

Investigation on Optical Properties of Natural Brown Diamonds with Various Types by High Pressure and High Temperature Treatment

Jong-Hyuck Bai***, Jin-Gyo Seo***, Shoo-Hack Shon*,
Yong-Kil Ahn*** and Jong-Wan Park***†

*Department of Materials and Chemical Engineering, Graduate School of Engineering,
17 Haengdang-dong, Seongdong-gu, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

**Central Gemological Institute, Busan 834-4, Korea

***Department of Materials Science and Engineering, Hanyang University, 17 Haengdang-dong,
Seongdong-gu, Seoul, 133-791, Korea

(2010년 5월 11일 접수 : 2010년 5월 17일 최종수정 : 2010년 5월 18일 채택)

Abstract High Pressure High Temperature (HPHT) treatment can significantly change the color of diamonds. We studied the variation of the optical properties according to the nitrogen arrangement in natural brown diamonds of various types (type IaAB, type IaB, type IaA > B, type IaA < B, IaA = B) after HPHT treatment. The diamonds with different arrangements of nitrogen were annealed at temperatures in the range 1700-1800°C under a stabilizing pressure of 5 GPa. HPHT treated samples were analyzed using UV-Vis-NIR, FT-IR, and PL spectroscopy. The absorption and luminescence spectra were measured to compare the variations of nitrogen arrangement in the natural brown diamonds before and after HPHT treatment. After HPHT treatment, the brown coloration in all types of diamonds was reduced and a decrease in the peaks related to the A-aggregate of nitrogen was more predominant than the B-aggregate. Furthermore, the peaks related to N3 (415.4 nm), H4 (496.4 nm), and platelet decreased and the peaks related to H3 (503.2 nm) and G-band increased after HPHT treatment. In conclusion, spectroscopic analysis of natural brown diamonds after HPHT treatment showed that a yellow color was produced by absorption in the H3 centers and a green color was generated by interaction between absorptions of the H3 and H2 centers.

Key words brown diamond, HPHT treatment, optical properties characterization, defects.

1. 서 론

다이아몬드는 탄소(carbon)로 이루어진 무기질 광물로 보석용 다이아몬드는 결정이 생성될 당시의 환경 등에 의해 아주 미량의 불순물들(impurities)이 포함될 수 있다. 이러한 미량의 불순물들은 결정의 색이나 구조에 영향을 미치며, 불순물의 유무, 종류, 결합형태에 따라 다이아몬드의 type이 결정된다. 특히, 다이아몬드는 불순물로 대다수 질소(nitrogen)를 포함하기 때문에 다이아몬드의 type을 구분함에 있어 질소의 결합상태는 상당히 중요하다.

다이아몬드는 질소의 존재 유무에 따라 type I (질소가 약 10~5,500 ppm 불순물로 존재)과 type II (질소가 10 ppm 이하로 거의 없는 경우)로 나눌 수 있다. Type I에 속한 다이아몬드는 질소원자가 집합체로 존재하는 type Ia, 질소원자가 고립되어 단독으로 존재하는 type Ib로 나뉘며, type Ia는 세부적으로 질소의 배열상태에 따라 IaA, IaB, IaAB로 구분된다.¹⁻³⁾ Type II의 경우, 질소가 거의

없는 type IIa, 붕소(boron)원자들이 불순물로 존재하는 type IIb로 나누어 진다. 일반적으로 다이아몬드의 색은 질소의 함량에 따라 황색을, 붕소의 함량에 따라 청색을 띤다. 다이아몬드의 brown color는 type IIa의 경우, 소성변형(plastic deformation)에 의해 발생된다고 잘 알려져 있다.⁴⁻⁵⁾ 따라서 고온고압처리(High Pressure High Temperature treatment; HPHT)를 통해 소성변형을 치유하여 다이아몬드의 색을 없앨 수 있는 것으로 알려져 있다.⁶⁾ 하지만 type Ia의 경우, brown color의 원인은 소성변형 외에도 다른 여러 가지 원인들에 의해 발생할 수 있다. Type Ia brown 다이아몬드의 경우 그 color는 amber center와도 연관이 있다고 잘 알려져 있다.⁷⁻¹⁰⁾ Type Ia brown 다이아몬드는 HPHT 처리 시 type IIa와는 달리 소성변형의 치유 외에도 다양한 광학적 변화가 나타날 수 있다.

따라서 본 연구에서는 HPHT 처리 전 FT-IR spectrometer를 이용한 사전분석을 통해 type Ia brown 다이아몬드를 IaA, IaB, IaAB (A > B), IaAB (A = B), IaAB (A < B)로 세부적으로 분류하고, amber center의 유무 및 HPHT 처리 후 질소결합상태의 변화 등을 비교 관찰하

†Corresponding author

E-Mail : jwpark@hanyang.ac.kr (J. -W. Park)

여 color와의 상관관계에 대해 규명하고자 하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 FT-IR spectrometer 사전 분석을 통해 다이아몬드 내 불순물로 존재하는 질소의 결합상태에 따라 IaA, IaB, IaAB ($A > B$), IaAB ($A = B$), IaAB ($A < B$)으로 분류하여 선택된 총 5개의 type Ia brown 다이아몬드 (0.198~0.719 ct)를 사용하였다. 보석학적 기초검사를 위해 MARK VII 보석용 쌍안현미경으로 HPHT 처리 전과 후의 외관검사 및 내포물 검사를 실시 하였다. HPHT 처리는 1700-1800°C, 5 GPa에서 다이아몬드가 흑연화 되지 않는 범위 하에서 실시하였다. 시료의 분광학적 특성은 자외선-가시광선 분광분석기(UV-Vis Spectrometer, Shimadzu - UV 3101PC)를 사용하여 350~800 nm에서의 가시광선 범위를 0.1 nm의 분해능으로 투과(Transmittance) 모드로 측정하였고, 푸리에 변환 적외선 분광분석기(FT-IR spectrometer, Jasco-4100)을 사용하여 400~6000 cm^{-1} 의 범위에서 4 cm^{-1} 의 분해능으로 흡수(Absorption) 모드로 측정 후 HPHT 처리 전후를 비교 분석하였다. 또한 광루미네선스(Photoluminescence) 분석은 325 nm He-Cd laser를 광원으로 한(PL, Spectra-pro 2150i, Spectra-pro 2300i micro-spectrometer) 및 532 nm green laser를 광원으로 한(PL, SAS 2000)를 사용하여 각각 350~600 nm, 550~1100 nm의 범위에서 0.1 nm step으로 측정하여 HPHT 처리 전과 후를 비교 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 보석학적 기초검사

3.1.1 형광성 검사

Table 1은 HPHT 처리 전 후의 형광 검사결과를 나타내는 표이다. HPHT 처리 전 모든 시료는 blue형광을 나타내었고, 처리 후에는 yellowish green의 형광성을 보였다. 처리 전과 후 형광성의 정도는 Table 1에서 보는 바와 같이 특정한 경향성을 나타내진 않았다. 하지만 HPHT 처리 후 다이아몬드 실체색(body color)는 다이아몬드 내 불순물인 질소를 A집합으로 많이 포함하고 있을 경우 greenish yellow으로, B 집합이 많은 경우 yellowish green를 나타내는 경향을 보였다.

3.1.2 내포물 검사

Fig. 1은 HPHT 처리 전과 후 내포물의 변화를 관찰한 결과이다. 실험에 사용된 총 5개의 시료 중 2개의 시료((a) type IaB, (c) type IaA)는 HPHT처리 전 각각 흑점(black spot)과 다이아몬드 내부에 제한되어 있는 패더

(feather)를 동반한 내포물을 가진 다이아몬드였다. 두 시료는 Fig. 1에서 보는 바와 같이 HPHT 처리 전 (a) type IaB 시료의 black spot(표시된 부분)이 HPHT 처리 후 (b) 모두 사라졌고, (c) type IaA시료의 경우, HPHT처리 전에 내부에만 존재하던 feather(표시된 부분)가 HPHT처리 후(d) 외부까지 확장됨과 동시에 흑연화된 패더(graphitized feather)의 특징을 나타내었다.

3.1.3 Strain pattern검사

Fig. 2는 교차편광필터(closed polarizing filter)를 이용하여 다이아몬드의 HPHT처리 전과 후의 strain pattern을 관찰한 결과를 나타내었다. 본 연구에 사용된 모든 시료는 type Ia의 범주에 속해 있으므로 type Ia에서 나타나는 전형적인 무지개 타입의 strain pattern을 관찰할 수 있었다. Fig. 2에서 보는 바와 같이 HPHT 처리 전(a)과 후(b) strain pattern의 변화는 나타나지 않았다.

3.2 푸리에 변환 적외선(FT-IR) 분광분석 결과

Fig. 3은 brown 다이아몬드의 HPHT 처리 전과 후의 푸리에 변환 적외선 분광분석(FT-IR) 측정 결과이다. 일반적으로 다이아몬드 시료는 400~6000 cm^{-1} 의 영역에서 네 구간의 phonon 영역이 있다. 그 중 one-phonon region (1332 cm^{-1} 이하의 영역)이라 불리는 400~1500 cm^{-1} 은 질소와 연관된 흡수 진동이 있는 곳이다.¹¹⁾ 따라서 이 영역의 흡수 유무에 따라 다이아몬드를 type I과 type II

Table 1. Fluorescence inspection of diamond before and after HPHT treatment.

| (a) Before HPHT Treatment | | | | |
|--------------------------------------|-----------------------|-----------------|----------------|--|
| Sample No. | Sample Type | Short Wave (SW) | Long Wave (LW) | |
| Fluorescence color : Blue | | | | |
| 501 | Type IaB | None | Medium | |
| 502 | Type IaAB ($A > B$) | None | None | |
| 503 | Type IaA | None | None | |
| 506 | Type IaAB ($A = B$) | None | None | |
| 513 | Type IaAB ($A < B$) | None | Weak | |
| (b) After HPHT Treatment | | | | |
| Sample No. | Sample Type | Short Wave (SW) | Long Wave (LW) | |
| Fluorescence color : Yellowish Green | | | | |
| 501 | Type IaB | Weak | Medium | |
| 502 | Type IaAB ($A > B$) | Weak | Medium | |
| 503 | Type IaA | Medium | Strong | |
| 506 | Type IaAB ($A = B$) | Medium | Strong | |
| 513 | Type IaAB ($A < B$) | Medium | Strong | |

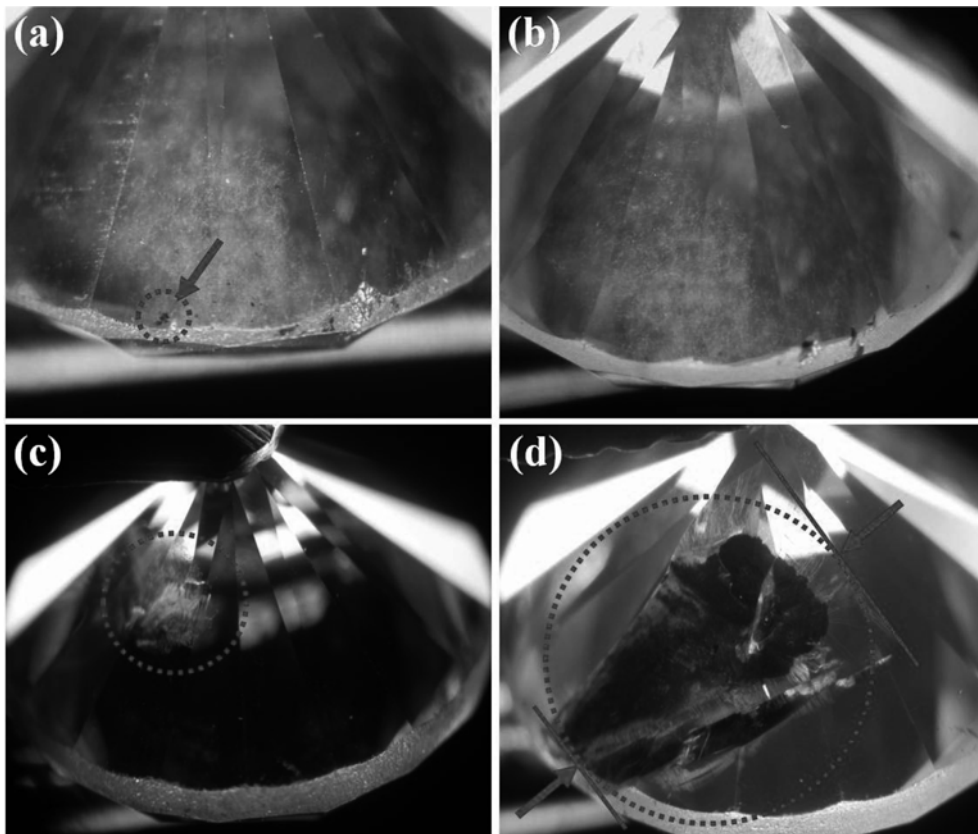


Fig. 1. Variation of inclusion in diamond before (a, c) and after (b, d) HPHT treatment; (a-b) type IaB (sample no.501) and (c-d) type IaA (sample no. 503).

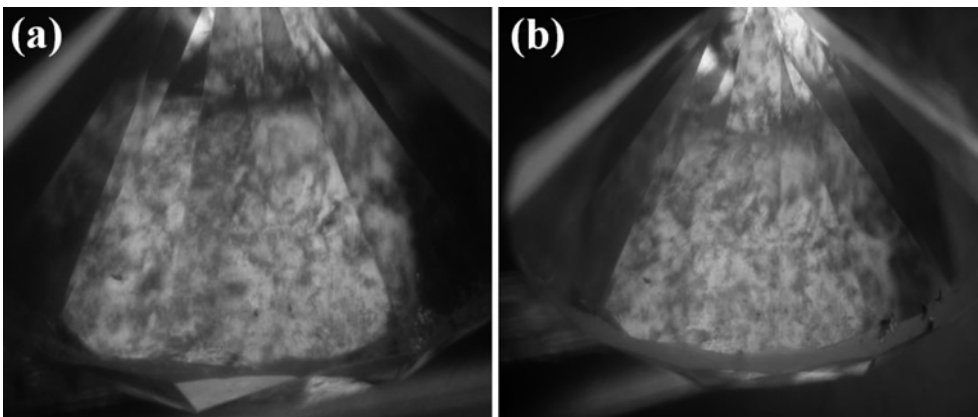


Fig. 2. Strain pattern variation of diamond before and after HPHT treatment (sample no. 506); (a) before HPHT treatment and (b) After HPHT treatment.

로 구분할 수 있으며, 질소의 흡수 패턴에 따라 세부적인 type 구분이 가능하다. 또한 three-phonon region (3994 cm^{-1} 이하의 영역)은 수소(hydrogen)와 연관된 흡수 진동이 있는 곳이며, 수소와 연관된 흡수 진동 peak의 유무에 따라 천연과 합성을 감별하기도 한다. Four-phonon region (5328 cm^{-1} 이하의 영역)은 amber center ($4160\text{ cm}^{-1} \pm 100$)와 관련이 있는 흡수 진동이 있는 곳으로 잘 알려져 있다.¹²⁾ 따라서 우리는 각 시료에 대한 정보를 구체적으로

확인하기 위해 세 영역으로 나누어 확대 한 스펙트럼으로 (a-1~e-3) HPHT 처리 전과 후를 비교 관찰하였다. 여기에서 two-phonon region (2664 cm^{-1} 이하의 영역)은 다이아몬드의 진성 결함(intrinsic band) 영역으로 별 특이한 흡수 진동이 없으므로 제외시켰다. Fig. 3에서 보는 바와 같이 5개의 시료는 모두 질소를 불순물로 포함하는 type I이며 (a)는 type IaB, (b)는 type IaAB ($A > B$), (c)는 type IaA, (d)는 type IaAB ($A = B$), (e)는 type IaAB ($A < B$)

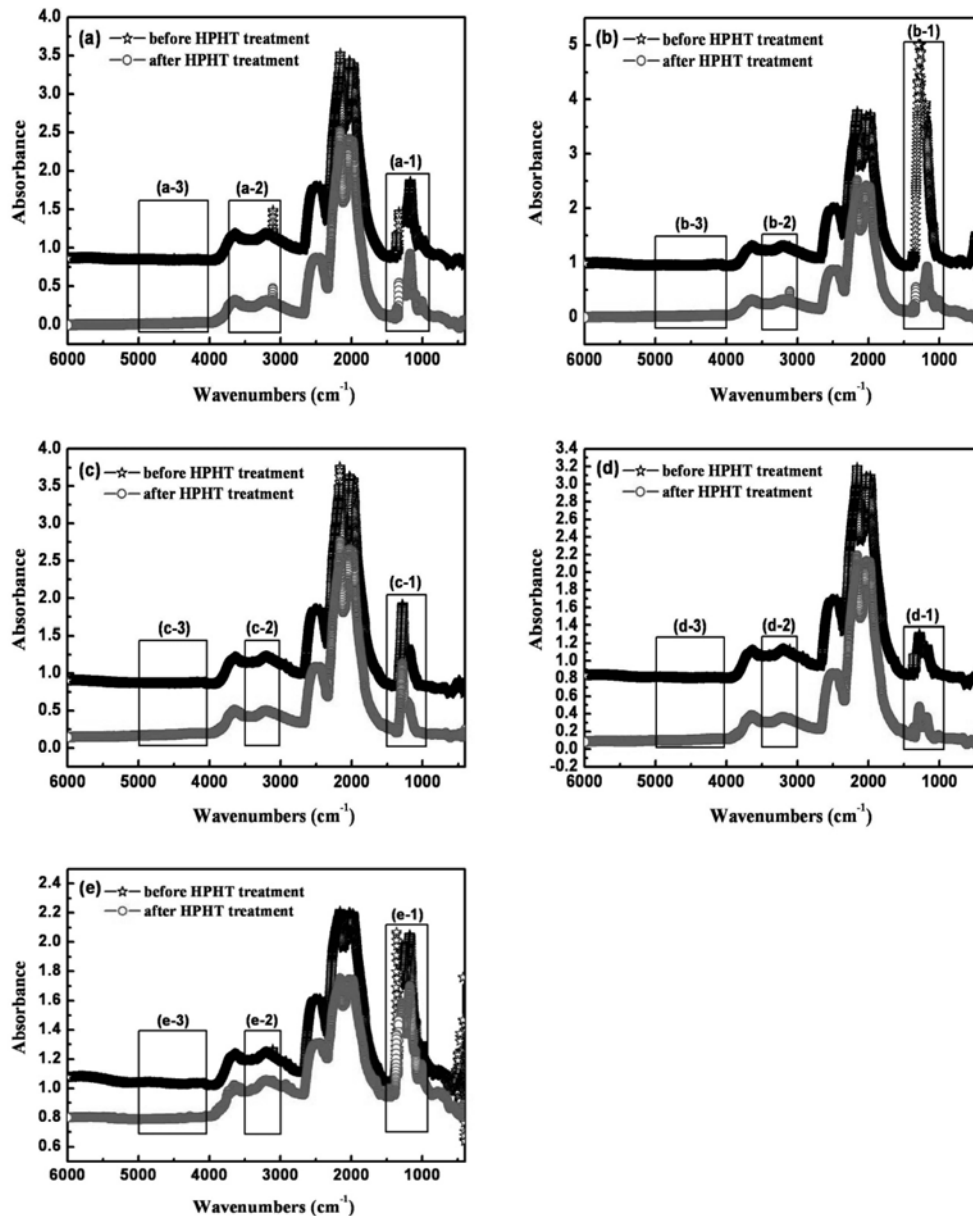


Fig. 3. Comparison of the FT-IR spectra with various types of diamonds before (black line) and after (red line) HPHT treatment; (a) type IaB, (b) type IaAB ($A > B$), (c) type IaA, (d) type IaAB ($A = B$) and (e) type IaAB ($A < B$).

임을 알 수가 있다. 시료 (a)의 경우 아주 미량의 A 집합(1282 cm^{-1})이 존재하기는 하나 type IaB에 가까운 시료라 할 수 있다.

Fig. 4는 각 시료의 질소와 연관된 흡수진동이 있는 곳을 나타낸 결과이다. Fig. 4에서 보는 바와 같이 HPHT 처리 후 대부분의 흡수는 전체적으로 감소하는 경향을 나타내었다. 특히 (b-1)의 type IaAB ($A > B$)시료는 A집합이 확연히 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 또한 1363 cm^{-1} 의 platelet과 연관된 peak가 HPHT처리 후 모든 시료에서 감소한 것을 확인할 수 있었다. 1010 cm^{-1} 와 1405 cm^{-1} 는 3107 cm^{-1} peak와 항상 함께 나타나는 것을 알 수 있

다. 이는 1010 cm^{-1} 및 1405 cm^{-1} 의 peak는 수소와 연관된 peak임을 알 수 있으며, Fig. 5. (c-2)에서 확인할 수 있는 3107 cm^{-1} 의 부재로 인해 (c-1)의 spectrum에서 1010 cm^{-1} 및 1405 cm^{-1} 의 peak는 나타나지 않았다. 1095 cm^{-1} 의 peak는 주로 질소를 불순물로 포함 (A 또는 B집합)하고 있는 type I에서 주로 나타나는 peak이다.¹³⁾ (d-1) 스펙트럼에서 나타난 1215 cm^{-1} 의 peak는 질소의 A집합 one-phonon 흡수 특징을 나타낸다.

Fig. 5는 three-phonon 영역의 흡수 진동을 나타낸다. 수소와 연관된 3107 cm^{-1} 의 흡수 진동 peak는 HPHT 처리 후 대다수 감소하는 경향을 보였으나, (b-2)의 type

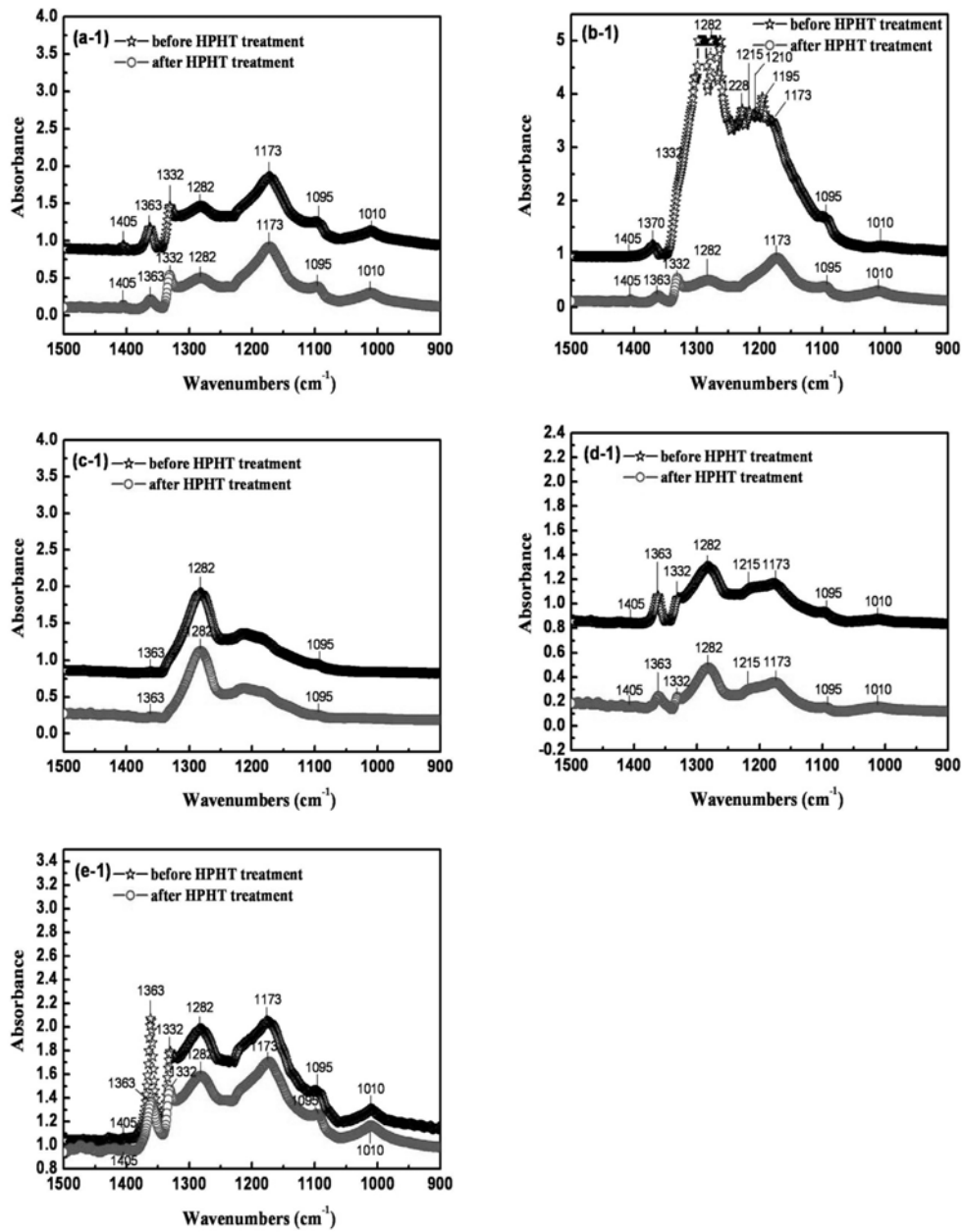


Fig. 4. FT-IR absorption enlarged spectra of $900\text{ cm}^{-1}\sim 1500\text{ cm}^{-1}$ in one-phonon region (a-1~e-1) before (black line) and after (red line) HPHT treatment; (a-1) type IaB, (b-1) type IaAB ($A > B$), (c-1) type IaA, (d-1) type IaAB ($A = B$) and (e-1) type IaAB ($A < B$).

IaAB ($A > B$) 시료에서는 오히려 증가하는 결과를 나타내었다. 3107 cm^{-1} 의 수소관련 peak는 HPHT 처리 후에도 대다수 시료에서 존재함을 확인할 수 있었다.

Fig. 6는 four-phonon 영역의 흡수 진동을 관찰한 결과이다. Type Ia brown 다이아몬드는 $4160\text{ cm}^{-1} \pm 100$ 에서 amber center와 연관된 peak가 나타나는 것으로 알려져 있으나,¹²⁾ Fig. 6에서 보는 바와 같이 본 실험에 사용한 모든 시료 (a-3~e-3)에서는 amber center와 연관된 흡수 진동 peak를 확인할 수 없었다. 이러한 결과는 type Ia brown 다이아몬드에서 amber center가 항상 존재하는

것이 아님을 나타내며, 본 실험에 사용된 다이아몬드의 경우, brown color는 amber center의 다른 이유로 brown color가 발생된 것으로 추정된다. 기존의 보고에 따르면 brown color는 다이아몬드 격자 내 존재하는 공공(vacancy), 변형(strain), 전위(dislocation) 또는 질소 불순물들에 의해 생성된 많은 platelets과 다양한 color center들과의 상호작용을 통해 발생될 것이라 추측될 뿐, 실제로 type Ia 다이아몬드에 있어 brown color의 발생 기원을 명확히 보고한 사례는 없다. 다만 amber center의 경우, type II 다이아몬드에는 나타나지 않고, 대다수 type Ia brown 다

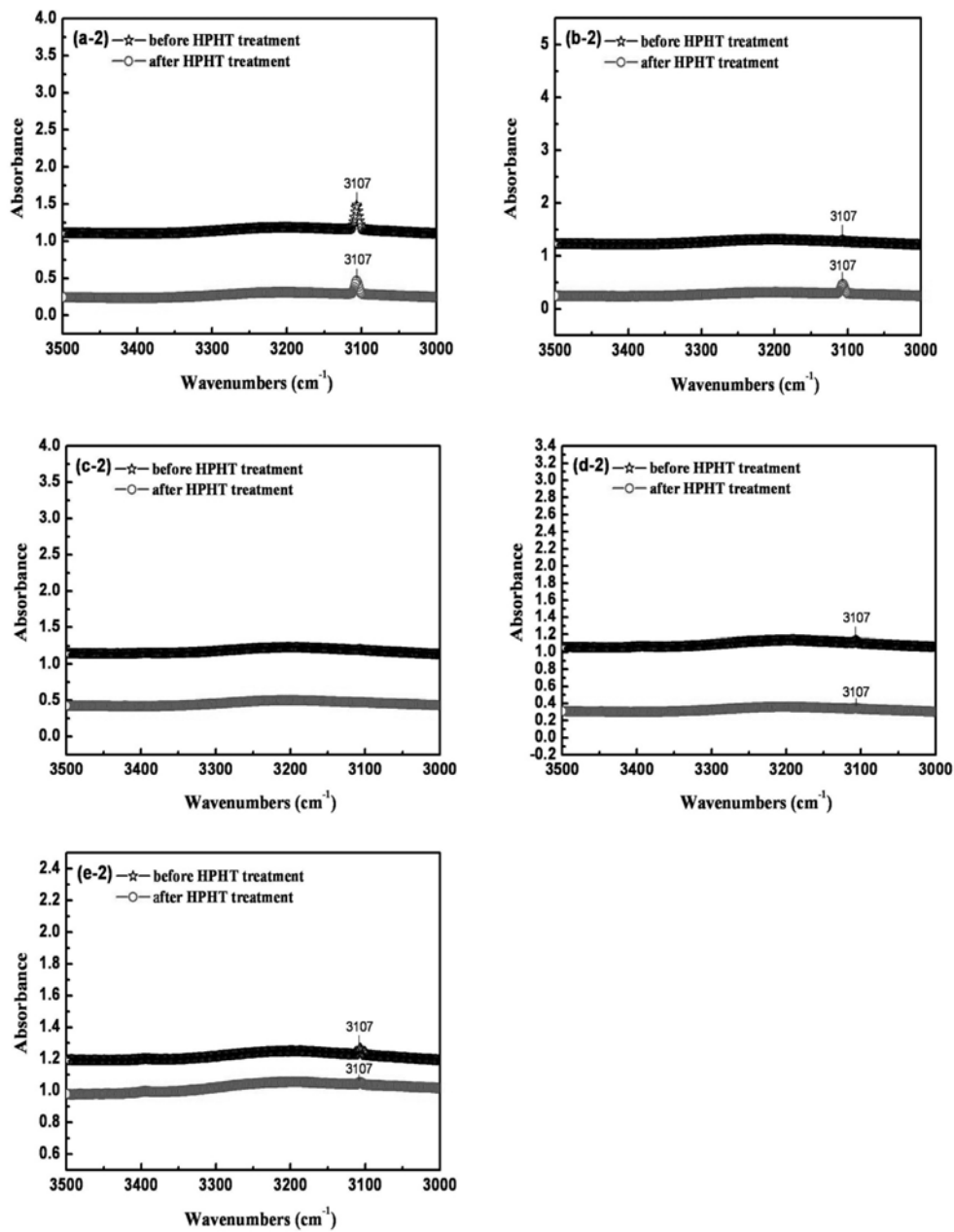


Fig. 5. FT-IR absorption enlarged spectra of $3000\text{ cm}^{-1}\sim 3500\text{ cm}^{-1}$ in two-phonon region (a-2~e-2) before (black line) and after (red line) HPHT treatment; (a-2) type IaB, (b-2) type IaAB ($A > B$), (c-2) type IaA, (d-2) type IaAB ($A = B$) and (e-2) type IaAB ($A < B$).

다이아몬드 존재 (일부 type Ib의 경우에 나타나기도 함) 하기 때문에 type Ia brown 다이아몬드의 경우, amber center가 brown color 발생에 있어 일부 영향을 줄 것이라 보고된 바 있다.¹²⁾ 특이하게 (a-3)시료의 경우, HPHT 처리 전 4498 cm^{-1} 에서 흡수 진동 peak가 나타나는데 이는 3107 cm^{-1} 에서 나타나는 peak와 마찬가지로 수소와 연관된 peak이며, HPHT처리 후에는 사라짐을 확인할 수 있었다.

3.3 자외선-가시광선(UV-Vis) 분광 분석결과

Fig. 7는 HPHT 처리 전 후의 자외선-가시광선 분광

분석(UV-Vis spectrometer) 결과를 나타낸다. Fig. 7에서 보는 바와 같이 HPHT 처리 후 모든 시료는 503 nm 의 중성 전하를 띤 H3 (N-V-N^0)의 흡수가 발생함과 동시에 G-band가 생성됨을 확인할 수 있다. 모든 시료는 HPHT 처리 후 G-band 생성으로 인해 다이아몬드의 color가 brown에서 yellowish green으로 바뀌는 것을 알 수 있다. 그러나 본 연구에서는 800 nm 이상에서 심한 noise로 인해 986 nm 의 H2 center (N-V-N^+)를 확인하지 못하였지만, H2 center의 생성이 H3 center 및 G band와 상호 작용하여 다이아몬드의 color를 yellowish green하게

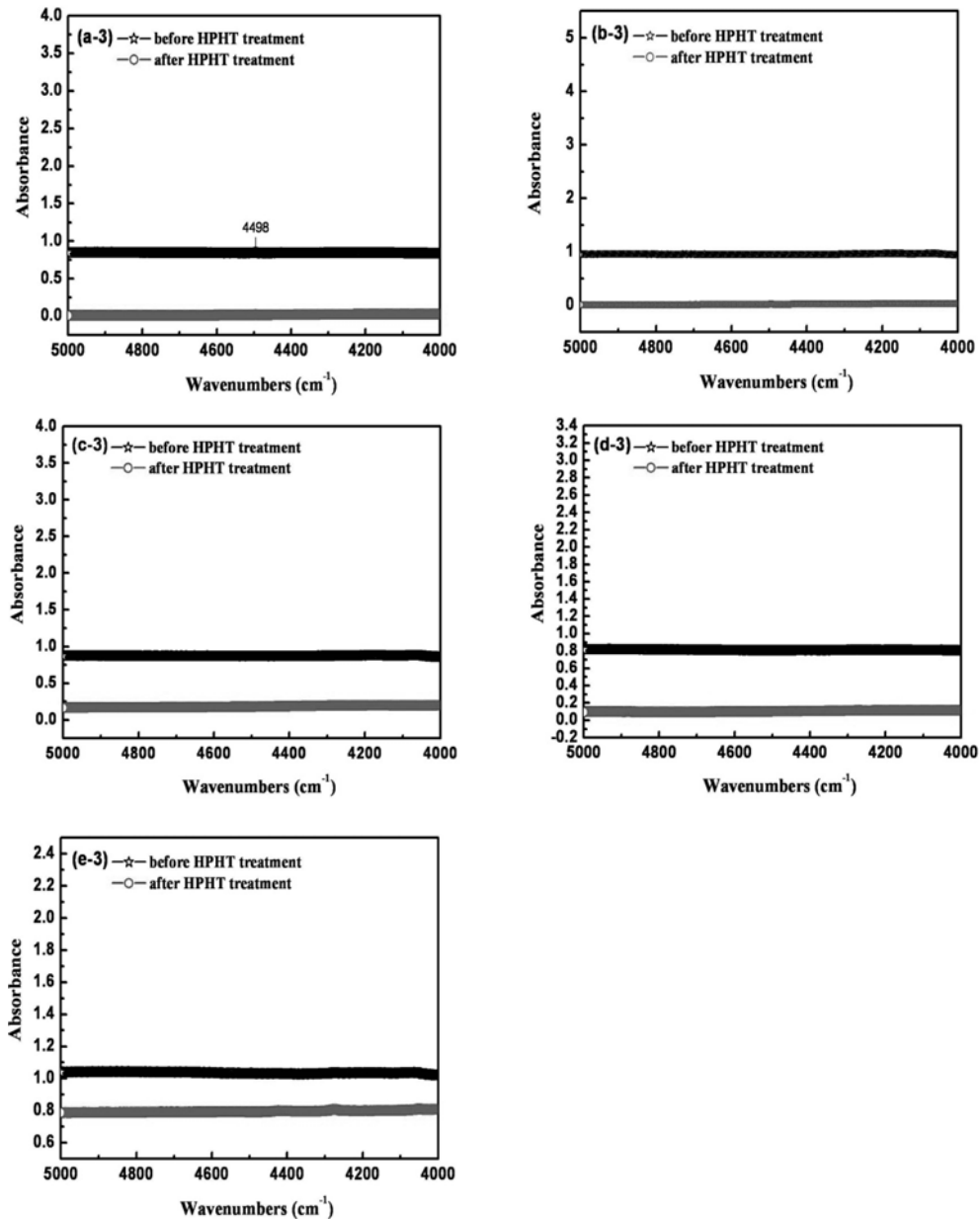


Fig. 6. FT-IR absorption enlarged spectra of $4000\text{ cm}^{-1}\sim 5000\text{ cm}^{-1}$ in four-phonon region (a-3~e-3) before (black line) and after (red line) HPHT treatment; (a-3) type IaB, (b-3) type IaAB ($A > B$), (c-3) type IaA, (d-3) type IaAB ($A = B$) and (e-3) type IaAB ($A < B$).

만든 것으로 생각된다. 이러한 color center의 변화를 좀 더 명확히 관찰하기 위해 325 nm He-Cd laser와 532 nm green laser의 두 광원을 사용, 구간별로 PL 분석을 실시하였다.

3.4 광루미네선스(PL) 분광분석결과 (325 nm He-Cd laser source)

Fig. 8은 HPHT 처리 전 후의 325 nm He-Cd laser를 광원으로 한 PL분석 결과를 나타낸다. 모든 시료는 HPHT 처리 후 N3 center (415.4 nm; 3N-V)와 이와 연관된 phonon들 (428.5, 439.6, 453.8, 463.9 nm)이 감소하였고, 자외선

-가시광선 분광분석 결과와 마찬가지로 G-band가 생성되는 것을 확인할 수 있었다. 또한 HPHT 처리 전 모든 시료에 존재했던 H4 center (496.4 nm; 4N-2V)는 HPHT 처리 후 모두 사라짐을 알 수 있고, G-band의 생성과 함께 (N-V)⁰ center (575.9 nm)가 증가함을 알 수 있다. H4 center는 불안정한 격자 구조로 인해 HPHT 처리 시 대다수 파괴된다고 보고된 바 있다.¹⁴⁻¹⁵⁾ Fig. 8의 (b)-type IaAB ($A > B$)와 (c)-type IaA의 시료는 HPHT 처리 전 398.8 nm의 peak가 HPHT 처리 후 감소한 것으로 보아 질소 불순물의 A집합과 연관된 peak로 보인다. 이는 적외선 분광분석 결과에서 나타낸 바와 같이 HPHT 처리

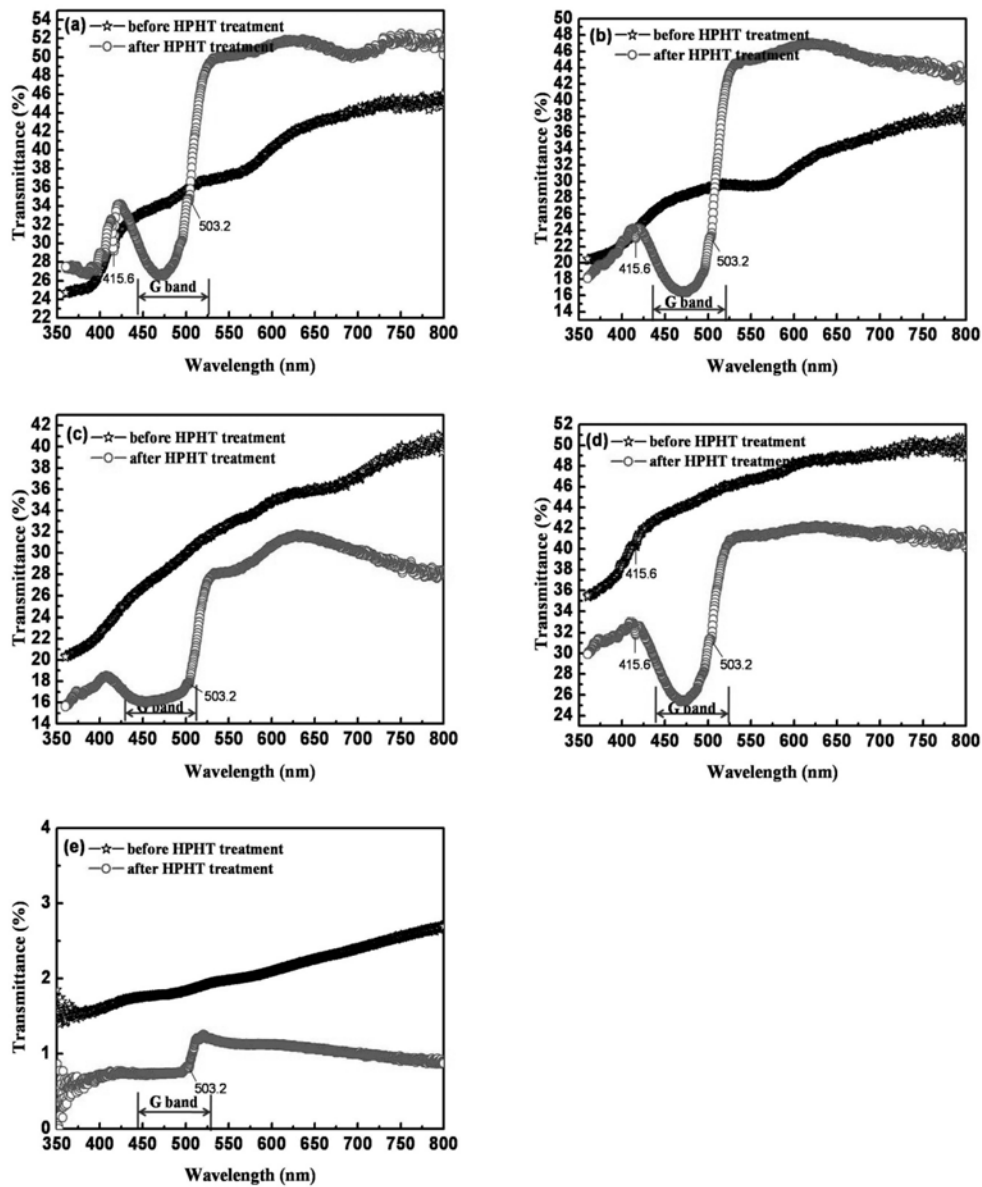


Fig. 7. UV-Vis spectrometer absorption spectra with various types of diamonds before (black line) and after (red line) HPHT treatment; (a) type IaB, (b) type IaAB ($A > B$), (c) type IaA, (d) type IaAB ($A = B$) and (e) type IaAB ($A < B$).

후에는 질소의 A와 B집합체가 감소하나, B집합체보다 A 집합체가 더 많이 감소한 결과와 일치한다.

3.4 광루미네선스(PL) 분광분석결과(532 nm green laser source)

Fig. 9은 HPHT 처리 전 후의 532 nm green laser를 광원으로 한 PL분석 결과를 나타낸다. 1064 nm의 saturation 된 peak는 532 nm의 laser 광원의 second laser peak이다. HPHT 처리 후 모든 시료에서 HPHT처리 전에 존재하지 않던 (N-V) center (637.4 nm)가 생성됨을 확인 할 수 있다. 또한 천연 다이아몬드에서 주로 나타나는 612.4 nm의 peak는 모두 사라짐을 알 수 있다. 특히하게도 HPHT

처리 후 모든 시료는 594 nm의 침입형센터(interstitial center)와 연관된 peak가 증가하는 경향을 보였다. 이는 HPHT 처리 시 A center 또는 B center가 파괴되면서 발생한 질소 원자의 일부가 다이아몬드 격자 내로 interstitial 되면서 나타나는 현상이라 사료된다. 또한 HPHT 처리 전에는 없었던 600, 620, 659.3, 681.4 nm의 peak가 HPHT 처리 후 새로이 생성됨을 알 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서 질소의 결합상태에 따라 type Ia brown diamond를 IaA, IaB, IaAB ($A > B$), IaAB ($A = B$), IaAB

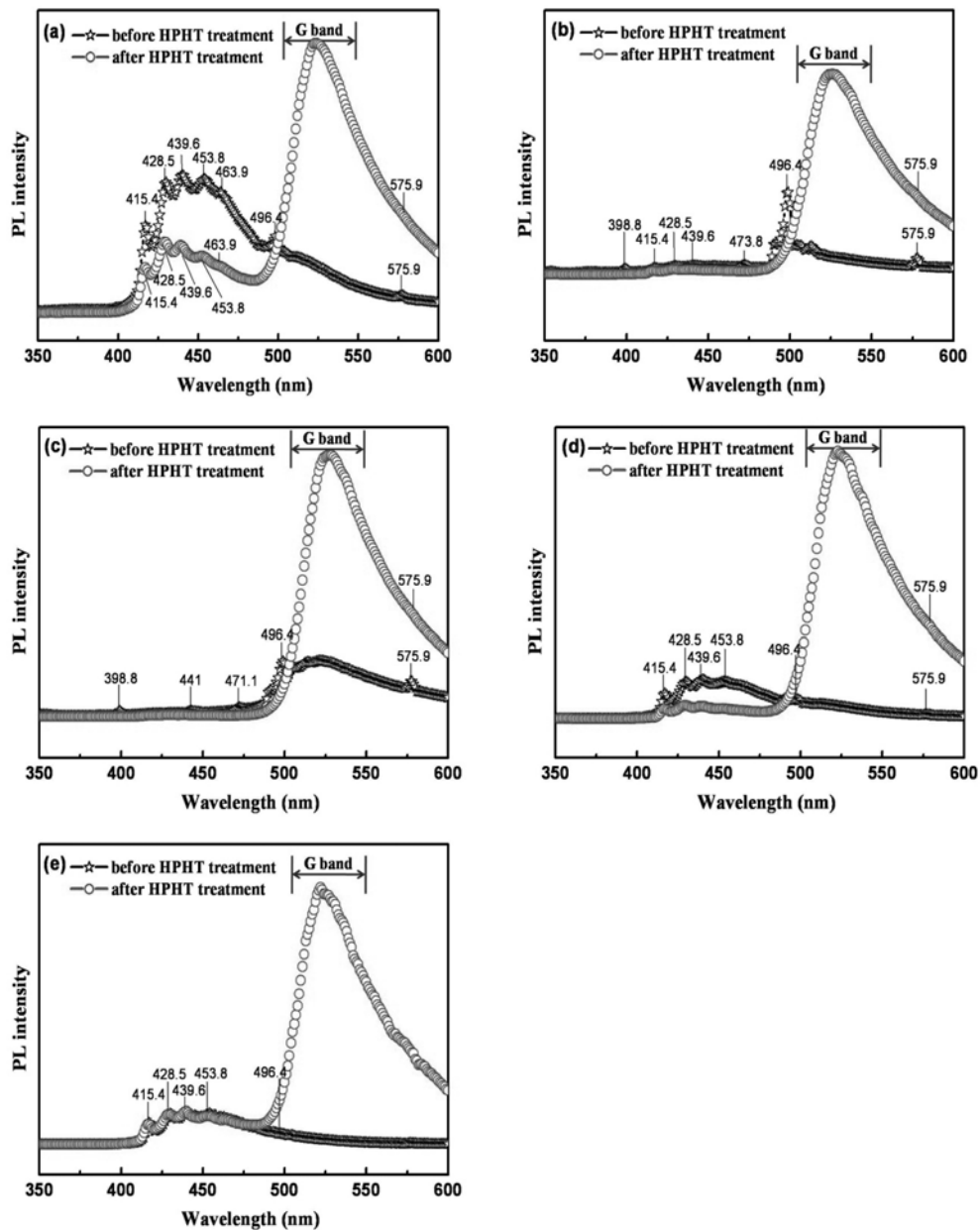


Fig. 8. Photoluminescence peaks of the various types of diamonds before (black line) and after (red line) HPHT treatment using a 325 nm He-Cd laser source; (a) type IaB, (b) type IaAB ($A > B$), (c) type IaA, (d) type IaAB ($A = B$) and (e) type IaAB ($A < B$).

($A < B$)로 세부적으로 분류하고, 보석학적 기초검사와 더불어 다양한 분광학적 분석을 통하여 amber center의 유무를 확인하였고, HPHT 처리 전과 후 질소결합상태의 변화 등을 비교 관찰하였다. HPHT처리 후 모든 시료는 N3 center (415.4 nm), H4 center (496.4 nm) 및 platelet와 연관된 (1363 cm^{-1})의 peak가 감소하였고, H3 center (503.2 nm)와 G-band가 증가하는 경향을 나타냈다. 그 결과로 인해 HPHT 처리 후 다이아몬드의 color가 brown에서 yellowish green으로 바뀌었고, 다이아몬드 color변화의 원인은 HPHT처리에 의해 발생된 H3 center, G-band 및

H2 center의 생성에 기인한 것으로 사료된다. 또한 HPHT 처리 시 질소의 B집합보다 A집합이 더 감소하는 경향을 나타내었으며, A 또는 B집합의 파괴에서 발생된 질소 원자에 의해 질소의 interstitial center (594 nm)가 증가함을 알 수 있었다. HPHT 처리 후 모든 시료는 (N-V) center가 생성됨을 확인 할 수 있었다. 결론적으로 HPHT 처리를 통해 다이아몬드 내에 존재하는 질소결합관련 상태의 변화를 확인할 수 있었고, amber center는 모든 brown 다이아몬드에 나타나는 것이 아님을 확인할 수 있었다. 비록 본 연구에 사용된 brown 다이아몬드의 경우

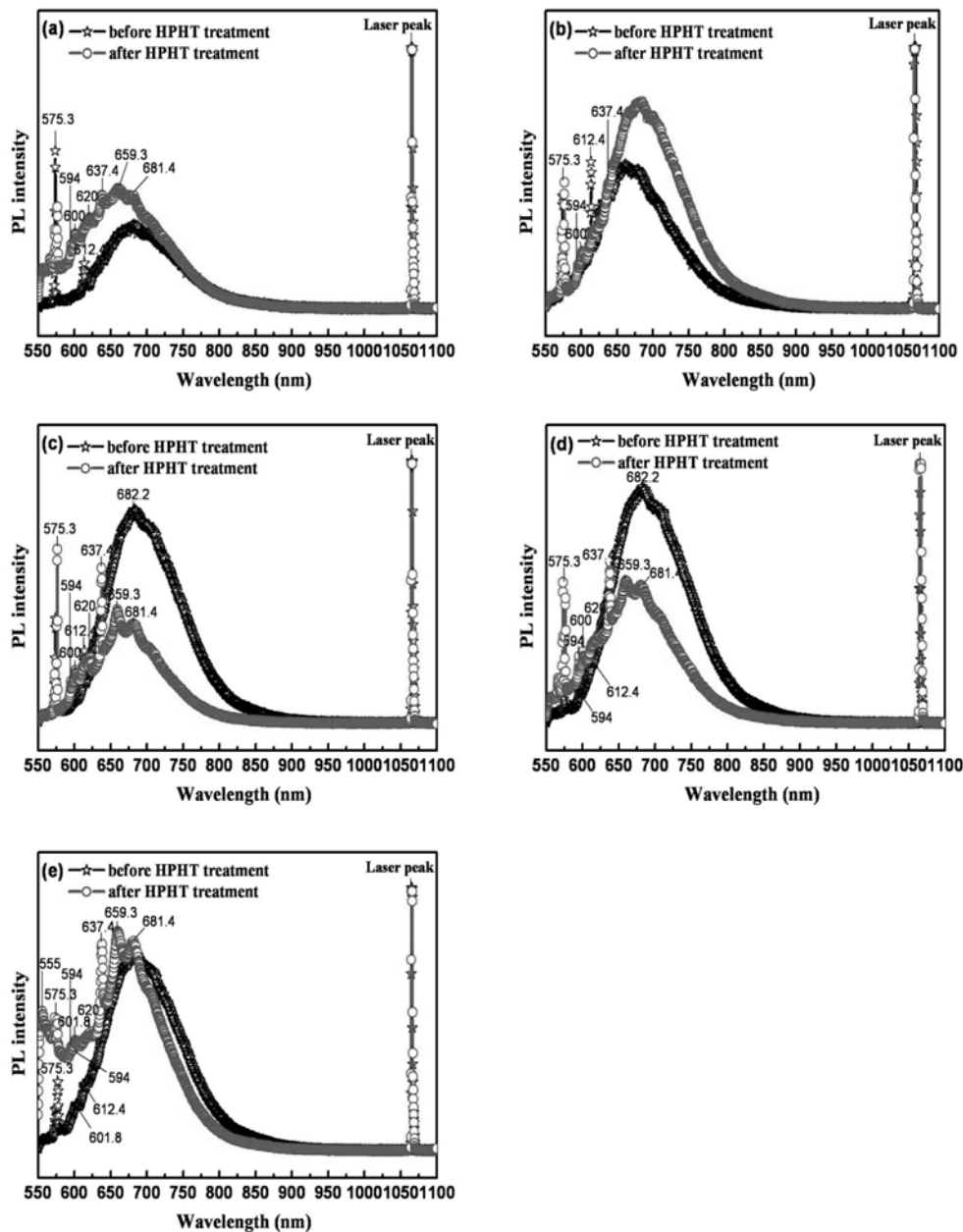


Fig. 9. Photoluminescence peaks of the various types of diamonds before (black line) and after (red line) HPHT treatment using a 532 nm green laser source; (a) type IaB, (b) type IaAB ($A > B$), (c) type IaA, (d) type IaAB ($A = B$) and (e) type IaAB ($A < B$).

amber center의 부재로 HPHT처리 전후의 amber center의 변화를 확인하지 못하였지만, amber center와 brown color의 발색 원인에 대한 관련성 조사는 차후에도 계속 수행되어야 할 것이다.

참 고 문 헌

1. I. Kiflawi, A. Mainwood, H. Kanda and D. Fisher, *Phys. Rev. B.*, **54**(23), 16719 (1996).
2. K. Iakoubovskii, I. Kiflawi, K. Johnston, A. T. Collins, G. Davies and A. Stesmans, *Physica B.*, **340-342**, 67 (2003).
3. I. Kiflawi, A. T. Collins, K. Iakoubovskii and D. Fisher, *J. Phys. Condens. Matter*, **19**, 046216 (2007).
4. A. T. Collins, H. Kanda and H. Kitawaki, *Diamond Relat. Mater.*, **9**, 113 (2000).
5. V. G. Vins and O. V. Kononov, *Diamond Relat. Mater.*, **12**, 542 (2003).
6. A. T. Collins, *Diamond Relat. Mater.*, **12**, 1976 (2003).
7. J. E. Shigley and E. Fritsch, *J. Gemmol.*, **23**, 259 (1993).
8. F. D. Weert and J. V. Royen, *Diamond Relat. Mater.*, **10**, 474 (2001).

9. F. D. Weerdts and A. T. Collins, *Diamond Relat. Mater.*, **16**, 512 (2007).
10. A. T. Collins and K. Mohammed, *J. Phys. C. Solid State Phys.*, **15**, 147 (1982).
11. Y. Mita, Y. Yamada, Y. Nisida, M. Okada and T. Nakashima, *Physica B*, **376-377**, 288 (2006).
12. L. Msssi, E. Fritsch, A. T. Collins, T. Hainschwang and F. Notari, *Diamond Relat. Mater.*, **14**, 1623 (2005).
13. A. M. Zaitsev, *Optical Properties of Diamond : A Data Handbook*, p.46-65, Springer-Verlag Heidelberg, New York (2001).
14. A.T. Collins, A. Connor, Ly. Cheng-Han and A. Shareef, *J. Applied Phys.*, **97**, 083518 (2005)
15. P. R. Buerki, I. M. Reinitz, S. Muhlmeister and S. Elen, *Diamond Relat. Mater.*, **8**, 1061 (1999).