

Spectroscopic analysis of near colorless/pink/blue synthetic diamonds from Lightbox

Hyunmin Choi, Youngchool Kim, Minkyong Lee* and Jeongwon Seok**,*†

Hanmi Gemological Institute & Laboratory (HGI, GIG), Seoul 03138, Korea

*Department of Gem&Jewelry Craft, Korea National University of Welfare, Pyeongtaek 17738, Korea

**Department of Advanced Materials & Energy Engineering, Dongshin University, Naju 58245, Korea

(Received February 4, 2020)

(Revised February 13, 2020)

(Accepted February 14, 2020)

Abstract This article reports the result on the spectroscopic analysis of the three Lightbox CVD-grown diamonds. Lightbox Jewelry, a De Beers company, has begun selling CVD laboratory-grown diamonds since September 2018. Recently, we had the opportunity to examine three Lightbox's pendant necklaces. The 0.25 ct, 0.25 ct, and 0.26 ct round brilliant were graded as "H" near colorless, Fancy Vivid orangy pink, and Fancy Vivid blue with cut grades of excellent, respectively. The laser-inscribed Lightbox logo under the table, large enough to be easily visible with a microscope. Based on the spectroscopic techniques, for near colorless sample was not subjected to post-growth HPHT processing to improve its color. For pink sample, optical centers at H3, 3H, 594 nm, NV, and GR1 were recorded. It was speculated that the pink sample have been received irradiation and annealing. In addition, the blue CVD synthetic sample was concluded to be irradiated without annealing.

Key words CVD laboratory-grown, Lightbox synthetic diamond, Spectroscopic analysis

‘라이트박스’ 무색/핑크/블루 합성 다이아몬드의 분광학적 분석

최현민, 김영출, 이민경*, 석정원**,*†

(주)한미보석감정원, 서울, 03138

*한국복지대학교 귀금속보석공예과, 평택, 17738

**동신대학교 신소재에너지전공, 나주, 58245

(2020년 2월 4일 접수)

(2020년 2월 13일 심사완료)

(2020년 2월 14일 게재확정)

요약 이 논문은 라이트박스의 주력 상품인 세 가지 색의 합성 다이아몬드의 분광학적 특성에 대해 분석한 결과이다. 드비어스의 브랜드인 라이트박스 주얼리는 2018년 9월부터 CVD 합성 다이아몬드를 판매하기 시작했다. 본 연구에서 검사된 샘플은 0.25 ct, 0.25 ct, 0.26 ct의 무색(H grade), 핑크, 청색의 합성 다이아몬드이며, 각 샘플의 테이블 중앙에는 라이트박스 로고가 레이저 각인되어 있었다. 분광학적 기법에 기초한 분석 결과, 무색 샘플은 결정성장 후 색 향상을 위한 고온고압 처리 과정을 거치지 않았다. 핑크 샘플은 H3, 3H, 594 nm, NV, GR1의 광학 결합이 발견되었고, 이로 인해 결정성장 후 색 향상을 위해 조사와 열처리 과정을 거친 것으로 판단했다. 또한 블루 샘플은 열처리 과정 없이 조사만 되었음을 알 수 있었다.

1. 서론

1954년 GE에서 처음으로 고온고압(HPHT, high pressure and high temperature) 방법으로 합성 다이아몬드 제조에 성공한 이후 대부분은 공업용으로 사용되었으며, 1990년대에 이르러 보석용으로 사용할 수 있는 품질이 만들어

지기 시작했다[1]. 화학기상증착(CVD, chemical vapor deposition) 방법으로 제조된 합성 다이아몬드는 고온고압 방법보다 더 낮은 2003년에 이르러서야 보석용 합성 다이아몬드가 등장하기 시작하였고 2012년에 본격적으로 상용화되기 시작했다. 합성 다이아몬드에 대한 감별 이슈는 이미 이전부터 시작되었으나, 2014년부터 중국에서 제조되기 시작한 벨리사이즈 무색 합성 다이아몬드가 2016년 국내·외에서 대량으로 유통되기 시작하면서 천연 다이아몬드와 합성 다이아몬드 감별에 대한 이슈가 본격

†Corresponding author
E-mail: jwseok@dsu.ac.kr



Fig. 1. Three Lightbox CVD grown diamonds. These near colorless 0.25 ct (left), Fancy Vivid orangy pink 0.25 ct (middle) and Fancy Vivid blue 0.26 ct (right) samples were recently examined by Hanmi Laboratory.

화되었다[2]. 유통량이 늘어난 만큼 천연 다이아몬드에 합성 다이아몬드가 섞여 유통되는 경우가 잦아졌기 때문이다. 국내·외의 우수한 전문분석감정기관과 관련 연구 기관에서는 다이아몬드 시장이 큰 혼란에 맞닥뜨리는 것을 피하기 위하여 합성 다이아몬드의 특징에 대해 연구하여 발표하기 시작했다[1,2].

2018년 5월, 한때 천연 다이아몬드 판매 독점권을 가졌던 드비어스(De Beers)가 연구실에서 제조한 CVD 합성 다이아몬드를 판매하겠다고 발표하여 세계 다이아몬드 및 보석 산업 종사자들에게 큰 충격을 주었다. 같은 해 9월, 드비어스는 ‘라이트박스(Lightbox)’라는 이름으로 합성 다이아몬드 판매를 개시하였다. 라이트박스 합성 다이아몬드의 대부분은 온라인을 통해 판매되었고 미국의 일부 소매점에서도 판매되기 시작했다. 라이트박스 합성 다이아몬드는 드비어스 소유인 런던의 E6(Element six)에서 제조되고 있으며, 2020년에는 본격적으로 미국 오리건주 그레שמ(Gresham) 공장의 가동을 위해 준비 중인 것으로 알려져 있다[3].

본 감정원은 근래에 라이트박스가 온라인으로 판매하는 주력상품인 CVD 방법으로 성장된 무색, 핑크, 청색의 합성 다이아몬드를 검사할 기회가 있었다(Fig. 1). 분광학적 분석은 천연 vs. 합성 다이아몬드 감별뿐만 아니라 다이아몬드의 처리 여부 및 나아가서는 처리과정까지 예측해 볼 수 있다. 분광학적 분석은 원자 레벨 결합의 광학적 특징을 분석하는 것이며, 이러한 분석은 많은 과학자가 실험하고 연구한 다이아몬드 내의 특정 결합들을 토대로 행해진다. 지금까지 발표된 라이트박스의 합성 다이아몬드의 분광학적 분석은 세 가지 색 중 무색에만 한정되어 있다[4]. 따라서, 본 연구에서는 무색을 포함하여 핑크, 청색의 라이트박스 합성 다이아몬드 분광학적 특성에 대해 분석하고자 한다.

2. 실험 방법

본 연구에 사용된 라이트박스 합성 다이아몬드는 0.25 ct의 무색(“H” near colorless), 0.25 ct의 핑크(Fancy Vivid orangy pink), 0.26 ct의 청색(Fancy Vivid blue)이며, 커

트 등급은 excellent 였다. 테이블에는 라이트박스 로고가 레이저로 각인되어 있으며, 이는 확대검사에서 쉽게 발견할 수 있다. 분광학적 분석을 위해 적외선 분광기, 자외선-가시광선 분광기, PL(photoluminescence) 분광기를 이용했다. 적외선 영역의 분광학적 특성을 분석하기 위해 상온에서 Perkin-Elmer의 Spectrum One FT-IR spectrometer를 사용하여 중적외선 영역에서 측정하였고, 상온에서 Shimadzu의 UV3101PC를 사용하여 가시광선 영역의 분광학적 특성을 분석하였다.

다이아몬드 내의 photoluminescence 특성을 분석하기 위해 자체 제작한 극초저온 PL 시스템을 사용하였다. 다이아몬드 내 결함센터의 존재 및 변화의 특징을 관찰하기 위해 2.54 eV(488 nm)와 2.41 eV(514.5 nm)의 광원을 사용하였고, Razor Edge Rong pass filter를 사용하여 laser line을 제거하였다. 상온에서는 미세한 결함 준위를 찾기 어렵기 때문에 액체 헬륨 폐쇄회로 냉각기(LHe closed cycle refrigerator system, CCR)를 가동하여 8 K에서 실험하였다.

3. 결 과

중적외선 영역의 흡수 스펙트럼을 관찰하면 다이아몬드 내의 수소, 질소, 붕소 관련 결합 존재 여부를 알 수 있다. 천연 다이아몬드의 대부분은 질소 결합이 존재하는 type I에 속하지만 약 2% 정도의 다이아몬드는 질소 결합이 거의 존재하지 않는 type II 분류된다[5]. 근래에 보석 용도로 제조된 합성 다이아몬드는 대부분 type II에 속하며, 본 연구에서 측정된 3개의 라이트박스

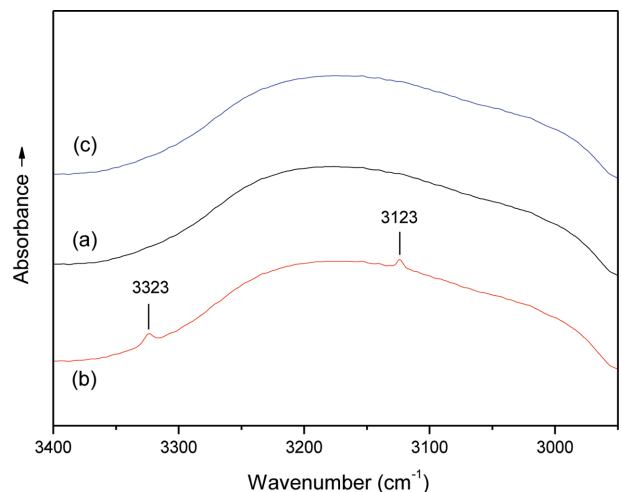


Fig. 2. Absorption spectra of the Lightbox synthetic diamonds in the middle infrared region are very clean. Only weak absorptions at 3323 and 3123 cm^{-1} were detected in pink sample [near colorless (a), pink (b) and blue (c)].

샘플도 type II로 분류되었다. 적외선 분광기를 이용한 분광학적 특성 중, Fig. 2는 핑크 샘플에서만 3123, 3323 cm^{-1} 에서 수소 및 질소와 관련된 결합이 발견됐고 무색과 청색 샘플에서는 관련 특징이 존재하지 않음을 보여준다. 수소와 관련된 대표적인 특징인 3107 cm^{-1} 결합은 모든 샘플에서 발견되지 않았다.

Figure 3은 자외선-가시광선 영역의 흡수 특징이다. 무색 샘플(a)은 전 영역에서 흡수 특징을 보여주고 있지 않으나, 핑크(b)는 510 nm를 중심으로 큰 밴드를 형성하고 있고 637 nm에서 NV와 관련된 결합이 발견됐다. 청색(c) 샘플은 620 nm를 중심으로 밴드를 형성하고 있으며 741 nm에서 조사처리와 관련된 결합인 GR1 센터가 나타났다.

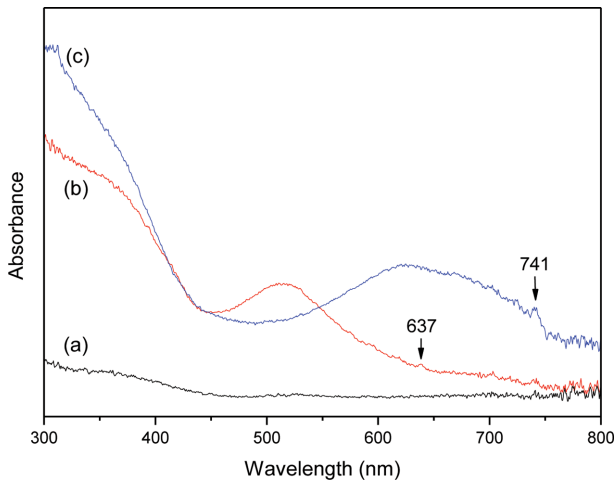


Fig. 3. In the UV-visible region, absorption spectrum from sample of near colorless is flat (a). In pink sample, a broad band at 510 nm and a peak at 637 nm were detected (b). In blue sample, a peak at 741 nm and a broad band at 620 nm were detected (c).

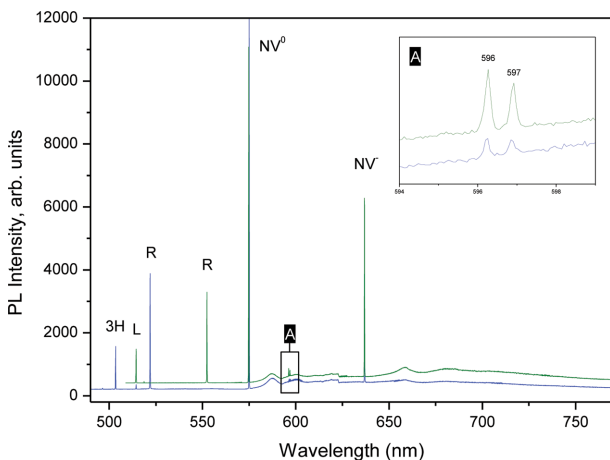


Fig. 4. In PL spectra of the near colorless sample collected with 514.5 nm (green) laser and 488.0 nm (blue) laser excitation at liquid-helium temperature, emissions from NV, 3H, and 596/597 doublet are observed.

Figure 4는 무색 샘플의 PL 스펙트럼이다. 강한 강도의 NV 센터가 575 nm와 637 nm에 존재하며, 3H 센터가 503.4 nm에서 발견됐다. Figure 4의 확대된 'A박스'에는 596/597 nm의 더블피크 또한 볼 수 있다. 596/597 nm의 더블피크 특징은 결정성장 후에 존재하더라도 고온고압 또는 열처리를 거치면서 사라지는 것으로 알려져 있다[6,7].

Figure 5는 핑크 샘플의 PL 스펙트럼이다. 매우 강한 강도의 NV 센터가 575 nm와 637 nm에 존재하고 있다. 무색(Fig. 4)과 청색(Fig. 6) 샘플의 라만 강도와 핑크 샘플의 라만 강도를 견주어 NV 센터를 관찰하면 상대적으로 핑크 샘플의 NV 센터가 보다 더 강한 강도로 존재함을 알 수 있다. 핑크 샘플에서는 596/597 nm의

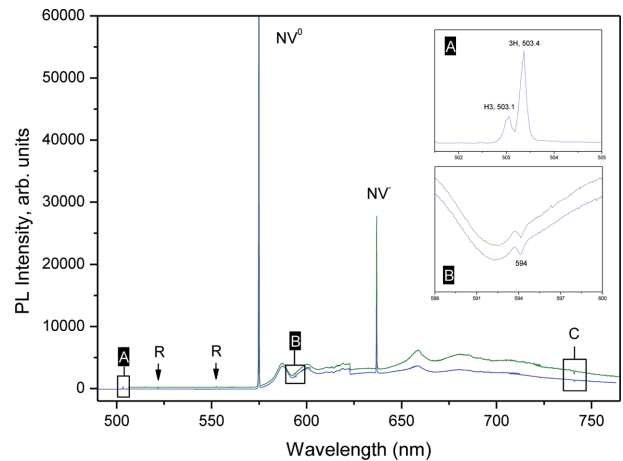


Fig. 5. In PL spectra of the pink sample collected with 514.5 nm (green) laser and 488.0 nm (blue) laser excitation at liquid-helium temperature, emissions from NV, 3H, and H3 are observed. In addition, negative peaks at 594 nm and 741 nm are observed.

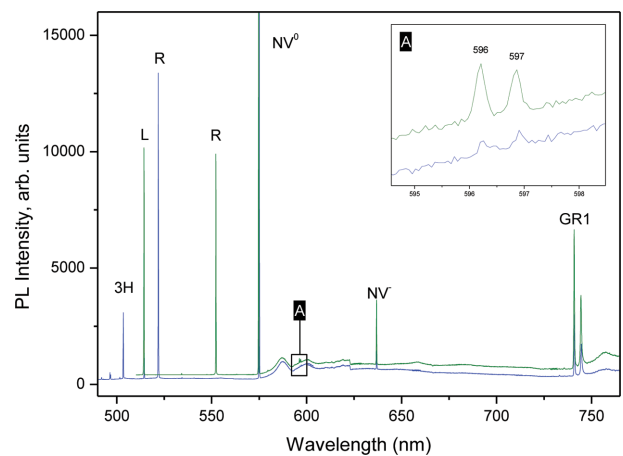


Fig. 6. In PL spectra of the blue sample collected with 514.5 nm (green) laser and 488.0 nm (blue) laser excitation at liquid-helium temperature, emissions from NV, 3H, 596/597 doublet, and GR1 defect are observed.

더블피크는 발견되지 않은 반면, 594 nm(Fig. 5의 확대된 'B박스')와 741 nm(GR1)의 네거티브 피크가 발견됐다. 방출 스펙트럼에서 네거티브 피크는 일반적으로 흡수 특징에 기인하여 나타난다. 594 nm는 방사선 조사로 인해 생성되는 대표적인 흡수 특징이다.

Figure 6은 청색 샘플의 PL 스펙트럼이다. 강한 강도의 NV 센터가 575 nm와 637 nm에 존재하며, 3H 센터가 503.4 nm에서 발견됐다. 무색 샘플에 존재했던 596/597 nm의 더블피크 또한 볼 수 있다. 더불어 741 nm에서 GR1 센터가 존재하고 있다.

4. 고 찰

596/597 더블피크는 CVD 방법으로 성장된 합성 다이아몬드에서만 존재한다. 천연 다이아몬드와 HPHT 방법으로 성장된 합성 다이아몬드, HPHT 처리된 CVD 합성 다이아몬드에서는 존재하지 않는다[6,7]. 본 연구에서는 무색(Fig. 4)과 청색(Fig. 6)의 두 샘플에서 검출되었다. 이는 무색과 청색 샘플은 CVD 방법으로 결정 성장된 후 HPHT 등의 가열처리가 행해지지 않았음을 의미한다. 반대로 검출되지 않은 핑크 샘플의 경우, CVD 방법으로 결정 성장된 후 가열처리가 행해졌을 가능성이 높다.

적외선 영역을 측정된 결과, 핑크에서만 3123 cm^{-1} (NVH^0)과 3323 cm^{-1} 의 특징이 발견됐다(Fig. 2). 이중 3123 cm^{-1} 의 결합 특징은 결정성장 후 가열처리와 관련된 중요한 정보를 제공한다. 이 결합은 CVD 방법으로 성장된 다이아몬드 중 질소 분순물을 함유하는 경우에 발견되곤 한다. 기존 보고에 의하면 3123 cm^{-1} 의 결합은 낮은 온도에서는 안정하나 1200°C 부터 감소하기 시작하여 1700°C 에 이르면 소실된다고 알려져 있다[8]. Meng 또한 1600°C 에서 10분동안 가열했을 때 3123 cm^{-1} 의 결합이 감소했다고 보고한바 있다[9]. 이러한 특징은 3107 cm^{-1} (N3VH)과 견주어 볼 수 있다. 3107 cm^{-1} 은 type I의 천연 다이아몬드에서도 자주 관찰되며, type II 천연 다이아몬드에서도 간혹 발견되는 다이아몬드 내의 수소와 관련된 대표적인 결합이다[10]. CVD 방법으로 성장된 후의 비 가열된 합성 다이아몬드에서는 3107 cm^{-1} 결합이 존재하지 않지만, 1700°C 이상에서 가열했을 때 3107 cm^{-1} 결합이 생성된다고 보고되어 있다[11]. 따라서 핑크 샘플에 존재하는 3123 cm^{-1} 결합과 존재하지 않는 3107 cm^{-1} 결합 및 596/597 더블피크로 인해 다음과 같은 유추가 가능하다. 첫째, 핑크 샘플은 CVD 방법으로 결정 성장된 후 가열처리가 행해지지 않았거나 가열되었어도 1700°C 이하에서 처리되었다. 둘째, CVD 합성 다이아몬드에서 가열처리로 인해 사라지는 596/597 더블

피크가 존재하지 않으므로 핑크 샘플은 결정 성장된 후 가열처리 되었다.

CVD 합성 다이아몬드 원료로 사용되는 가스에 의도하던 의도하지 않던 극히 적은 양의 질소가 함유되어 있고, 함유된 질소로 인해 결정성장 속도가 증가한다는 것은 이미 알려진 사실이다. 때문에 CVD 성장 과정에 질소를 넣어 성장을 촉진시키기도 한다[6,12]. 이로 인해 CVD 합성 다이아몬드에는 Ns, NV, NVH와 같은 형태로 극히 적은 양의 질소 분순물이 존재한다. 이중 NV 센터는 Fig. 4-6의 결과에서 볼 수 있듯이 모든 샘플의 PL 스펙트럼에서 검출되며, NV^0 (575 nm)와 NV(637 nm) 형태로 존재하고 있다. NV 센터는 결정성장 중에 만들어지기도 하지만, 결정성장 후 가열처리 과정에서도 생성된다. 결정성장 후 다이아몬드 내에 존재하는 공격자점(vacancy)은 700°C 이상으로 가열될 때 이동하기 시작하는데, 이때 독립적으로 존재하는 질소 원자(Ns)와 결합하여 NV 센터를 만들어 내는 경우이다. 한편 NV 센터는 1700°C 이상으로 가열될 때 파괴 또는 분리된다고 알려져 있다[8,11,13]. 따라서 생성과 분리 차원에서 NV 센터의 강도를 견주어 본다면 이 또한 결정성장 후 처리 유무를 판단하는 단서가 될 수 있다. Figure 4와 Fig. 6의 PL 스펙트럼에서 NV 센터의 강도는 매우 강하며 동시에 Raman peak(R) 또한 뚜렷하게 관찰된다. 반면에 Fig. 5의 PL 스펙트럼의 NV 센터의 강도는 매우 강하지만 Raman peak는 상대적으로 약하며 겨우 확인될 수 있을 정도이다. 이는 무색, 청색보다 핑크 샘플에서 NV 센터의 강도가 상대적으로 높음을 의미한다. 이러한 이유로, 핑크 샘플은 NV 센터가 분리되지 않는 조건인 1700°C 이하에서 가열처리 되었을 것으로 유추해 볼 수 있다.

대부분의 CVD 합성 다이아몬드는 800°C 이상에서 성장하며[14], 결정성장 중에 공격자점과 더불어 3H 센터도 만들어진다. 3H 센터는 음전하를 띤 공격자점처럼 다이아몬드에 내재된 결합이며, 천연 다이아몬드의 경우 방사선 등과 같은 외부 에너지에 의해 자연적으로 생성되기도 한다[15,16]. 때문에 3H 센터는 열에 대한 안정성이 낮다. 다이아몬드 type에 따라 3H 센터의 소멸되는 정도도 유동적인데, type I 다이아몬드는 600°C 에서 소멸되는 반면[17], type II 다이아몬드는 1300°C 로 가열된 후에도 3H 센터가 완전히 소멸되지 않았다고 보고된 바 있다[18]. 본 연구에서 측정된 세 개의 샘플 모두 3H 센터가 존재하며, 이중 Fig. 4와 Fig. 6의 무색, 청색 샘플의 3H는 Fig. 5의 핑크 샘플보다 강하게 존재한다. 핑크 샘플의 3H 센터의 강도가 약한 것은 가열에 의해 상당량 소멸되었기 때문으로 볼 수 있다.

Figure 5의 확대된 'A박스'에서는 3H 센터와 더불어 H3 센터(NVN)가 발견된다. H3 센터는 한 쌍의 질소원

자와 하나의 공격자점으로 이루어진 결합이다[19]. 이 결합은 CVD 결정성장 후 다이아몬드에서 볼 수 있는 Ns, NV, NVH 형태의 질소 결합이 아니기에 단지 CVD 방법으로 결정성장 된 다이아몬드, 즉 후 처리가 행해지지 않은 CVD 다이아몬드에서는 발견되지 않는다. H3 결합은 CVD 합성 다이아몬드를 1500°C 정도에서 가열할 때 생성된다고 보고되어 있다[9]. 또한 Collins는 천연 다이아몬드를 1350°C에서 가열할 때 H3가 생성됐다고 보고했다[20]. 그러므로 H3 결합은 CVD 합성 다이아몬드를 가열하는 과정에서 NVH 형태의 내부 결합 등이 부분 분해된 후, Ns 등의 결합과 결합하며 생성되었을 것으로 추론해 볼 수 있다. 또 다른 연구에서는 CVD 합성 다이아몬드를 HPHT 처리한 경우는 H3는 증가하고 NV는 감소한 반면, LPHT 처리한 경우는 H3가 증가했지만 여전히 강한 NV 결합을 가지고 있는 것으로 보고됐다[9,11]. 단지 두 가지 처리(HPHT와 LPHT) 조건만 놓고 본다면 본 연구에서 측정된 Fig. 5의 스펙트럼은 H3가 생성되었으나 여전히 강한 NV 결합을 가지고 있기에 LPHT 처리된 다이아몬드에 근접한다.

Figure 3(c)의 스펙트럼과 Fig. 6에서는 GR1 센터를 볼 수 있다. GR1 센터는 조사처리와 관련된 대표적인 특징이다. 더불어 Fig. 5의 확대된 'B박스'에서 볼 수 있는 594 nm의 결합 또한 조사처리와 관련된 대표적인 특징이다[15,16]. GR1 센터와 594 nm의 결합은 1000°C에서 소멸되는 것으로 보고되어 있다[15,16,20,21]. 그러나 일부 연구에서는 1100°C로 가열된 후에도 GR1 센터가 남아있다는 보고도 있다[18]. GR1 센터가 1000°C 이상에서도 소멸되지 않는 경우는 type I 보다는 type II에서 빈번한데, 이는 가열로 인해 NV, NVN 등과 같은 다양한 결합을 소멸, 생성하는 과정 중, 질소원자가 공격자점을 어떤 형태로 포획하는 빈도가 질소함유량이 많은 type I 다이아몬드에서 더 유리하게 작용했기 때문으로 생각된다. 위의 내용을 종합하여 정리하면, 핑크 샘플은 조사처리와 가열처리가 행해졌고, GR1 센터와 595 nm의 결합이 약한 것으로 보아 선 조사처리 후 가열처리된 것으로 여겨진다.

반면 Fig. 4의 무색 샘플에서 GR1 센터는 존재하지 않았다. 즉, GR1 결합의 부재는 무색 샘플이 조사처리도 행해지지 않았음을 의미하며, 더불어 596/597 더블피크의 존재는 가열 또한 되어있지 않음을 알려준다. 또한 청색 샘플에서 596/597 더블피크의 존재, 앞에서 언급된 Raman peak와 NV 센터의 상대적 강도비교, 3H의 존재와 H3의 부재, 강한 GR1 센터의 존재 등은 가열처리 없이 조사처리만 행해졌음을 의미한다.

이상과 같이 분광분석을 통한 다이아몬드 내 원자 레벨 단위 결합들의 해석은 천연 다이아몬드와 합성 다이아몬드의 감별 및 처리 유무를 유추하는데 상당한 정보

를 제공한다. 그럼에도 선행 연구자들의 실험결과를 토대로 한 본 연구에서, 다이아몬드 내에 존재하는 결합을 해석하는 과정 중 핑크 샘플의 H3 센터의 생성 온도(1350°C 또는 1500°C 이상)와 GR1 센터 및 594 nm 결합의 소멸 온도(1000°C 또는 1100°C 이상)가 상충되는 지점이 있으며, 이에 대해서는 추가 연구가 필요하다. 이 샘플에 고온에서 생성되는 H3 센터가 존재하고, 고온에서 소멸되기 쉬운 GR1 센터 및 594 nm 결합이 약하게나마 네거티브 흡수 형태로 동시에 존재하기 때문이다.

5. 결 론

드비어스가 라이트박스라는 이름으로 CVD 합성 다이아몬드를 온라인으로 판매하기 시작했고 영국의 E6에서 한정되어 생산해오던 것을 2020년에는 미국의 오리건주 그레섬 공장에서 본격적으로 생산할 것으로 예고하고 있다. 천연 다이아몬드 시장에서는 합성 다이아몬드를 예의 주시하고 있으며 무엇보다도 천연과 합성 다이아몬드가 섞여 유통되는 것에 대한 우려가 높다. 더욱이 합성 다이아몬드 성장기술의 눈부신 발전은 천연 다이아몬드와 합성 다이아몬드의 식별을 어렵게 만든다. 이러한 이유로 원자레벨 결합의 방출 및 흡수와 관련된 분광학적 분석은 매우 중요하다. 이를 활용하면 천연과 합성의 식별은 물론, 결정성장 후 처리 유무의 유추가 가능하기 때문이다. 라이트박스의 무색, 핑크, 청색의 세 가지 색 중 핑크와 청색의 분광학적 분석에 대해서는 아직까지 보고되어 있지 않기에 본 연구에서는 무색과 더불어 핑크와 청색의 분광학적 분석을 시도하였다. 분석 결과, 무색 샘플은 결정성장 후 색 향상을 위한 어떠한 처리도 행해지지 않았으며, 핑크 샘플은 결정성장 후 색 향상을 위해 조사와 열처리 과정을 거쳤고, 블루 샘플은 열처리 과정 없이 조사만 되었음이 확인되었다.

References

- [1] H.M. Choi and Y.C. Kim, "Characteristics of gem-quality synthetic diamond from New Diamond Technology in Russia", *J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol.* 25 (2015) 188.
- [2] H.M. Choi, Y.C. Kim and J.W. Seok, "Recent trends of gem-quality colorless synthetic diamonds", *J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol.* 27 (2017) 149.
- [3] M. Graff, Lightbox is now shipping its lab-grown diamonds to Canada, *Internet News* (2019) <https://www.nationaljeweler.com/diamonds-gems/supply/7957-lightbox-is-now-shipping-its-lab-grown-diamonds-to-canada>.
- [4] S. Eaton-Magana, "Gemological analysis of Lightbox CVD-grown 'white' diamonds", *Gems & Gemology* 54

- (2018) 437.
- [5] C.M. Breeding and J.E. Shigley, "The type classification system of diamonds and its importance in gemology", *Gems & Gemology* 45 (2009) 96.
- [6] P.M. Martineau, S.C. Lawson, A.J. Taylor, S.J. Quinn, D.J.F. Evans and M.J. Crowder, "Identification of synthetic diamond growth using chemical vapor deposition", *Gems & Gemology* 40 (2004) 2.
- [7] W. Wang, T. Moses, R.C. Linares, J.E. Shigley, M. Hall and J.E. Butler, "Gem-quality synthetic diamonds grown by a chemical vapor deposition (CVD) method", *Gems & Gemology* 39 (2003) 268.
- [8] W. Wang, U.F.S. D'Haenens-Johansson, P. Johnson, K.S. Moe, E. Emerson, M.E. Newton and T.M. Moses, "CVD synthetic diamonds from Gemesis Corp.", *Gems & Gemology* 48 (2012) 80.
- [9] Y. Meng, C. Yan, J. Lai, S. Krasnicki, H. Shu, T. Yu, Q. Liang and H. Mao, "Enhanced optical properties of chemical vapor deposited single crystal diamond by low pressure/high temperature annealing", *Proceeding of the National Academy of Sciences* 105 (2008) 17620.
- [10] F.D. Weerd and I.N. Kupriyanov, "Report of the influence of HPHT annealing on the 3107 cm^{-1} hydrogen related absorption peak in natural type Ia diamonds", *Diamond and Related Materials* 11 (2002) 714.
- [11] K.S. Moe, U. D'Haenens-Johansson and W. Wang, "LPHT-annealed pink CVD synthetic diamonds", *Gems & Gemology* 51 (2015) 182.
- [12] W. Muller-Sebert, E. Worner, F. Fuchs, C. Wild and P. Koidl, "Nitrogen induced increase of growth rate in chemical vapor deposition of diamond", *Applied Physics Letters* 68 (1996) 759.
- [13] S.J. Charles, J.E. Butler, B.N. Feygelson, M.E. Newton, D.L. Carroll, J.W. Steeds, H. Darwish, C.-S. Yan, H.K. Mao and R.J. Hemley, "Characterization of nitrogen doped chemical vapor deposited single crystal diamond before and after high pressure, high temperature annealing", *Physica Status Solidi (a)* 201 (2015) 2473.
- [14] W. Wang, M.S. Hall, K.S. Moe, J. Tower and T.M. Moses, "Latest-generation CVD grown synthetic diamonds from Apollo Diamond Inc.", *Gems & Gemology* 43 (2007) 294.
- [15] I.A. Dobrinets, V.G. Vins and A.M. Zaitsev, *HPHT-treated Diamonds*, Springer-Verlag, Berlin (2013).
- [16] A.M. Zaitsev, *Optical properties of diamond: A data handbook*, Springer-Verlag, Berlin (2001).
- [17] H.M. Choi, Y.C. Kim, S.K. Kim and A. Abduryim, "Evidence of an interstitial 3H-related optical center at 540.7 nm in natural diamond", *Gems & Gemology* 47 (2011) 131.
- [18] S. Eaton-Magana and T. Ardon, "Temperature effects on luminescence centers in natural type IIb diamonds", *Diamond & Related Materials* 69 (2016) 86.
- [19] 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.
- [20] A.T. Collins, "Optical centres produced in diamond by radiation damage", *New Diamond and Frontier Carbon Technology* 17 (2007) 47.
- [21] H.J. Lim, S.Y. Park, H.S. Cheong, H.M. Choi and Y.C. Kim, "Discrimination between natural and HPHT-treated type IIa diamonds using photoluminescence spectroscopy", *Diamond & Related Materials* 19 (2010) 1254.