

UV 형광과 X-선 Lang 표면이미지를 이용한 천연 유색다이아몬드의 감별 연구

김준환¹, 하준석², 김기훈¹, 송오성^{1*}

¹서울시립대학교 신소재공학과

²Solid State Lighting and Energy Center, Materials department, University of California

Identification of natural colored diamonds using UV fluorescent and X-ray Lang images

Junhwan Kim¹, Jun-Seok Ha², Ki-Hoon Kim¹ and Ohsung Song^{1*}

¹Department of Materials Science and Engineering, University of Seoul, Korea

²Solid State Lighting and Energy Center, Materials department, University of California

요 약 보석용 다이아몬드의 합성, 처리기술의 발달로 천연 유색다이아몬드를 신속하고, 경제적이고, 재현성있게 감별할 필요가 커지고 있다. 천연다이아몬드의 감별을 위해 UV광원에 의한 다이아몬드의 형광 이미지 분석과 X-ray Lang 분석을 통하여 4개의 천연 유색다이아몬드와 1개의 합성 유색다이아몬드를 분석하여 보았다. 천연다이아몬드가 UV 형광이미지와 X-선 Lang분석에 대해 상대적으로 균일한 이미지를 보임에 비해 합성석은 국부적으로 균일한 이미지를 보여 효과적인 감별이 가능하였다. 특히 X-선 Lang 이미지 분석이 천연 유색다이아몬드의 감별에 더 높은 분해능으로 효과적인 감별이 가능하였다.

Abstract Due to recent development of high temperature high pressure(HTHP) diamond synthetic and treatment technology, we need to identify the natural diamonds fast, reliable, and economically. We proposed using new method of UV fluorescence and X-ray Lang topography imaging for distinguishing one synthetic diamond from four natural colored diamonds. We observe unique local stress field uneven image in synthetic diamond using UV fluorescence and Lang topography characterization, while uniform images in natural diamonds. Especially, X-ray Lang method offered the better identification power with better high resolution on stress field images.

Key Words : synthetic diamond, natural diamond, X-ray Lang, UV fluorescent

1. 서론

보석용 다이아몬드는 2008년 현재 6800만불이 우리나라에 수입될 정도로 거대시장을 형성하고 있다.[1] 또한 국제적인 보석용 다이아몬드 시장도 740억불 이상의 규모를 형성하는 등 산업으로서의 시장이 중요해 지고 있으며 특히 글로벌 금융위기와 중국 등의 신흥시장의 발전으로 환금재로서의 기능이 강화되어 계속 시장이 성장할 것으로 예상된다.

재료공학적으로 다이아몬드는 탄소원자로 이루어진 구조로 한 개의 탄소원자가 4개의 탄소원자와 인접하여 공유결합을 하여 4면체 구조를 이루며 형성되어 있다. 이러한 다이아몬드가 형성되기 위해서는 자연계에서는 지하 200km의 맨틀 상층부에서 65kbar의 압력하에서 2000℃의 고온환경에서 형성되어 화산활동으로 지표에 나오는 것으로 알려져 있다.[2]

이러한 천연 다이아몬드는 지구상에 알려진 가장 단단한 광물로서 지표면에서 채굴되어 절삭용 공구나 연마재

본 논문은 2008년 서울시 산학연 협력사업 중 서울형 미래도시산업 육성 지원사업으로 신소재와 디지털디자인 기반의 서울라이트 주얼리개발 2단계 연구비에 의하여 수행되었음.

*교신저자 : 송오성 (songos@uos.ac.kr)

접수일 09년 06월 19일

수정일 (1차 09년 11월 24일, 2차 09년 12월 10일)

게재확정일 09년 12월 16일

로 주로 사용되고 있으며, 주로 색이 없는 3% 정도의 희소한 다이아몬드만이 보석용으로 사용되고 있다.[3]

보석용으로 사용되고 있는 다이아몬드는 높은 반사율과 투명한 구조가 만들어내는 아름다움, 고유의 내구성으로 변하지 않는 영원성, 그리고 보석으로서의 희소성을 가지고 있어 높은 가치를 형성하고 있다. 또한 천연 다이아몬드 중에서도 희소성이 높은 노란색(vivid yellow) 이나 핑크(pink) 등의 유색 다이아몬드의 가치는 오히려 무색투명한 칼라리스(colorless) 다이아몬드나 상대적으로 양이 많은 갈색(brown) 계열의 다이아몬드보다 매우 높은 가치를 지니고 있다.

이러한 보석용 천연 유색 다이아몬드의 가치 때문에 기존 천연 다이아몬드의 생성조건을 인위적으로 모사하여 고온고압법(high temperature high pressure: HTHP)을 써서 수 캐럿(carats)의 보석용 다이아몬드로 합성하거나, 상대적으로 양이 많은 갈색의 천연다이아몬드를 고온고압 상태에서 질소 불순물의 색심 (color center)기능을 제어하여 색을 향상시켜 부가가치가 높은 색의 다이아몬드로 향상 처리하는 기술의 개발이 계속되어 왔다. [4,5]

특히 최근에는 split-sphere를 비롯한 멀티엔빌 (multi-anvil) 형의 소형, 경량 고온고압 합성기가 개발되어 경제적으로 인공적으로 다이아몬드의 생성조건을 만족시키는 고압고온 환경이 가능하게 되어 비교적 단시간에 흑연을 원료로 하여 벌크(bulk) 다이아몬드 구조를 합성하거나 저급 천연다이아몬드를 색향상 처리하는 것이 상업적으로 가능하게 되었다.[4]

이러한 고온고압을 이용한 합성다이아몬드는 2000년대 초반부터 제메시시사를 비롯한 미국, 캐나다, 러시아에서 상업적으로 공급되어 천연 유색다이아몬드의 50% 정도의 가격으로 유통되고 있으나, 유통시 명확히 합성다이아몬드라는 사실이 명시되지 않으면 소비자들이 천연석과 혼란을 일으켜 피해를 입는 사례가 있어서 신속하고 경제적이면서도 재현성있는 감별방안의 연구가 시급한 상황이다.

그러나 천연다이아몬드와 합성다이아몬드는 물리적,

화학적으로 동일한 물성을 가지고 있기 때문에 기존의 보석학적인 감별방안인 확대검사, 열전도도 테스트, 겔보기 밀도 등의 분석법으로는 감별이 불가능하다고 보고된 바 있다.[6] 또한, 분해능이 우수한 SIMS(secondary ion mass spectroscopy)는 합성다이아몬드 제조 시의 질소를 제거하기 위한 미량의 첨가 불순물을 확인하여 감별이 가능하지만 파괴분석이면서 분석비가 비싼 단점이 있다.[7]

따라서 본 연구는 합성다이아몬드와 천연다이아몬드를 비파괴적이고 효율적인 감별을 위하여 새로이 UV형광성과 X-ray Lang 분석을 통한 감별방안을 시도하여 보았다.

2. 실험방법

일반적인 보석감별법으로는 천연석과 합성석이 확인되지 않으므로 Table 1에 나타낸 바와 같이 유색 합성석이 시장에 활성화되기 이전인 1990년 초반에 시장에 유통되어 천연 다이아몬드임이 분명한 4개를 준비하였다. 천연 다이아몬드는 노란색(vivid yellow)부터 황록색(yellowish green) 색을 가진 다이아몬드를 준비하였으며, 비교를 위해 Chatham 사로부터 구매한 0.35ct의 합성 핑크다이아몬드를 준비하였다.

준비된 유색 천연다이아몬드의 표면의 확대이미지를 분석하기 위하여 시편의 표면에 백색광원을 조사하여 광학현미경 (바이먼스 XTL-3400D)를 이용하여 관찰하였고, 이를 접안렌즈에 연결된 디지털카메라 (Nikon coolpix4500)를 이용하여 촬영하였다.

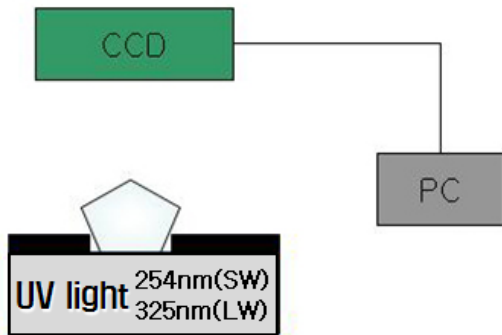
형광분석은 HPHT 처리, 합성 공정 시에 발생하는 다이아몬드 내부의 국부적 스트레스필드부에 형성되는 눈에는 보이지 않는 불균일한 결정부에 불균일한 형광성을 확인하여 처리, 합성 여부를 확인하는 방법이다. 이러한 형광성은 HPHT에 의해 특정면이나 특정원소의 재분포가 불균일하게 일어나서 나타나는 스트레스에 의한 형광

【표 1】 준비된 다이아몬드 샘플

Specimen t #	Cut	Carat	Color	Clarity	Comment
a	oval brilliant	0.53	vivid yellow	VS2	Purchased 1990 by D-color
b	marquise brilliant	1.01	yellish green	VS2	
c	fancy octagon	0.95	green	I2	
d	fancy square	1.21	orange brown	I2	
r	round brilliant	0.35	pink	VS1	Chatham synthetic

성의 불균일성을 시각화하는 것으로 DeBeer사가 개발한 Diamond Sure의 관찰원리와 동일하며 이 기자재에 의해서도 합성 다이아몬드의 감별이 가능하다고 보고된 바 있다. [8]

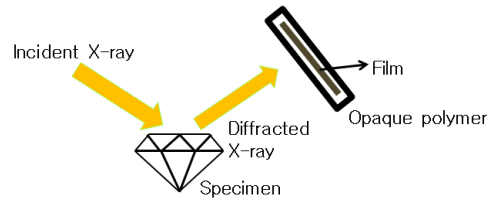
그림 1은 다이아몬드의 UV형광 이미지를 이용한 감별방법을 나타낸 모식도이다. UV(ultra violet)광원의 파장은 254nm, 325nm의 두 종류의 광원을 사용하였다. 다이아몬드의 시편 아래쪽에 광원을 놓고 홀더에 고정된 다이아몬드에 조사하였을 때 나타나는 형광이미지를 CCD카메라를 통하여 확인하고 이를 PC에 기록하였다.



[그림 1] UV(ultra violet)광원을 이용한 형광 이미지 분석방법.

Lang topography란 비교적 일찍 단결정에 개발된 방안으로 최근에는 실리콘 기관의 스트레스 필드의 시각화와 다이아몬드와 같은 단결정 보석의 국부적인 스트레스 상태에 대해 효과적으로 시각화하여 확인할 수 있는 방안으로서, 원리는 시편의 특정 면에 대해서 Bragg's law ($\lambda = 2d\sin\theta$)를 만족하는 회절 조건에 대해 회절되는 빔의 정보를 거시적으로 시각화하는 방법이다. 만약 다이아몬드 내부에 회절조건을 만족하지 못하는 국부적인 스트레스 영역이 있는 경우 주변부와 다른 컨트라스트로 시각화된다.[9]

그림 2은 x-ray를 이용한 Lang 분석의 모식도이다. $\lambda = 1.54\text{nm}$ 의 Cu $k\alpha$ 선을 이용하여 $\theta - 2\theta$ 스캔을 실시하여 Bragg's law를 만족하는 2θ 를 찾았으며 동일한 각도에 시편을 놓고 X-ray를 5분간 조사하였을 때 회절되어 나오는 빔을 불투명한 폴리머 백에 넣어놓은 필름을 이용하여 필름을 감광시키고 이를 현상하여 이미지를 확인하였다.



[그림 2] X-ray 회절 이미지를 이용한 분석방법.

3. 실험결과 및 토의

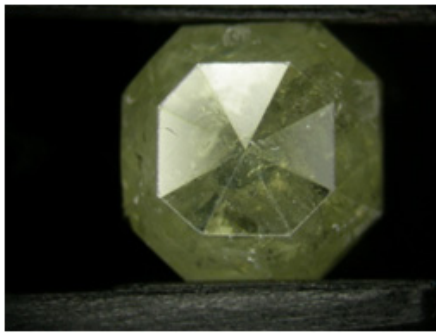
그림 3에는 준비된 다이아몬드 시편들의 광학현미경을 이용한 확대이미지를 나타내었다. (a)에는 0.53캐럿의 yellow 색상의 천연 다이아몬드의 이미지를 나타내었고, (b)에는 1.01캐럿의 green 색상의 천연 다이아몬드의 이미지를 나타내었다. (c)에는 0.95캐럿의 green 색상의 천연 다이아몬드의 이미지를 나타내었고, (d)에는 1.21캐럿의 brown 색상의 천연 다이아몬드의 이미지를 나타내었다. (r)에는 0.35ct의 합성 pink 다이아몬드의 이미지를 나타내었다. 준비된 모든 종류의 유색 천연다이아몬드 시편에서는 이미지에서 확인되듯이 합성 또는 처리석에서 나타날 수 있는 흑점이나 기타 합성임을 나타내는 내포물을 찾을 수 없었다.



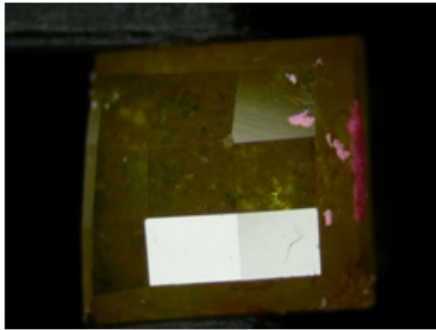
(a)



(b)



(c)



(d)



(r)

[그림 3] 준비된 다이아몬드시편

(a)color: yellow 0.53ct, (b)color: green 0.53ct, (c)color: orange 0.95ct, (d)color :brown 1.21ct, (r)합성다이아몬드 color: pink 0.35ct.

그림 4는 UV광원을 이용한 형광분석 결과를 나타낸 것이다. (a)는 그림 3의 (a)시편의 형광사진 모습으로 325nm와 254nm의 광원에서 전체적으로 균일한 파란색의 형광을 나타내었고 합성다이아몬드에서 관찰되는 불균일한 형상을 관찰할 수 없었다.

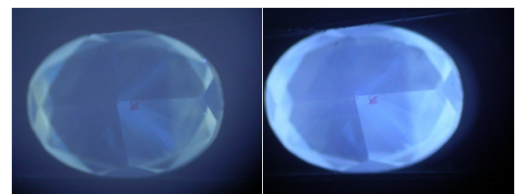
그림 4의 (b)는 그림 3의 (b)시편의 형광사진 모습으로 (a)와 마찬가지로 325nm와 254nm의 광원에서 전체적으로 균일한 파란색 형광을 나타내었다.

그림 4의 (c)는 그림 3의 (c)시편의 형광사진이다.

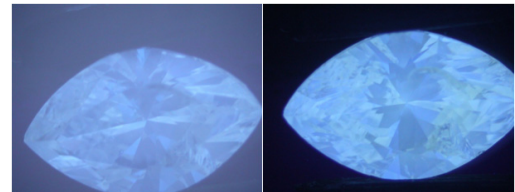
325nm의 광원에서는 형광이 흐려 잘 분별할 수 없었으나 254nm의 광원에서 나타난 형광은 중심부와 바깥부분이 다른 형광을 띠고 있었다. 그러나 형광의 경계와 백색 광원에서 관찰한 다이아몬드의 클래리티 특성상 나타나는 결함부와 일치하여 이는 결함에 의하여 생겨난 특성으로 판단되었으며 이를 제외한 부분은 균일한 형광을 나타내었다.

그림 4의 (d)는 그림 3의 (d)시편의 형광사진이다. 325nm와 254nm의 광원에서 모두 희미한 형광만을 관찰할 수 있었으며 이를 통하여 균일한 형상임을 확인할 수 없었다. 따라서 (c)와 (d)와 같이 천연다이아몬드 중 형광성이 없는 다이아몬드인 경우 감별이 곤란하였다.

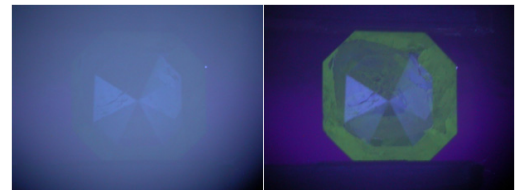
Fig. 4의 (r)은 그림 3의 (r)시편의 형광사진이다. 325nm와 254nm의 광원에서 표시부에 확대분석에서는 확인할 수 없었던 불규칙한 면이 전체적인 붉은 형광성에서 노란색 형광을 띠며 나타나 있는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 불균일부는 앞서의 천연다이아몬드에서는 보이지 않는 명확한 불균일 형광성의 이미지이고 단시간에 제조된 합성석에서 불순물에 의한 형광성의 분포가 균일하지 못해서 일어난 현상이다. 따라서 UV형광분석을 통하여 합성다이아몬드와 천연 다이아몬드의 감별이 가능하다고 판단되었다.



(a)



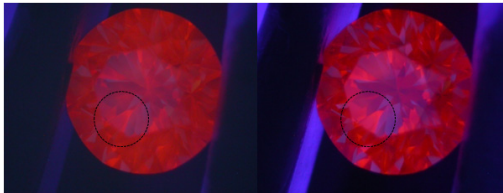
(b)



(c)

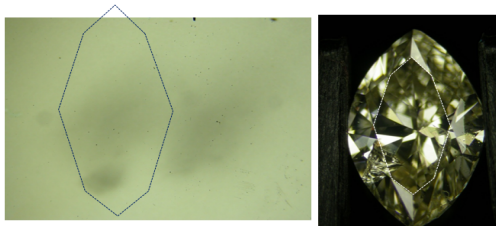


(d)

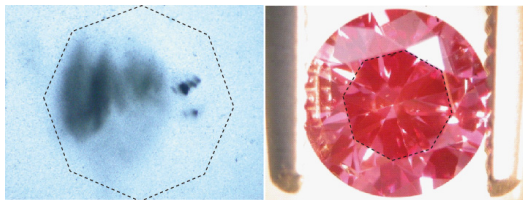


(r)

[그림 4] UV 광원을 이용한 형광이미지 325nm(좌측), 254nm(우측).



(a)



(b)

[그림 5] X-ray 회절에 의한 Lang 이미지 (a)천연 다이아몬드, (b)합성 다이아몬드.

그림 5의 (a)는 그림 3 (b)의 시편인 천연 다이아몬드를 우측에 나타내었고, 이 다이아몬드의 테이블면을 X-ray 회절을 이용한 Lang분석 결과를 좌측에 나타내었다. 표시한 테이블부에서 회절된 빔의 이미지에서 비교적 균일한 콘트라스트의 형상을 보여 균일한 원자간 거리를 이루고 있음을 확인하였다.

그림 5 (b)는 그림 3 (r)의 합성 다이아몬드의 X-ray 회절을 이용한 Lang분석 결과이다. 우측에 나타낸 테이블면을 중심으로 X-ray를 조사시켜 회절피크가 가장 강한 각도에서 감광시켜 생성된 필름의 이미지를 좌측에 나타내었다. 그림 5의 (a)와는 달리 매우 명확한 콘트라스트의 차이와 이러한 콘트라스트의 차이가 나타나는 부분들이 연속적이지 않은 모습을 보여 Lang 이미지 분석을 통

한 합성 다이아몬드의 감별이 가능함을 확인하였다. 이러한 Lang 분석은 앞서 보인 형광이미지에 의한 형광차이에 비해 더 명확한 콘트라스트 차이를 보였다.

4. 결론

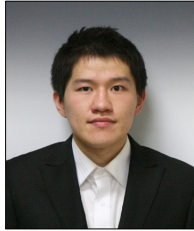
보석용 천연다이아몬드는 경제적인 비중 때문에 합성석으로부터 쉽게 비파괴적이고 단시간에 경제적으로 감별할 수 있는 새로운 분석방안이 필요하였다. 기존의 편광기를 포함한 확대분석으로는 최근에 개발된 HPHT공정에 의한 처리석을 감별할 수 없었다. 형광불균일성 검사는 신속하게 처리석을 구별할 수 있었으나 천연석에서도 미세한 불균일 형광성이 검출될 가능성이 있어서 완벽한 감별에는 불충분하였고 일차적인 감별 방안으로서 채택이 가능하였다. Lang분석은 합성석인 경우 천연석과 확연히 구분되는 불균일 스트레소대의 시각화가 매우 명확하고 경제적으로 가능하여 천연석으로부터 처리석을 감별하는 효과적인 분석 방안이 될 수 있었다.

참고문헌

- [1] 2008년 다이아몬드 수입현황, 귀금속경제신문, 2009년 3월 11일
- [2] Theisen, Verena Pagel, tmecca, Diamond Grading ABC, pp.22-26. 2001.
- [3] G. E. Harlow: The Nature of Diamonds, American Museum of Natural History, Cambridge University Press, New York, 214-272, 1998.
- [4] R. Abbaschian, H. Zhu, C. Clarke: High pressure-high temperature growth of diamond crystals using split sphere apparatus, Diamond and Related Materials 14 1916-1919, 2005.
- [5] Chodelka Robert, U.S.Patent No.2006292302
- [6] 송오성, 한국표면공학회, 한국표면공학회지 제39권 제5호 10, pp. 229 ~ 234, 2006.
- [7] H. Bubert, H. Jenett, Wiley-VCH, Surface and thin film analysis : principles, instrumentation, applications, pp.106~112, 2002.
- [8] C. M. Welbourn, M. Cooper, and P. M. Spear: De Beers natural versus synthetic diamond verification instruments, Gem & Gemology, Vol. 32, No. 3, 156-169, 1996.
- [9] A. R. Lang: Some Bristol-Prague explorations in X-ray topography, J. Phys. D. Appl. Phys. 38, 2005.

김 준 환(Junhwan Kim)

[준회원]



- 2008년 2월 : 서울시립대학교 신소재공학과 (공학사)
- 2008년 3월 ~ 현재 : 서울시립대학교 신소재공학과 석사과정

<관심분야>

보석재료, 반도체 재료

송 오 성(Oh-sung Song)

[정회원]



- 1987년 2월 :서울대학교 금속공학과 (공학사)
- 1989년 2월 : 서울대학교 금속공학과 (공학석사)
- 1994년 5월 : MIT 재료공학과 (공학박사)
- 1997년 9월 ~ 현재 : 서울시립대학교 신소재공학과 교수

<관심분야>

반도체 재료, 자성 재료, 보석재료

하 준 석(Jun-Seok Ha)

[정회원]



- 1997년 2월 : 홍익대학교 금속재료공학과 (공학사)
- 1999년 2월 : 서울대학교 재료공학부 (공학석사)
- 2002년 8월 : 서울대학교 재료공학부 (공학박사)
- 2009년 1월 ~ 현재 : UC Santa Barbara 재료공학과 Teaching Staff

<관심분야>

화합물반도체재료, 발광다이오드

김 기 훈(Ki-hoon Kim)

[준회원]



- 2007년 3월 ~ 현재 : 서울시립대학교 산업대학원 신소재공학과 석사과정

<관심분야>

보석재료