

천연 갈색다이아몬드의 고온고압 처리온도에 따른 색향상 변화 연구

이봉, 신운, 송오성
서울시립대학교 신소재공학과
e-mail : songos@uos.ac.kr

The Color Enhancement of Brown Tinted Diamonds with Annealing Temperatures in HPHT

Feng Li, Yun Shen, and Ohsung Song
Department of Materials Science and Engineering, University of Seoul,
Cheonnong-dong, Tongdaemun, Seoul 130-743, Korea

요 약

상대적으로 산출량이 많은 보석용 천연 갈색 다이아몬드는 고온고압 공정을 통해서 칼라센터를 제어하여 색향상이 가능하다. 질소가 불순물로 함유된 Type IaA 다이아몬드를 5.6GPa-30min 조건으로 압력과 처리시간을 고정하고, 이때 처리온도를 1600, 1650, 1750, 1800 °C로 바꾸어 HPHT 처리하였다. 처리조건에 따른 다이아몬드의 물성변화 확인을 위해서 광학현미경, FTIR, 저온 PL, Micro-Raman 분석을 진행하였다. 광학현미경 확대 이미지를 통해서, 1600°C에서도 색향상이 가능하였으며 온도증가에 따라 색향상은 진한노랑(vivid yellow)에서 연두 노랑색(vivid greenish yellow)로 색이 변하는 경향이 있었다. 또한 1750 °C의 고온에서는 탄소점으로 추정되는 결함이 확인되었다. FTIR 분석결과에 의해 HPHT 처리 후에도 다이아몬드의 Type IaA로 유지됨을 알 수 있었다. 저온 PL 스펙트럼결과 처리 후 모든 시편에서 H4센터는 소멸하지만 H3 센터는 잔류함을 확인하였다. 따라서 HPHT 처리온도를 조절하여 목표하는 색으로의 향상이 가능하였고, 되도록이면 탄소점과 같은 결함을 방지할 수 있는 저온 HPHT 처리가 유리하였다.

1. 서론

보석용 다이아몬드시장은 거대하며 특히 최근에는 희소성 때문에 vivid yellow, pink, blue 등의 유색다이아몬드 시장도 점차 성장하고 있다. [1]

이러한 부가가치 창출을 위해 실제로 고온고압기술의 발달로 합성다이아몬드의 성장 시 N과 Ni 성분을 제어하여 목적하는 유색 다이아몬드를 생성시키거나, 상업적으로 비교적 저급인 천연의 브라운 칼라 다이아몬드를 고온고압환경에서 열처리하여 유색다이아몬드를 만드는 공정이 개발되어왔다.[2]

이미 많은 연구자들이 천연 갈색 다이아몬드의 색향상이 가능함을 보고한 바 있다. 1960년대 구소련의 HPHT를 이용한 색향상 가능 보고[3]로부터, 1975년 Evan 등[4]의 연구를 거쳐 1990년대 초에는 GE를 위주로 성공적인 상업화가 진행되었다.[5,6]

한편 산업적으로 이러한 고온고압 공정을 최근의 중국에서 개발된 육방정프레스의 개발에 힘입은 바 있다. 본 연구에서도 이러한 육방정프레스를 채용하였

다.

그러나 이러한 고온고압환경의 처리공정은 기자재의 효율성과 안전성을 위해 가능하면 주어진 고압조건에서 저온에서 색향상이 가능한 공정조건이 개발됨이 바람직하다.

따라서 본 연구는 가능하면 5.6 GPa의 주어진 압력에서 30 min로 1600°C~1800°C의 열처리에서 색향상이 진행 될 수 있는 최저온도를 확인하고자 하였다.

2. 실험방법

Table. 1에는 HPHT 처리를 위하여 준비한 4개의 천연 갈색 다이아몬드 시편을 나타내었다. HPHT 환경에서도 파괴되지 않게 하기 위해 모두 SI(slightly included) 이상의 clarity를 가진 시편을 선택하였고, 중량은 각각 0.20~0.30ct정도 이었다. Cut는 모두 round brilliant cut된 형태의 시편을 채용하였다.

Guilin사의 Ø480급 큐빅프레스를 이용하여 Table.

2과 같이 압력을 5.6Gpa, 시간을 30분으로 고정하고 온도는 1600°C~1800°C로 바꾸면서 실험을 진행하였다.

HPHT 처리된 다이아몬드 색상 변화와 표면 확대 이미지 분석하기 위하여 시편 각 방향에서 두상광원을 조사하여 보석전용 광학현미경(GIA Microscope)를 이용하여 관찰하였고, 내포물을 분석하기 위해 투과 광원을 이용하여 관찰하였다. 이 이미지는 접안 렌즈에 연결된 디지털카메라 (Nikon coolpix4500)를 이용하여 촬영하였다.

MIR (middle infrared-rays, 중적외선) 600 ~ 6000 cm⁻¹ 스펙트럼을 통한 다이아몬드의 Type을 확인하기 위해 FT-IR spectroscopy (Perkin Elmer사, Spectrum One)를 이용하여 측정하였다.

저온 PL실험은 다이아몬드 defect에 의한 저온 형광 (luminescence)을 확인하기 위해 모든 시료를 514.5nm에 의한 파장의 저온 형광 Ar-ion laser로 여기시켜 측정하였다. 상온에서 열적 요인에 의해 미세한 defect level을 찾기 어렵기 때문에 액체 헬륨 폐쇄회로 냉각기(LHe closed cycle refrigerator system, CCR)를 가동하여 8K에서 시험하였다.[7]

다이아몬드 HPHT 처리후의 탄소점과 다이아몬드 성분 변화를 확인하기 위해 UniThink 사의 라만분광기 (Raman spectroscopy, UniRaman)을 이용하여 514.5nm 광원을 이용하여 분석을 실시하였다.

[Table. 1] Gemological description of the diamond samples

#	Carat	Color	Cut	Fluorescence	Image
1	0.28	Tinted Brown	Fair	None	
2	0.21	Tinted Brown	Good	None	
3	0.21	Tinted Brown	Fair	None	
4	0.23	Tinted Brown	Fair	None	

[Table. 2] HPHT process conditions

P(Gpa)	Time(min)	Temperature(°C)	Sample
5.6	30	1600	1
		1650	2
		1750	3
		1800	4

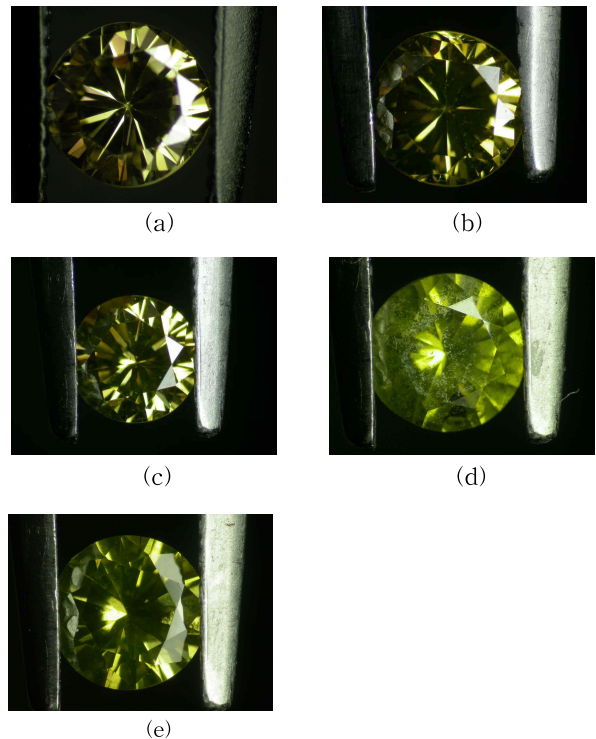
3. 실험결과 및 토의

Fig. 1에는 HPHT처리 전과 후의 처리 온도별 색

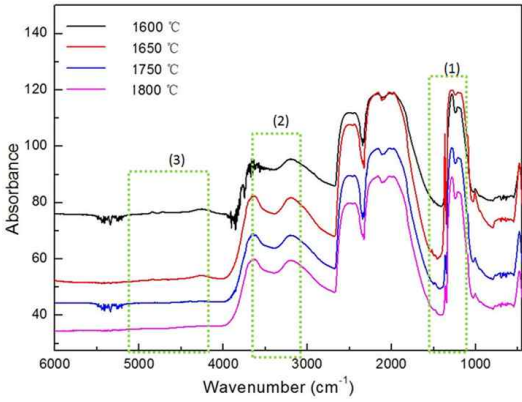
향상 결과 이미지를 나타내었다. (a)에는 처리 전의 천연 갈색다이아몬드를 나타낸 것으로 모두 라운드 브릴리언트로 커팅된 동일한 품질의 시료가 사용되었다. (b)는 1600°C로 처리된 시편으로 vivid yellow로 변화했다. (c)는 1650°C의 시편으로 (b)와 비슷한 정도의 vivid yellow로 향상되었다.

(d)는 1750°C의 HPHT 공정후의 결과로 vivid greenish yellow로 변화했음을 보이고 있다. 한편 이때는 그림에서 6시 방향에 탄소점으로 추정되는 새로운 결함과 일부 표면이 뿌옇게 보이는 haze가 생기는 문제가 발생하였다. 이러한 탄소점과 haze는 국부적으로 압력 전달이 미흡하여 특정부분이 흑연화하는 문제로 알려져 있다. 이 부분을 확대하여 마이크로 라만으로 분석하였으나 후에 논의할 바와 같이 처리 후의 형광성 때문에 흑연의 존재를 명확히 확인할 수 없었다. (e)는 1800°C의 결과물로 1750°C와 같은 탄소점의 발생과 국부적인 haze 없이 vivid yellowish green으로 변화했음을 보였다.

따라서 정성적으로 온도가 증가함에 따라 갈색의 다이아몬드는 vivid yellow에서 green으로 변화하는 경향성을 가지므로 목적하는 색상상에 맞도록 처리 온도를 조절하면 yellow 또는 green으로 색상상이 가능하였다.



[Fig. 1] Optical micrographs of the diamonds (a) before treatment, (b) HPHT@ 1600°C, (c) HPHT@ 1650°C, (d) HPHT@ 1750°C, and (e) HPHT@ 1800°C.



[Fig. 2] FT-IR spectrum of the diamond samples after HPHT treatment.

Fig. 2는 HPHT 온도별로 처리 후 다이아몬드들의 푸리에변환 적외선분광 (FT-IR) 분석 측정 결과이다.

4 개 시료 모두 처리 후에 질소 불순물에 연관된 영역의 $900\text{cm}^{-1}\sim 1500\text{cm}^{-1}$ 에서 흡수 peak 특징을 보였다. Robertson이 제안한 다이아몬드가 질소를 충분히 함유하고 있는 경우는 Type I로 분류법에 의해 본 실험 처리후의 다이아몬드 시편 모두 Type I임을 알 수가 있다. [8]

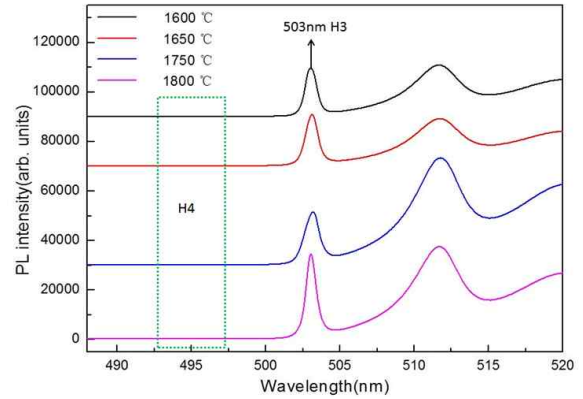
특히 그림에서 표시한 (1) 부분의 $900\text{cm}^{-1}\sim 1500\text{cm}^{-1}$ 영역은 질소와 연관된 흡수 진동이 있는 곳이다. 만약 다이아몬드 A aggregate center (1282cm^{-1}) 만을 가지고 있다면 Type IaA 임을 알 수 있다. [9] Spectrum에서 보는 바와 같이 4 개 시편 모두 1282cm^{-1} 에 흡수 peak 특징이 있으므로 HPHT 처리한 다이아몬드 시편은 모두 Type IaA으로 판단되었다.

그림에서 (2) 부분인 $3000\text{cm}^{-1}\sim 3500\text{cm}^{-1}$ 영역은 수소(hydrogen)와 관련된 흡수 peak 정보를 나타내지만 본 연구에서는 없었음을 확인하였다.

Bai 등은 3107cm^{-1} 의 수소 관련 peak는 HPHT 처리 후에도 대다수 다이아몬드 시료에서 존재함을 보고하였지만, 본 연구에서 HPHT 처리 과정에 수소와 관련 peak가 완전히 사라진다고 판단하였다.[10]

(3) 부분의 $4000\text{cm}^{-1}\sim 5000\text{cm}^{-1}$ 영역은 특히 Type Ia brown 다이아몬드 4160cm^{-1} 부근에 amber center와 연관된 peak가 나타나는 것으로 알려져 있다. Amber center는 brown 다이아몬드 내부만 존재하고 있는 복잡한 질소에 연관된 결함이며 다이아몬드의 색상에 amber 색상을 미친다. Msssi 등[11]에 의하면 Type I 다이아몬드는 HPHT 처리 후에

amber center가 감소하는 경향성이 있다고 보고한 바 있으나, 본 실험은 4160cm^{-1} peak 특징이 없는 것으로 나타났으므로 우리의 다이아몬드 시편은 원래 amber center가 없었거나 HPHT 처리 후에 완전히 사라졌다고 판단되었다.



[Fig. 3] Photoluminescence spectrum of diamond samples after process I HPHT treatment processing at LHe temperature excited by 488nm argon ion laser.

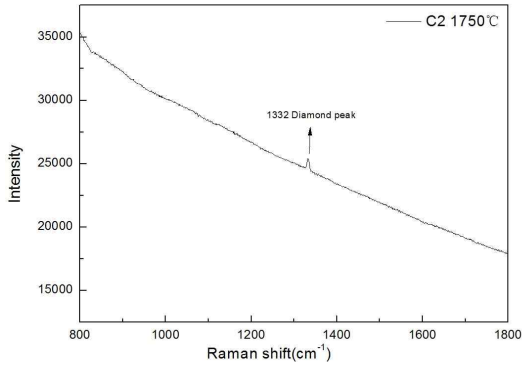
Fig. 3에는 온도별로 처리후 H4, H3등 color center 확인하기 위해 488nm He-Cd laser를 광원으로 저온 PL분석 스펙트럼 결과를 나타내었다. 스펙트럼에 의하면 빗금친 부분에 나타나는 H4 center(496.4nm , $4N-2V$)가 모두 시편에 대해 없었음을 알 수 있다. H4 center는 불안정한 격자 구조로 인해 HPHT 처리시 대다수가 쉽게 파괴된다고 보고된 바 있다. [10] 따라서 본 연구에서는 HPHT 처리 과정에 이러한 H4 center들이 소멸되었다고 판단하였다.

한편 503nm에 나타난 peak는 H3 center이다. H3 center는 다이아몬드 yellow 색상에 영향을 미치는 color center로서 HPHT 처리 후에 발생하였음을 확인하였다.

Fig. 4에는 앞서 보인 1750C 에서 확인된 결함부에 탄소점이 맞는지 graphite상을 확인하기 위해 Micro-Raman을 실시한 라만 스펙트럼 결과이다.

그러나 결과에서 보듯 다이아몬드 특성 peak만 나타내었고 graphite peak가 검출되지 않았다. 이렇게 검출되지 못한 이유는 800cm^{-1} 부근의 매우 큰 형광성 반응 때문에 1330cm^{-1} 부근의 다이아몬드 특성 peak가 묻혀서 방해 받듯이 1580cm^{-1} 부근의 흑연 특성 peak가 묻혀서 보이지 않는 것이라고 판단될 수 있었다.

참고문헌



(a)

[Fig. 4] Micro-Raman spectrum of the diamond sample defect area with HPHT @ 1750 °C.

4. 결론

본 연구에서 실시한 HPHT 공정을 통해 천연다이아몬드 색향상이 가능함을 성공적으로 확인하고 이때 색향상은 최소 조건 5.6Gpa, 30min, 1600°C에서도 색향상이 가능함을 확인하였다.

1. 처리 전, 후의 광학현미경 확대 이미지를 통해서 확연한 색변화 결과를 얻었으며, 처리온도가 증가함에 따라 시편은 진한 노랑(vivid-yellow)에서 연두색(vivid-greenish)으로 변하는 경향성이 있었다. 1750°C에서는 탄소점이라고 판단되는 국부적결함이 발생하였다.
2. FTIR 분석 결과에 의해 다이아몬드 시편 4 개 HPHT 처리 후에 모두 Type IaA 임을 알 수 있었다.
3. 수소와 관련 peak가 주어진 HPHT 처리 조건에 의해 완전히 사라진다고 판단하였다. 또한 다이아몬드의 amber 색상에 미치는 amber center는 HPHT 처리후 검출되지 않음을 확인하였다.
4. 저온 PL 스펙트럼 분석결과에 따라 HPHT 처리한 다이아몬드 모두 시편 yellow color center인 H3가 존재하였고 H4 center는 소멸하는 것을 확인하였다.

감사의 글

이 논문은 2011년도 정부(과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 기초연구사업 지원을 받아 수행된 것임(2011-0006629).

- [1] Amgad Inc. The nature of diamond color, rapport(2006)
- [2] G. E. Harlow, The Nature of Diamonds, American Museum of Natural History, Cambridge University Press, New York, 214-272 (1998)
- [3] A. V. Nikiin, M. I. Samoilovich, G. N. Bezrukov, K. F. Vorozheikin, The effect of heat and pressure on certain physical properties of diamonds, Soviet Physics Doklady, vol. 13 842-844 (1968)
- [4] T. Evans, P. Rainey, Changes in the Defect Structure of Diamond due to the High Temperature High Pressure Treatment, Proceeding of the Royal Society, vol. 344 111-130 (1975)
- [5] T. R. Anthony, W. F. Banholzer, C. L. Spiro, B. E. Williams, Toughened Chemically Vapor Deposited Diamond, European patent 0671482 (1995)
- [6] D. Fisher, R. A. Spits, Spectroscopic evidence of GE POL HPHT-Treated Natural Type IIa Diamonds, Gem & Gemology, vol. 36 No. 1 42-49 (2000)
- [7] H. M. Choi, Photoluminescence characteristic of atomic level defects in Natural Diamonds, PhD Thesis, Dongshin University 39-41 (2009)
- [8] R. Robertson, J. J. Fox, A. E. Martin, Two Types of Diamond. Philosophical Transactions, Royal Society of London, vol. A232, 463-535 (1934)
- [9] A. T. Collins, The Color of Diamond and how it may be changed. Journal of Gemology, vol.2 7, No. 6, 341-359 (2001)
- [10] J. H. Bai, J. G. Seo, S. H. Shon, Y. K. Ahn, J. W. Park, Investigation on Optical Properties of Natural Brown Diamonds with Various Types by High Pressure and High Temperature Treatment, Kor. J. Mater. Res, vol. 20, No. 5 (2010)
- [11] L. Misssi, E. Fritsch, A. T. Collins, T. Hainschwang, F. Notari, Diamond Related Material, vol. 14, 1623 (2005)