

A study on the identification of HPHT diamond by the photoluminescence

Young-Chool Kim[†] and Pan-Chae Kim

Department of Gemological Engineering, Dongshin University, Naju 520-714, Korea

(Received November 20, 2002)

(Accepted January 21, 2003)

Abstract The PL data bases reveal the fact that a part of lattice of HPHT treated diamond is reconfigured by the reduction, elimination, generation, and movement of vacancies and interstitials as well as of impurity elements. In particular, this very sensitive method clearly illustrated that minute amount of nitrogen impurities is present in all of these type IIa diamonds, and reveal the presence of a considerable number of point defects dispersed throughout the crystal lattice.

Key words HPHT diamond, Photoluminescence, Point Defect, N3 system, H3 system

PL을 이용한 HPHT 처리된 다이아몬드 감별에 관한 연구

김영철[†], 김판채

동신대학교 대학원 보석공학과, 나주, 520-714

(2002년 11월 20일 접수)

(2003년 1월 21일 심사완료)

요 약 PL data에 의해 다이아몬드가 HPHT(고온고압)으로 처리하는 과정을 거치면서 격자 내에 불순물 원자 뿐만 아니라 공공과 침입형 원자의 움직임과 감소, 소멸, 생성 등으로 일부 격자가 재배열됨이 드러났다. 특히, PL spectrum은 Type IIa 다이아몬드가 가지는 매우 작은 양의 질소 불순물도 명확히 나타났으며, 이로 인해 상당한 수의 점결함이 결정 격자 내에 분산되어 있음을 알 수 있었다.

1. 서 론

GE(General Electric)사는 1999년 3월 Brownish color의 Type IIa 다이아몬드를 HPHT(고온고압: High Pressure High Temperature) 처리에 의해 무색(Colorless)이나 거의 무색(Near colorless)으로 변화시키는 공법을 개발하여 LKI(Lazare Kaplan International)의 자회사인 POL(Pagagus Overseas Limited)를 통해 시장에 배포하였다[1, 2].

GE에 의해서 처리된 다이아몬드는 거들면에 GE POL이라는 Laser 각인이 되어 있어서 쉽게 구분할 수 있다[3, 4]. 그러나, 그 깊이 정도가 매우 얇기 때문에 중량의 손실이 거의 없이 재연마를 통하여 제거시킴으로써 처리된 다이아몬드라는 사실을 모르는 경우와 GE 이외에서 처리되는 경우에는 표기하지 않음으로 인해 모른 채 거

래가 이루어질 가능성이 높게 되었다. 이러한 경우로 인한 피해는 다이아몬드 시장에 커다란 파장을 불러 올 수 있기에, 세계의 각 감정 기관과 관련된 연구기관에서는 이를 감별해 내기 위한 연구[5]가 최근 활발히 이루어지고 있다. 본 연구에서는 이를 감별해 내기 위해 PL(Photoluminescence)[6]을 사용하였으며 PL Spectrum data를 해석에 의해 처리된 다이아몬드와 처리되지 않은 다이아몬드의 감별을 시도하였다.

2. 실험 방법

다이아몬드는 UV 또는 Visible Light에 의해 여기(Excitation) 되었을 때 일부 점결함은 발광(Luminescence)을 한다[7]. 이처럼 어떤 물체가 빛을 받아 가시광선을 방출하는 현상을 발광이라고 하며 이는 형광체에 흡수되는 외부에너지의 형태에 따라 다르다.

형광체에 흡수되는 외부에너지의 형태에 따라 광발광(PL)[8], 전계발광(EL), 음극선발광(CL) 등으로 구분

[†]Corresponding author
Tel: +82-2-3672-2800
Fax: +82-2-3672-2803
E-mail: hanmilab@hanmilab.co.kr

한다.

Photoluminescence(PL)는 Photon을 이용하여 에너지를 방출하며, EL(Electroluminescence)은 전기장을 걸어줌으로서 빛에너지를 방출한다. CL(Cathodoluminescence)[9]은 전자를 이용하여 에너지를 방출한다.

이렇게 물질의 고유 광흡수에 의한 전자와 공공의 생성과 불순물에 기인하여 여기가 되면, 어떤 파장의 빛을 흡수하여 에너지를 얻게 되고, 저에너지 준위로부터 고에너지 준위로 전자를 들뜨게 한다. 이것은 원자나 분자에서는 바닥 상태에서 들뜬 상태로의 천이로서 표현할 수 있는데 들뜬 상태에서 일정시간이 지나면 전자는 바닥 상태로 되돌아온다. 발광체에서 이러한 천이를 하는 동안에 에너지의 일부 또는 전부를 빛의 형태로 방출하게 된다. 이때 방출되는 빛이 PL이고 이 PL Spectrum은 물질의 성질에 대한 정보를 얻어내는데 중요한 역할을 하며, 물질의 구조나 불순물의 전자상태를 알기 위해 사용되어지고 있다. 여기 과정으로는 물질의 고유 광흡수에 의한 전자와 공공의 생성, 그리고 포함된 불순물에 의한 여러 전이 차이이다[10]. 발광 과정은 천이에 의한 것이므로 발광 스펙트럼은 여기된 스펙트럼보다 장파장에서 관측된다. 이러한 원리를 바탕으로, 처리된 다이아몬드(HPHT)와 처리되지 않은 다이아몬드의 PL을 측정함으로써 다이아몬드 탈색 여부를 가리고자 하였다 [11].

본 연구에서는 Excitation Source로 He-Cd Laser(325 nm)와 Ar-ion Laser(514 nm)를 사용하였으며 측정 범위는 330~900 nm로 하였다. 실온과 저온에서 모두 측정하였으며 특히 저온은 Cryogenic system으로 93 K에서 측정하였다.

본 연구에 사용된 PL장치를 Fig. 1에서 나타내었다. Light Source(Ar-ion laser 또는 He/Cd laser)로부터 여기된 광이 Chopper를 지나 Crystat안에 고정 되어있는 시료에 쏘여지게 되고 Monochromator를 지나 검출기에 검출된다. 이 신호를 Lock-in 증폭기(Amplifier)를 사용하여 증폭시킨 후 Computer로 확인하였다.

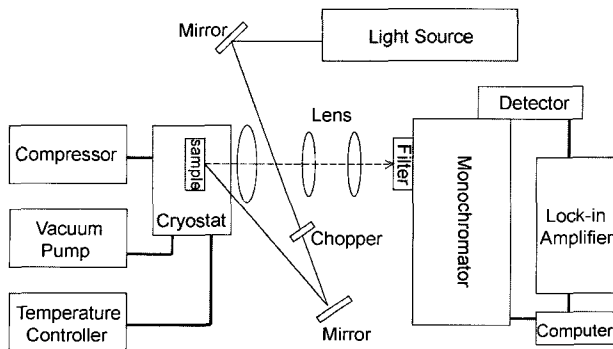


Fig. 1. Diagram of photoluminescence spectrometer.

3. 결과 및 고찰

3.1. 다이아몬드의 결함(Defect)과 Color center

다이아몬드는 크게 불순물(Impurity)의 종류와 양에 의해 Type이 분류되는데 질소의 존재 유무에 따라 Type I과 Type II로 나누어진다. Type I에 속한 다이아몬드는 질소 원자가 그룹으로 존재하는 Type Ia와 질소 원자가 각각 고립된 형태로 존재하는 Type Ib로 나뉜다. Type II에 속한 다이아몬드는 IR(적외선)스펙트럼에서 10 ppm 이하로 아주 미미하기 때문에 질소의 흔적이 감지되지 않는 Type IIa와 붕소 원자들이 존재하는 Type IIb로 나뉜다[12].

다이아몬드의 발색[13]과 관련된 결함은 다이아몬드 격자(Lattice)내의 원자 주위에서 나타나는 점결함(Point Defect)과 관련이 있다. Figs. 2, 3, 4에서는 공공(Vacancy)[14], 침입형(Interstitial), 치환형 불순물(Substitutional impurity) 그리고, Type IIa 다이아몬드의 HPHT(고온고압) 과정과 관련된 주요한 점결함[11, 15, 16]을 2차원적으로 나타내어 보았다.

Fig. 2에서 보여주는 이들 치환형 불순물들은 적외선

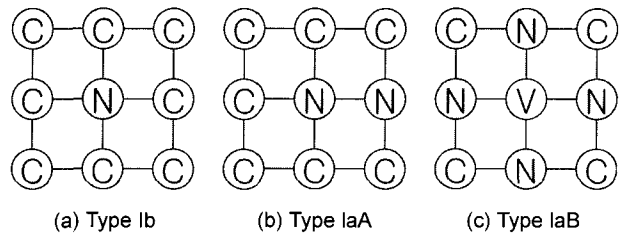


Fig. 2. Diamond types.

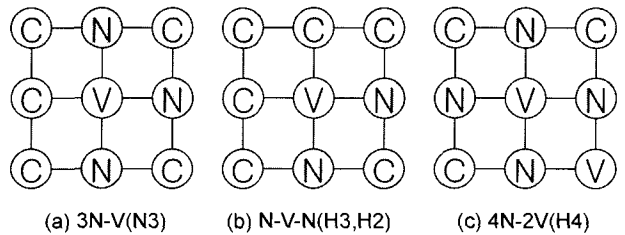


Fig. 3. Nitrogen-vacancy defect centers.

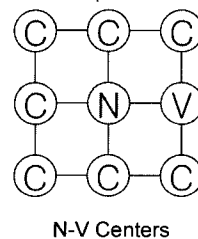


Fig. 4. N-V centers.

영역에서 구분될 수 있는 특별한 모습이 나타나고, IR Spectroscopy에서 검출된다(1000~1500 cm^{-1})[12]. Type Ib 다이아몬드에서 탄소 원자는 질소 원자에 의해 치환되며 Type Ia 다이아몬드는 Fig. 2의 (b), (c)에서처럼 치환형 질소 원자의 집합체(Aggregate)이다.

대부분의 일반적인 다이아몬드 Type은 질소원자를 한 쌍으로 가지고있고 A 집합체인 IaA와 4개의 질소원자가 하나의 공공을 둘러 싸고있고 B 집합체인 IaB이다. 그리고, IR Spectrum에서 질소의 불순물을 보여주지 않는 것은 Type IIa로 분류되며 이들 type의 다이아몬드는 매우 드물다[17].

Fig. 3에서의 다이아몬드 구조는 치환형 질소 불순물과 공공이 조화가 된 추가적인 결함 센터(Defect Center)[18]를 나타내고 있다. 여기에는 3개의 질소 원자가 하나의 공공에 둘러 쌓여있는 N3 System과 1개의 공공과 2개의 질소 원자를 가지고 있으며 A 집합체와 관련이 있는 H3와 H2 System, 2개의 공공과 4개의 질소 원자를 가지고 있으며 B 집합체와 관련이 있는 H4 System을 포함한다.

Fig. 4에서는 질소-공공(N-V) Center를 보여주고 있다.

하나의 질소원자는 하나의 공공과 밀접해 있다. 이들과 관련된 점결함(Point defect)은 다음의 PL data에서 얻어졌다.

Table 1
Summary of 565/575/587/637 nm luminescence in untreated and HPHT-treated type IIa samples of D color grade (514 nm Ar ion laser excitation)

Category	Total no.	565 nm	575 nm	587 nm	637 nm
GE POL	8	8	4	8	0
Untreated	4	4	4	4	0

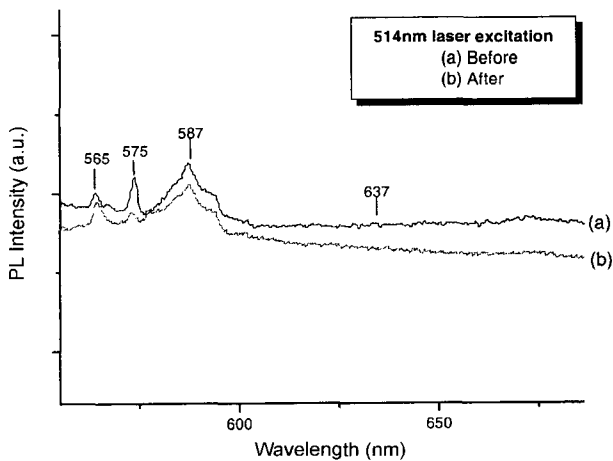


Fig. 5. Representative low-temperature PL spectra in the region from 550~700 nm are shown for HPHT (a) before and (b) after.

3.2. Ar-ion Laser (514 nm)

Fig. 5는 D Color Grade의 다이아몬드를 Low Temperature(93 K)에서 514 nm Ar-ion Laser로 여기 시킨 것이다. Fig. 5에서와 같이 대부분의 처리된 다이아몬드와 처리되지 않은 다이아몬드는 565, 575, 587 nm에서 Peak를 볼 수 있었으며 처리된 후의 다이아몬드는 575 nm의 (N-V)⁰ Peak가 현저히 줄어든 것을 볼 수 있었다. 이와 같은 현상은 본 연구에서 실험한 모든 Sample이 비슷한 양상을 보여주었지만 이로 인해 처리된 다이아몬드와 처리되지 않은 다이아몬드를 규명하기엔 미흡하였다.

3.3. He/Cd Laser (325 nm)

3.3.1. HPHT 처리되지 않은 다이아몬드

Fig. 6에서처럼 처리되지 않은 다이아몬드에서는 약 400~500 nm와 500~600 nm에서 두 개의 주요 PL Spectrum이 검출되었다. 큰 범위로 두 개의 Band로 보았을

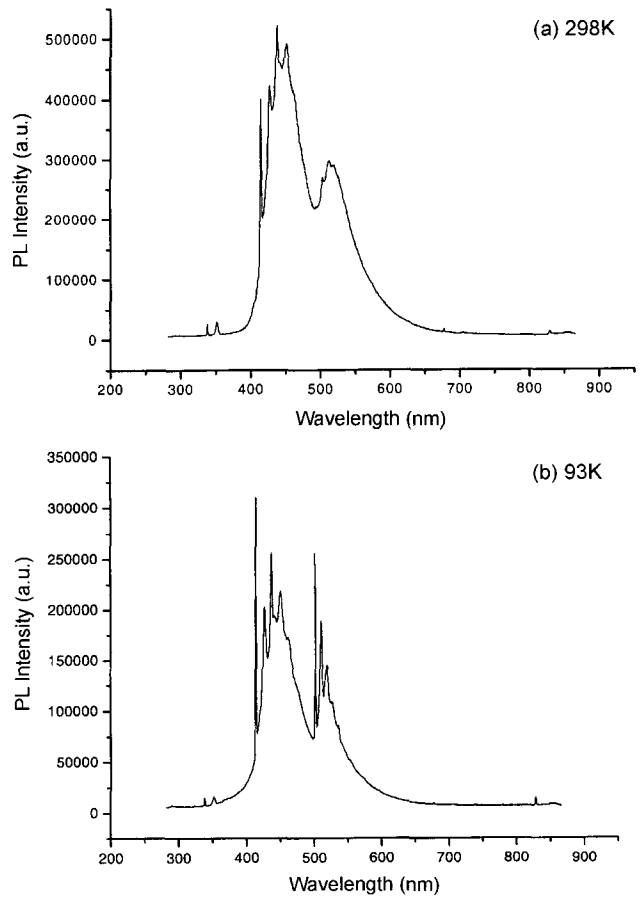


Fig. 6. Representative HPHT-untreated diamonds photoluminescence spectra by 325 nm Laser excitation (a) 298 K (b) 93 K.

때 첫 번째 Band(N3 system)의 주된 Peak는 415 nm(N3: 3개의 질소에 한 개의 공공으로 이루어진 결함)와 428 nm, 436 nm, 451 nm에서 나타났고 두 번째 Band(H3 system)에서는 496(H4: B Center로서 4개의 질소와 2개의 공공으로 이루어진 결함), 503 nm(H3: A Center로서 2개의 질소와 1개의 공공으로 이루어진 결함), 520(H3) nm, 531 nm에서 Peak가 검출되었다. Fig. 6의 (b)처럼 저온에서 측정된 PL Spectrum은 실온의 PL Spectrum 보다 보다 세밀한 Peak를 얻을 수 있었다.

3.3.2. HPHT처리된 다이아몬드

처리후의 다이아몬드를 PL을 사용하여 측정된 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 본 연구에서 첫 번째 Band(N3 system)에서 나타나는 Peak는 처리되지 않은 다이아몬드와 거의 흡사한 반면 두 번째 Band(H3 system)는 모두 나타나지 않음을 확인하였다. 이는 496(H4), 503(H3), 520(H3) 등의 H3 System Peak가 완전히 제거됨으로 인함이며, 이러한 Spectrum의 차이로 인해 처리되지 않은 다이아몬드와 처리된 다이아몬드를 확실히 구분할 수 있었다. 처리된 다이아몬드의 Spectrum에서 두 번째 Band

가 제거된 원인으로는 다이아몬드가 고온 고압 하에서 결함이 재배열함에 따라 greenish Yellow 계열의 흡수가 사라졌기 때문이며 이는 결함의 재배열시에 Brown 계열의 Color를 가장 많이 가지고 있는 H3와 H4의 결함(H3 System)이 N3 System으로 이동하였거나 또는, 공공과 침입형 불순물이 상호간에 소멸되어 버림으로 인한 결과로 사료된다.

Fig. 6과 Fig. 7의 PL Spectrum data로 다이아몬드 격자내의 점결함(Point defect)이 불순물, 공공(Vacancy), 침입형(Interstitial) 원자의 이동에 의해서 재배열함을 확인할 수 있었다. 이는 500~600 nm에 있던 peak가 HPHT 과정 후에 사라지는 것으로 보아 이러한 설명을 뒷받침할 수 있으며 이로써 상당한 수의 점결함이 결정격자의 여러 곳에 분산되어 있음을 알 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 처리된 다이아몬드(HPHT)와 처리되지 않은 다이아몬드의 PL을 측정함으로 인하여 다이아몬드 탈색 여부를 가릴 수 있었다. 처리된 다이아몬드는 325 nm Laser excitation에서 500~600 nm의 Peak가 모두 사라졌으며 이는 Type IIa 다이아몬드가 HPHT(고온고압) 과정에 있을 때 다이아몬드의 격자가 재형성(Reconfiguration) 과정을 거치게되고 미리 존재하는 점결함(Point defect)들의 일부는 (N-V, H4, H3 Center와 Nitrogen Aggregate) HPHT 과정 중에 파괴되어 지거나, Vacancy와 질소 불순물들이 움직여지게 되고, 공공과 침입형 불순물들은 상호간에 소멸되어 버리기 때문이라 사료된다.

참 고 문 헌

- [1] K. Schmetzer, "Clues to the Process used by General Electric to Enhance the GE POL Diamonds", Gem & Gemology 35(4) (1999) 186.
- [2] T.M. Moses, J.E. Shigley, S.F. McClure, J.I. Koivula and M. Van Daele, "Observations on GE-Processed Diamonds : A Photographic Record", Gem & Gemology 35(3) (1999) 14.
- [3] H.A. Hanni, J.-P. Chalain and E. Fritsch, "Letters : New Spectral Evidence for GE POL Diamond Detection", Gems & Gemology 36(2) (2000) 96.
- [4] D. Fisher and R.A. Spits, "Spectroscopic Evidence of GE POL HPHT-treated Natural Type IIa Diamonds", Gems & Gemology 36(1) (2000) 42.
- [5] J.P. Chalain, E. Fritsch and H.A. Hanni, Identification of GE POL Diamonds; A Second Step", Journal of Gemmology 27(2) (2000) 73.
- [6] M.L. Fish and J.D. Comins, "Photoluminescence Spectroscopy of Synthetic Diamond", Materials Science

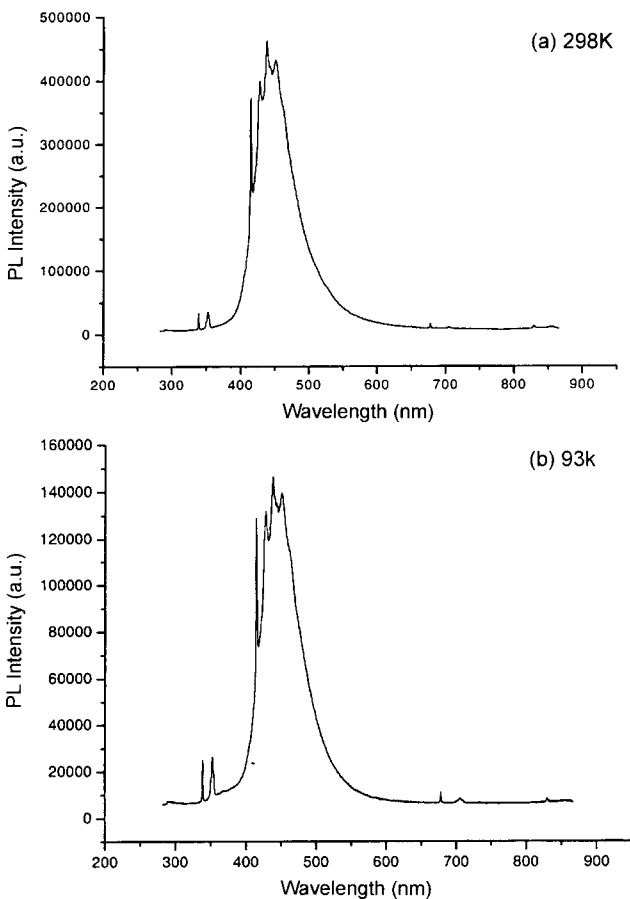


Fig. 7. Representative HPHT-treated diamonds photoluminescence spectra by 325 nm Laser excitation (a) 298 K (b) 93 K.

- Forum 239 (1997) 103.
- [7] A.T. Collins, "The Characterisation of Point Defects in Diamond by Luminescence Spectroscopy", *Diamond and Related Materials* 1(5-6) (1992) 457.
- [8] M.L. Fish, O. Massler, J.A. Reid, R. MacGregor and J.D. Comins, "The Application of Photoluminescence and Raman Spectroscopy of Synthetic Diamond", *Diamond and Related Materials* 8 (Issues 8-9) 1511.
- [9] A.R. Lang and M. Moore, CL and X-ray topography of HPHT diamonds. *New Diamond Science and Technology*, Proceedings of the 2nd International Conference (1991) 683.
- [10] M.R. Brozel, T. Evans and R.F. Stephenson, "Partial Dissociation of Nitrogen Aggregates in Diamond by High Temperature-high Pressure Treatments", *Proceedings of the Royal Society of London A*. 361 (1978) 109.
- [11] P.S. Christopher, G. Bosshart, J. Ponahlo, Vera M.F. Hammer, H. Klapper and K. Schmetzer, "GE POL Diamonds: Before and After", *Gems & Gemmology* 36(3) (2000) 192.
- [12] I. Kiflawi, A.E. Mayer, P.M. Spear, J.A. Vanwyk and G.S. Woods, "Infrared Absorption by the Single Nitrogen and A Defect Centres in Diamond", *Philosophical Magazine B* 69(6) (1994) 1141.
- [13] A.T. Collins, "Colour Centers in Diamond", *Journal of Gemmology* 18(1) (1982) 37.
- [14] K. Iakoubovskii, G.J. Adriaenssens and M. Nesladek, "Photochromism of Vacancy- Related Centres in Diamond", *Journal of Physics-Condensed Matter* 12(2) (2000) 189.
- [15] F.D. Weerdt and J.V. Royen, "Defects in Coloured Natural Diamonds", *Diamond and Related Materials* 10 (Issues 3-7) 474.
- [16] W.E. Jackson and S.W. Webb, "Synthetic Diamond Strength Enhancement through High Pressure-high Temperature Annealing", *Materials Research Society Symposium Proceedings* 383 (1995) 267.
- [17] H. Kitawaki, "Technique of laboratory-3", *Gemmology* 394 (2002) 14.
- [18] J.E. Field, "The Properties of Natural and Synthetic Diamond", *Academic Press, London* (1992) 683-697: 710.