

Synthetische Diamant

AUTEUR: DR. IR. E. WALCH

Synthetische diamant bestaat er al enige tijd. De laatste tien jaren is de prijs ervan zover gedaald dat het een prijsgunstig alternatief wordt voor natuurlijke diamant. Om het iets duurder te laten klinken wordt het aan de consument als “Labgrown Diamond” aangeboden. Het blijft echter een materiaal dat onbeperkt bijgemaakt kan worden en niet het unieke karakter van een natuurlijk gevormde diamant heeft. Er zijn twee processen om deze diamant te maken die fundamenteel verschillend zijn. Vorming bij extreem hoge druk (het HPHT proces) of juist in een vacuüm (het CVD proces). Hieronder wil ik het verschil van beide processen op de kristalvorm aangeven.

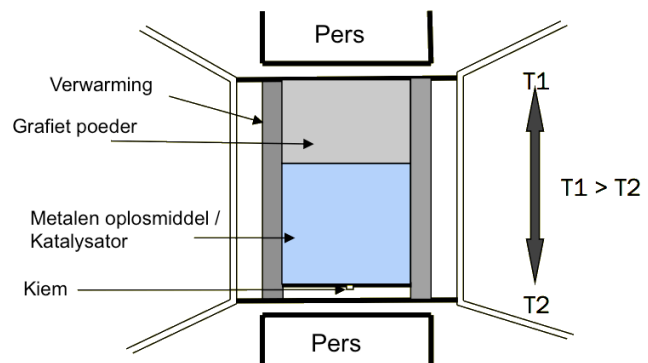
De HPHT synthese

De temperatuurgradiënt methode

De afkorting HPHT staat voor **H**igh **P**ressure **H**igh **T**emperature. Dit is een proces dat bij hoge druk plaats vindt omdat koolstof bij lage druk in grafiet uitkristalliseert. Bij het uitkristalliseren lopen normaal twee processen parallel. De kiemvorming en de kristalgroei. Voor kiemvorming heb je een grotere oververzadiging nodig dan voor de groei zelf. Omdat je meestal grote stenen wilt hebben in plaats van veel kleine, worden de omstandigheden zo gekozen dat er alleen groei optreedt en geen kiemvorming.

Omdat er geen kiemvorming plaats heeft in de drukcel, moet je beginnen met het op de bodem leggen van een aantal kiemkristallen. Dat zijn kleine kristallen uit een eerdere synthese of natuurlijke kristallen. De drukcel wordt vervolgens met een metaal gevuld met daar bovenop een laag grafiet.

Na het op druk brengen van de drukcel verhoog je de temperatuur, waarbij je bovenin de drukcel een hogere temperatuur hebt dan onderin. Bovenin lost het grafiet langzaam op in het gesmolten metaal. Onderin is het kouder en kristalliseert het koolstof uit op de kiemkristallen die nu langzaam groeien. Als je dit proces maar lang genoeg voortzet kun je hier grote kristallen laten groeien.



Dit proces wordt de “temperatuurgradiënt methode” genoemd. De ontstane kristallen hebben steeds de kubus-octaëdervorm. (zie verderop) Als je goed naar nevenstaand plaatje kijkt, zie je ook steeds het kiemkristal zitten in een van de kubusvlakken.

De kwaliteit van deze stenen zit in de range vsi-si-piqué. Als insluitsel komt grafiet en metaal voor. Bij een klein deel zelfs zoveel metaal dat het aan een sterke magneet blijft hangen.

De egale temperatuur methode.

De laatste jaren is er een nieuwe methode bijgekomen voor diamant in edelsteen kwaliteit, waarbij geen kiemkristallen gebruikt worden. Hierbij wordt grafiet in een metaal opgelost totdat de oplossing verzadigd is. Dit gebeurt bij een zo laag mogelijke druk waarbij

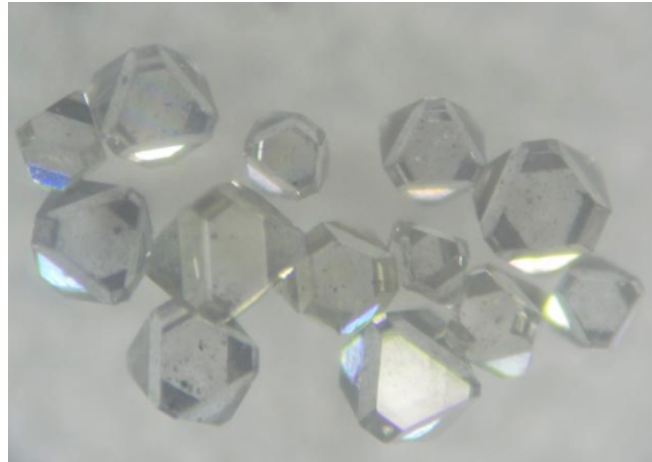


nog diamantvorming kan optreden. Daarna wordt de druk langzaam opgevoerd waardoor de oplossing oververzadigd raakt en zich kiemkristallen vormen die bij verdere drukverhoging langzaam verder groeien.

Omdat er bij dit proces geen onbeperkte hoeveelheid grafiet uit de oplossing kan uitkristalliseren, kun je er alleen veel kleine kristallen mee maken. Vroeger werd dit proces alleen gebruikt om 'geel diamantzand' te maken, dat in diamantgereedschap gebruikt werd. Nu kunnen er tot 1,5 mm grote kleurloze kristallen of tot 4 mm gele kristallen mee gemaakt worden. In een stikstofloze omgeving, die voor kleurloze stenen nodig is, heb je veel meer kiemvorming en dus veel meer, maar kleine stenen.

De kristallen zien er ook meer uit als octaëders met slechts kleine kubusvlakken. Door de kristallisatietemperatuur hoog te kiezen kunnen zelfs mooie octaëders gemaakt worden zonder de kubusvlakken op de punten.

Met deze methode raakt er meer metaal ingesloten dan met de temperatuurgradiënt methode. De zuiverheid ligt in de range si-piqué en het grootste deel van de stenen bevat zoveel metaal als verontreiniging dat het aan een sterke magneet blijft hangen.



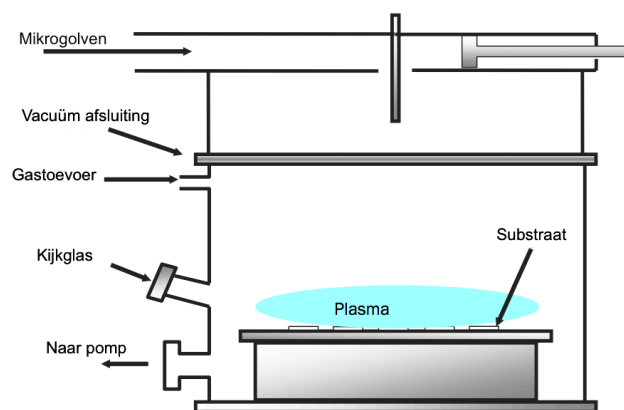
De CVD Synthese

De afkorting CVD staat voor **C**hemical **V**apour **D**eposition. Hierbij laat men vanuit een plasma in vacuüm, koolstof neerslaan op een ondergrond. Om te voorkomen dat het koolstof als grafiet neerslaat moet de ondergrond al een diamantrooster hebben. Het proces begint daarom met het plaatsen van heel dun gezaagde plakjes diamant op de bodem van de vacuümkamer.

Het koolstofplasma wordt gecreëerd door een koolwaterstof, zoals methaan, heel sterk in een vacuüm te verhitten met magnetronstraling. De temperatuur wordt hierbij zo hoog dat het methaan uit elkaar valt in losse waterstof en koolstof atomen. Dit vormt dan een plasma.

Bij dit proces ontstaan er toch af en toe grafietkristallen op het diamantoppervlak. Om te voorkomen dat dit grafiet ingebouwd wordt, moet de reactor periodiek uitgezet worden om het diamantoppervlak weer schoon te polijsten. Je kunt er in dit stadium ook opzettelijk een 'beschadiging' in aanbrengen. De Beers zet er in dit stadium een 0,3 mm groot 'lightbox' logo op, wat later in de kern van de steen terecht komt en de steen onuitwisbaar als synthetisch herkenbaar maakt.

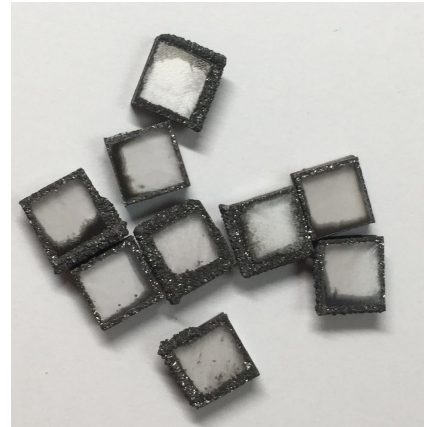
Een ander, niet te voorkomen, probleem is dat er ook waterstof in het plasma zit, wat voor een klein deel in het diamantrooster terecht komt. Dit waterstof raakt opgesloten in de vrije ruimte tussen de koolstofatomen en zorgt ervoor dat de gecreëerde plaatjes een bruine kleur krijgen. Om dit waterstof uit het rooster te krijgen worden de plaatjes in een volgende stap in een HPHT drukvat gelegd en gedurende langere tijd bij hoge temperatuur verhit. Des te hoger de temperatuur, des te beweeglijker de



waterstof is en des te sneller de waterstof uit het rooster verdwijnt. Als dit verhitten maar lang genoeg gebeurt, worden de plaatjes volledig wit en zijn river kleuren te bereiken.

Hiernaast staan een paar typische kristallen zoals ze uit de reactor komen. Aan de zijkant vormt zich een dikke korst grafiet, maar het oppervlak bestaat uit diamant omdat daar elke beginnende grafietvorming steeds weer weggepolijst wordt.

De zuiverheid van stenen met de CVD methode liggen in de range vvs_i-vsi-si. Dus hoger dan met de HPHT methode te bereiken is. De soorten insluitsels lijken doorgaans veel op de insluitsels die je in natuurlijke diamant ziet, zodat je er met de loep geen verschil in kunt ontdekken.



De diamant kristallen

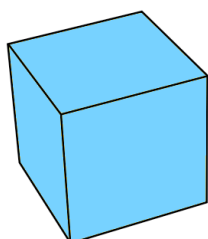
Zoals de eerdere plaatjes aangeven, zien de ruwe kristallen van synthetische diamant er meestal anders uit als die van natuurlijke diamant. Dit komt doordat de aangroei-snelheid van de soorten kristalvlakken anders is door een andere kristallisatie-omgeving. Hierbij bepalen de langzaamst groeiende kristalvlakken de vorm van het kristal. De snelst groeiende vlakken verdwijnen. Dit is misschien niet wat je intuïtief verwacht, maar voer het volgende gedachte-experiment maar eens uit.

Leg een dobbelsteen op tafel en leg er vervolgens een boek bovenop. Laat deze dobbelsteen nu groeien door aangroei van de vrije vlakken. Je zult ontdekken dat je nu een kristal hebt met twee heel grote vlakken. Dit waren juist de bedekte vlakken zonder groeisnelheid. In de praktijk kan iets soortgelijks gebeuren. De atoomafstand in de verschillende soorten kristalvlakken is verschillend, waardoor verontreinigende stoffen uit de oplossing een voorkeur kunnen hebben bepaalde vlakken meer te bedekken en daardoor de aangroei van die vlakken vertragen.

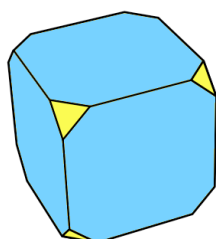
Diamant heeft een kubisch kristalrooster. Een kubisch rooster kristalliseert uit in kubussen, octaëders en/of rombendodecaëders. Bij natuurlijk gevormde diamant zijn het de acht octaëdervlakken die het traagst groeien en de vorm gaan bepalen. Daarnaast heb je ook diamant board. Deze kristallen zijn gevormd in een omgeving waar juist de kubusvlakken de traagste groei hebben en dus het uiterlijk bepalen.

Bij kunstmatige stenen wil je natuurlijk maximale groei en probeer je de omstandigheden zo te kiezen dat je geen vlakken hebt die de aangroei vertragen. In het HPHT proces groeien alle vlakken ongeveer even snel en krijg je een kristal waar zowel de kubus als de octaëder in zit. Zie onderstaande figuur waar de kubusvlakken in het blauw aangegeven zijn en de octaëdervlakken in het geel.

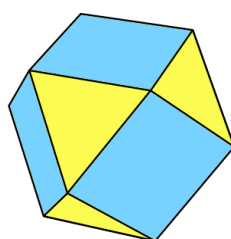
Als je naar het kristal nummer 3 kijkt en stelt je voor dat de gele vlakken veel sneller aangroeien, dan merk je dat de vorm in de richting van nummer 1 gaat. En als je je voorstelt dat de blauwe vlakken sneller groeien, dan krijg je nummer 5.



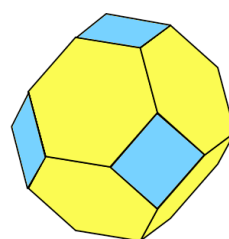
1



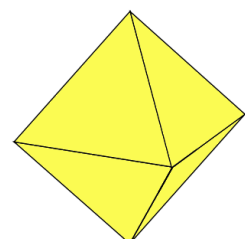
2



3

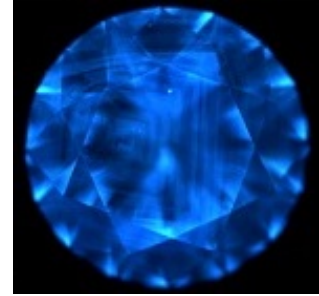


4



5

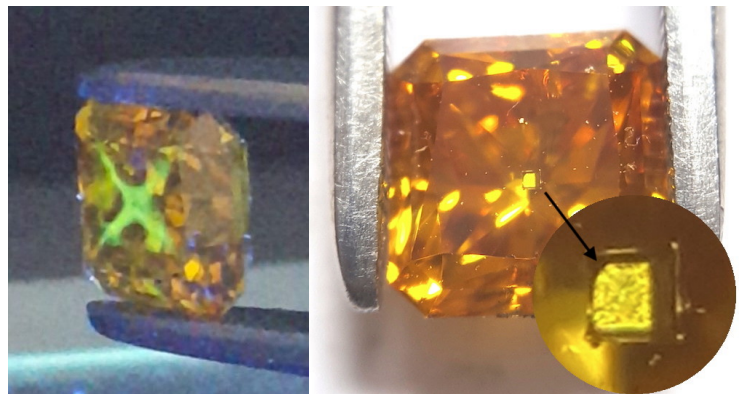
Nu kun je denken dat de kristalvorm niet meer zichtbaar is bij geslepen stenen, maar dat is niet zo. Je hebt tijdens de groei altijd variaties in de samenstelling van het oppervlak doordat er meer of minder roosterdefecten ontstaan. Veel van deze defecten geven een zwakke fluorescentie bij sterke bestraling met zeer kortgolvig licht. Alle diamant is ondoorzichtig voor UV licht van 225 nm, zodat je alleen naar fluorescentie van het oppervlak kijkt als je de steen belicht met dit zeer kortgolvig UV licht. Net als bij een boom, waar je bij het doorzagen de jaarringen gaat zien, kunnen zo de groeipatronen bij geslepen diamant zichtbaar gemaakt worden. Laboratoria gebruiken daarvoor o.a. de [Diamondview™](#) apparaten die door de Beers ontwikkeld zijn. Zie nevenstaande foto waar de groeiringen van een natuurlijke octaëder zichtbaar worden.



Herkennen van synthetische diamant

Voor de juwelier is het zonder dure technische middelen meestal niet mogelijk om een synthetische steen te herkennen. De klassieke diamanttesters zijn hier onbruikbaar omdat synthetische diamant wel echte diamant is en geen simulant zoals zirkonia of moissaniet.

Toch zijn er soms wel aanwijzingen dat de steen synthetisch moet zijn. Als de slijper ter goeder trouw is en de steen als synthetisch verkoopt, heeft hij geen reden om het kiemkristal bij een HPHT steen weg te slijpen. Deze blijft dan als insluitsel in de tafel achter. Met een loep is die dan te zien. (zie foto)



Bij gele of cognac stenen uit de HPHT synthese kunnen zich in de kubus vlakken veel meer groen fluorescerende structuren vormen dan in de octaëder vlakken. Bij een geslepen steen vind je

dat terug in de vorm van een groen, kruisvormig fluorescentiepatroon. Zo'n patroon geeft aan dat de steen als een kubus-octaëder gegroeid is en niet als een octaëder.

Stikstof clusters

Een ander kenmerkend verschil tussen natuurlijke en synthetische stenen is de aanwezigheid van bepaalde stikstof clusters. 98% van alle natuurlijke diamant bevat stikstof. Bij de vorming van de kristallen worden de stikstof atomen altijd als geïsoleerde atomen ingebouwd. Dit geldt zowel voor synthetische als natuurlijke kristalvorming. Geïsoleerde stikstof atomen geven diamant een gele kleur. (zie ook het GIA artikel "[The type classification of diamonds](#)")

Omdat stikstof vijfwaardig is, wil het eigenlijk nog een binding aangaan met een ander stikstof atoom. Natuurlijke diamant heeft zich doorgaans een paar honderd miljoen jaar onder de aardkorst opgehouden bij een hoge temperatuur. Dit heeft de stikstof de tijd gegeven om zich in zogenaamde A en B clusters te groeperen. Een A cluster bestaat uit twee naast elkaar gelegen stikstofatomen en een B cluster bestaat uit 4 stikstofatomen die zich rond een roostergat gegroepeerd hebben. Zowel de A als B clusters hebben geen kleur waardoor de diamant door de clustervorming steeds kleurlozer wordt en zelfs de river kleur kan krijgen. Zie ook het artikel: "[Waarom is alle diamant niet geel](#)".

Naast de A en B clusters komen er ook tussenvormen voor zoals één, twee of drie stikstofatomen rond een roostergat. Al deze clusters zijn in een laboratorium via infraroodspectroscopie goed te

onderscheiden. In combinatie met onderzoek naar de groeistrukturen kunnen ze dan een natuurlijke vorming vaststellen.

De UV-C tester

Bij kleurloze diamant is het iets gemakkelijker om synthetisch geproduceerd of natuurlijk gevormd te onderscheiden. 98% van de natuurlijke stenen bevat zoveel geclusterd stikstof, in de vorm van A-clusters, dat de steen ondoorzichtig wordt voor [UV-C straling](#) van 240 tot 280 nm. A-clusters absorberen deze UV-C straling terwijl de steen transparant is bij deze golflengtes in afwezigheid van de A-clusters.

Kleurloze synthetische diamant kan alleen in het stikstof vrije type II gemaakt worden, dat transparant is voor UV-C staling. Deze UV-C transparantie kan gedetecteerd worden met apparaten die tegenwoordig al voor zo'n € 550 te koop zijn. Als een kleurloze diamant ondoorzichtig is voor UV-C staling, heb je de zekerheid dat hij natuurlijk gevormd is. (Link: [UV-C tester in actie](#))

Het belangrijkste probleem van de UV-C testers is dat 2% van de natuurlijke stenen van het type II is en ca 0,5% is van het type lab. Beide geven dezelfde reactie als een synthetische diamant. Als de tester aangeeft dat hij natuurlijk is, dan kun je ervan uitgaan dat het klopt. Geeft hij synthetisch aan, dan kan het nog steeds een natuurlijke type II steen zijn of een natuurlijke type lab steen met alleen B clusters.

De overgang van wel of niet doorlatend voor UV-C licht is ook geen plotselinge overgang. Op de grens van type I en type II zijn de stenen half doorschijnend. De testers zijn zo geïkt dat de uitslag "natuurlijk" altijd klopt. Dit heeft tot gevolg dat de kleine stenen die op de grens zitten, al zoveel licht doorlaten dat ze als type II aangemerkt worden. Naar mijn ervaring klopt die 2% type II voor stenen van 10 puntjes en groter, maar geven ze bij natuurlijke 1 punters al bij 4 à 5% type II aan.

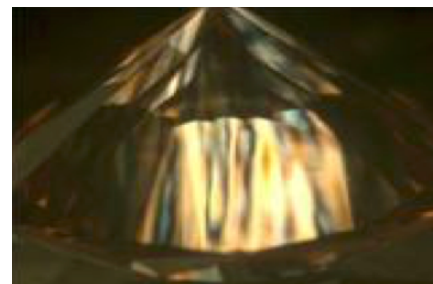
Gepolariseerd licht

Met een [polariscope](#) kun je ook verschillen zien. Door het ontbreken van stikstof in het kristalrooster, is type II diamant gevoeliger voor plastische deformatie. Natuurlijke type II stenen bevatten daardoor eigenlijk altijd interne mikrospanningen, opgelopen tijdens het langdurig verblijf onder de aardkorst. Deze [spanningen](#) zijn met gekruiste polarisatiefilters zichtbaar te maken. (Dat kunnen zelfs de gekruiste glazen van een polaroid zonnebril zijn) Vooral de zogenaamde 'tatami patronen' zijn een teken van plastische deformatie die alleen bij natuurlijke diamant voorkomt. Op de foto hiernaast zie je de zich kruisende lijnen die veroorzaakt worden door het in twee richtingen afschuiven van kristalvlakken. Dit patroon doet denken aan een geweven matje (tatami in het Japans).



HPHT stenen bevatten geen interne spanningen en zijn daardoor geheel vrij van dergelijke tatami patronen bij gekruiste polarisatiefilters.

Direct na de synthese zitten de CVD stenen nog vol spanningen, maar die hebben een ander uiterlijk dan bij natuurlijke stenen. De structuur van deze spanningen wordt omschreven als zuil-achtig. (zie foto) Bij stenen met een bruinige tint zie je deze structuren duidelijk. Door de HPHT nabehandeling om de CVD stenen, die bruinig uit de reactor komen, geheel wit te krijgen, verdwijnen deze spanningen vaak volledig en zien de stenen er volledig egaal uit onder een polariscope. De laatste tijd krijgt men de stenen steeds vaker goed wit zonder een intense HPHT nabehandeling en kun je deze zuilvormige structuren ook bij erg witte stenen zien. Het beoordelen van de type II stenen via gepolariseerd licht vraagt niet om dure apparatuur, maar vereist wel enige oefening.



Blauwe fluorescentie

Niet alle B clusters zullen compleet zijn. Bij een deel zitten er nog maar 3 stikstofatomen rond een roostergat (een N3V cluster). Deze stikstof clusters zijn verantwoordelijk voor de blauwe fluorescentie van een diamant bij belichting met UV-A licht. Zo'n N3V cluster zul je alleen aantreffen in stenen waar al veel stikstof in zit en niet in een kleurloze synthetische steen. Als een kleurloze steen blauw fluoresceert is dat een teken van natuurlijke vorming. ca 25 tot 30% van de natuurlijke diamant vertoont zichtbare fluorescentie onder een standaard UV-A lamp. (b.v. de [Osram Dulux L UVA 18W/78](#))

Elektrische geleiding

Diamant is een goede isolator. Door het aanbrengen van 3 of 5-waardige elementen in het kristalrooster kan het een halfgeleider worden. Denk aan het element Boron dat natuurlijk in diamant kan voorkomen en er een p-type halfgeleider van maakt. Bij het hpht en cvd proces worden sporen van andere elementen toegevoegd om de kristallisatie efficiënter te laten verlopen. Zo geeft een toevoeging van 8 ppm stikstof aan het gasmengsel bij het CVD proces al een verdubbeling van de groeisnelheid. Ook bij het hpht proces heeft stikstof een positief effect op de productie.

Natuurlijke kleurloze diamant begint pas stroom te geleiden bij spanningen boven de ~1 megavolt per mm. Deze spanning waarboven een materiaal zijn isolerend vermogen verliest noemen we de [doorslagspanning](#). Geïsoleerde stikstofatomen in het kristalrooster verlagen de doorslagspanning van diamant waardoor het al bij lagere opgelegde spanningen stroom geleid.

De snelle kristalgroei bij de productie van synthetische diamant zorgt voor meer onregelmatigheden in de roosteropbouw dan bij een natuurlijke steen, wat ook een verlagend effect heeft op de doorslagspanning. Dit omdat er dan veel meer koolstofatomen zijn met vrije electronen omdat ze niet allemaal met vier omringende atomen een binding zijn aangegaan. Bij diamanten die voor de hoogspanningselectronica gemaakt worden, moet de doorslagspanning hoog zijn. Voor diamanten die als sieraad gebruikt worden is de doorslagspanning niet belangrijk en kiest men eerder de snellere en dus goedkopere productiemethode.

Laat het meten van deze doorslagspanning nu net de werking van een moissaniet tester zijn. Moissaniet heeft een veel lagere doorslagspanning dan diamant en zal al stroom gaan geleiden bij het aanbrengen van een spanning van 300 tot 1000 volt. Als een moissaniet tester zulke geleidende eigenschappen waarneemt, zal hij de steen als moissaniet bestempelen. Omdat ook een flink deel van de synthetische diamant een verlaagde doorslagspanning heeft, zullen de moissaniet testers deze ook als moissaniet bestempelen.

Bij natuurlijke diamant zal een moissaniet tester alleen bij gekleurde stenen kunnen reageren en nooit bij een kleurloze diamant. En dan voornamelijk bij de blauwe stenen die van het type IIb zijn. In deze stenen zorgt het element boron dat er stroom door de steen gaat lopen. Dit kan al gebeuren bij stenen waar zo weinig boron in zit dat je eigenlijk geen blauwe kleur waarneemt. Type IIb diamanten zijn echter zo zeldzaam dat de kans klein is dat je die als juwelier ooit tegenkomt bij het testen.

Bij een kleine, niet representatieve, test van 150 stenen werd 6% van de witte CVD en 15% van de witte HPHT stenen als diamant weergegeven en de rest als moissaniet. (gebruikte tester: SmartPro Reader I)

Als een moissaniet tester aangeeft dat het moissaniet is, kan het daarom ook een synthetische diamant zijn. Andersom is het natuurlijk geen garantie dat het natuurlijk gevormde diamant is als de tester "diamant" aangeeft, omdat niet alle synthetische diamant geleidend is bij de opgelegde spanning. Tegen meerkosten bij de synthese kan een fabrikant er voor zorgen dat zijn diamant niet door een moissaniettester herkend wordt. Om zeker te zijn dat het een moissaniet is en geen synthetische diamant met lage doorslagspanning, kun je met de loep naar een aanwezige dubbelbreking zoeken, zoals beschreven in het artikel: "[het herkennen van moissaniet](#)".

Als je roze LabGrown of roze treated natural stenen analyseert, zie je een opvallend verschijnsel. Op het moment dat er stroom door de steen gaat lopen bij de test, en de steen dus als moissaniet gezien gaat worden, straalt de diamant een beetje UV licht uit. Bij andere stenen zie je dat niet, maar omdat deze roze kleuren sterk oranje oplichten bij UV licht, zie je deze stenen vaak even oranje oplichten tijdens de moissaniet-test. Je moet het wel in een vrij donkere omgeving doen om dit waar te nemen.

Zie voor meer info over Labgrown diamant de site van de GIA: [Identifying Lab-Grown Diamonds](#) of mijn artikel: [Waarschuwing LabGrown diamant](#)
