

## Characteristics of gem-quality synthetic diamond from New Diamond Technology in Russia

Hyunmin Choi<sup>†</sup> and Youngchool Kim

Hanmi Gemological Laboratory (Hanmi Lab), Seoul 03138, Korea

(Received September 16, 2015)

(Revised September 23, 2015)

(Accepted October 2, 2015)

**Abstract** Gemological and spectroscopic properties of HPHT synthetic diamonds from New Diamond Technology (NDT) company in St. Petersburg (Russia) were examined. Their color (colorless, near-colorless with some boron and Fancy blue with high boron content) and clarity (VVS-SI<sub>1</sub>) grades were comparable to those of top natural diamonds. NDT synthetic diamonds fluoresced and phosphoresced blue or orange under SWUV light. Photoluminescence spectra revealed H3 center with very small intensity and NV centers. The intensity of H3 in NDT synthetic diamond has very weak in comparison with natural one. Using a combination of gemological and spectroscopic tests, gem-quality synthetic diamonds from NDT can be distinguished from natural diamonds of similar quality.

**Key words** Gem-quality synthetic diamond, Fluorescence, Phosphorescence, H3 center, N-V center, Si-V defect, New Diamond Technology (NDT)

## 러시아의 뉴 다이아몬드 테크놀러지에서 생산된 보석용 합성 다이아몬드의 특성

최현민<sup>†</sup>, 김영출

(주)한미보석감정원, 서울, 03138

(2015년 9월 16일 접수)

(2015년 9월 23일 심사완료)

(2015년 10월 2일 게재확정)

**요약** 러시아 상트페테르부르크에 소재한 뉴 테크놀로지 다이아몬드(NDT)에서 생산된 보석용 합성 다이아몬드의 보석학적, 분광학적 특성을 조사하였다. 컬러(무색은 극미량의 붕소를 함유하고 있고 블루는 미량의 붕소를 함유하고 있음)와 클라리티 등급은 천연 다이아몬드와 비교할 때 손색이 없었다. NDT 합성 다이아몬드는 자외선 단파에서 블루, 오렌지의 형광과 인광 반응이 관찰되었다. PL 분석에서 H3 센터와 NV 센터가 발견되었으며, H3 센터의 intensity는 천연 다이아몬드와 비교할 때 매우 약하게 존재하였다. NDT에서 생산된 합성 다이아몬드의 보석학적, 분광학적 특징들을 통해 천연 다이아몬드와 구분할 수 있다.

### 1. 서론

다이아몬드는 고유한 결정구조로 인한 우수한 물리적 특성을 가지고 있기에 산업적 응용을 위한 관심의 대상이 되어왔으며, 지난 반세기 동안 합성 다이아몬드를 제조하기 위해 끊임없는 노력을 아끼지 않았다. 합성 다이아몬드를 제조하는 방법에는 크게 두 가지가 있다. 일반적으로 많이 알려진 고온고압(HPHT, high pressure and

high temperature) 방법과 최근에 비약적인 기술 발전을 가져온 화학기상증착(CVD, chemical vapor deposition) 방법이다[1-4].

HPHT 방법을 이용해 처음으로 산업용 합성 다이아몬드 생산에 성공한 곳은 1953년에 스위스의 전기회사(SAEA)였으나 그 업적을 알리지 않았고, 다음해인 1954년 General Electric(GE)에서 다이아몬드 합성에 성공했음을 처음으로 공표하였다. 초기에 합성된 다이아몬드는 대부분 공업용으로 사용되었으며 보석용으로 사용될 수 있을 정도의 품질에 미치지 못하였지만 최근에는 합성 기술의 급격한 발전으로 인해 다양한 색의 고품질 다이아몬드가 주얼리 시장에서 판로를 찾고 있다. 현재 AOTC,

<sup>†</sup>Corresponding author  
Tel: +82-2-3672-2800  
Fax: +82-2-3672-2803  
E-mail: hmcgem@hanmail.net

Sumitomo, Chatam, Gemesis(현재 Ila Technologies) 등의 회사에서 1~3 캐럿의 보석용 합성 다이아몬드가 생산되고 있으며, 이 외에 중국, 독일, 러시아, 인도, 우크라이나, 미국, 대만 등의 알려지지 않은 곳에서도 합성 다이아몬드가 제조되고 있다. 러시아 상트페테르부르크에 소재한 New Diamond Technology(NDT)는 2015년 3월 타입IIa의 32.26 ct 합성 다이아몬드 원석을 만드는데 성공하였으며, 이 합성 원석은 미국 라스베이거스 쇼에서 공개되면서 10.02 ct의 E 컬러 VS<sub>1</sub> 등급으로 연마되었다. 이전까지 연마된 보석용 무색 합성 다이아몬드의 최대 크기는 미국 Pure Grown Diamond(구 Gemesis)가 생산한 3.04 ct의 I 컬러 SI<sub>1</sub> 등급이었다[5, 6].

HPHT 방법과는 다른 방법인 CVD 합성 다이아몬드는 현재 Scio Diamonds, Taidiam, Pure Grown Diamonds, Washington Diamonds 등의 회사에서 생산하고 있다. CVD 방법으로 제조된 합성 다이아몬드는 2000년대 초반 0.1~0.3 캐럿 정도였으나 2013년에 이르러 1~2 캐럿의 합성 다이아몬드가 등장하였으며 2014년에는 앞에서 언급된 구 Gemesis 회사에서 생산한 최대 3.04 ct의 합성 다이아몬드가 시장에 출현하였다.

제조방식은 다르지만 1여년의 기간에 3 ct대에서 무려 10 ct대의 합성 다이아몬드를 현실로 접하게 되었다는 것에 다이아몬드 업계는 적지 않게 놀랐고 있다. 이에 아랑곳하지 않고 NDT는 10 ct대의 합성 다이아몬드를 만들어 낸 기술을 통해 향후 40~50 ct의 다이아몬드를 합성할 수 있을 것으로 예상하고 있다. 본 연구에서는 10.02 ct의 합성 다이아몬드와 동일한 기술로 제조된 NDT사의 합성 다이아몬드의 보석학적, 분광학적 특성을 분석함으로써 천연 다이아몬드와 구분 가능한 특징을 살펴보고자 한다.

## 2. 실험방법

이 연구를 위해 NDT로부터 4개의 연마된 HPHT 합성다이아몬드를 NDT사로부터 공급받았다(Fig. 1). 샘플의 중량은 0.25부터 0.39 ct까지 분포하며 모두 라운드 브릴리언트 컷으로 연마되었다. 보석학적 검사인 형광과 인광 반응 검사를 위해 자외선 장파(365 nm)와 단파



Fig. 1. These polished HPHT synthetic diamond samples (0.25~0.39 ct) obtained from New Diamond Technology (NDT) were examined in this study.

(254 nm)에서 각각 측정하였으며, 전기 전도성 테스트를 위해 전류가 흐르는 평평한 금속판 위에 샘플을 놓은 후 probe를 샘플의 다양한 곳에 접촉하며 실험하였다. 적외선 영역의 분광학적 특성을 분석하기 위해 Perkin-Elmer의 spectrum One FT-IR spectrometer(Resolution; 4.00 cm<sup>-1</sup>, beamsplitter; OptKBr)를 사용하였으며 중적외선과 근적외선 영역에서 측정하였다.

다이아몬드 내의 Photoluminescence 특성을 분석하기 위해 한미감정원에서 자체 제작한 극초저온 PL system을 사용하였다. 다이아몬드 컬러센터들의 결합 에너지 준위는 1.6~2.5 eV 사이에 분포하고 있으므로 보다 효율적으로 에너지 준위 결합을 연구하기 위해서는 이와 비슷한 에너지 값을 갖는 광원을 사용하는 것이 적절하다. 하지만 이 값은 다이아몬드의 밴드 갭 에너지인 5.48 eV에 비하면 매우 작으므로, 다이아몬드의 전도대로부터의 전이가 일어날 수 없게 된다. 때문에 본 연구에서는 다이아몬드 내 결합센터의 존재 및 변화의 특징을 관찰하기 위해 2.54 eV(488 nm)의 광원을 사용하였다. 에너지가 더욱 낮은 다양한 결합센터의 측정을 위해 2.41 eV(514.5 nm)의 광원을 겸하여 사용하였다. Laser line이 스펙트럼에 영향을 미치지 않도록 514.5 nm와 488 nm의 Razor Edge Rong pass filter를 사용하여 laser line을 제거하였다. 상온에서는 열적 요인에 의해 미세한 결합 준위를 찾기 어렵기 때문에 액체 헬륨 폐쇄회로 냉각기(LHe closed cycle refrigerator system, CCR)를 가동하여 8 K에서 실험하였다.

## 3. 결과 및 고찰

자외선 형광 반응 측정 결과 4개의 NDT 합성 다이아몬드 중 1개의 샘플에서 자외선 장파(365 nm) 보다 자외선 단파(254 nm)에서 보다 강한 반응을 보였고 나머지 샘플에서는 자외선 단파에서만 반응하였다(Table 1). 인광 반응은 4개 샘플 모두에서 관찰되었다(Table 2). 일반적으로 천연 다이아몬드는 자외선 단파보다 장파에서 보다 강한 반응을 보이며, 인광 반응은 천연 다이아몬드에서 거의 발견되지 않는다.

근적외선, 중적외선 영역의 흡수 스펙트럼을 관찰하면 다이아몬드 내의 질소, 붕소, 수소 결합 특성 존재 여부를 알 수 있다. 특히 중적외선 영역에서 질소(Nitrogen) 결합 및 붕소(Boron) 결합과 관련하여 다이아몬드의 타입을 분류 할 수 있는데, 질소 결합이 존재하면 type I, 질소 결합이 존재하지 않으면 type II로 분류한다. 질소 결합이 존재하지 않으며 붕소 결합이 존재할 때는 type IIb로 분류된다. 천연 다이아몬드의 대부분(약 98%)에 존재하는 질소 불순물은 중적외선 영역의 1,100~1,500

Table 1  
Gemological characteristics of HPHT grown synthetic diamonds from New Diamond Technology

Sample	Weight (ct)	Cut	Color	Clarity	Fluorescence	
					Long-wave UV	Short-wave UV
NDT_S01	0.25	Round brilliant	D	SI <sub>1</sub>	weak reddish orange	weak reddish orange
NDT_S02	0.30	Round brilliant	G (slightly blue tint)	VVS <sub>2</sub>	Inert	weak greenish blue
NDT_S03	0.30	Round brilliant	Fancy blue	VS <sub>1</sub>	Inert	weak greenish blue
NDT_S04	0.39	Round brilliant	Fancy vivid blue	VS <sub>1</sub>	Inert	medium greenish blue

Table 2  
Phosphorescence and electrical conductivity of synthetic diamonds from NDT

Sample	SW UV phosphorescence intensity					Electrical conductivity values (A.C.Volts)				
	None	Wk	Med	St	VSt	10-30	31-50	51-70	71-90	90+
NDT_S01		√				√				
NDT_S02		√					√			
NDT_S03		√						√		
NDT_S04			√						√	

$\text{cm}^{-1}$ 에서 흡수스펙트럼이 나타나며 질소 결함의 종류에 따라 흡수되는 양상도 다르다. 고온고압 방법으로 합성된 다이아몬드는 대부분 질소 결함이 고립되어 존재하는 type Ib 다이아몬드이지만, 결정성장 중에 질소 불순물의 혼입을 막아 type IIa 다이아몬드를 제조하거나 붕소를 혼입하여 type IIb 다이아몬드로 합성하기도 한다. 천연 다이아몬드에서도 type IIb 다이아몬드는 존재하며, 이때 다이아몬드 내에 존재하는 붕소 결함으로 인해 전기 전도성(electrical conductivity)을 갖는다[7-9]. NDT에서 합성된 4개의 다이아몬드도 천연 다이아몬드와 같이 전기 전도성을 가지고 있었으며 측정된 결과를 Table 2에 나타내었다. 전기 전도성은 Fancy blue 다이아몬드에서 높게 측정되었다. 다이아몬드 내에 존재하는 붕소 결함이 증가함에 따라 blue 컬러의 농도가 진해지며 전기 전

도성도 우수할 것으로 판단된다.

본 연구에서 측정된 NDT의 4개의 합성 다이아몬드는 모두 질소 성분이 거의 없고 붕소 성분이 존재하는 type IIb 다이아몬드로 드러났다. Fig. 2의 적외선 스펙트럼에서 볼 수 있듯이, 2928, 2802, 2455  $\text{cm}^{-1}$ 에서 나타나는 밴드는 붕소 원자의 전이가 원인이 되어 나타난다. 때문에 이들 밴드의 존재는 type IIb 다이아몬드의 중요한 증거이다. 더불어 1332  $\text{cm}^{-1}$ 에서도 밴드가 존재하는데 이는 붕소 원자에 의한 격자진동으로 인해 나타나며 2928, 2802, 2455  $\text{cm}^{-1}$ 의 밴드가 존재하는 경우 1332  $\text{cm}^{-1}$  밴드는 반드시 발견된다. 특히 2928과 2455, 1332  $\text{cm}^{-1}$  밴드는 Fancy blue 컬러를 가지고 있는 샘플(NDT\_S03, S04)에서 더 두드러지는 경향을 보였다. 이는 붕소와 관련된 격자진동이 두드러질수록 blue 컬러의 채도가 증가함을 의미한다. 또한 거의 무색에 가까웠던 NDT\_S01과 NDT\_S02 샘플에서 붕소와 관련된 밴드가 존재한 것은 다이아몬드 성장과정 중 소량의 붕소를 혼입함으로 거의 무색에 가깝게 보이게 하기 위한 의도가 있을 것으로 여겨진다. 예로부터 코팅 처리에서도 무색에 가깝게 보이게 하기 위해 blue 코팅을 하는 경우가 종종 있어 왔으며 이는 보색에 의한 착시 효과를 이용한 것이다[10].

다이아몬드를 비롯하여 모든 종류의 defect level에는 valence band 위에 여러 개의 excited state가 존재한다. 다이아몬드 내의 excited 된 어떤 전자가 excited state 중 하나에 머물러 있다가 정공과 재결합하며 defect level에 해당하는 빛을 방출하거나 이러한 빛이 근처에 위치한 다른 결함센터에 흡수되어 전자를 여기시키고 빛을 방출하는 에너지 전이 과정이 일어날 수 있다. 때문에 본 연구와 같이 적외선 분광기와 자외선-가시광선 분

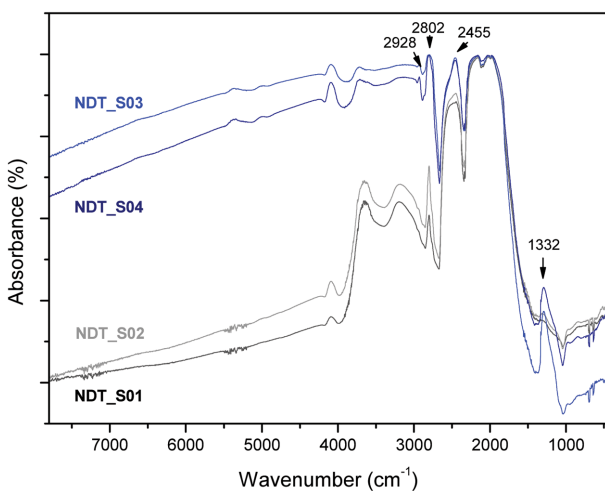


Fig. 2. Absorption spectra of NDT synthetic diamonds in the middle and near-infrared regions.

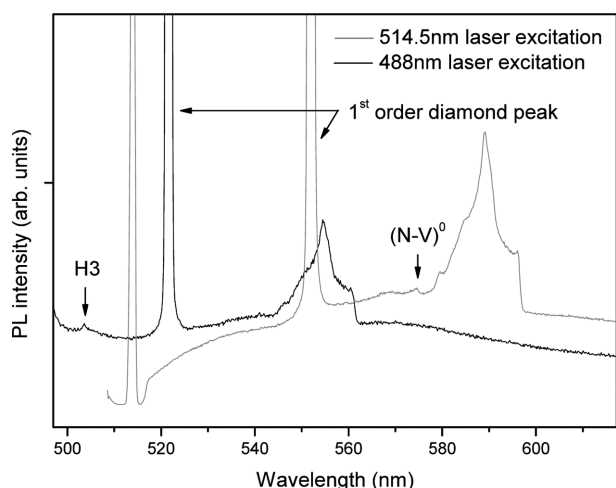


Fig. 3. In photoluminescence spectra of NDT synthetic diamonds collected, with 514.5 nm and 488 nm laser excitation at liquid-helium temperature, weak emissions from H3 center and (N-V)<sup>0</sup> center were observed.

광광도계에서 검출되기 어려운 결함센터의 존재 및 변화의 특징을 관찰하기에는 photoluminescence가 적합하다.

Fig. 3은 514.5(green laser)와 488(blue laser)에서 여기된 에너지를 사용하여 얻어진 NDT 합성 다이아몬드의 PL 스펙트럼이다. 503.2 nm의 H3 센터와 574.8 nm의 (N-V)<sup>0</sup>에서만 매우 약한 intensity의 PL 특성이 존재할 뿐 일반적으로 천연 다이아몬드에서 볼 수 있는 3H, H4, GR1 센터와 같은 다양한 결함 센터는 발견되지 않았다. 실제로 천연 type IIa 다이아몬드에서 H3 센터가 중간에서 강한 intensity로 약 98% 확률로 발견된다는 보고가 있다[11]. 또한 저자의 경험으로 볼 때 천연 다이아몬드에서 H3 센터가 매우 약한 intensity를 갖는 경우는 매우 드물다. 따라서 매우 약한 intensity의 H3 센

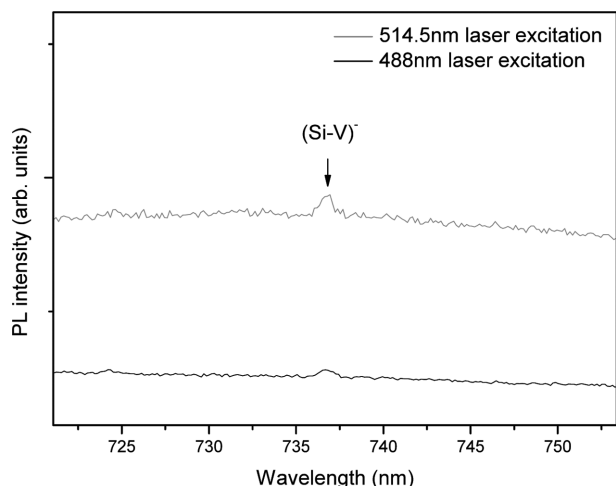


Fig. 4. In photoluminescence spectra of NDT synthetic diamonds collected, with 514.5 nm and 488 nm laser excitation at liquid-helium temperature, emission from (Si-V)<sup>-</sup> center was observed just one sample (NDT\_S01).

터를 가진 경우는 합성 다이아몬드의 징후로 여겨도 무방할 듯 하다.

4개중 1개의 샘플(NDT\_S01)에서 H3, (N-V)<sup>0</sup> 센터와 더불어 737 nm에서 (Si-V)와 관련된 결함이 발견되었다(Fig. 4). (Si-V)와 관련된 결함은 기존에 발표된 대부분의 CVD 합성 다이아몬드에서 발견된다고 알려진 바 있다. 간혹 천연 다이아몬드에서 발견되었다는 보고도 있지만 극히 드물게 발견되기에 (Si-V)와 관련된 결함이 발견된다면 합성 다이아몬드 가능성이 있음을 인지해야 한다. 천연 다이아몬드에서도 그렇지만 HPHT 합성 다이아몬드에서 (Si-V)와 관련된 결함이 발견되었다는 보고 또한 드물다. CVD 합성 다이아몬드의 경우 (Si-V)의 결함은 Si 원도우와 같은 성장 반응기 내의 Si와 관련된 부분이 etching되며 생성되듯이 NDT의 합성 다이아몬드에서의 (Si-V)<sup>-</sup>의 결함 또한 성장 반응기 내의 Si와 관련된 부분의 etching과 관련이 있을 것으로 여겨진다.

#### 4. 결 론

보석용 합성 다이아몬드의 성장 기술은 최근 비약적인 발전을 이루고 있다. 때문에 일반적인 보석학적 검사들로 새롭게 개발되는 합성 다이아몬드를 구별해 내는 것은 시간이 지날수록 더욱 어려워지고 있다. 성장 기술이 발전하고 새로운 기법이 등장할 때 마다 나타나는 분광학적 특성도 다양하게 발견된다. 본 연구에서 측정된 NDT 합성 다이아몬드는 모두 인광 반응을 보였으며, PL 특성이 거의 존재하지 않았다. 다만 천연 다이아몬드와 비교할 때 H3 센터의 intensity는 매우 약하게 존재하고 있으며 HPHT 방법에 의해 성장되었음에도 불구하고 한 개의 샘플에서 (Si-V)의 결함이 발견되었다.

#### 감사의 글

본 연구는 서울 주얼리산업 육성을 위한 혁신기반 구축사업(RIS)의 지원(R0002122)으로 수행되었습니다. 이 연구를 위해 샘플을 제공해주신 NDT의 Tamaz Khikhashvili 대표에게 감사드립니다.

#### References

[ 1 ] W. Wang, U.F.S. D'Haenens-Johansson, R. Johnson, K. S. Moe, E. Emerson, M.E. Newton and T.M. Moses, "CVD synthetic diamonds from Gemesis Corp.", *Gems & Gemology* 48 (2012) 80.

- [ 2 ] A. Peretti, F. Herzog, W. Bieri, M. Alessandri, D. Gunther, D.A. Frick, E. Cleveland, A.M. Zaitsev and B. Deljanin, "New generation of synthetic diamonds reaches the market (part A): CVD-grown blue diamonds", *Contributions to Gemology* 14 (2013) 1.
- [ 3 ] J.E. Shigley, E. Fritsch, C.M. Stockton, J.I. Koivula, C.W. Fryer, R.E. Kane, D.R. Hargett and C.W. Welch, "The gemological properties of the De Beers gem-quality synthetic diamonds", *Gems & Gemology* 23 (1987) 187.
- [ 4 ] E. Fritsch, L. Conner and J.I. Koivula, "A preliminary gemological study of synthetic diamond thin films", *Gems & Gemology* 25 (1989) 84.
- [ 5 ] B. Deljanin, M. Alessandri, A. Peretti and M. Astrom, "NDT breaking the 10 carat barrier: World record faceted and gem-quality synthetic diamonds investigated", *Contributions to Gemology* 15 (2015) 1.
- [ 6 ] H.M. Choi and Y.C. Kim, "Spectroscopic properties of gem-quality CVD synthetic diamond", *Journal of the Korean Gems and Jewelry* 7 (2013) 173.
- [ 7 ] Y.C. Kim and H.M. Choi, "A study on the HPHT-processed NOUV diamonds by means of their gemological and spectroscopic properties", *J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol.* 15 (2005) 114.
- [ 8 ] Y.C. Kim and H.M. Choi, "A study on the identification of type IIa natural diamonds treated by the HPHT method", *J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol.* 14 (2004) 21.
- [ 9 ] Y.C. Kim and P.C. Kim, "A study on the identification of HPHT diamond by the photoluminescence", *J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol.* 13 (2003) 31.
- [10] T.W. Overton and J.E. Shigley, "A history of diamond treatments", *Gems & Gemology* 44 (2008) 32.
- [11] H.M. Choi, Y.C. Kim, K.B. Shim and P. Wathanakul, "Photoluminescence characteristic of HPHT-treated versus untreated natural type IIa diamonds", *Proceedings of the 2<sup>nd</sup> International Gems and Jewelry Conference GIT2008, Bangkok* (2009) 271.