

합성과 고온고압처리 다이아몬드의 감별 연구

송오성 · 김득중

Identification of Synthetic and HTHP treated Diamonds

Ohsung Song, Dugjoong Kim

요 약 보석용 다이아몬드의 기술발전에 따라 고온고압법으로 만들어진 합성다이아몬드 인지, 또는 고온고압법(high temperature high pressure:HTHP)으로 향상처리된 천연다이아몬드 인지의 여부를 처리하지 않은 천연다이아몬드와 비교하여 명확히 확인할 필요가 있다. 본 연구에서는 합성다이아몬드를 진동시편자력계를 이용하여 강자성 특성을 보이는 경우 합성다이아몬드로 감별하는데 성공하였다. 또한 HTHP 향상처리 된 TypeIa, TypeIIa 다이아몬드를 FTIR(Fourier Transform Infrared) 분광기를 이용하여 HTHP 처리 공정 전후의 스펙트럼 분석으로 감별할 수 있음을 확인하였다.

Abstract We need to develop technology of identifying high temperature high pressure(HTHP) synthetic diamond and HTHP treated natural diamonds from untreated natural diamonds to cope with sophisticated diamond enhancing technology. We had successfully identified synthetic diamonds using a vibrating sample magnetometer due to their ferromagnetic property. In addition, we identified the HTHP enhanced TypeIa, TypeIIa diamonds by employing non-destructive Fourier Transform Infrared(FTIR) spectroscopy.

Key Words : Synthetic diamonds, HTHP, Diamonds, FTIR, Color Enhancement, Treated Diamonds

1. 서 론

보석용 다이아몬드 시장은 국내에서도 혼수시장을 중심으로 수조원에 달할 것으로 추정된다. 이러한 수요에 대응하여 기술 발전이 진행되어 고온고압법[1] 또는 기상증착법으로 제조된 캐러트급 다이아몬드의 개발 등도 보고되고 있으며 이러한 신기술에 의한 다이아몬드도 국내에 유입되었거나 곧 유입될 가능성이 있다고 판단된다. 따라서 기존 천연다이아몬드 시장을 보호하기 위해서는 천연인지 합성인지에 대한 감별기술, 공정에 대한 개발이 필요한 시점이다.

공업용 합성 다이아몬드는 이미 매년 10억 carat 이상이 제조되고 있으며, 600억달러 이상의 거대 시장을 형성하고 있다[2]. 생산량의 증가는 획기적으로 늘었지만 대부분의 공업용 다이아몬드의 주류는 초기의 고온고압법을 이용하여 제작되고 있다. 고온고압법은 탄소 가루에 결정화 반응을 단시간내에 해줄 수 있는 촉매인 니켈 분말을 혼합한 후 펠릿을 만들고 이를 100 kbar 정도의 정수압을 낼 수 있는 거대 프레스에 넣어 압력을 가하고, 이때 탄소 펠릿에 전류를 가하여 발생하는

저항열원으로 고온고압 상태를 만들어 공업용 용도에 맞는 다수의 직경 1 mm 이하의 Fig. 1에 나타난 것과 같은 괴상 합성 다이아몬드를 제조하는 방법이다[3].

완성된 다이아몬드는 크기에 맞게 선별되어 최종적인 응용처에 응용된다. 완성된 다이아몬드는 제조시 혼합된 질소의 함유에 따라 진한 갈색을 띠고 있으며 종종 Ni 잔류물이 내부에 남은 것이 육안으로 보이기도 한다.



Fig. 1. Optical image of a synthetic diamond.

*서울시립대학교 서울주얼리연구소

이러한 다이아몬드를 특별한 공정조건으로 질소를 차단한 상태에서 제조하면 무색 투명하고 비교적 크기가 커서 보석용으로 활용할 수 있는 제품도 출시되어 상업적으로 제너럴일렉트릭, 교세라 등 선진사를 통하여 제조와 판매가 진행되고 있다.

또한 기존 제조기술에 이어서 최근 개발된 HTHP (high temperature high pressure) 기술로 향상처리된 천연 다이아몬드도 G.E 및 일진다이아몬드의 Nouv™ 브랜드로 상용화 되는 등 시장이 활성화되고 있다. 그러나 이들이 향상처리된 것이 밝혀지지 않고 악의적으로 유통될 가능성도 있어서 시장을 안정화시키기 위해서는 짧은 시간에 비파괴적으로 향상처리 유무를 밝힐 수 있는 기술도 필요한 상황이다.

천연 다이아몬드의 HTHP 향상처리(color enhance) 공법은 기존 공업용 다이아몬드 제조방법을 변형하여 60 kbar, 2000°C 정도의 고온고압 하에서 단시간 동안 천연다이아몬드를 처리하여 색상을 심미적으로 변형시키는 방법으로 1999년 General Electric사에 의해 개발된 공정이다[4].

주얼리로 사용되는 천연 다이아몬드 중 약 90%는 지질학적으로 탄소가 함유되어 500~3000 ppm 정도의 질소가 함유되어 오랜 시간을 두고 결정화시에 격자의 왜곡으로 인하여 주로 갈색을 띠게 되고 기타 스트레스의 정도나 보론 등 다른 원소의 함유에 따라 핑크, 블루, 그린 등 다양한 색을 가지게 된다. 아주 희귀한 핑크 다이아몬드가 고가에 거래되기도 하지만 일반적으로는 무색 투명한 다이아몬드가 가장 가치있는 것으로 알려져 있다.

따라서 자연계에 상대적으로 많이 존재하는 갈색 다이아몬드를 사용하여 여기에 공업적인 처리를 통하여 투명한 다이아몬드를 만들던지 좀더 심미적인 색상으로 향상(enhancement) 시키거나 무색의 다이아몬드로 변환시키려는 노력이 계속되어 왔다.

이러한 배경에서 기존의 여러 방법 중 대표적인 것으로는, 적극적인 방법으로 방사선주입, 특정원소의 이온 주입, 표면확산에 의한 표면 발색 등의 방법이 있다. 한편 소극적인 방안으로 레이저 드릴링, 결합충전 등의 공정이 개발된바 있으나 아직까지 HTHP 공정만큼 전체 다이아몬드 자체물성은 변화하지 않으면서도 광학적인 특성만 바꿀 수 있는 기술은 없다고 봐도 되겠다. 방사선 주입법은 싱크로트론에서 나오는 중성자나 양자를 다이아몬드 표면에 조사하여 이때의 색심(color centers)를 조절하여 발색시키는 방안이지만, 방사선의 반감기가 길어서 곧바로 인체에 작용하여 주얼리 제품으로 만들기 어렵고, 장시간 사용에 의해 색심의 변화에 따라 색이 변색되는 단점이 있다. 특정원소의 이온

주입법은 질소나 보론 등을 이온 상태로 주입시켜 발색시키는 것으로 표면부만 색이 변화하고 표면결정의 파괴로 고진공에서의 열처리 과정이 필요한 단점이 있다. 표면 확산에 의한 특정원소 확산법은 확산가능 원소가 한정되어 있고 주로 흑갈색의 불투명 원소가 생성되어 심미적 기능을 충족시키기 어려운 문제가 있는 것으로 알려져 있다. 다이아몬드에만 쓰이는 레이저드릴링은 표면부에서 가까운 흑연등의 결합을 레이저로 구멍을 내고 화학적으로 씻어내 투명도를 높이는 방안이고, 결합충전은 표면부의 흠을 비슷한 물질로 충전하여 표면 반사도를 높이는 방안으로 소극적으로 채용되고 있다[5].

이러한 기존의 방식에서 탈피한 HTHP 공법은 질소를 소량 포함하여 이들의 색심 작용으로 진갈색을 가진 Type Ia 다이아몬드나, 질소를 함유하지 않지만 국부적인 격자왜곡으로 연갈색을 띠는 Type IIa 다이아몬드를 수분내의 고온고압하의 공정을 거쳐 연노랑색이나 무색 투명한 색으로 바꾸는 공정으로, 특히 가시광선대의 색심을 재배열시키고 왜곡되었던 결정격자 구조를 재정렬시켜 광학적 특성만 바꾸고 다른 기계적, 물리적 물성을 똑같이 유지한 채 영구적으로 발색효과를 가지므로 기존 공정보다 차별성을 가지고 있다[6].

다이아몬드의 HTHP공정 못지 않게, 공정을 거친 후 HTHP공정 처리유무를 유통과정 상에서 쉽게 비파괴적으로 단시간내에 분석하는 방법도 유통의 투명성과 공정성을 확보하기 위해 요구되고 있다. 현재의 전문적인 보석용 다이아몬드 감정기준은 10배 확대경하에서 육안으로 판별하는 방법이 채용되고 있으나, 새로운 HTHP 공정과 같은 기술개발로 인하여 좀 더 정량적인 분석법이 요구되고 있다. 이러한 방법중의 하나로 적외선분광법(fourier transform infrared: FT-IR)이 유망하다.

이미 기존의 HTHP공정 유무를 확인하기 위해 극저온에서의 형광분석법(photoluminescence spectroscopy), 음극선분석법(cathodoluminescence spectroscopy) 등이 시도되었으나 산지별로 특성피크가 틀리고 극저온과 광원을 교체해야 하는 점이 있어 경제성이나 분석시간면에서 단점이 있었다.

적외선 분광법은 적외선 영역의 빛이 시료에 입사되어 시료와 상호 작용한 뒤 나오는 빛의 투과율이나 반사율을 측정하는 장치이다. Raman 시스템과 마찬가지로 주로 시료의 특정 결합의 진동 모드에 의한 빛의 흡수선 또는 투과선을 측정하는 장비이다. 준비된 보석을 적절한 holder[7] 위에 올려 놓은 후 분자의 진동에 따른 특정모드의 세기나 peak 이동을 통해 보석의 특성을 알아내는데 유용하게 쓰인다. 적외선 분광법은 분자의 작용기에 의한 특성적 스펙트럼을 비교적 쉽게 얻을 수 있을 뿐만 아니라, 스트레칭, 회전, 병진운동 등의 신호를 분

석하여 분자구조를 확인하는데 결정적인 많은 정보를 제공해 줄 수 있기 때문에 다이아몬드와 같은 보석뿐만 아니라 화학의 모든 분야에서 널리 이용되고 있다[8].

다이아몬드는 주로 질소가 포함된 Type I과 거의 질소 불순물이 없거나 보론이 소량 함유된 Type II로 분류한다. Type I 다이아몬드는 500~3000 ppm 정도의 질소를 포함하는 것으로 자연계에서 산출되는 다이아몬드의 90%이상을 차지하고 주로 진갈색의 색을 띠어 상대적으로 희소한 무색투명한 다이아몬드 보다 가치가 매우 낮다. 이러한 다이아몬드는 다시 상세하게, 하나의 탄소원자만 독립적으로 질소로 치환된 상태의 Type Ib, 2개의 질소원자가 동시에 쌍으로 탄소원자들을 치환한 상태의 Type IaA, 4개의 질소원자가 하나의 공공을 싸고 있는 집합체 형태로 존재하는 Type IaB 로 분류할 수 있고 특히 이중 Type Ia가 상대적으로 많은 양을 차지하고 있으며 본 실험에서도 진갈색을 가진 Type Ia시편을 채택하였다. Type II는 질소가 극소량 존재하는 Type IIa와 보론이 함유된 Type IIb가 있는데, 본 실험에서는 Type IIb 중 국부적인 격자왜곡으로 연갈색을 띤 시료를 사용하였다.

HTHP공정은 Type I의 경우 질소배열에 의한 국부적 색심의 변화를 가져오게 된다. 알려진 배열상태로는 3개의 질소 원자가 하나의 공공에 둘러 쌓여있는 N₃ 결함군과 1개의 공공과 2개의 질소 원자를 가진 H₃(N₂V)와 H₂(N₂V-) 결함군, 2개의 공공과 4개의 질소 원자를 가진 집합체인 H₄ 결함군을 포함한다[8].

이러한 결함군의 재배열은 치환형 불순물과 공공의 조합으로 색심으로의 역할을 하여 노랑, 연노랑, 파랑, 회색, 핑크 등의 다양한 색을 내게된다.

물론 최종적인 색은 스트레스필드의 감소와 색심 종류에 따라 정해지므로 완전한 예측은 힘들지만 주로 본 실험에서 보인 연노랑의 발색은 H₃결함군의 생성에 의한다고 알려져 있다.

또한 Type II의 경우 국부적인 격자의 재배열을 가져옴으로써 가시광선대의 투명도 향상과 색의 제거가 가능하다[8].

본 연구에서는 Type I과 Type II 다이아몬드가 HTHP 처리를 한 경우 FTIR을 이용한 특징적인 스펙트럼 피크를 확인하여 단시간에 천연다이아몬드를 처리하였는지 여부를 확인할 수 있는지 알아보하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1 고온고압 합성다이아몬드의 VSM에 의한 감별

(주)일진다이아몬드에서 제조한 직경 1 mm의 합성 다이아몬드를 이용하여 상온에서 측정하였다. 다이아몬

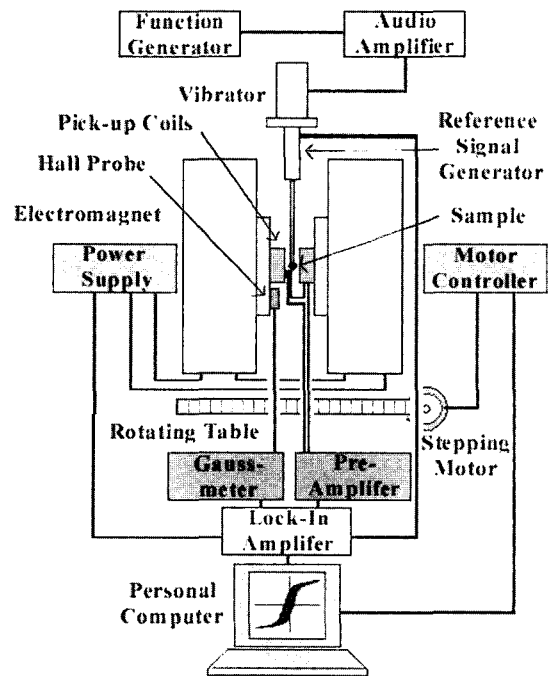
드는 Fig. 1에 나타낸 것과 같이 질소가 함유된 노란색으로 내부에 검게 보이는 니켈 내포물을 관찰할 수 있었다. 다이아몬드는 주로 20면체의 구형으로 균일한 연마가 가능한 연마제용이었다.

100개의 다이아몬드 시편을 선별하고 무게는 미량 저울로 칭량하였다. 자성측정에 사용된 기기는 Lakeshore사의 진동자력계(vibrating sample Magnetometer)로서 Fig. 2와 같이 외부자계를 변화시키면서 pick up coil에서 발생하는 유도기전력의 신호를 증폭하여 시료의 M-H loop를 측정할 수 있다. 본 실험에서는 외부 자계를 ±5000 Oe에서 변화시키면서 M-H loop를 측정하였다.

2.2 고온고압 처리된 다이아몬드의 FT-IR 분석

Type Ia형 다이아몬드 나석으로, 3000 ppm 정도의 질소를 함유한 진갈색의 다이아몬드 2개를 준비하였다. 마찬가지로 Type IIb 형으로 보론을 500 ppm 정도로 함유한 연갈색 다이아몬드 2개를 각각 준비하였다. 천연 나석 시료는 0.4~0.5 carat 정도로 후후 광학적 특성을 확인하기 용이한 크기를 채택하였다.

먼저 완석을 탄소분을 사용하여 직경 2 cm의 흑연 캡슐 형태로 만들고 캡슐의 상·하부에 전류가 통하면



System diagram of Vibrating Sample Magnetometer

Fig. 2. Schematic illustration of a vibrating sample magnetometer.

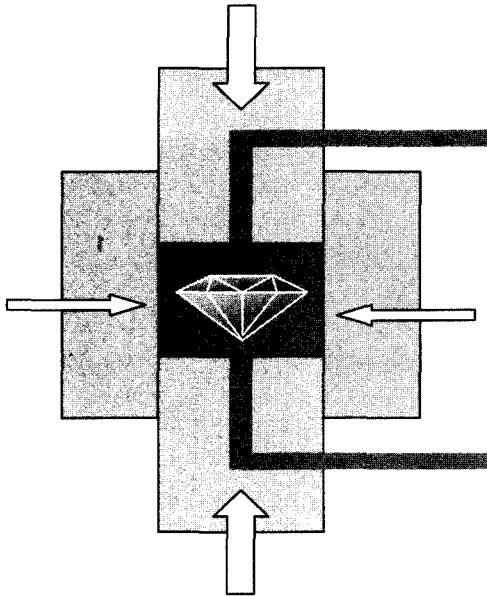


Fig. 3. Schematic illustration of a HTHP process.

서 고열을 낼 수 있도록 Fig. 3과 같은 탄탈륨 전극을 부착하여 만들었다. 6000 ton 급 프레스를 사용하여 3 시간 동안 2000°C, 60 kbar의 조건으로 HTHP 하에서 유지한 후 공정 전후를 비교, 분석하였다.

일반적으로 다이아몬드의 발색처리는 40~80 kbar, 1500~2200°C 정도로 Fig. 4에 나타낸 다이아몬드 안정영역에서 이루어지지만 천연다이아몬드의 질소 및 보론 함유량이 비슷한 정도를 확보하기 힘들므로 모두 그림에서 회색으로 표시한 영역인 흑연 안정구역에서 고온부인 60 kbar, 2000°C의 온도에서 3시간동안 처리하였다.

공정 전후의 비교는 40배 광학현미경과 FTIR에 의하여 진행하였다. 광학현미경은 CCD에 의해 이미지를 디지털화하여 저장할 수 있어서 40배의 배율로 내부결함 및 공정전후의 표면결함을 관찰하였다.

공정전후의 네 가지 시료에 대해서 FTIR분석을 실시

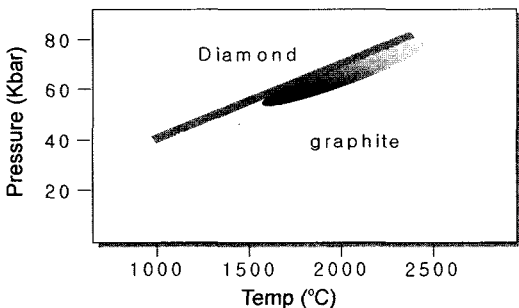


Fig. 4. Phase diagram of diamond and graphite.

하였다. Globar(30 nm~1540 nm)와 Quartz halogen (300 nm~3800 nm)의 광원을 사용하였다. 광원을 안정시킨 후 시료를 샘플홀더에 장착한 후 빛이 detector까지 정확하게 도달하는지 검사한 후 파장을 200~2800 nm까지 변화시키면서 시료가 없을 때 스펙트럼과 시료를 통과한 후의 스펙트럼을 2~4분간 각각 128회 측정하여 비교 분석하였다. 이렇게 분석된 스펙트럼으로부터 투과율을 측정하여 반응도를 확인하였다[9].

Fig. 5에 보인 바와 같이 본 연구에 채용된 FTIR은 Michelson Interferometer의 원리[10]를 이용한 장비로써 광원에서 배출된 빛을 beam splitter로 두 갈래로 나누고 각각 다른 광학적 거리(optical path)를 이동하게 한 후 다시 간섭시킨다. 이 빛을 시료에 입사시켜 투과, 흡수, 혹은 반사율을 측정하면서 광학적 거리의 변화에 따른 빛의 강도의 변화를 광감지기가 정확히 측정한다. 이 분석방법으로 원적외선, 중적외선, 가시광선, 그리고 자외선에 이르는 광대역 스펙트럼을 짧은 시간에 비파괴적 방법으로 쉽게 얻을 수 있었다[11].

3. 실험결과 및 토의

3.1 합성다이아몬드의 감별

Fig. 6에 합성 다이아몬드의 M-H loops를 나타내었다. 보자력은 28.5 Oe로서 기존에 알려진 bulk 니켈의 ~200 G에 비해 1/10 정도로 매우 작으며 이는 매우 작은 크기로 Ni이 분산되어 쉽게 외부자계에 따라 스핀자화방향이 변화함을 의미한다.

포화자화는 1.4×10^{-3} emu로서 이를 다이아몬드의 개수와 내부에 분산된 니켈이 성장하지 않고 합성시의 크기인 직경 10 μm라고 가정하면 다이아몬드입자 1개에는 약 45개의 10 μm 직경의 Ni 잔류물이 잔존하는 것으로 추정된다.

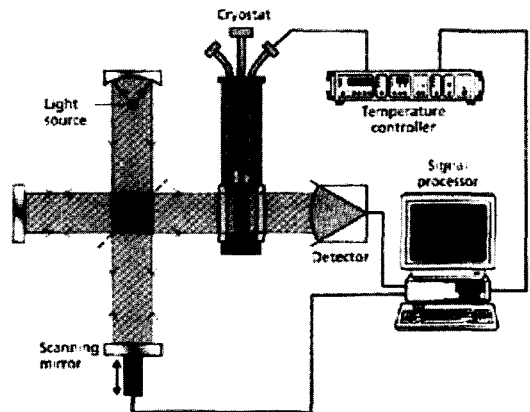


Fig. 5. Schematic illustration of a FTIR.

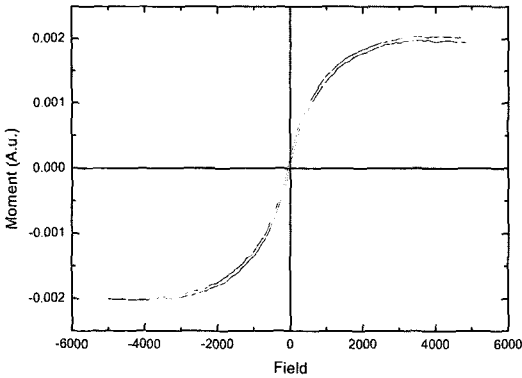


Fig. 6. M-H loop of synthetic diamond.

강자성 니켈 잔류물이 공업적으로 가지는 의미는 상황에 따라 다르다. 공업적인 측면에서 니켈 잔류물이 많으면 충분한 자성을 가지므로 제조된 합성 다이아몬드를 크기별로 선별하는데 자력선별을 실시하기가 용이할 수 있다. 그러나 너무 많으면 연마제나 절단제로 사용중 니켈 부분이 노출되면 쉽게 파괴가 일어나거나 깨지므로 지나친 잔류물은 좋지 못하다. 또한 함유량이

많으면 심미적으로 다이아몬드의 명도가 급격히 떨어지므로 가능하면 눈에 안보일 정도인 10 μm 정도로 분산되어 잔류하는 것이 좋다.

또 하나의 장점은 무색 투명한 합성 다이아몬드의 경우 기존의 보석용 천연다이아몬드와의 차별성을 위해서 강자성을 띠는 것이 소비자에게 보다 용이한 감별을 위해서도 필요한 특성이다. 촉매의 양이 획기적으로 감소하더라도 진동자력계 기자의 감도가 10⁻⁵ emu 정도임을 고려하며 현재보다 촉매양이 1/100 정도로 작아지더라도 정량화가 가능하므로 합성 다이아몬드에서는 공업용인 경우 품질기준의 한 지표로, 보석용인 경우 천연과의 용이한 감별 지표로 활용이 가능하다고 판단된다.

3.2 HTHP처리 다이아몬드의 감별

Fig. 7에 HTHP공정 전후의 Type I, Type II 형 다이아몬드 시편의 광학현미경 이미지를 나타내었다. (a)에 나타난 Type Ia의 광학이미지는 약 2 mm의 테이블 직경을 가진 58면의 라운드브릴리언트 컷으로 가공된 다이아몬드의 테이블 면을 촬영한 것으로 적갈색의 고유의 색을 띠고 있었으며 내부의 결함은 40배 확대 이미

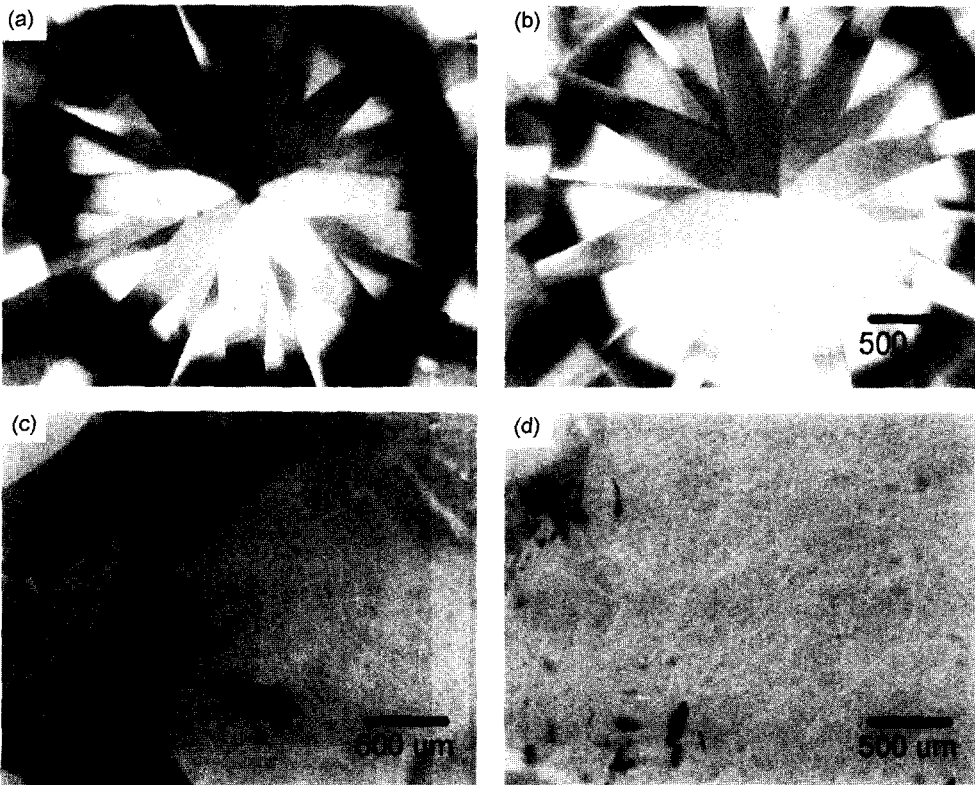


Fig. 7. Optical microscope images of (a) natural Type I, (b) HTHP treated Type I, (c) natural Type II, and (d) HTHP treated Type II diamonds.

지에서 확인할 수 없었음을 나타낸다. (b)에 나타난 것은 HTHP공정후의 처리를 나타낸 것으로 연노랑의 색을 지니고 있어서 다양한 디자인의 보석제품의 제작이 가능한 정도임을 보이고, 특히 HTHP공정에 따른 내부의 국부적인 탄소화나 응력집중에 의한 표면 미세파괴가 없는 고품질의 시편임을 확인할 수 있었다. EGL(European Gemology Lab.)의 보고(reference)에 따르면 HTHP공정조건에 따라 탄소화에 따른 내부 블레쉬나 표면크랙 발생이 가능하다고 하나 본 공정조건에서는 이러한 문제가 보이지 않았다.

따라서 기존 10배의 광학계로 육안분석을 위주로 하는 다이아몬드의 등급판별법 [5]으로는 천연적으로도 그림(b)와 같은 색을 가진 다이아몬드가 존재하므로, 다이아몬드에 HTHP공정이 채택되었는지 판별하는 것이 매우 어려우며, HTHP가 고품질의 보석용 다이아몬드의 색을 처리하는데 매우 효과적임을 확인할 수 있었다.

(c)에는 약 3 mm 두께를 가진 Type IIb 원석의 상하 양면만을 연마시킨 후 찍은 이미지로서 옅은 갈색을 나타내고 있다. (d)에는 Type II 다이아몬드(보론 함유)를

HTHP 공정을 거친 후의 무색투명한 다이아몬드 이미지를 나타낸다. 무색투명한 화이트 다이아몬드는 희소성으로 인하여 통상 산출량의 90%이상 되는 Type I의 갈색 다이아몬드에 비해서 같은 중량과 품질을 기준으로 3~10배의 가치가 있는 것으로 알려지고 있다.

Type II는 질소가 없어서 가시광선 영역에서 색심이 아닌 격자왜곡에 의해 연한 갈색을 띠다가, HTHP 공정에 의해 광학적 특성에 영향을 미치지 않을 정도로 국부적인 격자 재배열로 스트레스 필드를 감소시켜 육안으로 가시광선대의 색을 나타내지 않는 무색의 다이아몬드가 되기 용이하기 때문이라고 판단되었다[6].

Fig. 8에는 200~2500 nm 범위의 FTIR 결과를 나타내었다. 투과율은 시편의 형상과 커팅정도에 따라서 달라지므로 절대값을 비교하기 힘들었으나 일단 Type I과 Type II의 비교는 가능하였다. 질소가 들어간 Type Ia는 175 nm에서 색심에 의한 피크를 보이고 있고[12], Type IIa는 2200 nm에서 흡수 피크를 보이고 있다. 따라서 Type I과 Type II의 확인은 mid-range의 IR측정기기를 이용하여 진행하는 것이 유리함을 확인하였다.

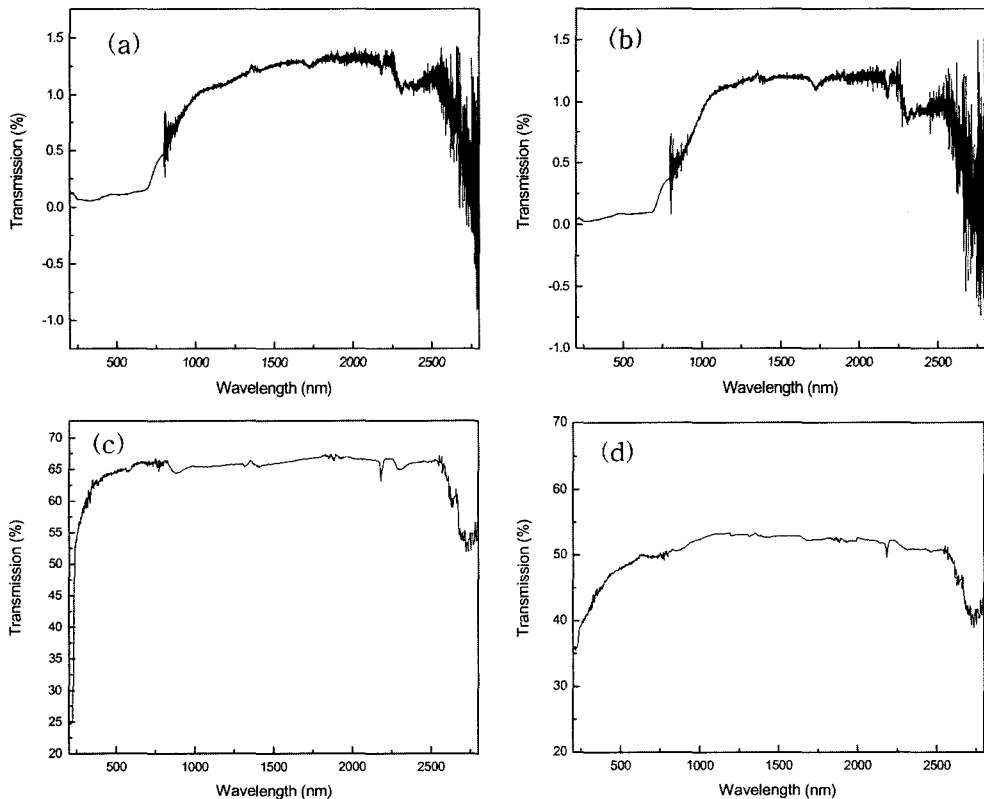


Fig. 8. FTIR spectra of (a) natural Type I, (b) HTHP treated Type I, (c) natural Type II, and (d) HTHP treated Type II diamonds.

HTHP 전후의 이미지인 (a), (b)를 비교하면 2500 nm까지의 흡수는 동일한 정도를 보이고 오직 가시광선대의 흡수변화만을 보인다. 480~510 nm의 가시광선대에서 흡수가 일어남을 알 수 있다. 따라서 HTHP 처리유무를 확실하게 판별하려면 장파장대의 IR에서 나오는 특성흡수피크를 확인해야 함을 알 수 있다.

가시광선대의 색심변화는 H₃형태의 N집합체가 N-V형태로 분해되어 가는 과정이라고 추측된다. Reinitz 등 [13]에 의하면 N₂V결합이 N-V로 분해되는 시스템이라면 이 때 자유에너지의 변화는 식(1)로 주어진다.

$$\Delta G = dV \Delta P - \Delta S \Delta T + RT \sum \ln a_i \quad (1)$$

여기서 a_i는 질소결합의 활동도이다. dV, ΔP, ΔT, ΔS, R은 각각 부피변화량, 압력변화량, 온도변화량, 엔트로피변화량, 기체상수를 나타낸다. 상기 식에서 ΔP, ΔT는 고온고압하에서 이루어지므로 양수이고, dV < 0, dS > 0에서 첫 번째와 두 번째 항은 항상 음의 부호를 갖게 되고, 셋째항도 1보다 작은 활동도에 로그를 취하면 항상 음으로 작용한다. 따라서 전체에너지는 고온고압이 작용하면 안정하게 되어 더욱 색심의 부피는 점점 작아지게 되는 쪽으로 재배열 된다. 이러한 이유로 질소의 집합체는 점점 부피가 작은 집합체나 단독체로 안정하게 분해되며 이때 각 결합에서 발색을 하게 된다.

따라서 HTHP 처리유무는 Type I인 경우 통상의 갈색이 아닌 연두, 노랑, 블루 등의 칼라다이아몬드에 대해 2255 nm의 피크가 나오면 HTHP가 진행되었다고 확인하고 판단기준이 될 수 있었다.

Type II의 경우에는 질소가 없으므로 색심기구가 아닌 격자의 스트레스 정도에 따라 색이 결정된다. Fig. 5(c)와 (d)를 비교하면 가시광선대의 투과율이 HTHP공정을 거치면 증가하여 무색투명하여 지며 나머지 2500 nm까지의 영역에서는 공정 전후의 변화가 없음을 알 수 있다.

저온 형광분석에 의하면 HTHP공정 전후에 특성피크가 나오는 것으로 알려져 있으나 IR분석에서는 본 실험 범위에서는 차이가 나지 않았는데, 이는 Type II의 경우 색심에 의한 색상변화가 아닌 격자재배열로 인한 색상변화임을 알 수 있다. 따라서 Type II 다이아몬드의 HTHP공정 유무를 확인하는 분석법으로 Near IR정도의 FTIR은 적합하지 않았으며 저온 형광분석법이나 XRD topography [6]를 채용하여 분석하는 것이 더욱 효과적일 수 있었다.

4. 결 론

HTHP 합성 다이아몬드는 합성시 촉매로 쓰이는 강

자성 니켈촉매가 잔류하여 진동자력계에 의하여 비교적 용이하게 천연다이아몬드와의 감별이 가능하였다. HTHP 향상처리 다이아몬드는 Type I, Type II 다이아몬드를 고온고압 공정을 거쳐서 각각 갈색에서 연노랑으로, 연갈색에서 무색 다이아몬드로 변환시키는 것이 가능하였다. 고온고압공정에 의한 부분 흑연화는 없었으며 경제적인 분석법인 FTIR은 Type I 다이아몬드의 경우 색심변화를 추정하여 공정 유무를 분석할 수 있었다. 반면 Type II인 경우는 격자재배열에 의한 색상변화이므로 판별이 어려워 장파장대의 특성피크를 확인하거나 형광분석법등의 다른 광학적 분석법을 채용하는 것이 효과적이라고 기대되었다.

감사의글

본 연구는 에이아이인터내셔널코리아(주)의 지원으로 수행되었습니다. 이에 감사드립니다.

참고문헌

- [1] A. A. Chepurov, F. M. Dereppe, I. I. Fedorov, A. I. Chepurov, "The change of Fe-Ni alloy inclusions in synthetic diamond crystals due to annealing", *Diamond and related materials*, Vol. 9, Issue. 7, pp. 1374-1379, 2000.
- [2] Fisher D, Spits R. A, Spectroscopic evidence of GE POL HPHT-treated natural type IIa diamonds. *Gems & Gemology*, Vol. 36(1), pp. 42-49, 2000.
- [3] A. Yelissev, Yu. Babich, V. Nadoliny, D. Fisher, B. Feigelson, "Spectroscopic study of HPHT synthetic diamonds, as grown at 1500°C", *Diamond and related materials*, Vol. 11, pp. 22-37, 2002.
- [4] L. Schmetzer, Clues to the process used by General Electric to enhance the GE POL diamonds, *Gem & Gemology*, vol 35(4), pp. 186-190, 1999.
- [5] GIA, "Diamonds", GIA, 1995.
- [6] C. P. Smith, G. Bosshart, J. Ponahlo, V. M. F. Hammer, H. Klapper, and K. Schmetzer, "GE POL diamonds: before and after", pp. 192-215, *GEMS & GEMOLOGY*, Fall 2000.
- [7] I. Sunagawa, "A new gem holder for spectrophotometer", *Journal of gemmological society of Japan*, Vol. 6, No. 4, pp. 33, 1979.
- [8] E. Fritsch and C. M. Stocktone, "Infrared spectroscopy in gem identification", *Gems and Gemology*, Vol. 23, No. 1, pp. 18-26, 1987.
- [9] Bomem Inc., *Spectrometer System Manual*, 1990.
- [10] Chamberlain, "The Principles of Interferometric Spec-

- troscopy”, John Willey & Sons, 1979.
- [11] Grant R. Fowles, “Introduction to Modern Optics”, Dover, pp. 63-66, pp. 79-82, 1989.
- [12] V. G. Vins, O. V. Kononov, “A model of HPHT color enhancement mechanism in natural gray diamonds”, *Diamond and related materials*, 12(3-7), pp. 542-543, 2003.
- [13] Ilene M. Reinitz, Peter R. Buerki, James E. Shigley, Shane F. McClure, and Thomas M. Moses, “Identification of HPHT-Treated yellow to green diamonds”, pp. 128-137. *GEMS & GEMOLOGY*, Summer 2000.