ANALYTICAL SCIENCE & TECHNOLOGY
Vol. 10, No. 4, 1997
Printed in the Republic of Korea

=해 설=

다이아몬드 단결정 성장기술과 천연 다이아몬드와의 구별법

박종구* · E. Fritsch · J. E. Shigley · 문명식
*한국과학기술연구원 세라믹공정연구센터
GIA Research, Gemological Institute of America

Synthesis Technology for Single Crystal Diamond and Distinction Methods of Artificially Synthesized Diamond from Natural Diamond

Jong-Ku Park*, E. Fritsch, J. E. Shigley, and M. Moon
**Ceramic Processing Center, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 136-791, Korea*
GIA Reseach, Gemological Institute of America, Carlsbad, California, U.S.A.

1. 서 론

다이아몬드를 인공적으로 합성하는 데 성공한 이래로 다이아몬드 합성기술은 비약적으로 발전해 왔다. 공업용 다이아몬드는 흑연을 원료로 하여 철족원소(철, 니켈, 코발트)의 도움(촉매작용)을 받아 고온 고압하에서 합성된다.[1] 산업용으로 사용되는 다이아몬드 분야에서 천연 다이아몬드가 사용되던 거의 대부분을 공업용 다이아몬드가 대체하게 되었다. 직경 약 350 ㎛ 이하의 다이아몬드 분립체(granule)가 대량으로 합성되고 있으며 다이아몬드 결정내 불순물을 제어하는 기술도 대단히 발달하였다.

다이아몬드는 그것의 뛰어난 물성에 바탕을 둔 공업적 가치 외에 보석으로서의 가치를 무시할 수 없다. 따라서 다이아몬드의 인공적 합성에 성공한 인간의 욕망은 보석으로서 손색이 없는 큰 크기(캐럿급)의 다이아몬드를 합성(단결정 성장)하고자 하는 노력으로 자연스럽게 이어졌다. 1970년에 General Electric(GE)사는 약 1캐럿(carat)(1캐럿은 0.2g) 정도 되는 보석급의 다이아몬드 성장을 발표하였다.[2~4] 이 원석들은 거의 무색, 황색, 청색들이었으며, 일부는 보석으로 가공(facet)되었다. 1985년에는 Sumitomo Denko사가 열흡수체(heat sink)로 쓰이는 보석급(보석품질)의 황색 합성 다이아몬드의 상업판매를 시작하였다.[5] 그 후 De Beers사가 황색계통의 합성 다이아몬드 결정의 실험실적 생산을 발표하였다.[6] GE사는 현재 거의 무색이며 불순물이 거의 함유되어 있지 않은 IIa형이고 순수 등방성(isotopically pure) 다이아몬드 결정을 열소거기(heat dissipator)로 판매하고 있다.[7,8] 현재 Sumitomo Denko사와 DeBeer사가 생산하는 캐럿급의 다이아몬드 결정은 내부의 불순물 함량이 매우 적다. 따라서 보석급의 다이아몬드 결정성장이 관심을 끌게 되었으며, 공업용 다이아몬드 결정과 천연 다이아몬드 결정간의 차이(구별의 기준)에 대한 연구가 활발하다.[9~11]

본고에서는 다이아몬드 단결정의 성장기술에 대하여 알아보고 천연 다이아몬드와 공업용 다이아몬드의 차이를 확인하는 평가방법에 대하여 간략히 소개하고자 한다.

2. 다이아몬드 단결정 성장기술

2.1. 다이아몬드 단결정 성장법[12]

단결정을 성장시키는 방법은 매우 다양하지만 높은 품질의 결정을 성장시키는 방법으로는 액상기지를 통한 물질이동을 이용하여 종자결정(seed crystal)을 성장시키는 방법(flux method)이 가장 일반적으로 쓰인

다. 다이아몬드 결정을 성장시키는 경우에도 마찬가지로 탄소원자가 확산해 갈 수 있는 액상 금속(용매(solvent) 혹은 촉매(catalyst)라고 함)을 사용한다. 용매 금속으로는 흑연으로부터 다이아몬드 합성시와 마찬가지로 철족 원소들 내지는 이들의 합금이 주로 사용된다. 다이아몬드는 고압하에서 안정한 탄소의 한 결정형이다. 따라서 용매 금속 기지를 이용하여 다이아몬드 결정을 성장시키는 것도 다이아몬드가 열역학적으로 안정한 고온-고압 영역내에서만 가능하다.

Fig. 1은 다이아몬드 결정을 성장시키는 방법을 설명하는 5.8㎓에서 용매(Ni)-다이아몬드(혹은 흑연)간의 상태도의 일부분([다이아몬드+액상]/[액상]의 다이아몬드 액상선 부근)이다.[13] 다이아몬드의 액상선은 기울기를 갖고 있으므로 온도에 따라 액상에 대한 용해도가 달라지게 된다.[4] 각각 T_1, T_2($T_1>T_2$)의 온도에 있는 다이아몬드 결정은 이 온도차($\Delta T=T_1-T_2$)에 따라 $\Delta C(=C_1-C_2)$의 농도차를 갖는다. 온도가 다른 두 지점에 있는 다이아몬드 결정간에는 용해도 차이에 따른 탄소원자의 확산이 생긴다. 이 결과 높은 온도의 위치에 있는 다이아몬드 결정은 점차 소멸(용해)하고 저온부에 있는 다이아몬드 결정은 성장하게 된다(참고 : 점선으로 나타낸 것은 흑연의 액상선이다. 다이아몬드의 액상선보다는 아래쪽에 있다. 따라서 흑연과 다이아몬드 사이에는 같은 온도에서도 용해도차가 존재한다. 예를 들어 일정 온도 T_1에서 $(C_1'-C_1)$의 용해도차가 발생한다. 흑연으로부터 다이아몬드를 합성할 때는 이 용해도차가 구동력이 된다.

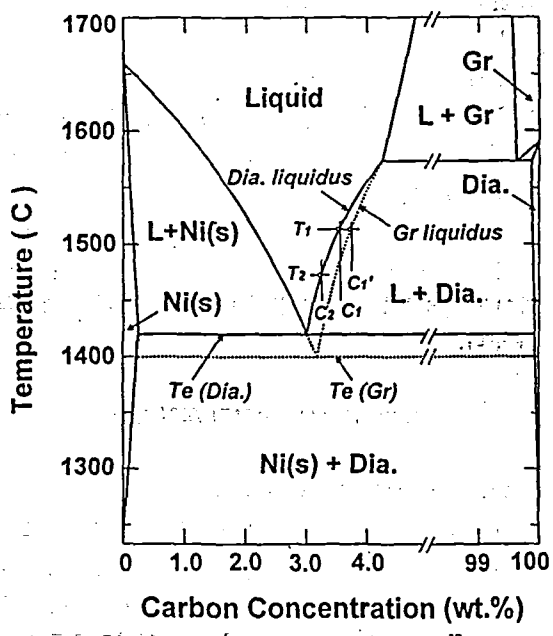

Fig. 1. The Ni-C phase diagram at 5. 8 GPa.[13]

Fig. 2는 다이아몬드 단결정을 성장시키기 위한 고압셀(high pressure cell)의 핵심부를 나타낸 것이다. 가장 고온부(고압셀의 중심)에 있는 Ⅰ은 다이아몬드 결정을 성장시키는 데 필요한 탄소원(carbon source)으로서 흑연(분말 성형체 혹은 괴)이나 미세한 다이아몬드 분말(성형체)을 사용할 수도 있지만 다이아몬드를 쓰는 것이 좋다. 왜냐하면 흑연을 쓸 경우 용해되어 다이아몬드로 석출하면서 전체적으로 부피감소가 생기고 이에 따라 고압셀의 압력조건이 달라질 수 있기 때문이다. Ⅱ는 탄소원과 다이아몬드 종자결정(seed (Ⅲ)) 사이에 있는 용매이다. 용매의 역할은 탄소원과 종자결정간의 거리를 늘려 온도차가 생기게 하는 것과 탄소원자가 확산할 수 있는 통로(액상기지)를 제공하는 것이다. 다이아몬드의 종자결정(Ⅲ)은 온도가 낮은 고압셀의 양단에 위치시킬 수 있는데, 중력방향에 대하여 탄소원보다 아래쪽(지구중심쪽)에 두는 것이 바람직하다. 왜냐하면 고압셀의 상단에 있는 용매내에는 심한 대류가 발생하므로 결정성장이 불균일해질 가능성이 높고 탄소원이 떠올라올 가능성도 있기 때문이다.

Fig. 2와 같은 구조를 갖는 고압셀을 이용하여 다이아몬드 결정을 성장시키는 데 있어서 중요한 기술은

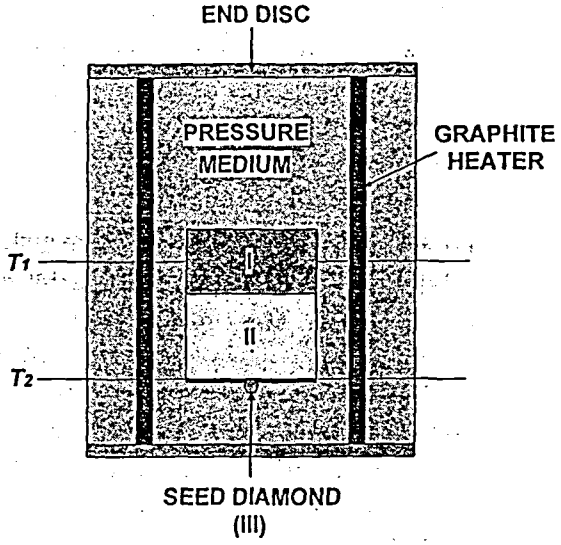

Fig. 2. The schematic drawing of high pressure cell structure for diamond crystal growth.

다음과 같다.[12] 탄소원의 경우는 다이아몬드를 쓰되 고압셀의 안정성에 영향을 미치지 않도록 높은 밀도의 성형체를 사용하여야 한다. 성장하는 다이아몬드내에 특정의 원소를 도핑하고자 하는 경우는 탄소원을 조성이 다른 여러 단으로 구성하여 차례로 용해되는 방법을 쓸 수 있다. 용매의 선택에 있어서 유의해야 할 점은 두께와 탄소의 용해도이다. 용매의 두께는 탄소원과 종자결정 사이의 온도차를 결정하게 되며, 용매내의 탄소의 용해도는 탄소원자의 확산량(단결정의 성장속도)을 결정한다. 따라서 용매의 종류 및 두께에 따라 종자결정의 성장속도가 결정되게 된다. 종자결정에 있어서 중요한 점은 일정 압력으로 가압 후 원하는 온도로 가열하는 시간 동안에 탄소로 포화되지 않은 용매 속으로 종자결정이 용해되지 않도록 보호하는 것이다. 종자결정과 용매 사이에 안정한 금속(주로 고융점의 금속)의 장애물(barrier)을 두는 방법이 많이 채택되고 있다. 종자결정에 있어서 또 다른 중요한 점은 종자결정의 배열방향이다. 다이아몬드 결정은 방향에 따라 성장속도가 다르다. 따라서 종자결정의 배향에 따라 결정성장 속도가 달라지고 이에 따라 최종 결정형태가 달라지며 결정 내부에 포획되는 불순물의 양도 달라진다. 종자결정의 배향은 최종 다이아몬드 결정의 물성에 직접적으로 영향을 미친다. 이상적인 조건에서 고압셀의 최하단부에서는 다이아몬드 종자결정만이 성장할 수 있도록 다른 다이아몬드 혹은 흑연 결정이 자발적으로 생성되지 않도록 온도차(ΔT)가 적절히 조절되어야 한다. ΔT가 너무 크면 다이아몬드 종자결정 주위에 다른 다이아몬드 결정 또는 흑연 결정이 생성되어 자라게 되며 ΔT가 너무 작으면 성장하는 결정내의 불순물 함유량은 줄어들지만 종자결정의 성장속도가 느려지게 된다.

2.2. 공업적으로 성장시킨 다이아몬드 단결정내의 결함

다이아몬드 단결정의 품질은 결정 내부에 함유 내지는 개재되어 있는 결함의 종류 및 양에 의해 결정된다. 이러한 결함의 종류 및 양은 성장방법, 즉 자연에서 성장된 것이냐 혹은 공업적으로 성장시킨 것이냐에 따라 달라지며, 이것들은 천연 다이아몬드와 공업용 다이아몬드를 구별짓는 기준이 된다. 이에 관해서는 다음 부분에서 언급하기로 하고 여기서는 공업적으로 다이아몬드 결정을 성장시킬 때 다이아몬드 결정 내부에 생길 수 있는 결함들의 종류에 대하여 설명하고자 한다.

개재될 수 있는 결함의 종류는 거시적 결함과 미시적(원자적) 결함으로 나눌 수 있다. 거시적 결함에 속하는 것으로는 성장 중에 사용하는 금속성분의 탄화물 입자 등의 개재물[14,15], 기포, 균열, 쌍정경계, 성장영역(growth sector)를 꼽을 수 있다. 미시적 결함에 속하는 것으로는 다이아몬드 결정내에 고용되는 질소(nitrogen(N)), 붕소(boron(B)), 인(phospher(P)), 알루미늄(Al) 등의 원자적 결함을 들 수 있고 자세하게는 이들 고용원자들이 하나씩 흩어져 있는 경우 또는 두 개 이상의 원자들이 별도의 결함을 하고 있는 경우, 이종원자의 고용에 따라 공공(vacancy(mono-vacancy 혹은 di-vacancy 등))이 형성되는 경우로 나누어 볼 수 있다.

공업적으로 성장시킨 단결정 다이아몬드의 물성에서 중요시되는 것은 광학적 성질과 열적 성질이다. 이 두 가지 물성은 천연 다이아몬드 결정에서도 마찬가지로 중요하다. 앞서 열거한 결함들은 합성 다이아몬드의 광학적 및 열적 물성에 지대한 영향을 미친다. 일반적으로 거시적 결함들은 광학현미경하에서도 관찰되며 다이아몬드 결정의 성장속도가 대단히 빠르거나 종자결정의 방향과 탄소원으로부터의 탄소원자 확산류(diffusion flux)의 방향이 정확하게 제어되지 못했을 경우에 나타난다. 따라서 다이아몬드 결정의 성장속도를 느리게 함으로써 개재물의 형성은 막을 수 있다. 원자적인 결함은 결정이 성장할 때의 평형문제로 결정의 성장속도와는 무관하게 생기는 결함이다. 따라서 결정내에 고용되는 성분을 줄이거나 다른 원소를 첨가하여 성장하는 결정과 주위의 용매액상 기지간의 분배계수(distribution coefficient)를 변화시키는 것이 필요하다. 결함으로 고용되는 가장 대표적인 성분이 N이다. 공업적으로 성장시킨 다이아몬드 결정이 노란 색을 띠는 것은 고용된 질소원자 자리가 노란 색을 띠게 하는 역할(optical center)을 하기 때문이다. 다이아몬드에 고용되는 N 성분의 양은 용매액상내의 N 용해도와 밀접한 관련이 있다. 일반적으로 용매액상내 N 용해도가 큰 경우에는 상대적으로 적은 양의 N 성분이 다이아몬드 결정내로 고용된다. 다이아몬드내의 N 성분을 더욱 줄이고자 할 경우에는 N 성분과 친화력이 큰 Al, Ti, Zr 등의 성분을 용매액상 중에 첨가하여 N 성분을 제거(gettering)할 수 있다.

다이아몬드 결정의 성장속도를 가급적 느리게 하고

적절한 성분을 첨가함으로써 보석급의 다이아몬드 성장 가능성을 처음으로 보여 준 것은 GE사였으며, 캐럿급의 노란 색을 띤 다이아몬드 단결정을 양산하기 시작한 것은 Sumitomo Denko사와 De Beers사에 의해서이다. 캐럿급의 다이아몬드 단결정 성장기술이 확산됨에 따라 경제성 있는 보석급의 다이아몬드 단결정 성장기술이 선보일 날도 멀지 않은 것으로 보인다.

3. 결정성장의 관점에서 본 천연 및 합성 다이아몬드의 구별법

최근 합성 다이아몬드 결정을 양산하는 기술이 Sumitomo Denko사와 De Beer사에 의해 확립됨으로써 합성 다이아몬드의 성질이 보석 거래에서 관심의 초점이 되었다. 왜냐하면 합성 다이아몬드 결정내 불순물의 함량이 매우 낮은 수준으로서 보석업자들에게는 합성 다이아몬드 결정이 가공된 후 천연 다이아몬드 결정으로 판매되는 경우를 피하기 위해 신뢰성 있는 구별법의 개발이 필요하게 되었기 때문이다. 실지로 모든 종류의 보석에서 최상급 합성 보석의 가격은 같은 종류의 천연 보석 가격의 일부에 지나지 않는다 (보통 합성 루비와 에메랄드는 10%선임). 따라서 보통의 보석업자들이 할 수 있는 간단한 보석 검사기술을 이용한 천연-합성 보석 구별법이 필요하게 되었다. 이러한 천연-합성 다이아몬드 구별법은 시장의 주류를 점하고 있는 무색 보석에 있어서 특히 중요하다.

이러한 연구를 위하여 GE사(황색, 청색, 무색), Sumitomo Denko사(부분 황색, 황색, 청색, 무색) 및 De Beers사(황색, 부분 황색 및 청색 shade가 있는)의 합성 다이아몬드가 검사되었다. 총 65개(황색 45개, 청색 5개, 무색 6개, 그리고 color zone 5개)의 다이아몬드 중 25개가 가공되었으며, 다이아몬드 결정의 무게는 0.05에서 5.23캐럿까지의 범위에 있었다.

3.1. 합성 다이아몬드 결정내의 결함

쌍안 광학현미경하에서 대부분의 합성 다이아몬드에서 미세(직경 0.1mm에서 1mm)하고 봉형 혹은 원형이며 금속 광택이 있는 흑색 개재물들이 관찰되었다 (*Fig.* 3).[5,6,16] Electron microprobe나 energy dispersive X-ray fluorescence를 이용한 분석에서 이러한 개

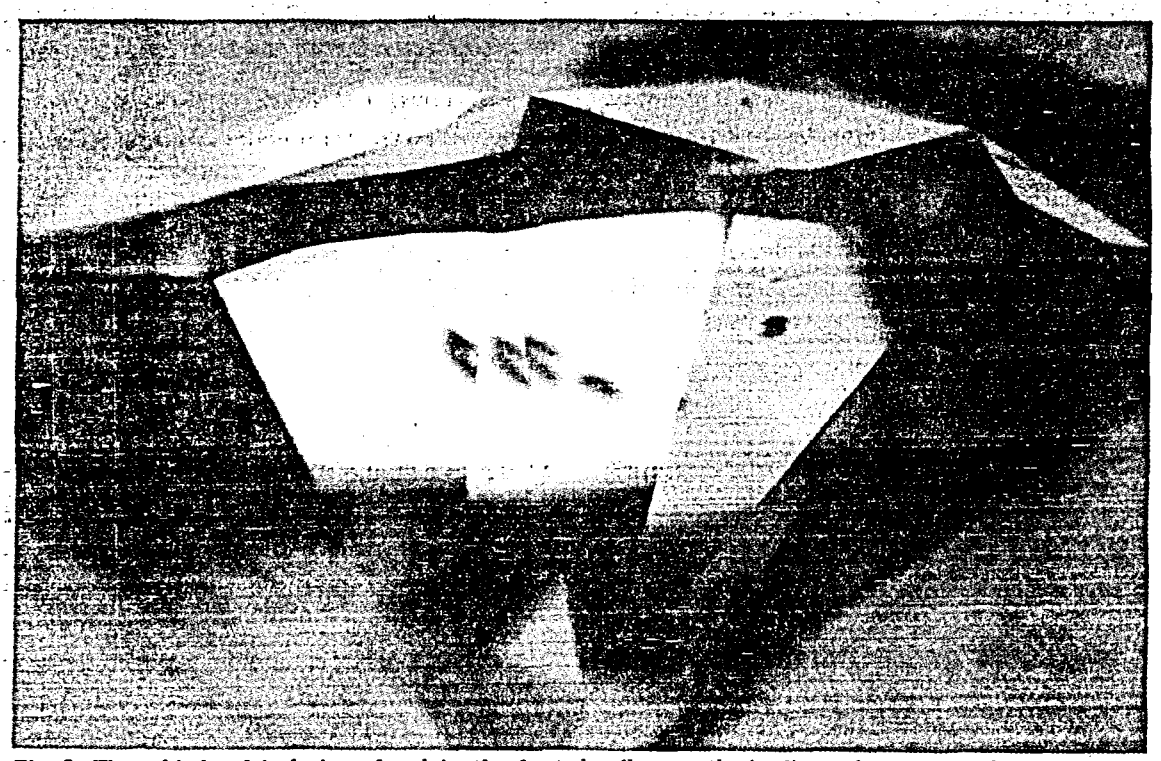

Fig. 3. Three kinds of inclusions found in the faceted yellow synthetic diamond crystal made by De Beers (Photographed by J. Koivula).

재물은 철 혹은 니켈을 함유하고 있다는 것이 밝혀졌다. 개재물들의 크기가 큰 경우에는 일반 자석의 자력으로 이들의 존재를 알아낼 수 있다. 이러한 금속원소를 포함하는 개재물들은 천연 다이아몬드 결정내에서는 발견되지 않는다. 최근 합성 다이아몬드 결정 내 개재물의 숫자는 점차 적어지고 그 크기 또한 점점 작아지고 있다.

교차 편광기로 분석할 때 합성 다이아몬드 결정은 이상복굴절(anomalous birefringence)을 거의 나타내지 않는 반면[5,6,8] 천연 다이아몬드 결정에서는 팔면체(octahedral face({111}면))에 평행한 면에서 뚜렷한 이상복굴절이 종종 나타난다.

천연과 합성 다이아몬드의 주요한 차이점 중의 하나는 팔면체형 성장영역(octahedral growth sector)이 천연 및 합성 다이아몬드 모두에서 나타나는 것과는 달리 합성 다이아몬드 결정에서는 사면체형 성장영역(cubic growth sector)이 추가로 나타난다는 것이다. 다른 종류의 성장영역(dodecahedral 혹은 trapezohedral)들이 나타날 수도 있으나 일반적으로 이것들은 크기가 매우 작으며[17], 가공된 보석에서는 알아내기가 어렵다. 다른 종류의 성장영역이 존재한다는 것은 여러 측면에서 확인된다. 황색과 청색 다이아몬드에서 어떤 성장영역에서는 N 성분과 B 성분이 선택적으로 혼합(preferential incorporation)되어 다른 성장영역에서는 나타나지 않는 color zoning이 나타난다. 최근에는 가끔 황색과 청색의 성장영역에다 무색의 성장영역을 더불어 갖고 있는 합성 다이아몬드 결정이 관찰된다. 이러한 color zoning 형태는 천연 다이아몬드 결정에서는 전혀 나타나지 않는다. 다수의 황색 합성 다이아몬드 결정에서는 팔면체형 성장영역이 균일한 황색을 나타내고 있으나 비교적 빠르게 성장하는 입방체형 성장영역에서의 색상의 분포는 보다 불규칙적이며 줄무늬 형태를 나타낸다.[18] 청색 다이아몬드 결정(천연인지 합성인지 구별되지 않음)에서는 팔면체형 성장영역은 청색이며 입방체형 성장영역은 무색이다.[16,19] Color zoning이 청색과 황색의 천연 다이아몬드 결정에서도 가끔 나타나고 있지만 분포 형태가 매우 다르지만 종종 팔면체면에 평행한 방향으로는 외형상의 대비가 두드러지지 않는다.

다른 형태의 성장영역의 존재를 알아보는 또 다른

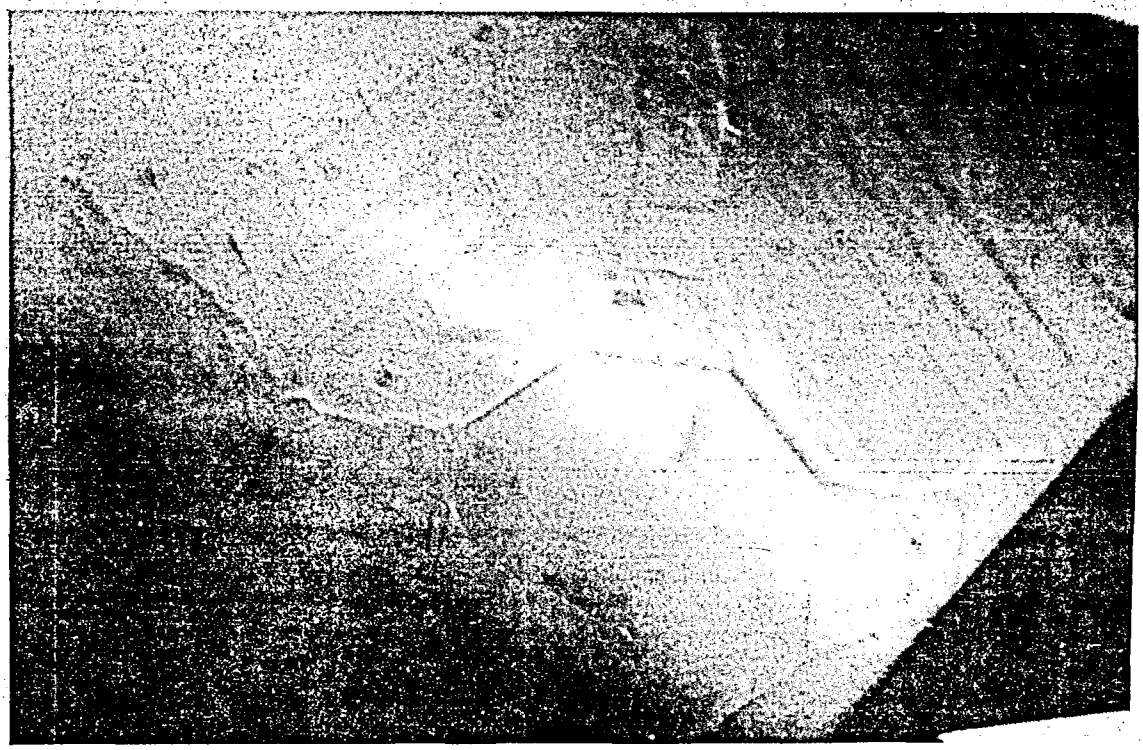

Fig. 4. Border pattern due to hardness difference between octahedral growth sector and cubic growth sector found in the faceted yellow synthetic diamond made by Sumitomo Denko (Photographed by J. Koivula).

방법은 성장영역간의 경계(border)를 관찰하는 것이다. 황색 합성 다이아몬드 결정에서는 경계 부근에서 색상, 굴절률 및 강도(내지는 이들의 복합)의 차이가 두드러지게 나타난다.

Color zoning이 명백하지 않거나 가공으로 인하여 관찰하기 어려울 경우에는 황색 합성 다이아몬드 결정의 넓은 면("table" facet)을 반사광으로 관찰하면 팔변[각] 형태가 나타날 것이다(4개의 팔면체형 성장영역과 입방체형 성장영역으로 둘러싸인 중앙 입방체형 성장영역의 교차로 형성됨 ; *Fig.* 4). 아래쪽의 "pavilion" 면에서 관찰한 경우 굴절로 인하여 물{모래}시계의 형태가 나타나게 된다.[5,6]

3.2. 발광성(luminescence)

앞서 열거한 color zoning이나 성장영역간 경계에서의 특성 등은 황색 합성 다이아몬드 결정에 있어서 N의 농도가 감소함에 따라 점차 없어지면서 거의 무색인 IIa형 합성 다이아몬드 결정에서는 완전히 사라진다. 발광성(luminescence)을 이용하면 매우 낮은 농도의 결함이나 불순물까지도 잘 관찰되므로 이 기법을 이용하면 무색 합성 다이아몬드 결정 내부의 성장영역까지도 관찰할 수 있다. 보석 감정에서는 두 가지 종류의 자외선 발광 파장(ultraviolet luminescence wavelength)이 쓰인다. 긴 파장의 자외선(longwave ultraviolet(LW UV))은 366nm이고 짧은 파장의 자외선(shortwave ultraviolet(SW UV))은 257nm이다. 합성 다이아몬드 결정은 LW UV에는 반응이 전혀 없고 SW UV에는 보통 발광을 일으키는 특징이 있다. 천연 다이아몬드 결정은 두 파장에 전혀 반응이 없거나 LW UV에서 더 강하게 발광을 나타낸다. SW UV 발광의 형태는 합성 다이아몬드 결정의 성장영역을 보여 주기도 하는데(*Fig.* 5), 보통 입방체형 성장영역은 여러 강도의 녹황색, 녹색과 매우 드물게는 주황색이나 청백색을 발하며 팔면체형 성장영역은 반응하지 않는다.[5,6,8,16]

음극선 발광(cathodoluminescence(전자빔에 의해 유도된 발광))도 역시 성장영역 부분을 밝게 만들어 주는데, 무색의 합성 다이아몬드 결정에서는 더욱 두

Fig. 5. The faceted yellow synthetic diamond crystal made by De Beers, exhibiting cubic growth sector with yellow fluorescence and octahedral growth sector with no responce under shortwave ultraviolet light (Photographed by J. Koivula).

드러진다.[20,21] 이 음극선 발광은 보통 SW UV 발광보다 더욱 강하며, 성장영역 형태를 더욱 양호하게 관찰할 수가 있다.[6] 천연 다이아몬드 결정에서는 보통 균일한 색의 발광이 나타나거나 팔면체 성장면에 평행하게 띠(zone)를 이루어 발광이 나타난다.

3.3. 분광분석법(spectroscopy)

천연 다이아몬드 결정은 성장이 멈춘 후에도 상당 기간 동안 지표 밑에 머물게 된다. 이 기간 동안에 결정내 N 성분이 석출하여 집합체(aggregate)를 이루게 된다. 이런 N 집합체들은 UV-VIS(N3 center) 또는 적외선 흡수 분광분석법(A와 B aggregate)으로 검출이 가능하며, 천연의 무색 및 황색 다이아몬드 결정에서는 통상적으로 나타난다.[22,23] 이러한 N 집합체들은 천연 다이아몬드 결정의 적외선 분광분석법에서는 잘 나타나는 대표적인 결함이지만 합성 다이아몬드 결정에서는 전혀 관찰되지 않았다.

4. 결 론

캐럿급 다이아몬드 단결정이 양산되면서 보석급 다이아몬드 결정 성장기술의 개발 및 천연 다이아몬드 결정과의 구별법에 많은 관심을 갖게 되었다. 본고에서는 다이아몬드 단결정의 성장과 관련된 기본적인 내용들에 관하여 간단히 살펴보았고, 천연 다이아몬드 결정과 합성 다이아몬드 결정과의 차이점(구별법)에 대하여 살펴보았다.

다이아몬드 단결정은 용매법을 사용하여 캐럿급의 다이아몬드 단결정을 경제적으로 생산할 수 있게 되었으며, 이를 가능하게 한 것은 결정 성장에 필요한 장시간 동안 고온고압 발생장치를 무리 없이 가동할 수 있게 한 고온고압 발생장치의 운용기술, 종자결정과 탄소원간에 적절한 온도차를 부여할 수 있는 고압셀 구성기술, 종자결정 배향의 조절에 따른 결정 성장 속도 및 불순물 함입의 제어기술, 용매금속 조성의 제어에 따른 불순물 함입의 제어기술 등의 기술개발이 이루어졌기 때문이다. 적어도 기술적으로는 보석급의 다이아몬드 결정 생산에 전혀 문제가 없는 수준까지 다이아몬드 성장기술이 발전하였다.

전혀 다른 환경에서 성장한 천연 다이아몬드 결정과 합성 다이아몬드 결정은 서로 다른 형태의 성장영역을 형성하기 때문에 보석학적으로는 명백히 구분될 수 있었다. 합성 다이아몬드 결정내에서 발견되는 철(Fe)과 니켈(Ni)을 포함한 용매금속 조성의 내포물은 그 결정의 성장시 용매금속 성분이 결정내에 혼입되어 나타난 것이다. 이러한 성분의 내포물은 천연 다이아몬드 결정에서는 발견할 수 없었다. 합성 다이아몬드 결정은 입방체 성장영역과 팔면체형 성장영역을 모두 갖고 있는데 비해 천연 다이아몬드 결정은 오직 팔면체형 성장영역만을 갖고 있었다. 합성 다이아몬드 결정에서는 두 가지 다른 형태의 성장영역의 존재를 color zoning, 여러 형태의 성장영역간의 경계, 혹은 luminescence topography로 알아낼 수 있었다. 한편, 합성 다이아몬드 결정에서는, 천연 다이아몬드 결정에서는 흔한 질소원자의 집합체나 관이 전혀 관찰되지 않았다. 이러한 천연 다이아몬드 결정과 합성 다이아몬드 결정간의 차이점들을 복합적으로 이용하면, 보석급의 가공된 합성 다이아몬드 결정은 천연 다이아몬드 결정과 쉽게 구별될 수 있을 것이다

참고문헌

1. F. P. Bundy, H. T. Hall, H. M. Strong and R. H. Wentorf, *Nature,* **176**, 51(1955).
2. R. H. Wentorf, *J. Phys. Chem.*, **75**, 1833(1971).
3. H. M. Strong and R. M. Chrenko, *J. Phys. Chem.*, **75**, 1838(1971).
4. H. M. Strong and R. H. Wentorf, *Naturwissenschaften,* **59**, 1(1972).
5. J. E. Shigley, E. Fritsch, C. M. Stockton, J. I. Koivula, C. W. Fryer and R. E. Kane, *Gems & Gemology,* **22**(4), 192(1986).
6. J. E. Shigley, E. Fritsch, C. M. Stockton, J. I. Koivula, C. W. Fryer, R. E. Kane, D. R. Hargett and C. W. Welch, *Gems & Gemology,* **23**(4), 187 (1987).
7. T. R. Anthony, W. F. Banholzer, J. F. Fleischer, L. Wei, P. K. Kuo, R. L. Thomas and R. W. Pryor, *Phys. Rev. B,* **42**, 1104(1990).
8. J. E. Shigley, Proc. Intern Gemological Symposium 1991(Gemological Institute of America, Santa Monica, CA(1992). p. 47.
9. J. E. Shigley, E. Fritsch, J. I. Koivula, N. V. Sovolev, I. Y. Malinovsky and Y. N., Pal'yanov, *Gems & Gemology,* **29**(4), 228(1993).
10. J. E. Shigley, E. Fritsch, I. Reinitz and T. M. Moses, *Gems & Gemology,* **31**(4), 256(1995).

11. C. M. Welbourn, M. Cooper and P. M. Spear, *Gems & Gemology*, **32**(3), 156(1996).
12. 참고(미국특허). : 3,297,407(1967)., 4,034,066(1977)., 4,042,673(1977)., 4,073,380(1978)., 4,082,185(1978)., 287,168(1981)., 4,301,134(1981)., 4,322,396(1982)., 4, 927,619(1990).
13. H. M. Strong and R. E. Hanneman, *J. Chem. Phys.*, **46**, 3668(1967).
14. A. T. Collins, H. Kanda and R. C. Burns, *Phil. Mag. B*, **61**, 797(1990).
15. S. C. Simon, H. Kanda and M. Sekita, *Phil. Mag. B*, **68**, 39(1993).
16. J. I. Koivula and C. W. Fryer, *Gems & Gemology*, **20**(3), 146(1984).
17. I. Sunagawa, Materials Science of the Earth's Interior(terra, Tokyo, 1984). p. 303.
18 H. Kanda, T. Ohsawa, O. Fukunaga and I. Sunagawa, *J. Crystal Growth*, **94**, 115(1989).
19. M. -L. T. Rooney, *J. Crystal Growth*, **116**, 15(1992).
20. A. S. Vishnevsky, *J. Crystal Growth*, **29**, 296(1975).
21. J. Ponahlo, *J. Gemm.*, **23**, 1(1992).
22. F. C. Frank, A. R. Lang, D. J. F. Evans, M. -L. T. Rooney, P. M. Spear and C. M. Welbourn, *J. Crystal Growth*, **100**, 354(1990).
23. R. C. Burns, V. Cvetknvic, C. N. Dodge, D. J. F. Evans, M. -L. T. Rooney, P. M. Spear and C. M. Welbourn, *J. Crystal Growth*, **104**, 257(1990).