

FTIR을 이용한 천연, 합성, 방사선 처리된 다이아몬드의 분광학적 특성 연구

Application of FTIR on the study of Natural, Synthetic and Irradiated Diamonds

김 종 랑 (Jong Rang Kim)¹ · 장 윤 득 (Yun Deuk Jang)^{1*} · 손 수 학 (Shoo Hack Shon)² ·
김 수 현 (Su Hun Kim)² · 임 예 원 (Ye Won Lim)¹ · 김 종 근 (Jong Gun Kim)² ·
김 정 진 (Jeong Jin Kim)³

¹경북대학교 자연과학대학 지질학과

(Department of Geology, Kyungpook National University, Daegu, Korea)

²대구산업정보대학 보석감정학과

(Department of Gemology, Daegu Polytechnic College, Daegu, Korea)

³안동대학교 지구환경과학과

(Department of Earth & Environmental Sciences, Andong National University, Andong, 760-749, Korea)

요약 : 천연, 합성 그리고 전자빔 조사 처리된 다이아몬드간의 분광학적 특성을 연구하기 위해 FTIR 실험을 수행하였다. 실험에 사용된 모든 다이아몬드 시료에서 다이아몬드 고유 흡수 피크와 다이아몬드 내 질소와 관련된 흡수피크가 잘 나타났다. 합성 다이아몬드는 고온고압과 관련된 1344 cm⁻¹와 1128 cm⁻¹ 흡수피크를 보여주며 합성 다이아몬드에서만 나타나는 1050 cm⁻¹ 흡수피크를 보여 천연 다이아몬드와 잘 구분이 된다. 전자빔 조사에 의한 청색 다이아몬드와 붕소함량에 의한 청색 다이아몬드는 Type (천연 : Type IIb, 전자빔 처리 : Type Ia)으로 구별이 된다. 그러나 방사선 조사된 다이아몬드에서 일반적으로 나타나는 1450 cm⁻¹ 흡수피크가 미약한 것은 방사선의 종류, 조사량과 어닐링 과정과 관련이 있는 것으로 사료된다.

주요어 : 다이아몬드 타입, 분광학적 특성, FTIR, 방사선 처리

ABSTRACT : FTIR technique was applied to delineate spectroscopic characteristics of natural, synthetic and Irradiated diamonds. All of the samples studied in this work show the absorption peaks, which are generally observed in diamond as well as the specific one related to N in diamonds. Synthetic diamond is characterized with both the peaks of 1344 and 1128 cm⁻¹ related to HPHT synthesis and specific 1050 cm⁻¹ peak only observed in synthetic diamond, which can be used to discriminate natural from synthetic. Type (natural blue diamond: IIb, electron beam Irradiated blue diamond: Type Ia) can be used to discriminate natural from irradiated diamond. The intensity of specific 1450 cm⁻¹ peak observed only in irradiated diamond is related with irradiation and annealing process.

Key words : diamond type, spectroscopy, FTIR, irradiation

*교신저자: jangyd@knu.ac.kr

서 론

천연보석과 물리화학적, 광학적 특성이 거의 동일한 합성보석의 발달과 방사선, 열, 고온고압 등을 이용한 처리보석의 기술 진보로 인해 기존의 전통적인 방법 즉, 외관확대검사, 굴절율, 비중 등과 같은 방법으로는 천연, 합성 및 처리보석간의 감별이 상당히 어렵게 되었다(Pimthong and Sanong, 2005). 특히, 고온고압 처리나 방사선 조사 및 어닐링(annealing)에 의한 광물결정 격자 내에서의 결함(defect)의 변화에 의해 색상을 변화게 하는 처리 기술의 발달은 보석산업 시장에 엄청난 혼란을 가져다 주었다(Shigley, 1999). 합성과 처리과정의 유무에 대한 중요성이 커짐에 따라, 감별과 특성파악을 위해 FTIR, Raman, PL, ED-XRF, NMR 등의 비파괴 첨단분석기기를 이용하는 연구가 활발히 진행되고 있다(Shigley, 2000; 김종량 등, 2007). 특히, 다이아몬드는 보석산업 시장에서 차지하는 비중이 매우 커서 가장 중요한 관심의 대상으로서 다이아몬드의 감별 및 특성에 대한 객관적인 증거를 비파괴적으로 획득할 수 있는 다양한 첨단 분석기기의 적용이 절실하다.

적외선 분광법을 다이아몬드 분석에 적용할 때 다이아몬드 내에 소량 존재하는 질소의 양 및 분포상태 그리고 구조적 결함의 특성 차이로 인해 미세한 적외선 스펙트럼의 차이로 각각의 다이아몬드를 구분할 수 있다(Ferrer and Nogue, 1996). 즉, 다이아몬드의 적외선 스펙트럼은 3개의 기본적인 흡수밴드 영역 즉, 1500~1000 cm^{-1} 의 흡수밴드 영역, 2675~1500 cm^{-1} 의 흡수밴드 영역, 그리고 3900~2675 cm^{-1} 의 흡수밴드 영역으로 구성되어 있다(Pimthong and Sanong, 2005). 3900~1500 cm^{-1} 의 흡수밴드 영역은 다이아몬드의 고유 흡수 영역으로 모든 다이아몬드의 스펙트럼에서 나타나며, 이외의 흡수밴드는 다이아몬드마다 다르게 나타날 수 있다. 특히 1400~900 cm^{-1} 흡수밴드 영역은 시료마다 그 감도와 위치가 상당히 변할 수 있는데 이 영역에서의 흡수 밴드는 질소의 분포 특성과 관련되어 있다(Ferrer and Nogue, 1996; Shigley *et al.*, 1993). 현재 널리 사용되는 Dyer 외(1965)의 다이아몬드 타입 분류 체계에 따르면 1400~900 cm^{-1} 흡수밴드 영역에서 만약 불순물인 질소의 흡수대가 존재하면 Type I, 존재

하지 않으면 Type II로 분류하였다. 또한 Type I 다이아몬드 내의 질소가 집합상태로 존재하면 Type Ia, 질소가 단독으로 존재하면 Type Ib로 분류하였다. 다시 세분하여 질소의 집합상태에 따라 A-center (질소가 쌍으로 존재)이면 Type IaA, B-center (공극둘레에 4개의 질소가 존재)이면 Type IaB로 세분될 수 있다. 대부분의 천연다이아몬드는 Type Ia이며, Type Ib 천연다이아몬드는 상당히 희귀하다. 한편 고온고압 하에서 만들어진 합성 다이아몬드는 Type Ib에 해당한다(Shigley *et al.*, 1986). 질소를 거의 포함하지 않은 Type II 다이아몬드는 붕소에 의한 광학적 흡수가 관찰될 때 Type IIb 다이아몬드로 분류되고 광학적 흡수를 보이지 않는 것은 Type IIa로 세분된다. 최근에 가장 활발히 연구되고 있고 합성방법으로 많이 적용되는 CVD (Chemical Vapor Deposition)방법에 의해 합성된 다이아몬드는 Type IIa에 해당한다(Linares and Doering, 1999).

다이아몬드의 FTIR 분광특성은 다이아몬드 Type 분류 외에도 다이아몬드에 적용된 처리과정의 특성과 고온고압 환경 하에서 만들어진 합성 다이아몬드의 구분에도 유용한 것으로 알려져 있다(Pimthong and Sanong, 2005). 따라서 본 논문에서는 첨단기기 중 비교적 사용 용이한 FTIR을 이용하여 천연 다이아몬드, 고온고압 하에서 만들어진 합성 다이아몬드, 그리고 전자빔 조사된 청색 다이아몬드의 다이아몬드 타입의 분류, 결함, 불순물 등의 분광학적 특징을 고찰하고 이들의 감별가능성을 시도해 보고자 한다.

시 료

FTIR 분광학적 특성 분석에 사용된 시료는 표 1과 같이 천연 다이아몬드 2개, 합성 다이아몬드 1개, 방사선 조사된 청색 천연 다이아몬드 2개로 총 5개의 시료를 사용하였다. 천연 다이아몬드 시료는 단결정으로 칼라등급(Color)은 fancy brown, 투명도(Clarity)는 SI2등급의 0.215 ct (0.043 g; 4 mm)과 0.124 ct (0.0248 g; 3 mm)의 라운드 브릴리언트 컷 다이아몬드이며, 합성 다이아몬드 시료는 (주)일진에서 생산한 고온고압 합성다이아몬드로 칼라등급은 yellow, 투명도는 I1등급 이하의 직경이 약 0.5~0.8

Table 1. Physical properties of the sample diamonds

	Sample number	Type	Color	Clarity	Weight	Cut
Natural diamond	ND-111	IaB	brown	SI2	0.043 g	round brilliant
	ND-118	IaA	brown	SI2	0.0248	round brilliant
Synthetic diamond	Syn-001	Ib	yellow	I1-I3	0.03 g	octahedral form
Irradiated diamond	Irradiated-07	IaA	blue	I1	0.04 g	round brilliant
	Irradiated-20	IaB	blue	I1	0.042 g	round brilliant

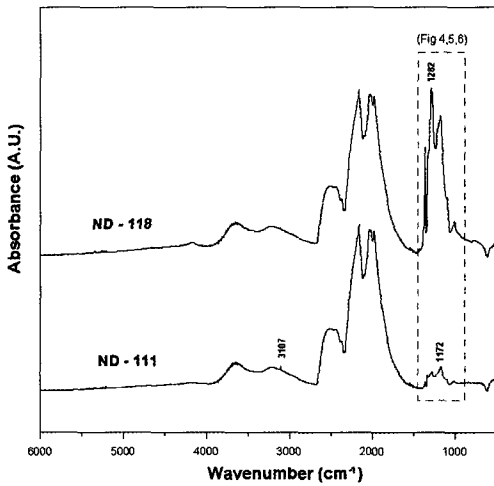


Fig. 1. FTIR spectra of natural diamonds of ND-111 (Type IaB) and ND-118 (Type IaA).

mm 펠리사이즈로 총 0.03 g을 사용하였다. 방사선 조사하여 청색으로 변한 천연 다이아몬드 시료는 투명도가 I1등급으로 0.2 ct (0.04 g; 3.9 mm)와 0.21 ct (0.042 g; 3.8 mm)의 라운드 브릴리언트 컷 다이아몬드가 사용되었다. 특히 유도방사능이 잔류하는 문제점을 극복하기 위해 전자빔 조사 처리된 다이아몬드가 사용되었다. 본 실험에 사용된 시료는 천연과 합성 다이아몬드는 경북대학교 지질학과의 다이아몬드 연구그룹에서 소장하고 있는 연구시료들 중에서 선택하였으며 방사선 조사된 청색 다이아몬드는 같은 그룹이 과학기술부가 시행한 원자력연구기반확충사업으로 개발된 시료들 중 대표적인 2개를 선택하였다.

실험방법 및 조건

다이아몬드 시료에 대한 적외선 흡수 스펙트

럼은 대구산업정보대학의 보석감정학과에 설치된 TGS detector가 장착된 Jasco FT/IR 4100을 이용하여 실온에서 해상도 4 cm⁻¹로 6000~500 cm⁻¹에서 측정하였다. 최적의 신호 대 잡음비를 얻기 위해 1000회 scan하여 보정하였으며 작은 사이즈의 샘플 측정을 용이하게 하기 위해 DRIFT (diffuse reflectance) 보조 장치를 사용하였다. FTIR 분광 실험 수행 전에 알코올로 시료표면을 세척하고 gem clothes로 닦은 후 측정하였으며 측정된 모든 스펙트럼은 기기에 연결된 프로그램을 이용하여 대기 중의 물과 이산화탄소의 간섭효과에 대하여 정량적으로 보정하였다.

실험 결과 및 토의

천연 다이아몬드의 98% 이상이 Type Ia이며 Type Ib는 상당히 희소하다. 질소 불순물의 양과 집합상태를 나타내는 1500~1000 cm⁻¹의 흡수밴드 영역에서 ND-118시료는 A-center 결합과 연관된 스펙트럼의 특징인 1282 cm⁻¹ 흡수피크가 뚜렷하게 관찰되므로 Type IaA (A > B)에 해당되고 ND-111시료는 B-center 결합과 연관된 스펙트럼의 특징인 1172 cm⁻¹ 흡수피크가 우세하게 관찰되므로 Type IaB (A < B)에 해당한다(그림 1). 그러나 두 시료 모두 1282 cm⁻¹ 혹은 1172 cm⁻¹ 흡수피크가 단일피크로 구성되어 있지 않고 크기는 작지만 주 피크에 수반되어 두 피크가 함께 나타나므로 순수한 Type IaA 혹은 Type IaB가 아니라 약간씩 혼합된 흡수 피크 특성을 보여주고 있다. 또한 ND-111 시료는 붕소-질소 복합체에 의하여 생성되는 약한 흡수 밴드인 1330 cm⁻¹와 1172 cm⁻¹의 흡수 피크를 잘 보여줄 뿐 아니라 extended-planar defect platelets와 관련된 흡수 밴드인 1360

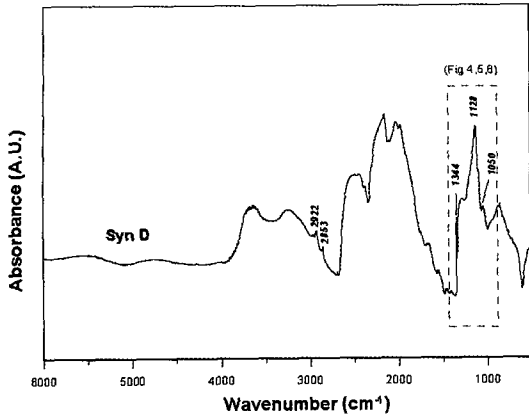


Fig. 2. FTIR spectrum of a synthetic diamond of Syn-D (Type Ib).

cm^{-1} 와 3107 cm^{-1} 의 vinylidene group 진동과 관련된 약한 흡수 밴드(Pimthong and Sanong, 2005)도 인지된다(그림 1, 4).

고온고압 환경하에서 인위적으로 만들어진 Type Ib 합성 다이아몬드의 FTIR 스펙트럼의 특성은 그림 2와 같다. 고온고압 환경에서 만들어진 대부분의 황색 합성 다이아몬드는 전형적인 Type Ib 흡수밴드인 1344 cm^{-1} 와 1128 cm^{-1} 의 흡수피크 특징을 보여주는데(Shigley *et al.*, 1986), 본 연구의 합성 다이아몬드 역시 전형적인 Type Ib 흡수피크를 보여주고 있다. Syn D 시료에서 관찰되는 2922 cm^{-1} 와 2853 cm^{-1} 흡수 피크는 연마된 다이아몬드 표면에 잔류하는 지방질 탄화수소에 의한 것으로 $0.5 \sim 0.8 \text{ mm}$ 의 미세한 입자의 크기로 인해 알콜 세척에도 불구하고 시료표면의 오염이 완전히 제거되지 않은 것에 기인한다(Pimthong and Sanong, 2005). 고온 고압하에서 생성되는 합성 다이아몬드는 대부분 전형적인 Type Ib인데 비해 아주 드물게 산출되는 천연 Type Ib (0.1% 미만) 다이아몬드는 Type Ib와 관련된 흡수 피크($1344, 1128 \text{ cm}^{-1}$) 뿐 아니라 Type Ia와 관련된 미약한 흡수 피크($1282, 1172 \text{ cm}^{-1}$)를 항상 포함한다. 적외선 스펙트럼에서의 이러한 차이는 천연 Type Ib 다이아몬드와 합성 Type Ib 다이아몬드간의 구별을 가능하게 하였다(Shigley *et al.*, 1987). 그러나 Moses 등(1993)과 Shigley 등(1993)에 의하면 합성 다이아몬드 임에도 불구하고 Type Ib와 Ia 흡수피크 특성이 함께 관찰되고 있다고 보고한 바 있다. 그러나 합성다이아몬드에서만만

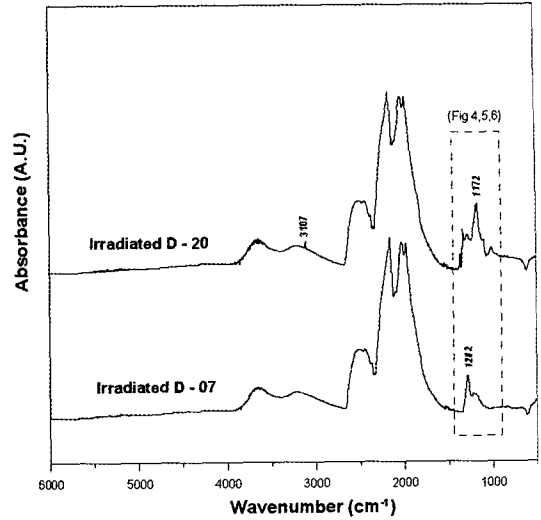


Fig. 3. FTIR spectra of irradiated natural diamonds of Irradiated-20 (Type IaA) and Irradiated-07 (Type IaB).

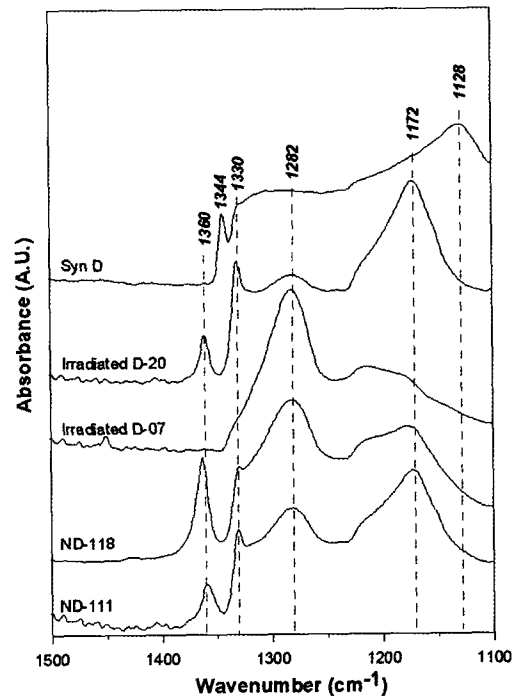


Fig. 4. FTIR spectra between 1100 and 1500 cm^{-1} band observed in natural, synthetic and irradiated diamonds.

나타나는 N^+ 와 관련된 1050 cm^{-1} 의 흡수피크의 존재로 고온고압의 Type Ib 합성 다이아몬드와

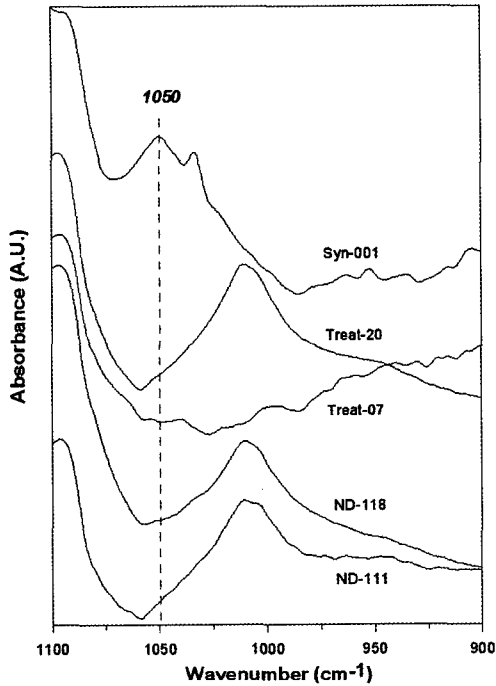


Fig. 5. FTIR spectra of 1050 cm^{-1} band observed in a synthetic diamond of Syn-D (Type Ib).

천연의 Type Ib 다이아몬드를 구별할 수 있다 (그림 5) (Lawson and Kanda, 1993).

방사선 조사에 의해 청색으로 변색된 천연 다이아몬드의 FTIR 스펙트럼 특성은 그림 6과 같다. 붕소에 의한 천연 청색 다이아몬드는 Type Ib에 속하지만 무색 혹은 갈색의 Type Ia 천연 다이아몬드를 방사선 조사하면 청색을 띠게 된다. Irradiated-07 시료는 Type IaA의 전형적인 흡수피크(1281 cm^{-1})를 보여주고 Treat-20은 Type IaB의 전형적인 흡수피크(1172 cm^{-1})와 약한 IaA (1281 cm^{-1})을 보여주고 있어 연구된 시료들은 Type Ia의 천연 다이아몬드를 방사선 조사하여 청색으로 변화시킨 것을 확인하였다. Type Ia 흡수피크를 나타내는 전자빔 조사에 의한 청색 다이아몬드는 Type Ib 흡수피크를 나타내는 붕소함량에 의한 천연 청색 다이아몬드와 구별이 된다. 이외에 방사선 조사의 흔적으로 1450 cm^{-1} 에서 H1a 흡수 피크를 약하게 나타내는데(그림 6) 이는 질소간 틈에 의한 local vibration mode의 발생과 관계되는 것으로 연구된 바에 의하며(Pimthong and Sanong, 2005) 방사선 조사하지 않은 천연 다이아몬드

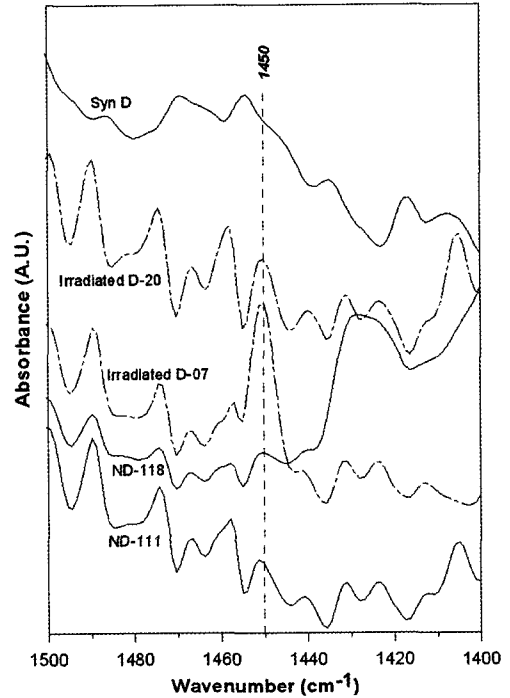


Fig. 6. FTIR spectra of irradiated and non-irradiated natural diamonds and a synthetic diamond. 1450 cm^{-1} band observed in irradiated-07 is due to irradiation.

에서는 나타나지 않는 것이다. 고파수 영역 ($4000 \sim 5000 \text{ cm}^{-1}$)에서 Type Ia 다이아몬드에서 나타나는 결함센터와 관련되는 $4935 (\sim 4940) \text{ cm}^{-1}$ H1b 흡수피크는 조사 및 어닐링 처리된 다이아몬드에서 나타내는데(Pimthong and Sanong, 2005; Moses *et al.*, 1993) 본 연구에서는 아주 미약하게 4935 cm^{-1} 흡수 피크가 관찰되나 그 정도가 매우 미미하여 noise와 구별하기가 어렵다. 방사 조사된 다이아몬드에서 나타나는 독특한 1450 cm^{-1} 와 4940 cm^{-1} 흡수피크가 본 연구에서 강하게 나타나지 않는 것은 사용된 다이아몬드 시료가 어닐링없이 전자빔 조사만 실시한 시료이며 비교적 dose가 낮은 처리과정 때문인 것으로 사료된다.

결론

다이아몬드의 분광학적 특성파악을 목적으로 비파괴적인 FTIR 분광법을 천연, 합성, 방사선 조사되어 청색으로 변한 천연 다이아몬드에 적

용한 결과 다음과 같은 분광학적 특성을 확인할 수 있었다. 2개의 보석질 천연 다이아몬드는 한 쌍의 질소원자들로 구성된 A-center와 관련된 스펙트럼 특징인 1280 cm^{-1} 흡수피크를 나타내는 Type IaA ($A > B$)와 공극둘레에 4개의 질소가 존재하는 B-center ($A < B$)와 관련된 스펙트럼 특징인 1172 cm^{-1} 의 흡수피크를 나타내는 Type IaB를 가지되 약간씩 혼합된 양상을 보이고 있다.

합성 다이아몬드는 고온고압 환경 하에서 인위적으로 만들어진 전형적인 Type Ib 흡수 밴드인 1344 cm^{-1} 와 1128 cm^{-1} 의 흡수피크를 잘 보여주며 천연 Type Ib 다이아몬드에서 관찰되어지는 Type Ia의 적외선 흡수관찰은 보이지 않는다. 또한 천연에서는 나타나지 않고 합성에서만 나타나는 1050 cm^{-1} 의 흡수 피크 존재로 인해 1050 cm^{-1} 흡수피크의 존재 유무가 천연 다이아몬드와 합성 다이아몬드간의 감별 기준이 될 수 있다고 사료된다. 전자빔 조사로 인한 청색의 다이아몬드는 각각 Type IaA와 Type IaB의 특징을 보여주고 있어 천연의 청색 다이아몬드인 Type IIb과 구별되어진다. 방사선 조사된 다이아몬드에서 나타나는 1450 cm^{-1} 의 H1a 흡수피크가 아주 미약하게 관찰되어지나 H1a의 흡수피크만으로는 천연 다이아몬드와 방사선 조사된 다이아몬드 간에 감별 기준이 되기에는 본 연구에서는 충분하지 않은 것으로 사료된다. 따라서 기존의 논문에서 보고한 방사선 조사 후 어넬링 다이아몬드에서 나타나는 특징적인 흡수 피크(1450 cm^{-1} , 4935 cm^{-1})에 대한 방사능 종류, 조사량과 어넬링에 관련된 분광학적 특성변화에 대한 추가적인 연구가 필요한 것으로 생각된다.

감사의 글

본 논문의 질적 향상에 좋은 조언을 해주신 심사위원께 진심으로 감사를 드립니다. 본 연구는 원자력연구기반확충사업(전자빔조사에 의한 보석광물의 가치 향상에 대한 연구)의 지원을 받아서 수행되었다.

참 고 문 헌

- 김종량, 장운득, 손수학, 김종근, 김정진 (2007) NMR을 이용한 천연 및 합성 다이아몬드의 특성 분석 연구. 한국광물학회지, 20, 97-102.
- Dyer, H.B., Raal, F.A., Du Preez L. and Loubser J.H. (1965) Optical absorption features associated with paramagnetic nitrogen in diamond. Phil. Mag., 11, 763.
- Ferrer N. and Nogues-Carulla J.M. (1996) Characterisation study of cut gem diamond by IR spectroscopy. Diamond and Relat. Mater., 5, 598-602
- Lawson S.C and Kanda H. (1993) Nickel in diamond: An annealing study. Diamond and Relat. Mater., 2, 130-135.
- Linares R.C. Doering P. (1999) Properties of large single crystal diamond. Diamond and Relat. Mater., 8, 909-915.
- Moses T.M., Reinitz I., Fritsch E. and Shigley J.E. (1993) Two treated-color synthetic red diamonds seen in the trade. Gems and Gem., 29, 182-190.
- Pimthong T. and Sanong E. (2005) FTIR Spectra of faceted diamonds and diamond simulants. Diamond and Relat. Mater., 14, 1592-1599.
- Shigley J.E., Fritsch E., Stockton C.M, Koivula J.I., Fryer C.W. and Kane R.E. (1986) The gemological properties of The Sumitomo Gem-quality synthetic yellow diamonds. Gems and Gem., 22, 192-208.
- Shigley J.E., Fritsch E., Stockton C.M, Koivula J.I., Fryer C.W. and Kane R. E., Hargett D.R., Welch C.W., (1987) The gemological properties of The De Beers Gem-quality synthetic diamonds. Gems and Gem., 23, 187-206.
- Shigley J.E., Fritsch E., Koivula J.I., Sobolev N.V., Malinovsky I.Y. and Pal'yanov Y.N. (1993) The gemological properties of Russian gem-quality synthetic yellow diamonds. Gems and Gem., 29, 228-248.
- Shigley J.E. (1999) The ongoing challenge of diamond identification. Gems and Gem., 35, 80-81.
- Shigley J.E. (2000) Treated and synthetic gem materials. Curr. Sci., 79, 1566-1571.

2007년 7월 24일 원고접수, 2007년 9월 11일 게재승인.