

## 보석용 다이아몬드의 타입별 광학적 특성 연구

### Study on the Optical Characteristics of Gem Diamonds

손 수 학 (Shoo Hack Shon)<sup>1</sup> · 장 윤 득 (Yun Deuk Jang)<sup>1\*</sup> · 김 종 랑 (Jong Rang Kim)<sup>1</sup>  
배 종 혁 (Jong Hyuck Bai)<sup>2</sup> · 김 종 근 (Jong Gun Kim)<sup>3</sup> · 김 정 진 (Jeong Jin Kim)<sup>4</sup>

<sup>1</sup>경북대학교 자연과학대학 지질학과

Department of Geology, Kyungpook National University, Daegu 702-701, Korea

<sup>2</sup>중앙보석감정원

Central Gemological Institute, Busan, Korea

<sup>3</sup>대구산업정보대학 보석감정학과

Department of Gemology, Daegu Polytechnic College, Daegu, Korea

<sup>4</sup>안동대학교 지구환경과학과

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

요약: 보석광물로서 거래되는 천연 다이아몬드의 타입별 분포와 각 타입별 다이아몬드의 광학적 특성을 조사하여 다이아몬드의 타입과 광학적 특성 사이에 존재하는 관련성을 관찰하였다. 조사된 다이아몬드 시료의 모두가 타입Ia으로 분류되었는데 A집합체만을 가지는 타입IaA, B집합체만을 가지는 타입IaB, 그리고 A집합체와 B집합체를 동시에 함께 가지는 타입IaAB로 세분되었다. A집합체보다 B집합체가 상대적으로 증가할수록 N3센터의 증가, 청색 형광반응의 증가 및 응력현상의 불규칙성이 증가하는 현상이 관찰되었다. 이와 같은 다이아몬드의 특성 변화는 A집합체에서 B집합체로 변화하는 질소의 집합화 과정에서 부수적으로 발생하는 N3센터와 전위의 형성에 의한 광학적 현상과 일치하므로 다이아몬드 타입과 광학적 특성사이에 밀접한 관련성이 존재하는 것을 추론된다.

주요어: 다이아몬드, 보석, 광학적 특성, 질소 집합체, 응력

**ABSTRACT:** Notable characteristics are found between diamond types and observed optical properties from the analysis of natural diamonds in market as a gem mineral. All of the diamond samples observed are classified into type Ia, which can be subdivided type IaA containing only A aggregates, type IaB containing only B aggregates, and type IaAB containing both A aggregates and B aggregates in detail. As B aggregates more relatively increase than A aggregates. It is possible to find out that an increase of N3 center, an enhancement of blue fluorescence reaction, and an intensification of irregularity in the strain pattern. Because the property change of diamond mentioned above are consistent with optical phenomenon caused by dislocation and with N3 center produced by changes of nitrogen aggregation process from A aggregate to B aggregate. There is a close relation between diamond type and optical properties.

**Key words:** diamond, gemstone, optical character, nitrogen aggregate, strain

\*교신저자: jangyd@knu.ac.kr

## 서 론

자연계에서 산출되는 천연 다이아몬드의 약 98%는 광학적 흡수기법으로 측정될 수 있을 만큼 충분한 농도의 질소를 함유하며, 다이아몬드 내에 함유된 질소는 그 분포 특성에 따라 몇 가지 타입의 집합체로 분류된다(Field, 1992). 탄소로 구성된 다이아몬드의 주요 불순물인 질소와 미량으로 수반되는 붕소는 다이아몬드의 결합에 관여하여 광학적 흡수 특성을 생성하며 그 특성에 기초하여 다이아몬드의 타입을 분류하는 체계가 형성된다. Robertson 등(1934)은 이를 근거로 일찍이 다이아몬드를 타입I와 타입II로 분류하였다. 현재 일반적으로 사용되는 다이아몬드 타입에 대한 분류 체계는 Dyer 등(1965)에 의해 이루어졌다. 다이아몬드에 존재하는 질소의 양과 그 집합상태에 따라 적외선 흡수대가 다르게 관찰되는데 불순물인 질소의 존재에 의하여 흡수대가 관찰되면 타입I으로 분류하고 질소의 양이 아주 미약하여 흡수대가 관찰되지 않으면 타입II로 분류한다. 타입I 다이아몬드는 질소의 집합상태에 따라 다시 세분되는데, 질소가 단독으로 탄소를 치환하여 존재하는 경우 타입Ib로 분류되는데 타입Ib 다이아몬드는 Dyer 등(1965)에 의해 FTIR 흡수를 사용하여 그 존재가 확인되었다. 합성다이아몬드는 합성 도중에 주입되는 질소에 기인하여 대부분 타입Ib에 해당되나 천연다이아몬드에서는 전체 산출되는 양에서 약 0.1% 정도로 희귀한 다이아몬드에 속한다. 타입Ib 다이아몬드는  $1130\text{ cm}^{-1}$ 에서 광학적 흡수대가 관찰되는 특징을 가진다. 질소가 단독으로 존재하는 타입Ib 다이아몬드에 비하여 한 개 이상의 질소가 집합체로 존재하는 다이아몬드를 타입Ia 다이아몬드라고 분류한다. 타입Ia 다이아몬드의 질소는 질소 집합체의 양상에 따라 질소 두개가 쌍으로 존재하는 A집합체와 하나의 공공(Vacancy) 둘레에 4개의 질소가 둘러싸고 있는 B집합체로 세분되어지며 전자의 질소집합체를 가지는 다이아몬드를 타입IaA로 분류하고 후자를 타입IaB로 분류한다. A집합체와 B집합체는 Sutherland 등(1954)에 의해 처음으로 보고되었는데 A집합체는  $1285\text{ cm}^{-1}$ 에 흡수대를 보이는 특징을 가지며 B집합체는  $1175\text{ cm}^{-1}$ 에 흡수대를 보이는 특징을 가진다. 대부분의 보석용 천연다이아몬드는

주로 A집합체를 가지며 B집합체를 소량 수반하나 B집합체만을 가지는 경우는 아주 희귀하다(Davies, 1977). FTIR 흡수 피크가 거의 관찰되지 않을 정도로 질소가 거의 없는 타입II 다이아몬드는 전체 천연다이아몬드 산출량의 1 내지 2% 정도로 매우 희귀하다. 타입II 다이아몬드 중에서 붕소에 의한 광학적 흡수가 관찰될 때 타입Ib 다이아몬드로 분류하는데, Custers(1952)에 의해 최초로 발견되었으며 극히 희귀하다. FTIR 흡수 피크가 거의 관찰되지 않을 정도로 질소가 거의 없는 타입II 다이아몬드 중에서 붕소에 의한 특별한 광학적 흡수를 보이지 않는 나머지는 타입IIa 다이아몬드로 분류되며 일반적으로 CVD방법에 의한 합성다이아몬드(chemical vapor deposited diamond)가 여기에 속한다.

Evans(1979)는 다이아몬드가 형성되는 동안 질소는 다이아몬드 내에 단독 질소 형태로 유입되어 존재하나 지구 내부의 높은 고온 및 고압환경에서 오랫동안 머물면서 단독 질소가 천천히 이동하여 다양한 타입의 질소집합체를 형성한다는 것을 제안하였다. 다이아몬드의 질소 집합체에 대한 기존의 많은 연구결과로부터 하나의 일반적인 질소집합체 진화모형을 다음과 같이 설정할 수 있다. 지구 내부의 다이아몬드가 형성되는 위치에서 약  $1200^{\circ}\text{C}$ 의 온도와 약  $10^{19}$ 년 이상의 기간을 거치면서 단독질소에서 질소 집합체로 진화되어가며 그 첫 단계로 질소가 쌍으로 이루어진 A집합체를 형성하고 진화가 지속적으로 진행되면 4개의 질소가 공공(vacancy)을 둘러싸는 B집합체를 형성하게 되며 이때 부수적인 반응으로 공공 둘레에 3개의 질소가 존재하는 N3센터도 형성될 수 있다. 이 N3센터의 농도는 B집합체의 농도와 서로 밀접한 상관관계를 가지는 것으로 알려져 있다.

본 연구는 현재 한국 다이아몬드시장에서 무작위로 선택된 다이아몬드 시료를 기초로 각 타입별 다이아몬드의 분포 상황을 규명하고, 분류된 각 타입별 다이아몬드의 N3센터와 응력현상(strain)의 관련성 및 자외선 장파( $365\text{ nm}$ )에 의한 형광반응에 대한 양태를 조사 분석하여, 다이아몬드 진화과정의 질소 집합화 과정에 대한 모델에 근거하여 다이아몬드의 타입과 광학적 현상 간의 관련특성의 규명을 목적으로 한다.

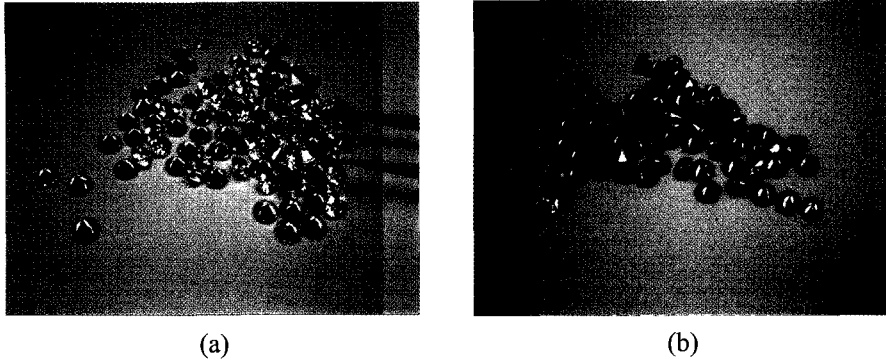


Fig. 1. (a) Colorless diamonds and (b) brown diamonds used for selection of suitable samples.

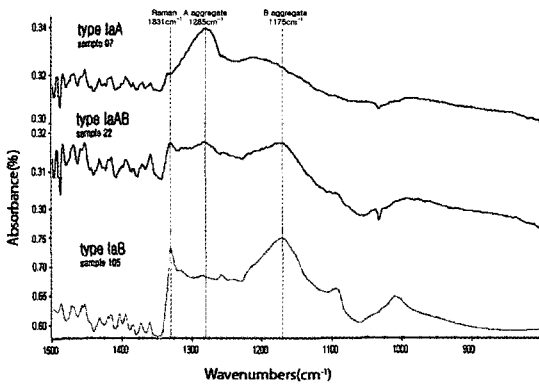


Fig. 2. FTIR absorption spectra of diamonds: Type IaA, Type IaAB and Type IaB.

### 시 료

본 연구에서 사용된 시료는 라운드 브릴리언트 커트로 커팅된 128점의 보석용 다이아몬드로서 중량이 약 0.2 ct의 무색 다이아몬드 100 점과 중량이 0.1 ct 내지 0.5 ct에 해당하는 갈색 다이아몬드 28점으로 구성된다(그림 1). 연구시료 중 무색 다이아몬드의 등급은 GIA등급 기준으로 칼라등급은 D에서 I등급에 해당하며 투명도등급은 SI2에서 I1사이에 위치하며, 갈색 다이아몬드는 팬시칼라에 해당하며 투명도 등급은 VS2에서 SI2사이에 위치한다.

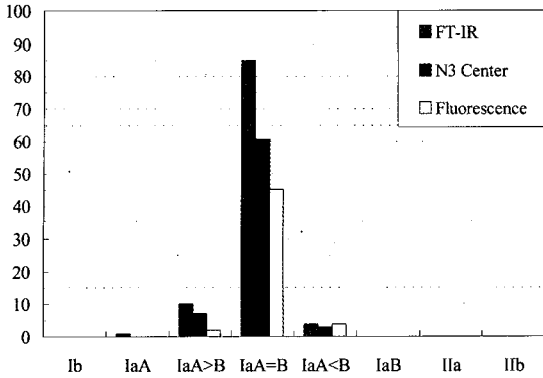
### 실험방법

시료에 대한 적외선 흡수 스펙트럼은 DTGS detector가 장착된 Nicolet 380 FTIR을 이용하여

해상도  $4 \text{ cm}^{-1}$  범위로 측정하였다. 모든 스펙트럼은 high signal/noise ratio를 얻기 위해 1000 및 3000 scan으로 실온에서 측정하였으며 작은 사이즈의 샘플 측정을 용이하게 하기 위해 DRIFT (diffuse reflectance) accessory와 Beam condenser 6X accessory를 적절하게 조절하여 사용하였다. 적외선 분석영역 중에서 중적외선과 일부 근적외선의 측정은 XT-KBr beam splitter와 근적외선 소스를 적용하였다. 측정된 스펙트럼은 소프트웨어 OMNIC을 이용하여 자료를 정리하였다. FTIR 측정 후 N3센터에 의한 415.2 nm 흡수선(cape line)의 유무를 판단하기 위해 케이프선 검출기(cape detector)를 이용하였다. 다이아몬드 내부에서 나타나는 응력현상의 정도는 자체 설계 제작한 교차편광필터를 장착시킨 보석용 실체현미경(10x-45x)을 이용하여 투과조명 하에서 관찰하였다. 다이아몬드의 형광반응은 GIAGEM 자외선형광기를 사용하여 자외선 장파(365 nm)에서 반응하는 다이아몬드의 형광현상을 관찰하였다.

### 결과 및 토의

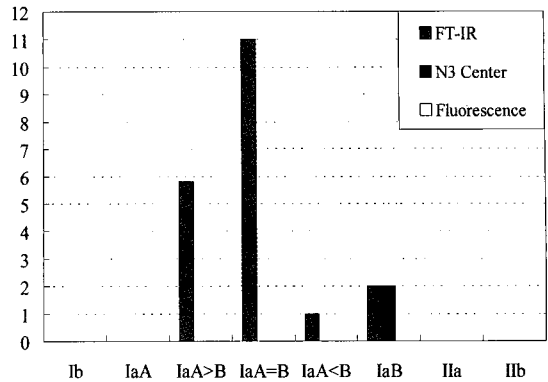
현재 한국 다이아몬드시장에서 무작위로 선택된 128개의 다이아몬드 시료를 FTIR로 측정 한 결과, 일반적으로 타입IaA와 타입IaB 그리고 A집합체와 B집합체를 동시에 가지는 타입IaAB의 적외선 흡수스펙트럼이 관찰되었다(그림 2). A집합체를 가지는 시료는  $1285 \text{ cm}^{-1}$ 에서 특징적인 흡수 피크가 관찰되었고, B집합체를 가지는 시료는  $1175 \text{ cm}^{-1}$ 에서 특징적인 흡수 피크가



**Fig. 3.** Distribution of colorless diamonds with respect to optical characteristics such as FT-IR, N3 center and Fluorescence.

관찰되었다. 조사된 시료 중에서 가장 빈번하게 관찰된 다이아몬드 타입 IaAB는 1285 cm<sup>-1</sup>와 1175 cm<sup>-1</sup>의 흡수 피크를 동시에 가지는 것으로 조사되었다. 그리고 1331 cm<sup>-1</sup>에서 라만 피크가 나타난다.

조사된 100개의 무색다이아몬드에 대한 타입별 분포와 각 타입의 다이아몬드의 광학적 특성의 분포를 그림 3에 표시하였다. 시료로 사용된 모든 다이아몬드가 타입 Ia에 속하는데 그 중 1개의 다이아몬드가 A집합체를 가지는 타입 IaA이며 나머지 99개의 다이아몬드가 A집합체와 B집합체를 동시에 가지는 타입 IaAB에 속한다. A집합체가 B집합체 보다 상대적으로 많은 다이아몬드 타입인 타입 IaA > B가 10개, B집합체가 A집합체보다 상대적으로 많은 다이아몬드 타입인 타입 IaA < B가 4개 시료에서 관찰되었다. 거의 같은 양의 A집합체와 B집합체를 가지는 다이아몬드 타입인 타입 IaAB시료가 85개인 것으로 관찰되었다. 한국 내에서 유통되는 다이아몬드의 타입별 분포현황 조사 결과는 “보석용 다이아몬드가 일반적으로 B집합체에 비하여 상대적으로 A집합체를 많이 가지며 순수한 B집합체를 가지는 다이아몬드는 상대적으로 희귀할 것이다”고 주장한 Davies(1977)의 연구결과와 일치한다. 본 연구에 선택된 시료들에 대하여 케이프션 검출기(cape detector)를 이용하여 N3센터에 의한 흡수선(415.2 nm)의 유무를 관찰한 결과, B집합체의 양이 증가할수록 N3센터의 흡수선의 존재가능성이 증가하는 현상을 보인다(그림 3). Mainwood(1994)는 B집합체의



**Fig. 4.** Distribution of brown diamonds with respect to optical characteristics such as FT-IR, N3 center and Fluorescence.

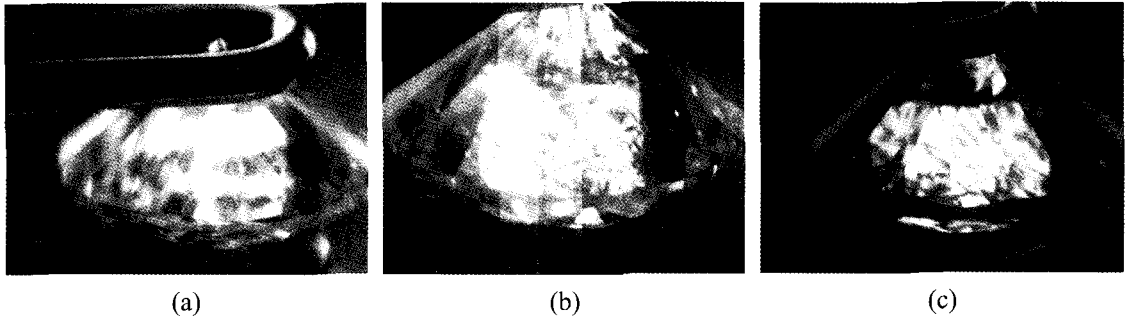
형성은 A집합체의 해체와 재조합 과정을 통하여 발생하는데 N3센터는 A집합체가 B집합체로 진화되는 중간단계에서 형성되는 것으로 제안하면서 그 메커니즘을 다음 방정식으로 표현하였다.

$$A \rightarrow N + N \quad (1)$$

$$N + A = N3 + C_{int} \quad (2)$$

$$N + N3 = B \quad (3)$$

여기에서 A는 A집합체, N은 단독질소, N3는 N3센터, B는 B집합체 그리고 C<sub>int</sub>는 침입된 탄소이다. 이 과정에 따라 N3센터의 형성은 B집합체 형성 과정의 중간 생산물(intermediate product)이므로 연구시료에서 관찰된 N3센터의 증가와 B집합체 사이의 밀접한 상관관계와 부합한다. 자외선 장파(365 nm)에 의한 청색 형광반응에서도 케이프션 검출기(cape detector) 조사결과와 유사한 경향을 보인다. 청색 형광반응이 B집합체의 양이 증가할수록 그 정도가 더 많아지는 것으로 관찰되는데, 이 결과는 Collins(1982)의 설명과 잘 부합한다. 청색형광은 N3센터에 의한 415.2 nm ZPL(zero phonon line)의 발광에 의한 것으로 N3센터의 양에 비례하며 동시에 A집합체의 양에 반비례한다. 즉 B집합체의 양이 증가할수록 청색 형광반응이 더 많이 관찰될 수 있다. 교차편광필터를 장착한 보석용 현미경 하에서 관찰한 다이아몬드의 응력



**Fig. 5.** Strain patterns of diamonds studied: (a) Regular strain pattern in colorless diamond with A aggregate, (b) Irregular strain pattern in colorless diamond with B aggregate and (c) Irregular strain pattern in brown diamond.

현상(strain)은 A집합체에서 B집합체로 갈수록 규칙적인 응력현상에서 불규칙한 응력현상이 많이 나타나며 그 정도가 심해지는 경향이 관찰되었다(그림 5). Barry (1986)에 의해 보이다이이트(voidites)라고 불리는 새로운 질소결합이 불규칙한 응력현상을 보이는 다이아몬드에서 발견되었는데 이들 다이아몬드는 불순물인 질소가 무리로 존재하는 작은판(platelets)과 전위환(dislocation loop)을 동반하는 것으로 A집합체에서 B집합체로 변화하는 마지막단계에 이른 것으로 해석되고 있다. 교차편광필터 하에서 관찰되는 응력현상과 B집합체와의 관련성은 이러한 응력현상이 보이다이이트(voidites), 작은판(platelets) 그리고 전위환(dislocation loop)과 밀접한 관련성이 있다는 추론을 가능하게 한다.

28개의 갈색 다이아몬드의 타입별 분포와 각 타입의 광학적 특성은 그림 4와 같다. 갈색 다이아몬드 역시 모두 타입Ia에 속하는 것으로 조사되었으며 타입IaB가 2개 존재하나 나머지 시료는 모두 A집합체와 B집합체를 동시에 가지므로 타입별 분포경향은 무색 다이아몬드의 타입분포와 거의 유사하다. N3센터를 지시하는 415.2 nm 피크를 찾기 위하여 케이프선 검출기(cape detector)를 이용한 조사 작업을 수행하였으나 갈색 다이아몬드에서 N3센터는 전혀 발견되지 않았고 자외선 장파 하에서의 형광반응 역시 관찰되지 않았다. 갈색 흡수스펙트럼이 가시광선 전 영역을 피복하여 N3센터의 흡수선이 이에 중첩되어 관찰되므로 N3센터의 흡수선이 관찰되기 어려우며 동일한 연유로 자외선 장파 하에서 청색 형광반응 역시 관찰되기 어렵다

(Prins 1993). 교차편광필터 하에서 관찰한 갈색 다이아몬드의 스트레인은 무색다이아몬드에 비하여 보다 강한 간섭색을 보이는 불규칙한 응력현상을 나타낸다(그림 5). 일반적으로 적갈색과 자갈색의 천연 다이아몬드에서 갈색 계열의 색은 소성변형(plastic deformation)과 전위(dislocation)에 의해서 생성된다(Field, 1992). 조사된 갈색 다이아몬드는 소성변형과 전위가 무색 다이아몬드 보다 강하게 일어나서 매우 불규칙한 응력현상을 보이는 것으로 생각된다.

## 결 론

한국 다이아몬드시장에서 무작위로 선택된 100개의 무색 다이아몬드와 28개의 갈색 다이아몬드 시료에 대하여 FTIR, 현미경 및 자외선 형광기로 광학적인 특성을 조사한 결과 다음과 같은 특성을 가지고 있다. 조사된 다이아몬드는 모두 타입Ia이며 그 중에서 대부분 A집합체와 B집합체를 동시에 가지는 타입IaAB로 구성되어 있으며, B집합체가 증가할수록 N3센터가 증가하고, 자외선 장파 하에서의 청색 형광반응이 증가하며, 다이아몬드 내의 응력현상의 불규칙성이 증가하는 경향이 관찰되었다. 이와 같은 다이아몬드의 광학적 특성은 Evans (1992), Mainwood (1994) 등의 수많은 연구자들에 의해 정립되어진 다이아몬드 진화모델과 적절히 연관되어지는 것으로 생각된다. 다이아몬드 형성 초기에 유입된 단독 질소가 다이아몬드의 진화와 더불어 A집합체를 형성하고 더 나아가 B집합체를 형성하는데 그 과정에 부가적으로 N3센

터와 작은판(platelet)이 형성되며 전위환(dislocation loop)과 보이다이트(voidite)가 형성되어 관찰된 광학적 현상들을 형성한 것으로 해석되므로, 조사된 천연 다이아몬드의 타입별 분포와 각 타입별 다이아몬드의 광학적 특성 사이에 특별한 관련성이 존재하는 것으로 추론된다.

## 사 사

본 논문의 질적 향상에 좋은 조언을 해주신 부산대학교 양경희 교수님과 익명의 심사위원께 진심으로 감사드립니다. 본 연구는 원자력연구기반확충사업(전자빔 조사에 의한 보석 광물의 가치 향상에 대한 연구)의 지원을 받아서 수행되었다. 한국 기초과학지원연구소의 실험분석 지원에 감사사를 드린다.

## 참 고 문 헌

- Barry J.C. (1986) Voidites in diamond - do they contain nitrogen? *Ultramicroscopy* 20(1-2) 169-176.
- Collins A.T. (1982) Colour center in diamond, *J. gemmol.* 18(1).
- Custers J. F.H. (1952) Unusual phosphorescence of a diamond, *Physica* 2, 18, 489-496.
- Davies G. (1977) Charge states of the vacancy in diamond, *Nature* 269, 498.
- 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.
- Evans T. (1979) In: *The properties of Diamond.* Field J. E.(ed.), Academic Press, London, p.403.
- Evans T. (1992) Aggregation of nitrogen in diamond, In: Field J.E., *The properties of natural and synthetic diamond*, chapter 6. Academic Press, London, pp. 259-290.
- Field J.E.(ed.) (1992) *The properties of Natural and Synthetic Diamond*, Academic Press, London.
- Mainwood A. (1994) Nitrogen and nitrogen-vacancy complexes and their formation in diamond, *Phys. Rev.* 49, 7934.
- Prins J.F. (1993a) Non-CVD methods of diamond growth at low pressures, *Diamond and related materials* 2, 646.
- Robertson R., Fox J.J., Martin A.E. (1934) *Phil. Trans. R. Soc. London A* 232, 463.
- Sutherland G.B.B.M., Blackwell D.E., Simeral W.G. (1954) The Problem of the Two Types of Diamond, *Nature* 174, 901.

---

2007년 4월 6일 원고접수, 2007년 6월 15일 게재승인.