Identification for the Vivid Yellow Diamonds

Jeongho Song, Yury Yun, and Ohsung Song[†]

Department of Materials Science and Engineering, University of Seoul, Seoul 130-743, Korea
(Received February 15, 2012; Revised March 22, May 29, 2012; Accepted June 8, 2012)

비비드 옐로우 다이아몬드의 감별 방안 연구

송정호 · 윤유리 · 송오성[†]

서울시립대학교 신소재공학과

(2012년 2월 15일 접수 ; 2012년 3월 22일, 5월 29일 수정 ; 2012년 6월 8일 채택)

ABSTRACT

We propose a new reliable, fast, and low cost identification method for similarly looking 0.3ct vivid yellow color of natural, HPHT treated, and synthesized diamonds. Conventional optical microscopy as well as low temperature PL(photoluminescence), FT-IR, UV-VIS-NIR, micro-Raman spectroscopy, and vibrating sample magnetometry(VSM) characterization were executed. We could not distinguish the natural diamonds from the treated or the synthesized stones with an optical microscopy, PL, FT-IR, and UV-VIS-NIR spectroscopy. However, we could identify the treated diamond with micro-Raman spectroscopy due to unique 1440 cm^{-1} peak appearance. VSM revealed easily the synthesized diamond because of its ferromagnetic behavior. Our preliminary propose on employing the Micro-Raman spectroscopy and VSM might be suitable for identification of the similar looking vivid yellow colored diamonds.

Key words : Vivid yellow diamond, HPHT Treated, Synthetic, VSM, Raman spectroscopy

1. 서 론

보석용 다이아몬드는 세계적으로 매년 원석은 125억 달러, 나석은 171억 달러가 거래되고 우리나라에서도 다이아몬드는 주얼리 시장 전체의 29.4%인 1조 3천여억 원의 시장을 형성하고 있다.¹⁾

최근 2008년 리만 브라더스 금융위기로 세계적 불황여파 이후 경제 회복 단계에서 다이아몬드 가격의 급등이 일어나 그동안 상대적으로 작은 시장을 형성한 갈색, 블루, 비비드 옐로우, 핑크 등의 유색 다이아몬드가 신 시장을 형성하며 성장하고 있다.

이중 비비드 옐로우 다이아몬드는 천연에서 산출되는 천연석인 경우, 특별한 질소 칼라센터가 존재해야하므로 희소성이 있어서 공급물량의 부족으로 시장에 잘 유통되지 못했으나, 2000년 이후에는 고온고압처리 다이아몬드와 대규형합성다이아몬드의 기술발전에 따라 비교적 쉽게 비비드 옐로우 다이아몬드의 생산이 가능하여 상대적

으로 많은 양이 공급되고 있다.²⁾

고온고압처리 다이아몬드는 최근 멀티엔빌형 고압프레스의 발달과 함께 방사능조사와 열처리의 복합기술의 발달에 따라, 블루, 핑크, 옐로우, 무색(colorless) 등 다채로운 색의 구현이 가능한 것으로 알려져 있으며,³⁾ 이봉⁴⁾ 등에 의하면 갈색 Type I과 Type II의 천연갈색 다이아몬드로부터도 성공적으로 무색으로의 색향상이 가능한 것으로 보고되었다.

보석관련 분야에서 색향상(color enhancement)이란 자연에서 산출되는 보석의 원석 중 색이 저급하여 보석으로서 가치가 낮은 경우 이를 단순열처리, 고온고압처리 등 인공적인 처리과정을 거쳐 상질의 색으로 향상시키는 것을 말한다.⁵⁾ 사파이어의 경우 1600°C 정도의 열처리만으로 내부의 발색원료인 Ti 또는 Fe 이온을 효과적으로 Al의 위치에 대치시켜 더 진한 블루색을 내도록하여 기존의 연한 블루색상을 더 심미적으로 우수한 진한 블루색을 내도록 하는 처리 공정이 대표적인 예이다.⁶⁾ 다이아몬드의 경우, 대부분 천연다이아몬드내의 불순물이 다이아몬드의 탄소 공유결합 내부에 공공(vacancy)과 같이 작용하여 특정한 가시광선내의 색을 흡수하는 칼라센터로서 주로 진한갈색(tinted brown)을 내는 것을 다이아몬드상이

[†]Corresponding author : Ohsung Song
E-mail : songos@uos.ac.kr
Tel : +82-2-2210-2978 Fax : +82-2-2215-5863

안정한 고온고압 상태에서 처리시켜 이때의 다이아몬드가 흑연으로 상변화하지 않도록 질소불순물의 결합상태를 재배치시켜 심미적으로 아름다운 비비드옐로우(vivid yellow)나 무색 색상의 다이아몬드로 처리하는 공정이다.⁷⁾

한편 이러한 여러 색향상 처리 방법 중 비비드 옐로우 다이아몬드는 방사선조사나 후속 열처리 없이 가장 간단하게 고온고압처리만으로 색의 구현이 기술적으로 용이하므로 실제 상대적으로 산출량이 많은 천연 갈색 Type I 다이아몬드를 원재료로 이를 고온고압 처리하여 상업적인 가치가 더 있는 비비드 옐로우 색으로 구현시킨 처리 다이아몬드가 시장에 많이 보급되고 있다고 판단된다.

일반적인 합성다이아몬드 공정은 유색다이아몬드를 합성하기 위해 고온고압법을 이용하여 Kovar(NiFeCo alloy) 합금촉매와 합성다이아몬드 seed를 이용하여 96시간 이상 성장시키는 것이다. 이때 질소성분의 조정을 위해서 Al, Ti 등의 질소 제거 물질을 첨부하면 무색의 다이아몬드를 성장시킬 수 있다고 알려져 있으나 경제성을 고려하여 빠른 성장을 하기 위해서는 이러한 제거물질 첨가 없이 결국 질소가 관련된 칼라센터가 잔류하는 비비드 옐로우 색상을 가진 다이아몬드가 가장 많이 제조되고 있다.^{8,9)}

이러한 배경에서 천연 비비드 옐로우 다이아몬드와 비슷한 색상을 가진 고온고압 처리되거나, 합성된 다이아몬드들이 시장에 유입되었고, 실제 Nouv, Gemesis 등의 회사를 통하여 판매되고 있다. 이러한 처리 또는 합성다이아몬드들의 실제 유통 가격은 천연 다이아몬드의 60~80% 정도에서 거래되는 것으로 알려져 있지만 천연 다이아몬드와의 가격차로 인하여, 처리 또는 합성 다이아몬드임을 밝히지 않고 천연으로 유통되는 문제가 있을 수 있기 때문에, 소비자 보호 차원에서 신속 정확하고, 경제적인 방법으로 감별할 수 있는 방안이 필요하다.¹⁰⁾

따라서 본 연구에서는 이러한 비슷한 정도의 비비드 옐로우색을 가진 천연, 처리, 합성 다이아몬드들의 신속, 정확한 감별을 위해서 이들을 기존 확대 분석뿐만 아니라 다양한 비파괴적인 광분석기기를 이용하여 분석하여 감별 가능성을 알아보았다.

2. 실험방법

Table 1과 같이 3개의 0.3 ct급 천연, 고온고압처리, 합성된 다이아몬드들을 준비하였다.

천연 다이아몬드 시료(#1)는 구매하였고, 처리다이아몬

드(#2)는 Type I 갈색 다이아몬드를 420 Φ급 큐빅프레스로 고온고압(HPHT) 공정처리 (5.6 Gpa, 1600°C, 30 min)를 써서 비비드 옐로우로 색향상 시킨 시료를 준비하였다. 고온고압 합성 다이아몬드(#3)는 Kovar (Fe54Ni29Co17) 촉매를 써서 합성다이아몬드 seed를 넣어 성장시켜 아직 커팅하지 않은 성장 직후의 시편을 사용하였다. 이 정도 중량을 가진 합성다이아몬드는 라운드브릴리언트 컷(round brilliant cut) 형태로 커팅하면 천연 다이아몬드의 비슷한 외관과 무게를 가질 것이 기대되었기 때문이다.

각 천연, 고온고압처리, 합성 다이아몬드의 표면 및 내부의 내포물의 분석을 위하여 GIA 광학현미경을 이용하여 시편의 측면부와 하단부로부터 광원이 조사되는 암시야 조명을 이용하여 관찰하였다. 이미지는 광학현미경의 접안렌즈에 연결된 디지털카메라 (Nikon Coolpix 4500)를 이용하여 촬영하였다.

저온 PL(photoluminescence) 실험은 다이아몬드 내부 결함(defects)에 의한 형광(luminescence)을 확인하기 위해 각 시편을 488, 514 nm 파장의 저온 형광 아르곤 레이저(Ar-ion laser)로 여기시켜 500-800 nm 범위에서 측정하였다. 이때 액체헬륨 냉각기를 이용하여 8 K로 유지하며 측정하였다.

중적외선 영역 흡수도의 정량적인 분석을 위해 FT-IR spectroscopy를 이용하였다. 상온에서 홀더 내에 아무것도 장착하지 않고 500~6000 cm⁻¹의 범위에서 스캔하여 보정한 후 시편을 장착하고 해상도를 1 cm⁻¹로 하여 각 시편을 스캔하였다. 측정된 각 시편의 로우 데이터는 효율적인 비교를 위해 정규화 시킨 후 비교 분석하였다.

각 합성, 고온고압처리, 천연 다이아몬드 시편이 어느 파장의 빛을 흡수하며 반응하는지 알아보기 위하여 UV-VIS-NIR (Shimatzu UV1100) 측정을 시행하였다. 350~2500 nm의 전 파장 영역을 측정할 수 있는 텅스텐램프를 사용하여 각 시편의 흡수도를 측정하였다.

Unithink사의 라만분광기 (Raman spectroscopy, UniRaman)를 이용하여 각 시편의 라만피크를 확인하였다. DPSS(Diode Pumped Solid State) 531 nm laser의 광원과 Back-illuminated CCD 검출기를 이용하여 노출시간을 1 sec로 하여 측정하였다.

각 시편에 대해 강자성 정도를 알아보기 위하여 진동 시편자력계(vibrating sample magnetometer(VSM), Lakeshore 사)를 이용하여 측정해보았다. ±5000 Oe의 외부 인가 자기장에 시료를 위치시키고 이를 진동시켜 검출코일 내에 발생하는 유도기전력을 측정하여 다이아몬드의 자속밀도를 측정하였다.

Table 1. Diamond Sample Description

	Diamond	Carat weight	Color	Clarity	Cut
#1	natural	0.35	vivid yellow	SI1	Round brilliant
#2	HPHT treated	0.31	vivid yellow	SI1	Round brilliant
#3	HPHT synthesized	0.55	vivid yellow	SI2	14 faceted as grown

3. 결과 및 고찰

Fig. 1에는 천연, 처리, 합성 다이아몬드의 10배 확대분 석 이미지를 나타내었다. 왼쪽 열에는 크라운(전면)부의 이미지를, 오른쪽 열에는 퍼빌리언(후면)부의 이미지를 각각 나타내었다. 통상 보석학적인 다이아몬드의 관찰은 10 배의 확대 이미지를 보아 내/외부의 특징을 살핌에 근거 하여 확대분석을 실시하였다.¹¹⁾

(a)의 천연다이아몬드는 크라운부분에 작은 결정들이 존 재하는 것 외에는 큰 특징이 없었고 (b)의 고온고압처리 다이아몬드도 천연과 비슷한 색상을 띄고 있을 뿐, 큰 특 징은 없었다. 따라서 (a)와 마찬가지로 확대검사만으로는 감별 확인이 불가능하였다. (c)의 합성다이아몬드는 명확 하게 크라운부에서 성장시킬 때 삽입한 크기 1.2 mm 정 도의 씨드(seed)가 관찰되고 성장흔과 성장시의 (111)성장 면이 우세하여 생기는 명확한 14면체 결정성을 가지므로 쉽게 감별이 가능하지만, 실제 제품화된 상태를 가정하여 증량손실과 라운드브릴리언트로 커팅하여 표면 폴리싱 된 상태를 고려하면 (a), (b)와 비슷한 외관이 예상되어 확대 분석을 통하여서도 감별이 어려울 것으로 예상되었다. 실 제로 송오성¹⁰⁾ 등의 보고에 의하면, 라운드브릴리언트 커 팅된 합성다이아몬드의 경우, 확대분석만으로는 성장 시 의 큰 금속촉매물질의 잔류나 국부적인 흑연점(graphite

Fig. 1. Optical microscopy images of the (a) natural, (b) HPHT treated, and (c) synthetic diamonds; The left column is crown and the right is the pavilion images.

spot)을 찾을 수 없어서, 기존의 보석학적인 확대이미지로 는 감별이 불가능하다고 알려져 있다.

Fig. 2는 저온에서 488 nm와 514 nm로 레이저 파장을 달리하며 관찰한 PL 흡수 스펙트럼결과이다. (a)의 488 nm의 레이저 경우는 특히 천연다이아몬드인 경우 600~700 nm 부근에서 계단식의 형광성을 보이고 있다. 이러한 계단식 형광성은 다른 처리석 또는 합성석에서는 보고되지 않은 사례로서 간접적인 천연의 증거라고 할 수 있다. HPHT 처리석은 500~525 nm에 대해서 수소결합과 관련된 H3, H4 센터의 잔류가 많이 보이고 있다. 이는 천연 갈색 Type I 다이아몬드를 처리한 경우 이러한 수소결합 피크가 잔류한다는 이봉⁴⁾과 A. T. Collins¹²⁾ 등의 보고와 잘 일치하였 다. 반면 합성적인 경우 515 nm 부근의 미약한 수소결 합과 관련된 피크를 보이고 있다.

(b)의 514 nm 레이저로 조사한 경우는 천연석과 합성석 의 경우 (a)의 결과와 피크 인텐시티만 달라지지만, HPHT 처리적인 경우는 515 nm 부근의 수소결합 관련 피크의 강도가 확연히 달라지는 특징이 있었다.

Fig. 2. PL spectra of the natural, HPHT treated and synthetic diamonds with (a) 488 nm and (b) 514 nm laser source.

따라서 PL 분석은 파장이 다른 광원을 이용하여 분석하는 것이 비슷한 색상의 옐로우 다이아몬드를 감별하는 것에 효과적이었고, 특히 HPHT 처리석의 수소결합과 관련된 피크를 확인하는데 효과적이었다.

Fig. 3은 각 다이아몬드의 FTIR 결과를 나타내었다. 천연, 처리, 합성다이아몬드 모두 비슷한 양상의 피크를 보이고 있다. 특히 $900\sim1500\text{ cm}^{-1}$ 부근의 흡수는 질소와 관련된 영역이다. A aggregate center(1282 cm^{-1})와 B aggregate center(1332 cm^{-1})의 존재와 관련된 영역으로 이에 근거하여 Type I aB로 판단되었다.¹³⁾ 특히 대부분의 합성 다이아몬드는 질소가 소량 존재하고 응집하지 않는 Type I b로 알려졌는데 비해 본 연구의 시료는 질소가 상대적으로 내부에 미량 혼입되어 Type I aB로 판단되었다.

이후 $300\sim3500\text{ cm}^{-1}$ 의 수소와 관련된 피크에서 합성은 3107 cm^{-1} 의 흡수진동 피크를 보이지 않는 특징이 있었다. 기타 $4000\sim5000\text{ cm}^{-1}$ 영역에서 나타나는 갈색과 관련된 amber peak는 모두 관찰되지 않았다.¹⁴⁾ 따라서 FT-IR에 의해서는 다이아몬드의 Type는 판단할 수 있었으나, 처리와 합성 여부는 알 수 없었다.

Fig. 4에는 $400\sim800\text{ nm}$ 에 해당하는 UV-VIS-NIR 흡수 스펙트럼의 결과를 나타내었다. 가시광선영역에서는 모두 비슷한 옐로우 색상이므로 예상했던 바와 같이 큰 변화 없이 모두 비슷한 흡수 스펙트럼을 보이고 있으나, 천연과 합성이 550 nm 부근에서 많은 흡수를 보이는 것과 달리 HPHT 처리석은 전반적으로 계속 증가하는 흡수 스펙트럼을 보이는 특징이 있다. 그러나 이러한 폭 넓은 흡수 스펙트럼이 처리와 합성의 감별 근거가 되기는 어렵다고 판단되었다.

Fig. 5에는 각 다이아몬드의 크라운부를 관찰한 마이크로라만 스펙트럼의 결과를 나타내었다. 모든 시료가 1330 cm^{-1} 에서 다이아몬드 특성 피크를 보였고, 천연석의 경우에는 계속 형광성의 증가에 따라 신호가 + 기울기를 가지면서 증가하는 것을 보였다. 이러한 형광성의 증가는

앞서 보인 저온 PL 결과에서 천연석의 경우 보인 700 nm 부근의 형광성의 증가 현상과 잘 일치함을 나타내었다. 합성석의 경우도 일반적인 1330 cm^{-1} 의 다이아몬드 특성 피크만을 보였다. 그러나 HPHT 처리석은 1330 cm^{-1} 다이아몬드 특성 피크 외에 1440 cm^{-1} 에서도 피크를 보이고 있다. 이러한 피크의 원인은 잘 알려지지 않았으나 처리전의 갈색 Type I 다이아몬드 시료에서도 관찰되었고, 처리후에도 잔류하였다. 따라서 비비드 옐로우 색상의 유색다이아몬드의 경우 1440 cm^{-1} 의 라만특성 피크는 갈색 Type I 다이아몬드로부터 고온고압처리 되었음을 나타내는 감별 근거가 될 수 있다고 판단되었다. 이러한 1440 cm^{-1} 의 특성피크의 잔류는 이봉⁴⁾이 보고한 20여개의 반복된 실험에서도 확인되어 갈색 다이아몬드의 감별 근거로 신뢰성이 있다고 판단되었다.

Fig. 6에는 각 다이아몬드 시료를 VSM을 이용하여 $\pm 1000\text{ Oe}$ 까지 B-H loop를 측정한 결과를 나타내었다. 천연과 HPHT 처리석은 기본적으로 천연다이아몬드이므로 비자성체만이 존재하므로 예상대로 비자성을 보이고 있으나, 합성 다이아몬드는 강한 강자성을 보이고 있다. 이러한

Fig. 4. UV-VIS-NIR spectra of the natural, HPHT treated, and synthetic diamonds.

Fig. 3. FT-IR spectra of the natural, HPHT treated, and synthetic diamonds.

Fig. 5. Micro Raman spectra of the natural, HPHT treated, and synthetic diamonds.

Fig. 6. B-H loops of the natural, HPHT treated, and synthetic diamonds.

합성다이아몬드의 강자성은 고온고압 합성 시 강자성 금속촉매물질이 다이아몬드 내부에 잔류하기 때문에 나타난다. 그러나 최근에는 질소제거를 위한 여러 비자성 물질의 첨가에 따라 강자성 잔류물이 상대적으로 적게 첨가되어, 영구자석을 이용하여 자석에 달라붙는 정도를 판단하여 쉽게 자성체인지 확인할 수 있을 정도는 아니지만, 본 실험과 같이 미량의 자성체를 정량화 할 수 있는 VSM으로 비교적 쉽게 강자성체의 잔류 여부를 확인함으로써 고온고압 공정으로 제조된 합성다이아몬드인지 감별이 가능하였다. 이러한 강자성 특성을 보이는 경우는 고온고압으로 제조된 합성다이아몬드와 고온고압 처리다이아몬드, 천연 다이아몬드의 종류별로 각각 4개 이상의 시료들을 이용하여 측정해봄으로서 고온고압 합성다이아몬드만이 재현성 있게 강자성 특성을 보임을 확인하였다.

4. 결 론

외관이 비슷한 0.3 ct급 비비드옐로우 천연, HPHT 처리, 합성 다이아몬드에 대해서 기존의 확대분석 감별방안과 아울러 여러 가지 비파괴 광분석기를 활용하여 감별을 시도하였다. 확대분석, 저온 PL, FTIR, UV-VIS-NIR로는 비슷한 결과물이 나와 감별이 불리하였다. 그러나 마이크로라만 분석을 이용하여 HPHT 처리석은 1440 cm^{-1} 특성 피크를 이용하여 감별이 가능하였고, VSM을 이용하여서는 고온고압 합성다이아몬드만이 강자성 특성을 지녀 감별이 가능하였다. 천연다이아몬드의 확증을 얻기 위해서는 앞서 보인 여러 비파괴 분석방안의 조합이 필요함을 확인하였다.

Acknowledgment

이 논문은 산학협동재단의 2011년도 학술연구비 지원 사업으로 수행되었습니다. 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. J. H. Lee and J. H. Choi, "Korea Jewelry Market Research 2011," pp. 77-8, Aram Publishing, Seoul, 2011.
2. A. T. Collins, "The Detection of Colour-Enhanced and Synthetic Gem Diamonds by Optical Spectroscopy," *Diamond Related Mater.*, **12** 1976-83 (2002).
3. B. Deljanin, D. Simic, A. Zaitsev, J. Chapman, I. Dobrinets, A. Widemann, N. D. Re, T. Middleton, E. Deljanin, and A. D. Stefano, "Characterization of Pink Diamonds of Different Origin: Natural (Argyle, non-Argyle), Irradiated and Annealed, Treated with Multi-process, Coated and Synthetic," *Diamond Related Mater.*, **17** 1169-78 (2008).
4. F. Li, "Color Enhancement of Natural Brown Tinted Diamonds by HPHT," pp. 123-4, M. S Thesis, University of Seoul, 2011.
5. V.G Vins and O.V. Kononov, "A Model of HPHT Color Enhancement Mechanism in Natural Gray Diamonds," *Diamond Related Mater.*, **12** 542-5 (2003).
6. S. Achiwawanich, B.D. James, and J. Liesegang, "XPS and ToF-SIMS Analysis of Natural Rubies and Sapphires Heated in an Inert (N_2) Atmosphere," *Appl. Surface Sci.*, **253** 6883-91 (2007).
7. Vagarali, "High Pressure/High Temperature Production of Colorless and Fancy-Colored Diamonds (in USA)," *Eng. patent*, US7323156 (2008).
8. R. C. Burns, J. O. Hansen, R. A. Spits, M. Sibanda, C. M. Welbourn, and D. L. Welch, "Growth of High Purity Large Synthetic Diamond Crystals," *Diamond Related Mater.*, **8** 1433-37 (1999).
9. X.B. Liu, H.A. Ma, Z.F. Zhang, M. Zhao, W. Guo, M.H. Hu, G.F. Huang, Y. Li, and X.P. Jia, "Effects of Zinc Additive on The HPHT Synthesis of Diamond in Fe-Ni-C and Fe-C systems," *Diamond Related Mater.*, **20** 468-74 (2011).
10. O. S. Song, "Characterization of Synthesized and Treated Gem Diamonds," *Met. Mater. Int.*, **13** [5] 427-31 (2007).
11. P. G. Read, "Gemmology-Third Edition," pp. 115-26, Elsevier Butterworth-Heinemann, Burlington, 2008.
12. A. T. Collins, H. Kanda, and H. Hitawaki, "Color Changes Produced in Natural Brown Diamonds by High-pressure High-temperature Treatment," *Diamond Related Mater.*, **9** 113-22 (2000).
13. W. R. Taylor, D. Canil, and H. Judith Milledge, "Kinetics of Ib to IaA Nitrogen Aggregation in Diamond," *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **60** [23] 4725-33 (1996).
14. L. Massi, E. Fritsch, A. T. Collins, T. Hainschwang, and F. Notari, "The 'Amber Centres' and Their Relation to the Brown Colour in Diamond," *Diamond Related Mater.*, **14** 1623-29 (2005).