

A study on the identification of type IIa natural diamonds treated by the HPHT method

Young-Chool Kim[†] and Hyun-Min Choi*

Hanmi Gemological Institute Co., Ltd., Seoul 110-370, Korea

*Hanmi Gem Analysis Research Lab., Hanmi Gemological Institute Co., Ltd., Seoul 110-370, Korea

(Received November 12, 2003)

(Accepted December 22, 2003)

Abstract Results from PL and Raman spectroscopic analyses of HPHT (high-pressure high-temperature) treated type IIa diamonds are presented, and these spectral characteristics are compared with those of untreated diamonds of similar color and type. We identify a number of significant changes by 325 nm He/Cd laser excitation. Several peaks are removed completely, including H4, H3 system in HPHT treated diamond. The N3 system, however, increased in emission. Also we can find the behaviour of the nitrogen-vacancy related center N-V centers at 575 and 637.1 nm, as observed with 514 nm Ar ion laser excitation. When these centers are present, the FWHM (full width at half maximum) of 637.1 nm luminescence intensities offers a potential means of separating HPHT-treated from untreated typeIIa diamonds. The width of 637.1 nm (N-V)⁻ line measured at the position of half the peak's height are determine to range from 19.8 to 32.1 cm⁻¹ for HPHT treated diamonds.

Key words HPHT treated diamond, PL (photoluminescence), Raman spectrum, H3 system, 575 nm (N-V)⁰, 637.1 nm (N-V)⁻

HPHT(고온고압)에 의해 처리된 type IIa 천연 다이아몬드의 감별에 관한 연구

김영출[†], 최현민*

(주)한미보석감정원, 서울, 110-370

*(주)한미보석감정원 분석연구실, 서울, 110-370

(2003년 11월 12일 접수)

(2003년 12월 22일 심사완료)

요 약 HPHT(고온고압) 처리된 type IIa 다이아몬드의 분광분석 결과를 나타내었다. 그리고 HPHT 처리된 다이아몬드 spectrum의 특성을 이와 유사한 color와 type을 가진 처리되지 않은 다이아몬드와 비교하였다. 325 nm에서 여기된 He/Cd laser로는 HPHT 처리된 다이아몬드와 처리되지 않은 다이아몬드에 현저한 변화가 있음을 알 수 있었는데 이는 HPHT 처리된 다이아몬드의 spectrum에서 H3, H4에 관련된 peak가 제거되고 N3 system에 관련된 peak의 emission이 증가함을 보여 주었다. 또한 514 nm에서 여기된 Ar-ion laser로 측정된 spectrum은 575 nm와 637.1 nm에서 Nitrogen과 vacancy가 관련되어 있는 N-V center가 발견되었는데 이러한 center가 존재하고 있을 경우 637.1 nm의 FWHM의 값은 HPHT 처리된 다이아몬드와 처리되지 않은 다이아몬드를 구분할 수 있음을 보여주었다. 본 실험에서 측정된 HPHT 처리된 다이아몬드의 637.1 nm (N-V)⁻의 FWHM 값은 19.8 cm⁻¹에서 32.1 cm⁻¹였다.

1. 서 론

지난 1999년 3월 GE(General Electric)사에서 brownish color의 type IIa와 다이아몬드를 HPHT(High Pressure-High Temperature) 처리에 의해 colorless 또는 near colorless 다이아몬드로 변화시키는 공법을 개발[1, 2]한

이후에 Sweden, China, Russia, India, Korea 등 세계 각국의 도처에서 HPHT 과정을 통해 brownish color의 type IIa 다이아몬드를 colorless 또는 near colorless로 변화시킬 수 있는 기술력을 보유한 것으로 알려져 있다 [3]. 이러한 기술(HPHT)은 깊은 땅 속에서 장시간 높은 온도와 높은 압력에 의해 뒤틀려있는 결정격자[4]로 인해 brownish color를 가지게 된 다이아몬드를 인위적으로 다시 HPHT 처리(70~80 Kbar, 2000~2200°C, 3~4 hrs)를 함으로 인해, 격자(lattice)가 다시 재배열(reconfiguration) 되면서 brownish color가 없어지거나 열어져

[†]Corresponding author

Tel: +82-2-3672-2800

Fax: +82-2-3672-2803

E-mail: hanmailab@hanmilab.co.kr

colorless(color grade : D, E, F) 또는 near colorless(color grade : G, H, I) 다이아몬드로 탈색(decoloration)시켜 색상을 개선시키는 과정이다[5-7].

일반적으로 GE에 의해서 HPHT 처리된 다이아몬드는 거들 면에 GE POL이라는 laser 각인이 되어 있기 때문에 보석용 현미경이나 루프(loupe) 만으로 쉽게 구분이 가능하다. 그러나 각인되어있는 깊이 정도가 매우 열다는 사실을 이용해 중량 손실이 거의 없이 재연마하여 각인된 부분을 제거시켰을 경우 처리된 다이아몬드라는 사실을 모른 채 거래될 수 있으며, GE와 몇몇 기관 이외의 알려지지 않은 곳에서 처리되었을 경우에는 처리된 다이아몬드로 표기하지 않음으로 인해 처리된 사실을 모른 채 거래가 이루어질 가능성이 높게 되었다. 이렇듯, HPHT 처리된 다이아몬드의 레이저 각인을 지움으로 인해 야기될 수 있는 다이아몬드 유통 시장의 혼란을 막기 위해 세계 유수의 감정원과 이와 관련된 연구 기관에서 활발한 연구가 이루어지고 있다. 본 감정원 분석연구실에서는 이를 감별해내기 위해 325 nm에서 여기(excitation)된 He-Cd laser를 이용하여 PL(Photoluminescence) spectrum을 꾸준히 연구 해 왔으며 이를 바탕으로 514 nm에서 여기된 Ar-ion laser[8]를 이용하여 처리된 다이아몬드와 처리되지 않은 다이아몬드의 감별을 시도 하였다.

2. 실험 방법

본 실험에서는 다양한 중량의(0.35~8.33 ct) round brilliant cut의 type IIa 천연 color의 다이아몬드와 HPHT 처리된 diamond(35개), 원석상태의 다이아몬드(0.69~1.60 ct) 6개(untreated diamond : 2개, HPHT treated diamond : 4개)를 측정하였다.

Infrared 영역의 spectrum을 측정하기 위해 Perkin Elmer의 Spectrum One(resolution; 4.00 cm^{-1} , beamsplitter; OptKBr)을 사용하였고, $5000\sim 450\text{ cm}^{-1}$ 영역을 측정하였다.

Raman spectrum을 얻기 위해 CCD detector와 Ar-ion $514.5\text{ nm}(19435\text{ cm}^{-1})$ laser를 장착한 Renishaw 1000 Raman spectrometer를 사용[9]하였으며 각각의 다이아몬드를 측정하기 전에 reference 다이아몬드를 이용하여 1332 cm^{-1} peak로 calibrate 하였다. 측정할 다이아몬드의 table plane(100)을 gem cloth를 사용하여 깨끗이 닦아냄으로서 grease 성분이 남아있지 않도록 하였으며, table plane의 정밀한 측정을 위해 다이아몬드를 Blutack^R의 작은 조각을 이용하여 고정 시켰다. Blutack^R을 이용해 cutting된 다이아몬드의 측정하고자 하는 부위를 쉽게 측정할 수 있었으며 이로 인한 형광성(fluorescence)

도 존재하지 않았다. Laser beam은 X50 magnification lens(f.l. = 8 mm)를 사용하여 table의 focus를 맞추었으며 각 stone당 측정시간은 약 40분 이었다. Laser power는 50 mW 로 하였으며 low temperature(93 K)에서 각각 $1500\sim 4500\text{ cm}^{-1}$ 영역을 측정하였다.

PL spectrum을 얻기 위해 He-Cd $325\text{ nm}(30771\text{ cm}^{-1})$ laser를 장착한 SPEX 1403을 사용하였다. Laser power는 55 mW 로 하였고 low temperature(93 K)에서 $320\sim 900\text{ nm}$ 영역을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 다이아몬드 type

다이아몬드는 불순물(impurity)[10]의 함유량에 따라 크게 type I과 type II로 나뉜다. 질소(Nitrogen) 원자를 불순물로 가지고 있는 다이아몬드는 type I, 질소를 불순물로 가지고 있지 않거나 존재하더라도 그 함유량이 극히 적은 다이아몬드는 type II로 나뉜다. Type I 다이아몬드는 불순물로 들어있는 질소 원자의 배치 형태에 따라 type Ia와 type Ib로 나뉘어 지는데 type Ia 다이아몬드는 질소 원자가 그룹으로 존재하고 있으며 type Ib 다이아몬드는 질소 원자가 각각 고립된 형태로 존재하고 있다. 그리고 type Ia 다이아몬드는 질소 원자를 한 쌍으로 가지고 있고 A 집합체(aggregate)인 type IaA와 4개의 질소 원자가 하나의 공공을 둘러싸고 있으며 B 집합체인 type IaB로 나뉜다. 또한 type II에 속하는 다이아몬드는 붕소(Boron) 원자의 유무에 따라 type IIa와 type IIb로 나뉘는데, 소량의 붕소 원자를 가지고 있는 다이아몬드는 type IIb, 붕소 원자를 함유하지 않은 다이아몬드를 type IIa로 분류한다. 이렇듯 다이아몬드는 질소 원자의 함유량과 붕소 원자의 유무에 의해서 여러 가지 type으로 분류가 되며, 이는 적외선 분광기를 이용하여 구분이 가능하다[7, 11, 12].

HPHT 처리되어 탈색된 다이아몬드는 대부분이 type IIa 다이아몬드라고 보고 된 바 있다[1, 3, 7, 9]. 따라서 본 실험에서 연구된 HPHT 처리된 다이아몬드를 FT-IR을 이용하여 적외선(infrared)영역의 spectrum을 측정하여 이에 대한 사실을 확인 하였으며 또한 처리되지 않은 다이아몬드와 처리된 다이아몬드의 spectrum을 비교하여 보았다. 이를 Fig. 1에서 나타내었다. Fig. 1에서와 같이 대부분의 HPHT 처리된 다이아몬드는 질소의 함량이 극히 적거나 거의 없는($1500\sim 1000\text{ cm}^{-1}$) type IIa 다이아몬드였으며, 처리되지 않은 다이아몬드와 HPHT 처리된 다이아몬드의 IR spectrum은 특이한 차이가 없음을 확인하였다.

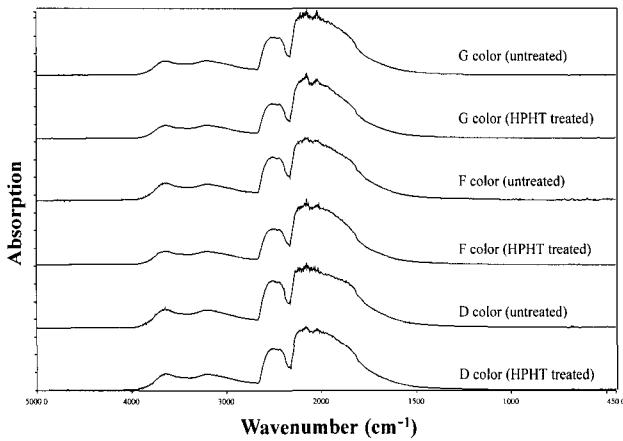


Fig. 1. Infrared spectra for HPHT treated diamonds and untreated diamonds.

3.2. He/Cd laser (325 nm)

3.2.1. HPHT 처리되지 않은 다이아몬드

Fig. 2는 325 nm(30771 cm⁻¹) excitation laser를 이용하여 low temperature에서 측정된 처리되지 않은 천연 색상을 가진 다이아몬드의 PL spectrum이다. Fig. 2의 A spectrum은 D color grade, B spectrum은 F color grade, C spectrum은 G color grade(GIA color grade 기준)의 다이아몬드를 측정된 것이다. 본 실험에서 측정된 다이아몬드는 대부분의 first Raman peak가 337 nm, second Raman peak는 350 nm에서 나타났는데, 이는 다이아몬드 격자에 의해 laser 빛이 비탄성 산란(inelastic scattering)한 결과이다[13]. 이렇게 제시된 Raman peak를 기준으로 본 실험에서 측정된 다양한 color grade를 가진 다이아몬드의 상대적인 intensity를 비교할 수 있었

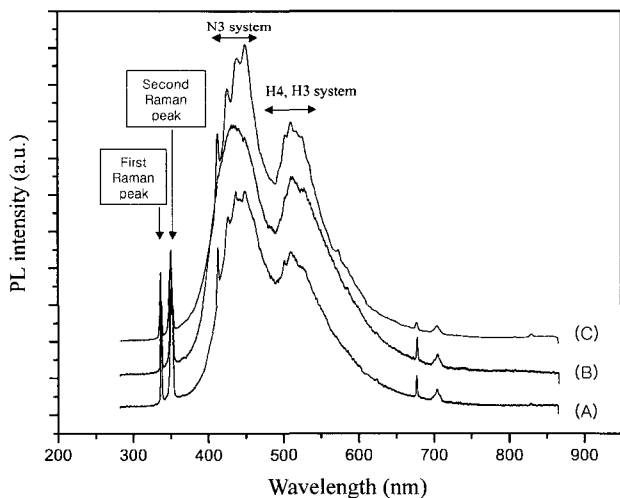


Fig. 2. Low-temperature photoluminescence spectra in the region from 325 to 850 nm are shown untreated diamonds : (A) D color grade, (B) F color grade, (C) G color grade.

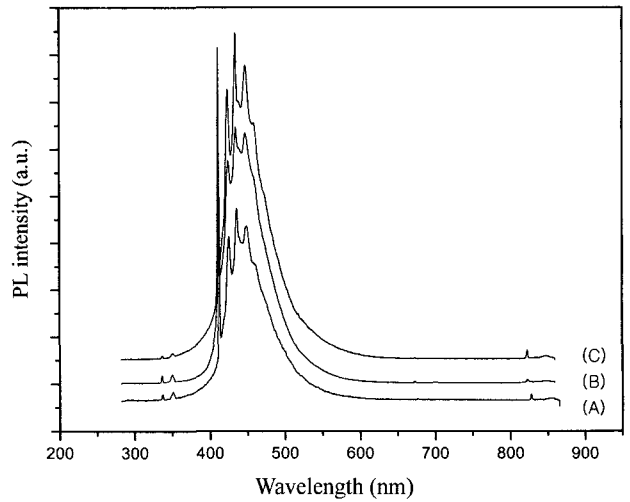


Fig. 3. Low-temperature photoluminescence spectra in the region from 325 to 850 nm are shown for HPHT treated diamonds : (A) F color grade, (B) D color grade, (C) G color grade.

다. 400~460 nm에서는 N3(3개의 질소에 한 개의 공공으로 이루어진 결함) peak가 490~550 nm에서는 H3(2개의 질소와 1개의 공공으로 이루어진 결함)와 H4(4개의 질소와 2개의 공공으로 이루어진 결함) peak가 검출되었다.

3.2.2. HPHT 처리된 다이아몬드

HPHT 처리된 다이아몬드를 325 nm(30771 cm⁻¹) excitation laser를 이용하여 low temperature에서 측정된 spectra를 Fig. 3에 나타내었다. A spectrum은 F color grade, B spectrum은 D color grade, C spectrum은 G color grade의 다이아몬드를 측정된 것이다. Fig. 2의 spectrum과 비교해보면 N3 system의 peak는 더욱 sharp해진 반면에 H3와 H4에 관련된 peak들이 모두 사라졌음을 알 수 있다. 또한 Fig. 3의 first Raman peak와 second Raman peak가 Fig. 2의 spectrum의 Raman peak 보다 현격히 작음으로 보아 Fig. 3의 N3 system peak가 상대적으로 높은 emission을 하고 있음을 알 수 있다. 이러한 이유로는 다이아몬드가 고온고압 하에서 결함이 재배열함에 따라 H3와 H4의 결함(H3 system)이 N3 system으로 이동했기 때문으로 사료되며 또한 vacancy 자리에 침입형 탄소가 배치되거나 상호 소멸되었기 때문으로 여겨진다.

3.3. Ar-ion laser (514 nm)

Figs. 4, 5, 7은 514.5 nm(19435 cm⁻¹)에서 여기(excitation)된 Ar-ion Laser를 이용하여 측정된 Raman spectrum이다. Fig. 4는 동일한 color를 가지고 있는 다이아

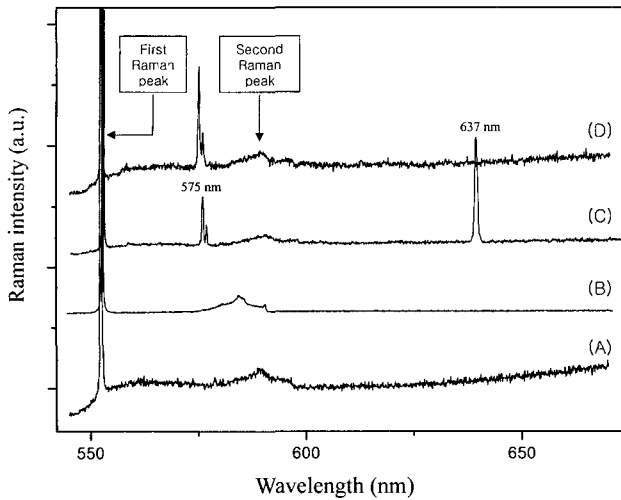


Fig. 4. Low-temperature raman spectra for HPHT treated diamonds and untreated diamonds (at 514 nm excitation) : (A) D color grade (untreated), (B) D color grade (HPHT treated), (C) G color grade (HPHT treated), (D) G color grade (untreated).

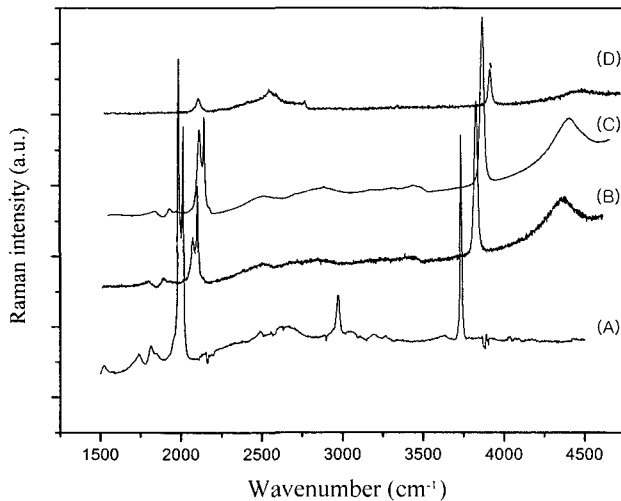


Fig. 5. Shown here for comparison are photoluminescence emission spectra for (A) untreated brown color diamond (before treatment), (B) HPHT treated F color grade diamond (after treatment) and (D) untreated F color grade diamond. The sample (C) is HPHT treated I color grade diamond.

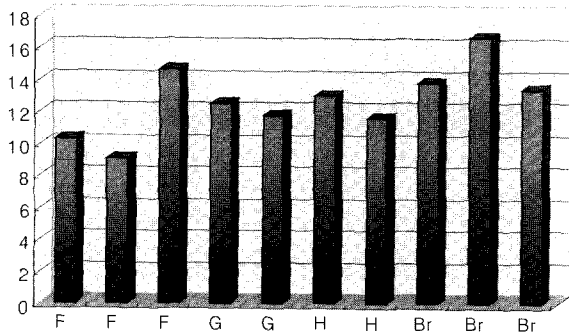
몬드 중 처리되지 않은 다이아몬드와 HPHT 처리된 다이아몬드를 측정함으로써 Fig. 4의 A spectrum은 처리되지 않은 다이아몬드의 D color grade, B와 C spectrum은 HPHT 처리된 다이아몬드의 D color grade와 G color grade, D spectrum은 처리되지 않은 다이아몬드의 G color grade를 각각 측정하는 것이다. 514 nm laser로 측정된 대부분의 다이아몬드는 552 nm에서 first Raman peak가 나타났고 589 nm에서 second Raman peak가 검출되었다. 이로 인해 Figs. 2, 3의 경우와 같이 다양한 color grade를 가진 다이아몬드의 상대적인 intensity를 비교할 수 있었다. 본 실험에서 측정된 D color grade의

다이아몬드는 처리되지 않은 다이아몬드(A spectrum)와 HPHT 처리된 다이아몬드(B spectrum)에서 모두 특정한 peak를 보여주지 않았다. G color grade의 HPHT 처리된 다이아몬드(C spectrum)에서는 575 nm와 575.8 nm, 637.1 nm에서 특징적인 PL peak가 존재하였다. 이 peak들은 다이아몬드내의 결함인 N(Nitrogen)-V(Vacancy) center에 기인한 것[14,15]이며, 575 nm는 neutrally charged N-V center : $(N-V)^0$ 로서 637.1은 negatively charged N-V center : $(N-V)^-$ 로 존재하고 있었다. 이로 인해 N-V center와 관련된 결함(defect)이 있음을 알 수 있었다.

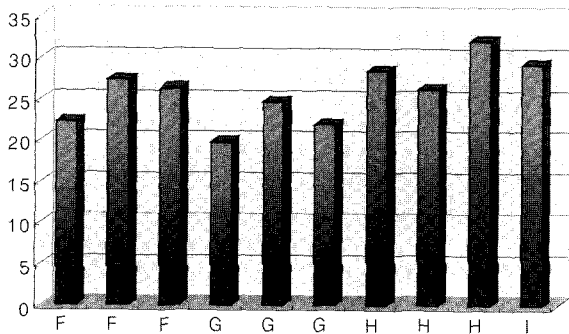
Fig. 5의 A spectrum은 처리되기 전의 brown color의 다이아몬드를, B spectrum은 A spectrum의 다이아몬드를 HPHT 과정을 거치며 F color grade로 향상된 다이아몬드를, D spectrum은 처리되지 않은 F color grade의 다이아몬드를 측정하는 것이다. A, B, C, D의 모든 spectrum에서 N-V center가 존재하였으며 특히, 처리전의 A spectrum과 HPHT 처리 후의 B spectrum에서 큰 변화를 볼 수 있었다. B spectrum의 결과 575 nm와 575.8 nm의 peak가 A spectrum의 peak보다 급격히 감소함을 보여주었고, 637.1 nm peak 또한 A spectrum의 peak보다 상대적으로 낮은 emission을 보여주었다. 그리고 가장 주목해야 할 변화로서 $(N-V)^0$ peak의 intensity가 $(N-V)^-$ peak의 intensity보다 더 많이 감소함을 확인할 수 있었다. 이러한 이유는 HPHT 과정 중 높은 온도로 인하여 single nitrogen과 연관된 vacancy $(N-V)$ 가 보다 안정된 상태로 이동하며, 서로 나뉘어지고(break-up), vacancy 자리에 침입형(interstitial) carbon이 확산(diffusion)으로서 N-V center 결함이 감소하였기 때문이라 사료되며, 이는 A spectrum과 B spectrum의 637.1 nm FWHM(Full width at half maximum)을 계산한 결과 처리되기 전인 A spectrum의 637.1 nm peak FWHM은 14.7 cm^{-1} (0.4848 nm), HPHT 처리된 후인 B spectrum의 637.1 nm peak FWHM은 22 cm^{-1} (0.7263 nm)로 계산됨으로 인해 이러한 설명을 뒷받침할 수 있다.

Fig. 6에서는 처리하지 않은 다이아몬드(colorless, near colorless, brown color)와 HPHT 처리된 다이아몬드의 637.1 nm peak의 FWHM을 계산한 것이다. 본 연구에서 측정된 다이아몬드에서 637.1 nm peak가 존재하는 경우, 처리되지 않은 다이아몬드의 637.1 nm peak FWHM은 18 cm^{-1} (0.5941 nm) 이하였으며 HPHT 처리된 다이아몬드의 637.1 nm peak FWHM은 18 cm^{-1} (0.5941 nm) 이상으로 계산되었다.

Fig. 7은 상온에서 측정된 Raman spectra이다. A와 B spectrum은 각각 D color grade의 처리되지 않은 다이



(A) Untreated type II a diamonds



(B) HPHT treated diamonds

Fig. 6. The FWHM of the 637.1 nm luminescence peak measured at low temperature is above 19 cm^{-1} in HPHT treated diamonds, while that of untreated type IIa diamonds (colorless, near colorless and brown color) is below 17 cm^{-1} (Br : Brown color).

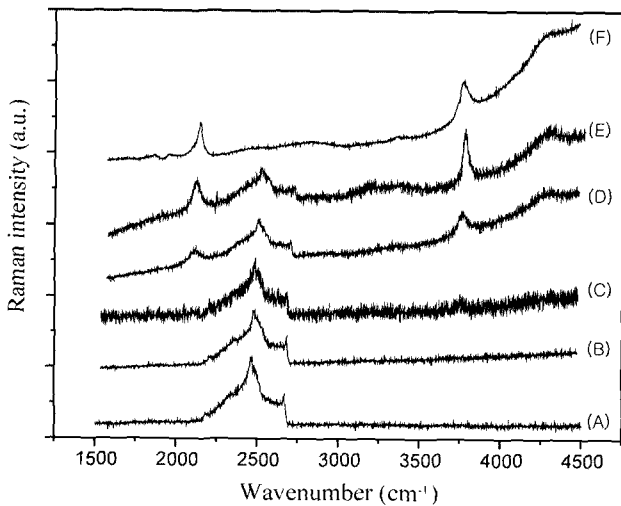


Fig. 7. Room-temperature Raman spectra for HPHT treated diamonds and untreated diamonds (at 514 nm excitation) : (A) D color grade (untreated), (B) D color grade (HPHT treated), (C) E color grade (untreated), (D) F color grade (untreated), (E) H color grade (untreated), (F) H color grade (HPHT treated).

아몬드와 HPHT 처리된 다이아몬드를, E와 F spectrum은 각각 H color grade의 처리되지 않은 다이아몬드와 HPHT 처리된 다이아몬드를, C와 D spectrum은 E color grade와 F color grade의 처리되지 않은 다이아몬

드를 측정 한 것이다. 본 실험에 측정된 다이아몬드는 대체적으로 Fig. 7과 같이 color grade가 낮아질수록 N-V center의 emission이 증가함을 보여주었으며 특히, 동일한 color를 기준으로 비교해 볼 때 N-V center의 emission은 E spectrum의 다이아몬드보다 F spectrum의 다이아몬드에서 더 높음을 확인 할 수 있었는데 이는 각각의 second Raman peak를 비교함으로써 가능하였다.

4. 결 론

본 연구에서는 PL과 Raman spectrometer를 이용하여 HPHT 처리된 type IIa 다이아몬드와 처리되지 않은 다이아몬드를 측정하였으며 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) FT-IR spectrometer를 이용하여 측정 한 결과 HPHT 처리된 다이아몬드는 type IIa였으며 처리되지 않은 다이아몬드와 HPHT 처리된 다이아몬드의 infrared spectrum에서는 특이한 차이가 존재하지 않았다.

2) 325 nm(30771 cm^{-1}) excitation laser를 이용하여 측정 한 결과 HPHT 처리된 다이아몬드에서는 처리되지 않은 다이아몬드 보다 N3 system의 peak는 더욱 sharp해진 반면 H3와 H4에 관련된 peak들이 모두 사라졌음을 보여주었다.

3) 514.5 nm(19435 cm^{-1}) excitation laser를 이용하여 측정 한 결과 HPHT 처리된 다이아몬드에서는 처리되기 전의 brown color의 다이아몬드 보다 (N-V)⁰와 (N-V)⁻ peak의 intensity가 많이 감소해 있음을 확인 할 수 있었다. 또한 HPHT 처리된 다이아몬드에서 (N-V)⁰ peak의 intensity가 (N-V)⁻ peak의 intensity보다 더 많이 감소해 있음을 확인 할 수 있었으며, 처리되지 않은 다이아몬드와 HPHT 처리된 다이아몬드의 637.1 nm FWHM(Full width at half maximum)을 계산한 결과 처리되지 않은 다이아몬드의 637.1 nm peak FWHM은 18 cm^{-1} (0.5941 nm) 이하였으며 HPHT 처리된 다이아몬드의 637.1 nm peak FWHM은 18 cm^{-1} (0.5941 nm) 이상이었다.

4) HPHT 처리된 후의 (N-V)⁰와 (N-V)⁻ peak의 intensity가 감소한 이유로는 높은 온도로 인하여 single nitrogen과 연관된 vacancy(N-V)가 보다 안정된 상태로 이동하고, 서로 나뉘어 지며, vacancy 자리에 interstitial carbon이 확산되었기 때문으로 사료된다.

5) 본 실험에서 325 nm excitation laser를 이용하여 얻은 HPHT 처리된 diamond의 spectrum은 N3 system의 강한 emission만이 존재하였다. 따라서 325 nm excitation laser는 측정조건에 따라 민감하게 반응하기 때문에 매우 정밀한 측정을 요하는 514.5 nm excitation laser를 이용 하였을 때보다 HPHT 처리된 다이아몬드를 감별하기에 비교적 용이함을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

- [1] D. Fisher and R.A. Spits, "Spectroscopic evidence of GE POL HPHT - treated natural type IIa diamonds", *Gems & Gemology* 36(1) (2002) 42.
- [2] A. Yeliseyev, Yu. Babich, V. Nadolinny, D. Fisher and B. Feigelson, "Spectroscopic study of HPHT synthetic diamond, as grown at 1500°C", *Diamond Rel. Mater.* 11 (2002) 22.
- [3] P.S. Christopher, G. Bosshart, J. Ponahlo, Vera M.F. Hammer, H. Klapper and K. Schmetzer, "GE POL diamonds : before and after", *Gems & Gemology* 36(3) (2000) 192.
- [4] F.D. Weerdts and J.V. Royen, "Defects in coloured natural diamonds", *Diamond Rel. Mater.* 10 (2001) 474.
- [5] K. Iakouborskii and G.J. Adriaenssens, "Optical characterization of natural Argyle diamonds", *Diamond Rel. Mater.* 11 (2002) 125.
- [6] A.T. Collins, "Colour centers in diamond", *Journal of Gemmology* 18(1) (1982) 37.
- [7] A.T. Collins, "The colour of diamond and how it may be changed", *Journal of Gemmology* 27(6) (2001) 335.
- [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 Rel. Mater.* 8(8-9) (1999) 1511.
- [9] J.P. Chalain, E. Fritsch and H.A. Hänni, "Identification of GE POL diamonds : a second step", *Journal of Gemology* 27(1) (2000) 65.
- [10] A.T. Collins, "The characterisation of point defects in diamond by luminescence spectroscopy", *Diamond Rel. Mater.* 1(5-6) (1992) 457.
- [11] I.M. Reintz, P.R. Buerki, J.E. Shigley, S.E. McClure and T.M. Moses", "Identification of HPHT - treated yellow to green diamonds", *Gems & Gemology* 36(2) (2000) 128.
- [12] T.M. Moses and I.R. Reonitz, "Gem trade lab notes; yellow to yellow - green diamonds treated by HPHT, from GE and others", *Gems & Gemology* 35(4) (1999) 203.
- [13] A. Wotherspoon, J.W. Steeds, P. Coleman, D. Wolverton, J. Davies, S. Lawson and J. Butler, "Photoluminescence studies of Type IIa and nitrogen doped CVD diamond", *Diamond Rel. Mater.* 11 (2002) 125.
- [14] Y.C. Kim and P.C. Kim, "A study on the identification of HPHT diamond by the photoluminescence", *J. Kor. Cryst. Growth* 13(1) (2003) 31.
- [15] W. Wang, M. Hall and TMM, "Intensely colored type IIa, with substantial nitrogen-related defects", *Gems & Gemology* 39(1) (2003) 39.