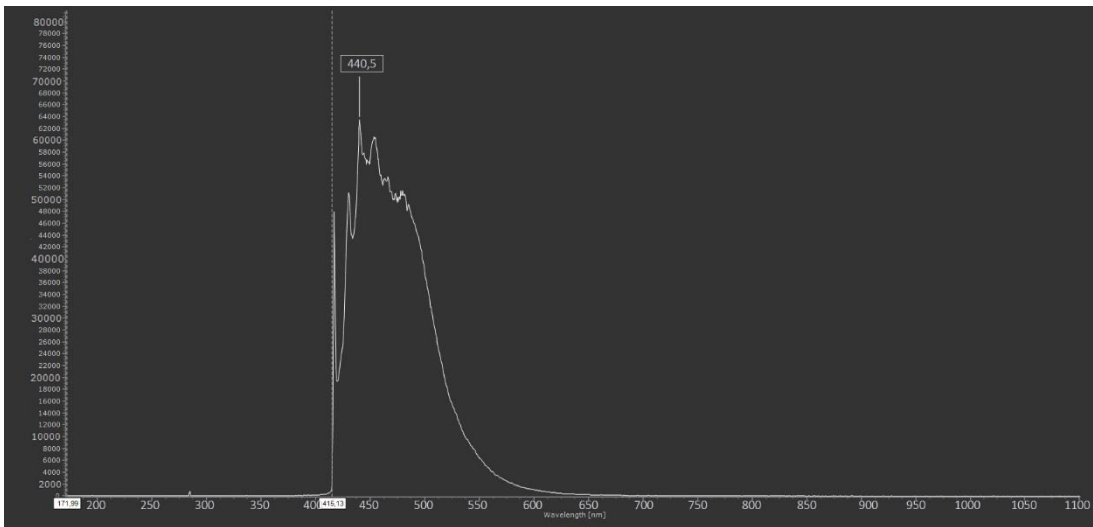
Aşağıda detaylı bilgileri verilen üç taş laboratuvarında incelenmiştir. Gemolojik analizi tamamlanan taşların FTIR cihazı ile elde edilen bilgiler de fotoğraflanmıştır (Şekil 14-15). Sentetik elmas ile doğal elmasın farklı pik değerleri verdiği ispatlanmıştır. HPHT ve CVD değerleri doğal elmas değerleri ile karşılaştırıldığında taşın laboratuvar üretimi olup olmadığı yorumlanmaktadır.



Şekil 15. Renksiz 0.90 ct doğal elmasın daylight ışık altındaki görüntüsü.

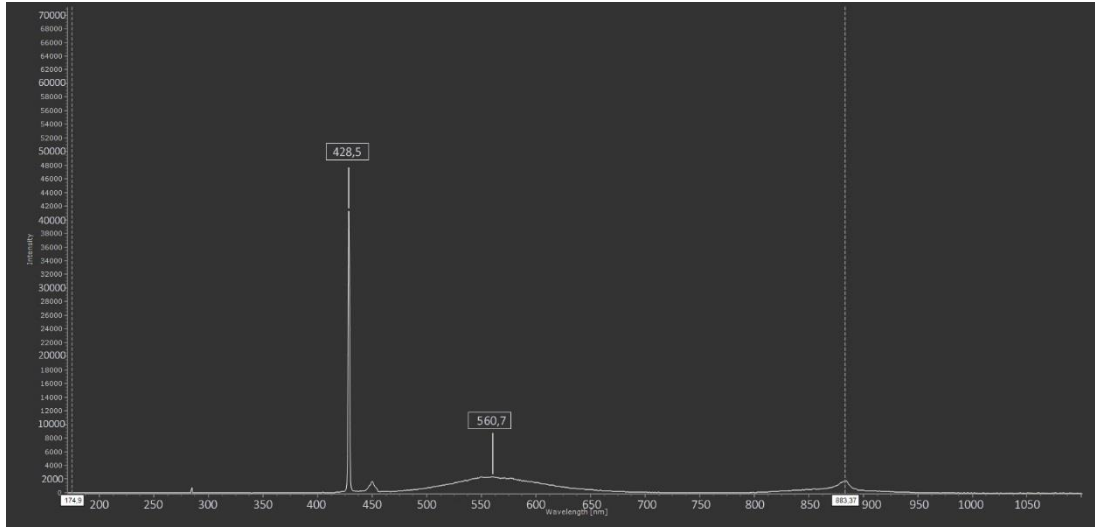


Şekil 16. Renksiz 0.90 ct doğal elmasın ultraviyole ışık altındaki görüntüsü (Floresans rengi orta mavi)



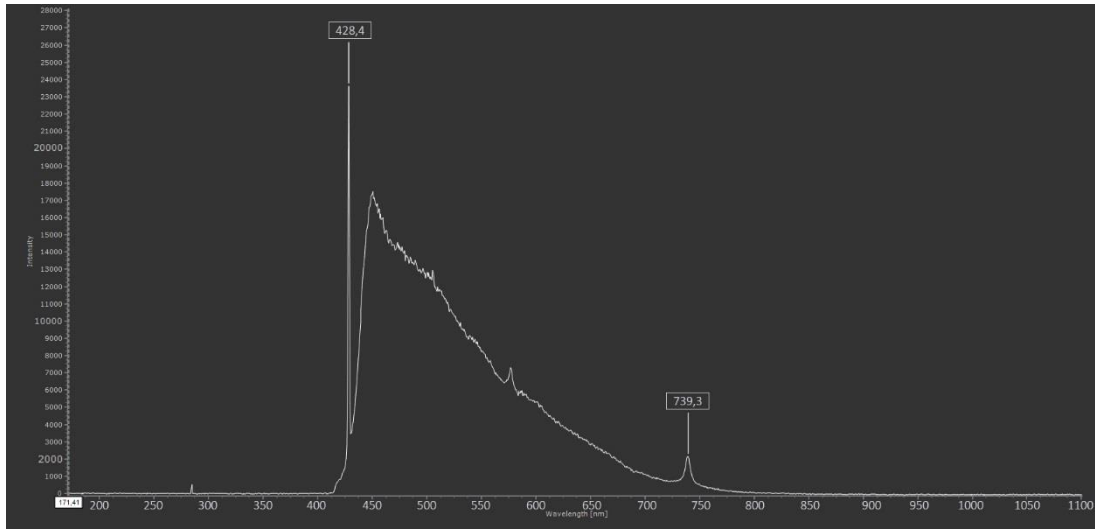
Şekil 17. Renksiz 0.90 ct doğal elmasın kızılötesi spektrum görüntüsü.

Spektrum değerlerinde görüldüğü gibi 171,99 nm , 415,13 nm ve 440,5 nm değerlerinde yüksek pik vermiştir. Doğal elmaslarda bu değer aralığında görülen pik beklenen durumdur. İçerisinde azot atomu bulunmaktadır. Floresans ve pik değerleri sonucuna göre incelenen elmasın hem doğal hemde işlem görmemiş olduğu anlaşılmaktadır.



Şekil 18. 0.40 ct HPHT sentetik elmasın kızılötesi spektrum görüntüsü.

Spektrum verilerinde 174,9 nm , 428,5 nm , 560,7 nm ve 883,37 nm değerlerinde yüksek pik vermiştir. HPHT tekniği kullanılarak üretilen laboratuvar yapımı elmaslarda bu pik değerleri olağandır. Kafes yapısı içindeki azotların birbiriyle olan durumu veya metal inklüzyonların varlığı gibi ayrıntılar kristal içinde absorpsiyonu etkilediği görülür. Floresans ve pik değerleri sonucuna göre inceleme yapıldığında elmasın HPHP tekniğiyle laboratuvarda üretildiği yorumlanabilir.



Şekil 19. 0.30 ct CVD sentetik elmasın kızılötesi spektrum görüntüsü.

İnceleme yapıldığında 171,41 nm, 428,4 nm ve 739,3 nm değerlerinde yüksek pik görülmüştür. CVD tekniği ile üretilen elmaslarda kafes yapısının durumu ve atom dizilimindeki farklılıklar bu pik değerlerini vermektedir. Floresans ve pik değerleri sonucuna göre inceleme yapıldığında elmasın CVD tekniğiyle laboratuvarda üretildiği yorumlanabilir.

6.SONUÇ

Doğal elmas kristalleri incelendiğinde kafes yapıları içinde karbon atomları dışında farklı atomlar bulunabilir. Elmasta renk farklılıklarının oluşması genel anlamda kafes içinde



bulunan azot ve bor atomuna bağlıdır. Aynı zamanda kristal büyümesi esnasında gerçekleşen kafes deformasyonları da elmas rengini belirleyici önemli bir unsurdur.

Karbon haricinde bulunan farklı atomlar, kafes deformasyonu ve büyüme yapıları elmasın renk parametresi dışında doğal olup olmaması konusunda da fikir vermektedir. Spektroskopik cihazlar kristal içindeki atomların cinsini, dizilimini ve yoğunluğunu tespit etmektedir. Aynı zamanda floresans ve fosforesans özellikleriyle birlikte elmasın büyüme yapılarına göre sentetik olup olmadığı yorumlanabilmektedir.

Araştırmada kullanılan elmasların biri doğal diğer ikisi laboratuvarında üretilen sentetik elmaslardır. İncelenen sentetik elmaslar ise CVD ve HPHT tekniği kullanılarak üretilmiştir. Araştırma esnasında üç farklı elmasın tek tek ölçümleri yapılmış, yapısal karakteristikleri belirlenmiş, ağırlıkları hesaplanmış ve cihazlardan detaylı grafikleri alınmıştır.

Kızılötesi spektrum görüntüleri incelendiğinde doğal elmasın 171,99 nm , 415,13 nm ve 440,5 nm yüksek pik verdiği görülmüştür. HPHT elmaslarda pik değerleri 174,9 nm , 428,5 nm , 560,7 nm ve 883,37 nm dir. CVD elmaslarda ise bu değerler 171,41 nm , 428,4 nm ve 739,3 nm olarak tespit edilmiştir. Farklılığın sebebi atomların dizilimi, yoğunluğu, elmas kafes yapısı ve büyüme yapılarına bağlı absorpsiyon değişkenliğidir.

Araştırma sonucunda doğal ve sentetik elmasların, laboratuvarında inceleme yapılmadan basit usülde birbirlerinden ayırt edilmesi mümkün değildir. Fiziksel ve kimyasal özellikleri aynı olan doğal ve sentetik elmaslar arasındaki fark, uygun teknik ve metotlar uygulanarak ileri spektroskopik cihazlar kullanılarak belirlenmelidir.

REFERENCES

- 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*, 50 (1), 30–45.
- Eaton-Magaña, S., & Lu, R. (2011). Phosphorescence in type IIb diamonds. *Diamond and Related Materials*, 20(7), 983-989.
- Eaton-Magaña, S., & Shigley, J. E. (2016). Observations on CVD-grown synthetic diamonds: A review. *Gems & Gemology*, 52(3), 222-245.
- Hainschwang T., Notari, F., Vadaski E. (2014). The Rhodesian Star: An exceptional asteriated diamond. *Journal of Gemmology*, 34 (4), 306–315.
- He, X., Du, M., Zhang, Y., Chu, P.K. & Guo, Q. (2019). Gemologic and spectroscopy properties of Chinese high-pressure high-temperature synthetic diamond. *JOM*, 71(8), 2531–2540.
- Hunter G., & Paparella A. (2003) New diamond age? Lab-made diamonds are dead ringers for natural ones. ABCNews.com, http://abcnews.go.com/sections/GMA/SciTech/GMA03090Diamond_synthetics_hunter.html, posted Sept. 9, 2003.
- Kaya, E. (2017). Elmaslardaki Renk Değişiminin Ft-Ir İncelemesi Ve Gemolojikel Olarak Değerlendirilmesi. (Yüksek Lisans Tezi). Dokuz Eylül Üniversitesi, Doğal Yapı Taşları ve Süs Taşları Bölümü, İzmir.
- King J.M., Shigley J.E., Gelb T.H., Guhin S.S., Hall M., & Wang W. (2005). Characterization and grading of natural-color yellow diamonds. *G&G*, 41 (2), 88–115,
- Kitawaki, H., Emori, K., Hisanaga, M. & Yamamoto, M. (2019a). Current production of synthetic diamond manufacturers in Asia. 36th International Gemmological Conference, Nantes, France, 27–31 August, 27–29.
- Kitawaki, H., Emori, K., Hisanaga, M. & Yamamoto, M. (2019b). Manufacturers of synthetic gem diamonds in China and India and their products. 2019 Annual Meeting of the Gemmological Society of Japan, abstract 5 (in Japanese).



- Lanigan, P. M., & McGuinness, C. D. (2021). Laboratory-grown Diamonds: Information Guide to HPHT-grown and CVD-grown Diamonds. *The Journal of Gemmology*, 37(5), 547-548.
- Lu, T., Ke, J., Lan, Y., Song, Z., Zhang, J., Tang, S., ... & Wu, X. (2019). Current Status of Chinese Synthetic Diamonds. *Journal of Gemmology*, 36(8).
- Magana, S.E., James E. Shigley, & Christopher M. Breeding, (2017). Observations on HPHT-Grown Synthetic Diamonds: A Review, Gemological Institute of America.
- Shigley, J. E. (2016). HPHT and CVD Diamond Growth Processes: Making Lab-Grown Diamonds. <https://www.gia.edu/hpht-and-cvd-diamond-growth-processes>.
- Shirey, S. B., & Shigley, J. E. (2013). Recent Advances In Understanding The Geology Of Diamonds. *Gems & Gemology*, 49(4).
- Smith, E. M., Shirey, S. B., Nestola, F., Bullock, E. S., Wang, J., Richardson, S. H., & Wang, W. (2016). Large gem diamonds from metallic liquid in Earth's deep mantle. *Science*, 354(6318), 1403-1405.
- Tairus-Gems (2021). High Pressure High Temperature (HPHT) method <https://tairus-gems.com/hpht-method>.
- Theisen, V.P. (1990). Diamond grading ABC (10th Ed.). (E. Stern, Trans.) New York, Antwerp: Rubin+Son. (Original work published 1990)
- 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 (CVD) method. *Gems Gemol*, 39(4), 268-83.
- Watanabe K., Lawson S.C., Isoya J., Kanda H., & Sato Y. (1997). Phosphorescence in high-pressure synthetic diamond. *Diamond and R*