

Characterization of ruby single crystal grown by PbO-B₂O₃ flux

Min-Hee Cho, Jin-Gyo Seo*, Yong-Kil Ahn and Jong-Wan Park*[†]

Department of Materials & Chemical Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

*Division of Materials Science & Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

(Received May 28, 2009)

(Revised June 15, 2009)

(Accepted June 25, 2009)

Abstract In this study, ruby single crystals were successfully grown by flux method using an alumina crucible. The alumina crucible can be a substitute for the platinum crucible of high price. The ruby single crystals were grown in the temperature range of 915~1350°C for 240 h, using PbO-B₂O₃ mixture. The grown ruby crystals with 9.02 × 6.36 mm in size exhibited red color and were transparent. The optical and structural properties were examined by UV-VIS spectrometry, FT-IR and XRD. The optical properties of these crystals were similar to those of the natural ruby and synthetic ruby grown by other methods.

Key words Ruby single crystals, Flux method, Alumina crucible

PbO-B₂O₃ 플럭스에 의해 성장한 루비단결정의 특성평가

조민희, 서진교*, 안용길, 박종완*[†]

한양대학교 공학대학원 보석학과, 서울, 133-791

*한양대학교 공과대학 신소재공학과, 서울, 1337-791

(2009년 5월 28일 접수)

(2009년 6월 15일 심사완료)

(2009년 6월 25일 게재확정)

요약 기존의 합성방법에 사용되는 백금 도가니의 단점을 보완할 수 있는 알루미나 도가니를 사용하여 천연 및 기존의 합성루비와 유사한 적색의 투명한 결정을 성장시켰다. PbO-B₂O₃ 가 혼합된 플럭스를 사용하여 915~1350°C의 온도에서 약 240시간 실험 후 최대 9.02 × 6.36 mm 투명한 적색의 결정이 성장되었다. 이 결정을 보석학적 기초검사를 통하여 굴절률, 내포물, 비중 등의 특성과 FT-IR, UV-VIS spectrometer 및 XRD 를 사용하여 기존의 합성루비 및 천연루비의 특성과 비교 분석하였다.

1. 서론

커런덤(corundum-Al₂O₃)의 변종 중 적색을 루비(ruby)라 하며, 그 외 색상을 나타내는 것은 사파이어(sapphire)라 한다. 순수한 Al₂O₃는 무색이며, 루비의 적색은 Cr⁺³에 의한 것이다. 커런덤은 보석용으로 인기가 많으며, 뛰어난 경도(H9)와 강도 때문에 시계 속 톱니바퀴들의 마모 방지, 치아교정틀, 볼펜 등의 다양한 산업소재로 가치를 인정받고 있다[1, 2]. 그러나 제한된 양과 복잡한 채굴과정을 거치며 천연루비를 얻는 것이 점점 어려워지고

있다[3]. 보석용 및 산업용으로 수요는 점차 증가하는데 맞는 공급은 부족하고, 과학기술의 발전에 의하여 합성보석에 대한 연구는 이미 오래 전부터 다양한 방법에 의하여 이루어지고 있다[4].

루비를 합성하는 방법은 용융체에서의 성장법과 용액으로부터의 성장법 크게 두 가지로 구분할 수 있다. 용융체로부터 성장시키는 방법은 화염용융법(베르누이법), 결정인상법, 존멜팅법, 스킵멜팅법 등이 있으며, 이는 산화알루미늄 분말에 미량의 크롬 등과 같은 전이원소를 doping하여 용융 및 결정화시키는 것이다. 용액으로부터 성장시키는 방법은 알루미늄과 미량의 발색원소가 용융된 상태의 용액으로부터 루비를 결정화시키는 방법으로써 여기에는 플럭스법(용제용융법)과 열수법 두 가지의 성장법이 있다[5]. 일반적으로 플럭스법은 제조하려는

[†]Corresponding author

Tel: +82-2-554-5760

Fax: +82-2-556-5608

E-mail: mani32@hanmail.net

보석물질의 화학성분을 백금 도가니에 넣고, 거기에 다양한 플럭스라는 물질을 추가하여 고온에서 단결정을 성장시키는 합성법이다[3]. 여기에서 플럭스의 역할은 원료물질의 용점을 낮추어 상대적으로 낮은 온도에서 결정의 성장이 일어나도록 하는 것이다[4].

일반적으로 백금 도가니에서 플럭스법으로 루비의 합성이 이루어지고 있는 것과 달리, 2005년 일본에서 알루미늄 도가니에서 루비를 합성하려는 시도를 하였고 그 결과, 루비의 코팅 층이 알루미늄 도가니 벽을 따라 생성되었다[1]. 이에, 본 연구에서는 기존에 사용되어 왔던 고가의 백금 도가니가 아닌 경제성에서 보다 우수한 알루미늄 도가니를 사용하여서도 2005년 일본에서 실험하여 나온 루비의 코팅 층 이상으로 천연 및 기존의 합성 루비와 비슷한 결정을 성장시킬 수 있는 지에 대한 가능성을 알아보았다. 또한 이러한 방법으로 성장된 결정을 기존의 합성루비 및 천연루비와 비교하여 그 특성을 알아보았다.

2. 연구방법

알루미늄 도가니에서 다음의 과정을 통하여 루비결정이 생성되었으며, 이것은 Fig. 1에 나타내었다. Al_2O_3 분말(5 g)에 0.8 wt%의 발색원소인 Cr_2O_3 를 첨가하였다. 여기에 PbO (50 g) 및 B_2O_3 (5 g) 혼합물을 플럭스로 사용하였다. 원료와 플럭스를 섞은 혼합물을 알루미늄 도가니에 넣은 후 전기로(HANKUK YOKOGAWA UP350-01)에서 실험하였다. 여기에서 사용된 알루미늄 도가니의 약 99.5%는 Al_2O_3 성분이다. 본 연구의 원료물질인 Al_2O_3 , Cr_2O_3 각각의 용점은 2050°C , 2435°C 이며,

일반적으로 PbF_2 , PbO-PbF_2 , $\text{Li}_2\text{O-MoO}_3$, $\text{Li}_2\text{O-WO}_3$, $\text{Na}_2\text{O-MoO}_3$, $2\text{PbO-3V}_2\text{O}_5$, $\text{PbF}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 등 플럭스의 종류는 다양하며, 본 연구에서는 $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$ 플럭스를 사용함으로써 보다 낮은 온도에서 결정의 성장이 일어나도록 하였다[6]. 전기로를 270°C/h 의 속도로 1350°C 까지 승온 후 1.8°C/h 속도로 915°C 까지 서서히 하강시켰으며, 전체 약240시간에 걸쳐 실험을 진행하였다. 이때 액체상태로 남아있는 플럭스는 도가니를 집게로 잡고 기울여 흘러내린 후 도가니를 상온에서 방랭 하였다. 이 결과 적색의 투명한 루비결정($9.02 \times 6.36 \text{ mm}$)이 생성되었다.

본 연구를 통해 성장시킨 시료(루비결정)를 보석학적 기초 검사 및 분광학적 분석을 통하여 천연루비(非열처리) 및 기존의 합성 방법으로 알려진 백금 도가니에서 성장된 합성 플럭스 루비, 베르누이 합성 루비와 비교·분석하여 그 특성을 알아보았다. 시료의 광학적 특성은 현미경(Chlight, CLBx-2)을 사용하여 교차편광상태에서 침전법으로 관찰하였다. 굴절률은 Duplex II 굴절계를 이용하여 평면법으로 측정하였고, 비중은 정수법으로 측정하였다. 시료의 분광학적 특성은 자외선-가시광선 분광분석기(UV-VIS spectrometer, Jasco V-650)를 사용하여 $350\sim 800 \text{ nm}$ 에서의 흡광도와 적외선분광분석기(FT-IR, Jasco-4100)를 사용하여 $1500\sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ 에서의 흡광도를 측정하였다. 시료의 결정구조 분석을 위해서 X-선 회절분석(XRD, Rigaku, D. MAX2500)을 사용하였으며, 분석조건은 40 KV, 100 mA로 Cu Ka 파장 1.5418 \AA 를 사용하였다. 각도(2θ)는 $5\sim 80^\circ$ 까지 $0.03^\circ/5.00$ 초의 속도로 실행하였으며 실온에서 분석하였다. 보다 정밀한 측정을 위하여 시료는 두께 0.5 mm 에서 1.5 mm 로 양면을 평행하게 연마를 하였다.

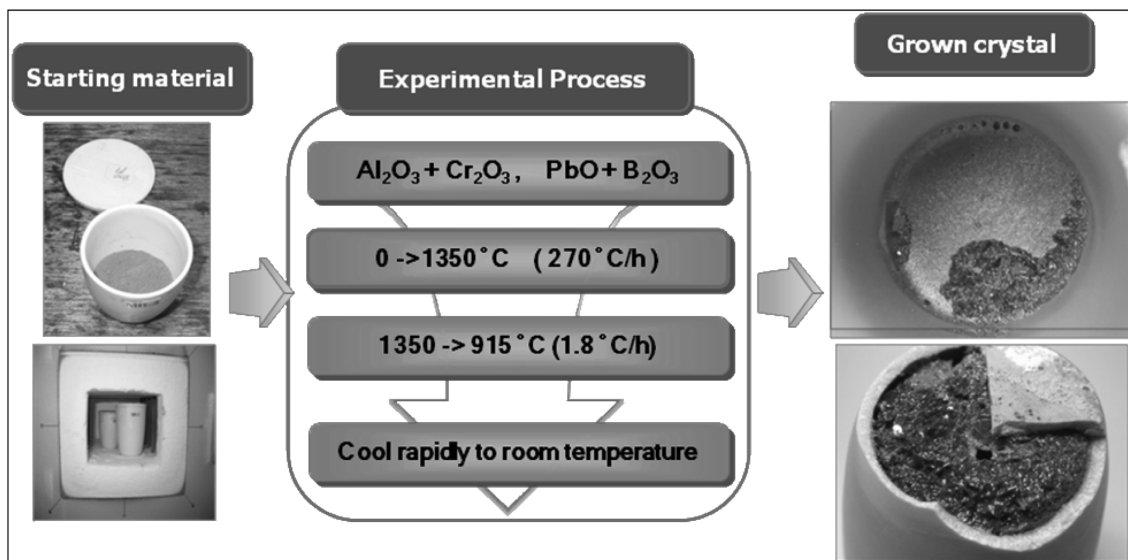


Fig. 1. The process of crystallization of ruby in alumina crucible.

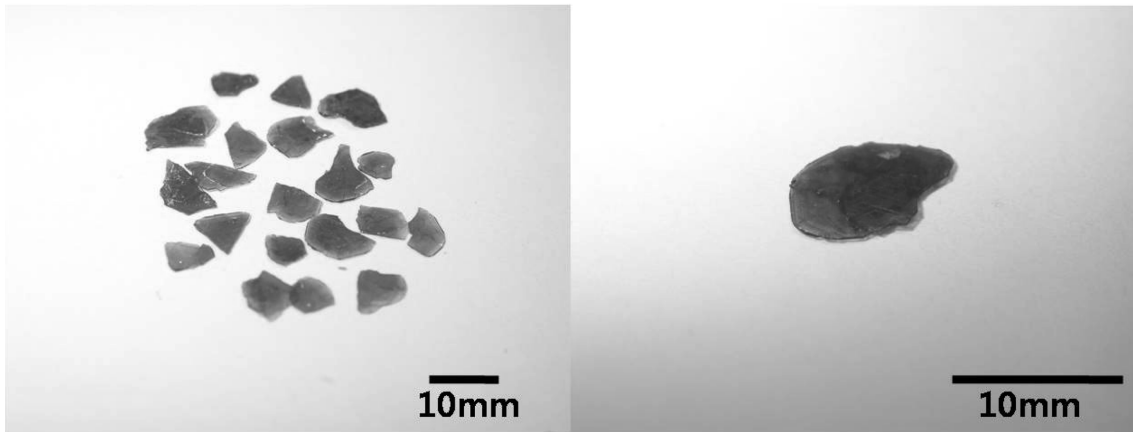


Fig. 2. Photographs of ruby single crystals grown by PbO-B₂O₃ flux in alumina crucible.

3. 결과 및 고찰

3.1. 보석학적 특성

Fig. 2는 알루미나 도가니에서 PbO-B₂O₃ 플럭스를 사용하여 성장시킨 루비결정의 사진이다. 이 사진에서 보는 것과 같이 성장된 루비결정의 색상은 투명한 적색을 띠었으며, 결정의 중심에서 끝으로 갈수록 색이 연하게 나타났으며 유리광택을 나타낸다.

Table 1 성장시킨 루비결정의 보석학적 검사를 통해 나온 결과를 나타내었다. 굴절률은 1.760~1.768로 측정되었으며, 복굴절률은 0.008이고 광학부호는 일축성 네거티브(U-)이다. 적색에서 자주색의 강한 이색성을 나타냈으며, 비중은 4.17으로 일반적인 루비의 특성과 근접하였다. 자외선 형광반응은 장파자외선에서는 거의 반응하지 않거나 약한 적색으로 반응하였으며, 단파 자외선 하에서 약에서 보통의 적색으로 반응하였다.

Fig. 3은 교차 편광 하에서 침전액을 물 (a)와 메틸렌 아이오다이드 (b) 용액을 사용하여 25배 확대한 사진이다. 사진에서 보는 것과 같이 노란색 플럭스가 결정 내·

Table 1
Gemological characteristics of ruby crystal grown by the alumina crucible

Characteristic	Analysis
Color	A transparent red
Refractive index	e = 1.760~1.762 o = 1.768
Birefringence	0.008
Optical character	Uniaxial negative (U-)
Luster	Glass luster
Specific gravity	4.17
Pleochroism	Strong dichroism: red, purple
UV luminescence	Long wave: none to weak red Short wave: weak to medium red
Internal features	Translucent yellow flux Light red outermost zone growth pattern similar to Douros, Ramaura synthetic ruby

외부에 나타났으며, 이것은 결정을 성장 시킬 때 사용한 플럭스인 납에 의한 것으로 여겨진다. 또한 내부 성장패턴이 육안으로 관찰될 정도로 뚜렷하게 나타났으며, 이는 합성 도로스 루비에서 나타나는 “hilllock” 모양의 성장구조와 라마우라 합성루비에서 나타나는 삼각형의 성

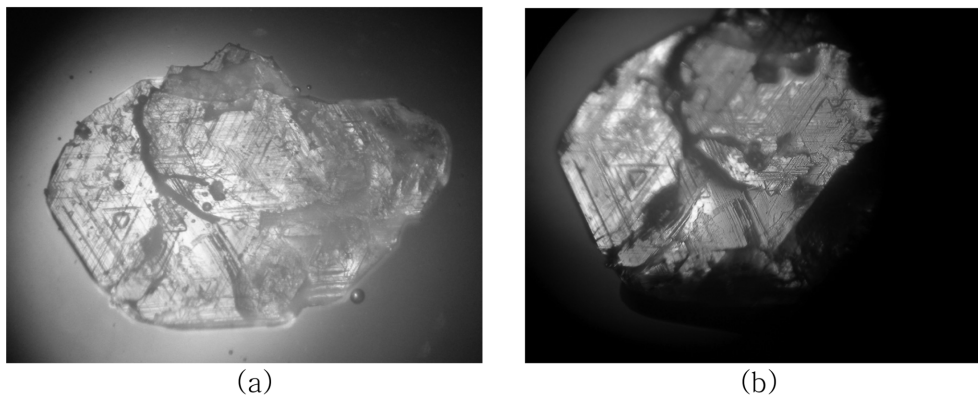


Fig. 3. Photographs of immersion in water (a) and methylene iodide (b), crossed polarizers, magnified 25 ×.

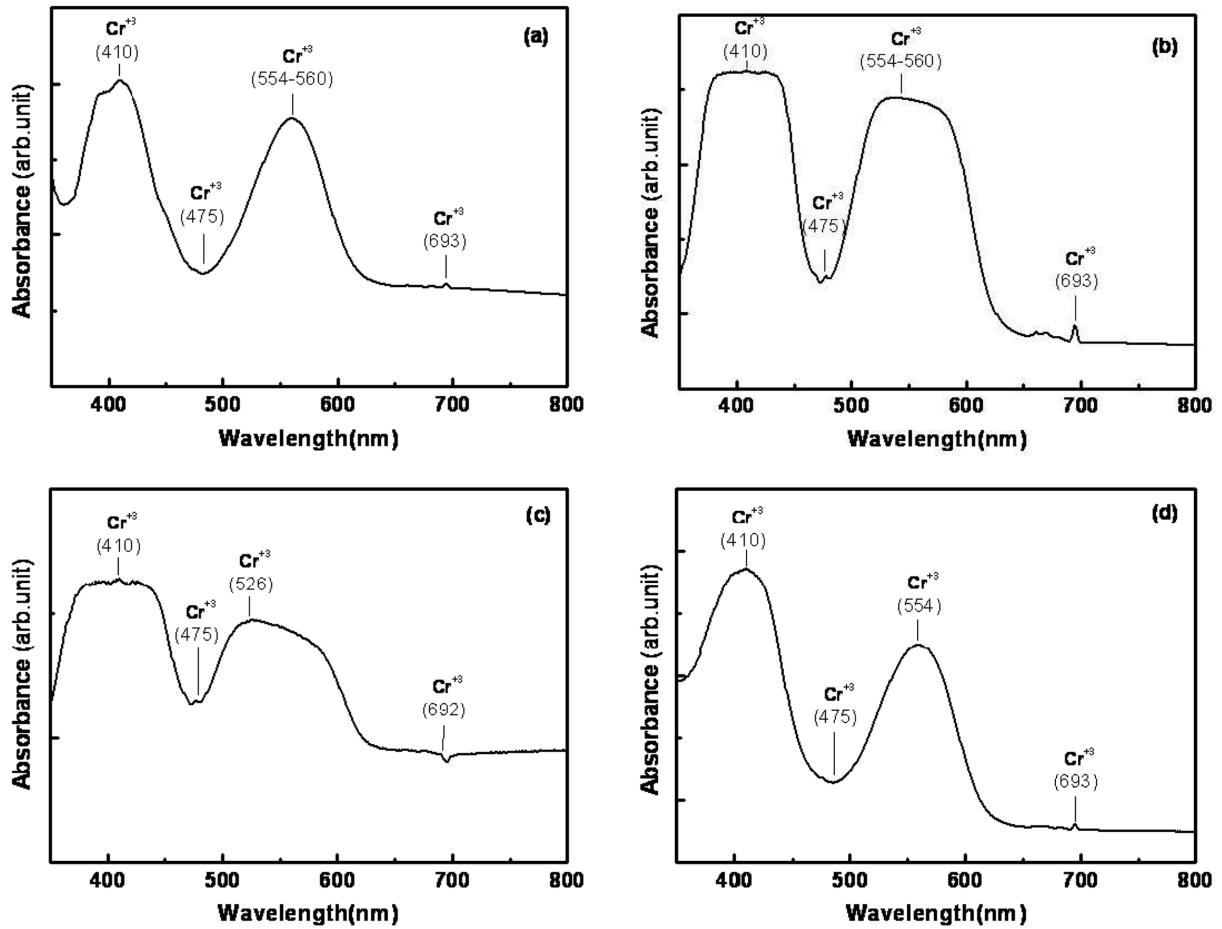


Fig. 4. UV-VIS spectrometer absorption spectra of samples; (a) natural ruby, (b) flux synthetic ruby (platinum crucible), (c) verneuil synthetic ruby, (d) synthetic ruby in this study (alumina crucible).

장구조와 비슷하다[7, 8].

3.2. 자외선-가시광선 분광분석

보석학적 기초 검사를 통하여 루비결정의 기본적인 특성을 확인한 후 자외선-가시광선 분광분석기를 사용하여 천연루비(비열처리) 및 기존의 합성루비(백금 도가니에서 성장된 플럭스 루비, 베르누이법으로 성장된 루비)와 비교하여 그 특성을 분석하였다.

Fig. 4는 자외선-가시광선 분광분석 결과이다. (a)는 천연루비(비열처리), (b)는 백금 도가니에서 성장된 플럭스 합성 루비, (c)는 베르누이 합성 루비 그리고 (d)는 본 연구에서 합성한 루비결정의 흡수패턴이다. Fig. 4에서 보는 바와 같이 자외선-가시광선 영역인 350~800 nm에서 (d)의 알루미나 도가니에서 성장된 루비결정은 410 nm, 554 nm, 693 nm에서 흡수피크가 관찰되었다. 이 흡수패턴은 (a), (b) 그리고 (c)에서도 유사하게 측정되었다. 이 패턴은 루비의 발색원인인 Cr³⁺의 주요 흡수피크와 일치한다. 자외선-가시광선 분광분석을 통하여 성장된

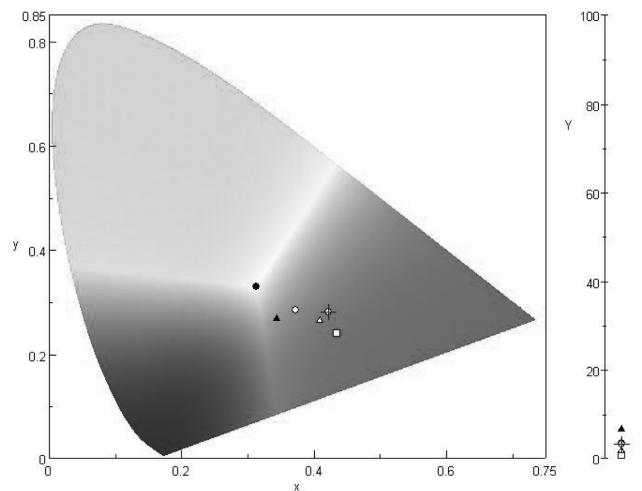


Fig. 5. Chromaticity diagram of samples; ▲ natural ruby, ○ flux synthetic ruby (platinum crucible), □ verneuil synthetic ruby, ⊕, △, synthetic ruby in this study (alumina crucible).

루비결정은 410, 554 nm의 흡수피크의 보색인 자색·적색과 693 nm의 피크에 의한 적색형광이 결합되어 적색

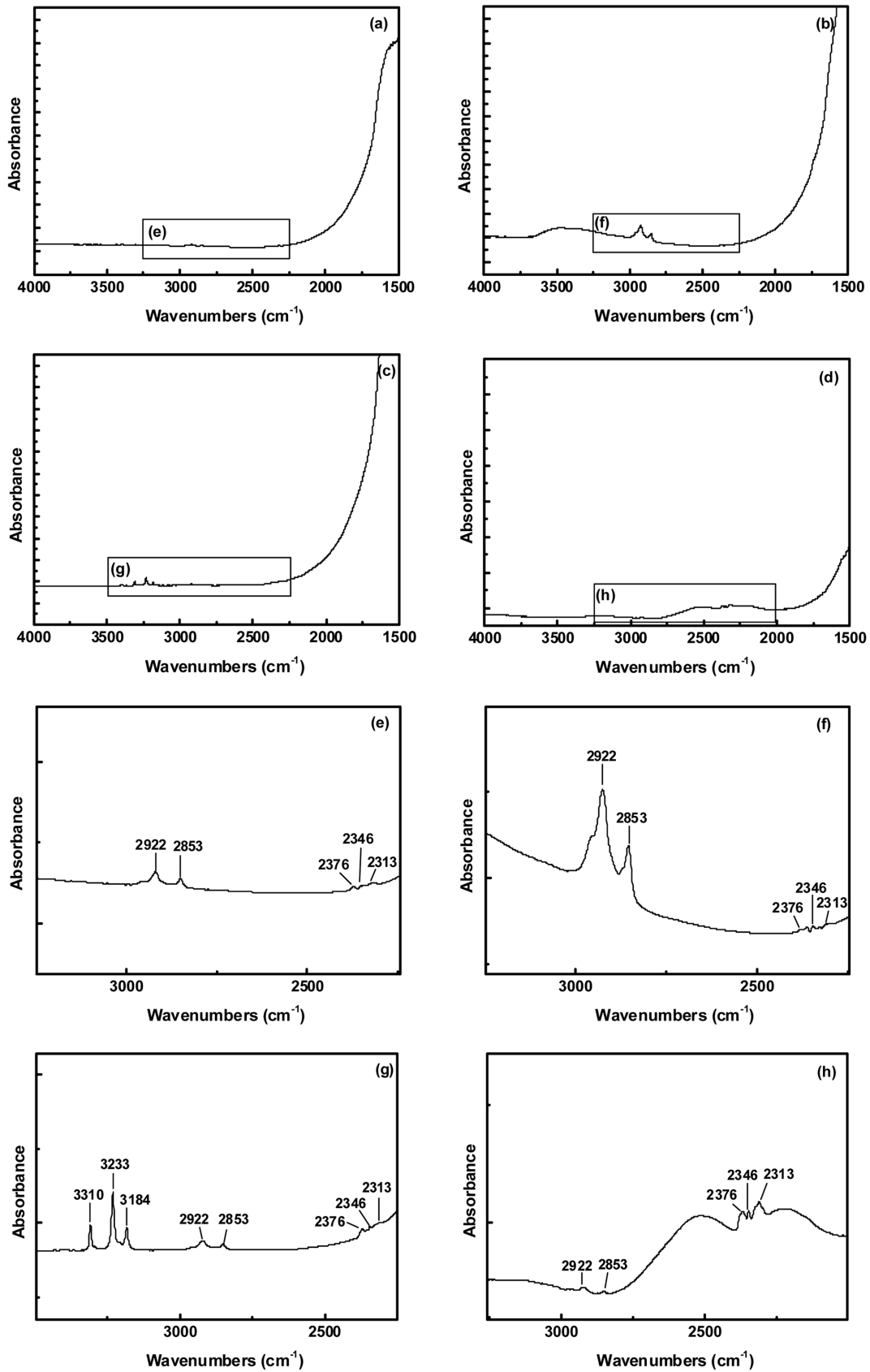


Fig. 6. FT-IR absorption spectra of 1500–4000 cm^{-1} in the region (a–d), enlarged spectra of 2250–3250 cm^{-1} in the region (e–g); (a) natural ruby, (b) flux synthetic ruby (platinum crucible), (c) verneuil synthetic ruby, (d) synthetic ruby in this study (alumina crucible), (e) enlarged spectra of (a), (f) enlarged spectra of (b), (g) enlarged spectra of (c), (h) enlarged spectra of (d).

을 띠게 되었음을 알 수 있었다[9].

Fig. 5는 자외선-가시광선 분광분석결과를 Chromaticity diagram으로 나타내었다. UV-VIS 분광분석에서 베르누이 합성 루비는 526 nm 근처의 흡수, 즉 다른 샘플들과 비교하여 자색이 조금 덜 띠는 것으로 나온 결과에 맞게, Chromaticity diagram에서 베르누이 합성 루비, 본 연구에서 성장시킨 루비, 플릭스 합성 루비 그리고 천연 루비 순서로 보다 선명한 적색에 가깝게 나타남을 알 수 있었다.

본 연구에서 성장시킨 다른 루비들도 천연루비, 플릭스 합성 루비 그리고 베르누이 합성루비와 비교한 결과, 자외선 분광분석 흡수 패턴과 Chromaticity diagram 결과가 거의 동일하였기에 본 논문에서는 제시하지 않았다.

Chromaticity diagram를 통하여 본 연구에서 성장한 루비는 측정된 다른 루비들과 비교하여 볼 때 비교적 적색영역에 위치함을 알 수 있었다.

3.3. 적외선 분광분석

Fig. 6은 FT-IR 측정 결과이다. (a)는 천연루비(비열처리), (b)는 백금 도가니에서 성장된 플릭스합성루비, (c)는 베르누이 합성루비 그리고 (d)는 본 연구에서 합성한 루비이다. (e)~(h)는 (a)~(d)의 각 data 2250~3250 cm^{-1} 영역을 확대한 부분을 나타낸다.

Fig. 6(h)에서 보는 바와 같이 성장된 루비결정에서는 CO_2 와 관련된 2313, 2346, 2376 cm^{-1} 의 흡수와 C-H와 관련된 2853, 2922 cm^{-1} 흡수가 나타났다[10]. 이러한 피크들은 측정된 천연 및 다른 합성 루비에도 공통적으로 측정되었다. 그 외에는 특이한 흡수피크가 관찰되지 않았다. 일반적으로 플릭스루비를 비롯한 대부분의 루비는 적외선분광분석기를 통하여 측정할 때 특징적인 흡수 피크가 나타나지 않는다는 기존의 문헌과 일치하였다 [11-13].

Fig. 6(g)의 베르누이 법으로 합성된 루비에서는 다른 샘플들과는 다르게 3184, 3233, 3310 cm^{-1} O-H 밴드와 관련된 흡수 피크가 나타났다. 이것은 열처리한 일부 몽슈루비, 수열 합성루비, 그리고 베르누이법으로 성장한 합성루비에서 결정구조에서 결합된 미세 또는 극미세한 diaspore($\text{AlO}(\text{OH})$)에 의한 3000~3400 cm^{-1} 영역에서 O-H 밴드가 나타난다는 기존의 자료와 일치함을 보여주었다[11, 14, 15]. 따라서 만약 출처를 잘 모르는 루비의 감정을 할 때, 적외선 스펙트럼에서 OH 관련 피크가 존재한다면 그 샘플은 플릭스로 성장한 합성루비는 아닐 것임을 추측할 수 있고, 본 연구에서 성장한 결정은 플릭스법으로 성장하였기에 적외선분광분석을 통하여 OH 관련 피크 및 다른 특징적인 흡수피크가 존재하지 않는다는 것을 확인하였다.

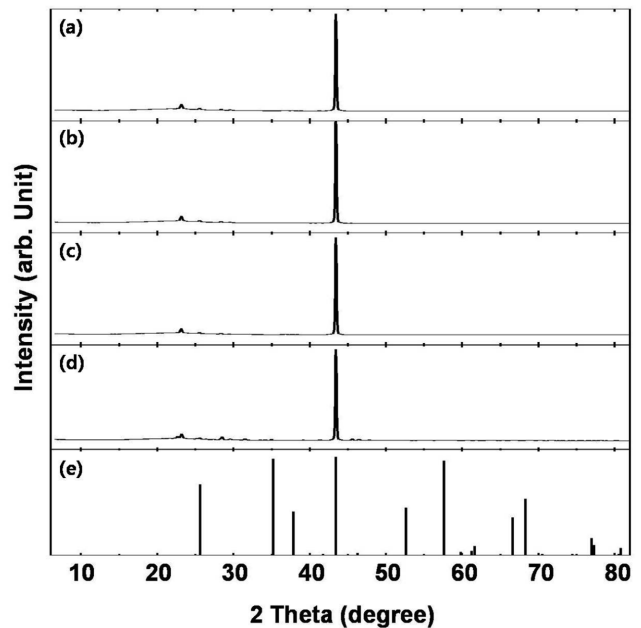


Fig. 7. X-ray diffraction data of samples; (a) natural ruby, (b) flux synthetic ruby (platinum crucible), (c) verneuil synthetic ruby, (d) synthetic ruby in this study (alumina crucible), (e) JCPDS Card.

3.4. X-선 회절 분석

Fig. 7은 X-선 회절 분석 결과를 나타낸다. (a)는 천연루비(비열처리), (b)는 백금 도가니에서 성장된 플릭스 합성 루비, (c)는 베르누이 합성루비 그리고 (d)는 본 연구에서 합성한 루비이다.

이들의 결정성을 비교하기 위하여 X-ray diffraction (XRD)을 이용하여 측정하였다. 측정된 결과는 (e) JCPDS Card(43-1484)를 사용하여 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (corundum)의 수치와 비교하였다.

X-선 회절분석결과 측정된 샘플에서 모두 43.4°에서 주된 peak가 나타났으며, 23°에서 약한 peak가 나타났으며, 이는 산화알루미늄 결정피크이다.

X-선 회절분석결과 JCPDS 43-1484에 의거하여 알루미나 도가니에서 성장시킨 결정이 육방정계 결정을 가진 $a = 4.759 \text{ \AA}$ 과 $c = 12.993 \text{ \AA}$ 으로 고정된 전형적인 커런덤 구조의 루비 결정임을 알 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서 우리는 알루미나 도가니와 $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$ 플릭스를 사용하여 루비결정을 성장 시켰다. 또한 성장된 결정을 천연루비(비열처리) 및 백금 도가니에서 합성된 루비, 그리고 베르누이 법으로 합성된 루비와 비교하여 특성을 비교하였다. 보석학적 기초 검사를 통하여 분석

한 결과 성장된 루비결정은 투명한 적색, 삼각형의 내포물, 유리광택, 1.760~1.768의 굴절률, 플럭스인 납에 의하여 기존의 루비보다 약간 높은 4.17의 비중, 그리고 자외선 형광반응은 대부분 약한 적색을 나타내었다. UV-VIS spectrometer 측정결과 410, 554, 693 nm 부근의 흡수 피크가 관찰되었으며. 이는 루비의 발색원인인 Cr³⁺의 주요 흡수피크와 일치하였다. Chromaticity Diagram을 통하여 성장된 루비결정의 색상이 적색의 영역에 위치함을 알 수 있었다. 1500~4000 cm⁻¹ 영역에서의 FT-IR 측정결과 다른 비교샘플들과 공통적으로 CO₂와 C-H 관련된 피크가 측정되었으며, 그 외에 뚜렷한 흡수피크는 관찰되지 않았다. 마지막으로 X-선 회절 분석 결과 육방정계 결정을 가진 a = 4.759 Å과 c = 12.993 Å으로 고정된 전형적인 커런덤 구조의 루비 결정임을 알 수 있었다.

결론적으로 알루미늄 도가니에서 성장시킨 결정은 판상으로 성장하며, 내부의 성장구조가 육안으로 관찰되는 단점이 있으나, 최대 9.02 × 6.36 mm의 크기으로써, 2005년 일본에서 알루미늄 도가니에서 성장시킨 100~300 μm 두께의 루비 층보다는 결정의 크기에 있어 우세하였다. 전반적인 특성은 천연루비(비열처리) 및 기존의 합성 루비와 유사하였다. 따라서 본 연구를 통하여 기존의 합성방법에 주로 사용되어 온 백금 도가니의 막대한 비용과, 오랜 결정생성시기(최대 약 9개월~12개월)의 단점을 보완하여 경제적인 알루미늄 도가니를 사용하여도 천연 루비와 유사한 결정을 성장시킬 수 있는 가능성을 나타내었으며, 성장된 결정은 멜레 사이즈의 보석용 루비뿐만 아니라 시계부품의 마모 방지, 볼펜 속의 부품 등 산업소재로 사용할 수 있는 가능성을 나타내었다.

참 고 문 헌

[1] K. Teshima, A.T. Suzuki and S. Oishi, "Unique coating

crystals on an aluminum oxide wall by flux evaporation", Chemistry Letters 34 (2005) 1620.

- [2] S.N. Yoon, "Gem identification" (Human Resources Development Service of Korea, Seoul, 2005) p. 337.
- [3] W.S. Kim, "Gemology" (Woosungmunwha, Seoul, 2002) p. 325.
- [4] S. Oishi, K. Teshima and H. Kondo, "Flux growth of hexagonal bipyramidal ruby crystals", Journal of the American Chemical Society 126 (2004) 4768.
- [5] M. Sam, F. Emmanuel, E.S. James, D. Bertrand and M.L. Brendan, "Separating natural and synthetic rubies on the basis of trace-element chemistry", Gems and Gemology 34 (1998) 80.
- [6] N.I. Leonyuk, A.V. Lyutin, V.V. Maltsev, S.N. Barilo, G.L. Bychkov, L.A. Kurnevich, G.A. Emelchenko, V.M. Masalov and A.A. Zhokhov, "Growth and morphology of ruby crystals with unusual chromium concentration", Journal of Crystal Growth 280 (2005) 551.
- [7] H.A. Hanni, K. Schmetzer and H.J. Bernhardt, "Synthetic rubies by Douros: A new challenge for gemologists", Gems and Gemology 30 (1994) 72.
- [8] K. Schmetzer, C.P. Smith, George Bosshart and Olaf Medenbach, "Twinning in Ramaura synthetic rubies", Journal of Gemmology 24 (1994) 87.
- [9] K. Nassau, "The physics and chemistry of color", (Wiley, New York, 1983) p. 89.
- [10] Skoog, Holler, Nieman, "Principles of instrumental analysis" (Jauacademy, Seoul, 2000) p. 480.
- [11] A. Peretti, K. Schmetzer, H.J. Bernhardt and F. Mouawad, "Rubies from Mong Hsu", Gems and Gemology 31 (1994) 2.
- [12] H.A. Peretti and C.P. Smith, "Letter to the editor", Journal of Gemmology 24 (1994) 61.
- [13] R.F. Belt, "Hydrothermal ruby: Infrared spectra and X-ray topography", Journal of Applied Physics 38 (1967) 2688.
- [14] C.P. Smith, "A contribution to understanding the infrared spectra of Mong Hsu rubies", Journal of Gemmology 24 (1995) 321.
- [15] C.P. Smith and N. Surdez, "The Mong Hsu ruby: a new type of Burmese ruby", Jewelsiam 4 (1994) 82.