

변색 효과 보석들의 분광학적 특성

Spectroscopic Characteristics of Gemstones with Color Change Effect

안 용 길(Yong-Kil Ahn)¹ · 서 진 교(Jin-Gyo Seo)² · 박 종 완(Jong-Wan Park)^{2,*}

¹한양대학교 공과대학원 보석학과
(Department of Materials & Chemical Engineering, Hanyang University 17 Haengdang-dong, Seongdong-gu, Seoul 133-791, Korea)

²한양대학교 공과대학 신소재공학과
(Division of Materials Science & Engineering, Hanyang University 17 Haengdang-dong, Seongdong-gu, Seoul 133-791, Korea)

요약: 변색 효과를 보이는 6종의 보석들을 대상으로 UV-Vis 분광분석과 Photoluminescence에 의한 발광 및 형광 특성을 조사하였다. 514 nm Ar이온 source로 PL을 측정된 결과 발광 피크의 모양이 다르게 나타났고 같은 천연과 합성 보석에서는 동일한 피크가 나타났다. 이들 발광 및 형광 특성은 보석들의 결정 구조와 관련이 있음을 관찰할 수 있었다. 325 nm He-Cd source에 의한 형광 조사에서는 합성 알렉산드라이트와 합성 칼라체인지 사파이어 그리고 천연 알렉산드라이트에서 강한 형광이 나타났고 이를 PL 피크로 확인하였다.

주요어: 변색 효과, UV-Vis 분광분석, photoluminescence, 형광

ABSTRACT: The luminescence and fluorescence were investigated by photoluminescence spectroscopy for six gemstones which exhibit color change effect. The shape of luminescence peaks appears different when observed by a photoluminescence spectroscopy with a 514 nm Ar laser source. However, it was not possible to observe the difference in the spectra between the natural and synthetic origins for the same type of gemstones. It was found that the photoluminescence spectrum was related to the crystal structure of the stones. Photoluminescence spectra using a 325 nm He-Cd source reveal that fluorescence is relatively strong for synthetic alexandrite, synthetic color change sapphire and natural alexandrite comparing to the rest of gemstones examined.

Key words: color change effect, UV-Vis spectroscopy, photoluminescence, fluorescence

서 론

변색 효과(Color change effect)가 나타나는 보석들은 보석시장에서 고가로 거래가 이루어지기 때문에 보석학자들에 의해 연구가 많이 되고 있으며 파장가변 레이저로 의학용으로도 널리 쓰이고 있어

물리학자들 또한 연구를 하고 있는 보석이다(John C. Walling *et al.*, 1980). “변색 효과”라는 용어는 외부 빛의 조건에 따라 색이 변하는 현상을 나타내며 크리소베릴(chrysoberyl)의 변종인 알렉산드라이트가 이러한 현상을 뚜렷이 나타내기 때문에 알렉산드라이트 효과(alexandrite effect)라고도 불리었으나 현재는 이를 변색 효과(color change effect)라고

*교신저자: jwpark@hanyang.ac.kr

부른다. 이 효과는 크리소베릴에 불순물 원소로서 크롬(Cr^{3+})이 결정 내의 양이온인 알루미늄(Al^{3+}) 자리에 대신 들어가서 나타나는 것으로서 이것은 결정장이론으로 설명되고 있다. 즉, 크리소베릴 결정 안에 미량원소로 들어간 전이금속인 크롬(Cr^{3+})이온의 $3d^3$ 오비탈은 주위의 리간드들인 산소(O^{2-}) 음이온들과 팔면체로 결합을 하게 된다. 이때 이들 오비탈 사이에는 정전기적 반발력이 생기게 되는데 축 방향으로 향하고 있는 $3d_{z^2}$ 과 $3d_{x^2-y^2}$ 오비탈들은 에너지 준위가 높아지고 축 사이로 향하고 있는 d_{xy} , d_{yz} , 그리고 d_{xz} 오비탈들은 상대적으로 낮은 에너지를 갖는다(Gary L. Miessler and Donald A. Tarr, 2004). 이를 결정장분리(crystal field splitting)라고 하는데 이 때 $3d$ 오비탈에서 생긴 에너지 차이에 해당하는 스펙트럼의 흡수가 일어나며 크롬의 경우에는 두 개의 큰 봉우리의 흡수 밴드를 형성하게 되는데 알렉산드라이트의 경우에는 적색을 가지고 있는 루비와 녹색을 띠는 에메랄드의 흡수 밴드의 중간에 있으므로 빛의 조건에 따라 양쪽 색 즉, 녹색과 적색을 모두 나타낼 수 있다(K. Nassau, 1983).

변색 효과를 나타내는 보석들에는 사파이어(강옥), 스피넬(첨정석), 가닛(석류석) 등이 있다. 이들의 보석 명 앞에 칼라체인지(color change)를 첨부하여 변색 효과가 나타나는 보석임을 알려준다. 본 연구에서 photoluminescence (이하 PL)를 측정하여 이 보석들의 차이를 분석하기 위해서는 이들 보석의 결정구조를 알아야 한다.

알렉산드라이트는 육방조밀구조를 갖고 있으며 공간 군으로는 단위 정에 4개의 분자들을 형성하고 있는 사방정계로 되어 있고 알루미늄(Al^{3+})이온이 산소(O^{2-})이온과 팔면체 배위를 하고 있다. 이들 중 Al^{3+} 가 78%는 C_3 점 군(point group)의 대칭을 가지는 격자의 거울대칭면(mirror symmetry plane)에 놓여 있고 나머지는 C_2 점 군의 역 대칭면(inversion symmetry plane)에 속해있다(그림 1(a)) (E. F. Farrell *et al.*, 1963; Richard *et al.*, 1985). 사파이어는 삼방정계를 갖고 있으며 산소이온들이 육방조밀구조를 갖는다. 이들 음이온 사이에 양이온인 알루미늄이온들이 들어가 산소와 팔면체를 이루고 있으며 기본격자에 $2/3$ 만 채워져 있다(그림 1(b)) (F. Werfel and O. Briimmer, 1983). 스피넬(spinel)은 정방조밀구조를 갖고 있으며 음이온 격자 사이에 양이온들이 들어가서 이들과 결합을 하고 있다. 그 격자는 면심입방체이고 하나의 면심입방체에는 여

덥 개의 MgAl_2O_4 가 들어가서 $Fd3m$ 공간 군(space group)을 나타낸다(D. L. Wood and G. F. Imbusch, 1968).

또한 스피넬 격자에는 두 개의 양이온 자리가 있다. 하나는 사면체 배위를 하고 있고 다른 하나는 팔면체 배위를 하고 있다. 즉, 이가 양이온이 사면체 배위를 하고 있으면 일반 스피넬구조이고 팔면체 배위를 하고 있으면 역 스피넬구조이다(그림 1(c)). 가닛(garnet)은 규산염(SiO_4) 사면체와 알루미늄(Al^{3+})이온과 산소(O^{2-})이온에 의해 이루어진 팔면체와 독립적으로 연결되어 있으며 이가 양이온은 Si-Al 연결하는 사이에 존재하며 여덟 개의 산소(O^{2-})이온에 둘러 쌓여 있다(그림 1(d)). 칼라체인지 사파이어의 변색 효과는 Cr^{3+} 의 함유가 주원인이지만 다른 미량원소들과 이온들간의 전하이동 등이 추가된 중첩 흡수 밴드에 의해서 전체적인 효과가 나타나는 것으로 보고되었다. 즉, Cr^{3+} 이외에 Fe^{3+} , V^{3+} 미량원소들과 $\text{Fe}^{2+}/\text{Ti}^{4+}$ 와 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 의 전하이동 등에 의해서 복합적인 흡수밴드가 나타나며 이들이 모두 변색을 나타내는데 영향을 미치는 것으로 되어 있다. 또한 Cr^{3+} 의 농도함량에 따라 강한 변색 효과부터 약한 변색 효과까지 다양하게 나타난다(K. Schmetzer *et al.*, 1980). 칼라체인지 스피넬도 위와 마찬가지로 불순물로서 미량원소인 Fe^{2+} , Cr^{3+} 그리고 V^{3+} 들이 들어가서 흡수밴드들의 중첩에 의한 변색효과를 낸다고 연구되었다(K. Schmetzer and E. Gubelin, 1980).

금번 연구는 변색 효과가 나타나는 보석들의 기본적인 UV-Vis 분광분석과 발광과 형광에 관해 PL 분석으로 이 보석들의 발광 원인을 알아보고 차이점을 발견 함으로서 향후 변색 효과가 나타나는 보석들의 감별에 도움을 주는데 목적이 있다.

실 험

실험에 사용된 천연 보석들은 스리랑카산으로서 모두 패식이 된 것을 각각 5개씩 준비 했고 이것과 비교를 위하여 합성 알렉산드라이트 5개와 합성 칼라체인지 사파이어 5개를 준비하였다. 준비된 시료들은 초음파 세척기를 사용하여 증류수 속에서 10분 동안 세척되었다. 그리고 Jasco사의 UV-Vis 분광분석기를 사용하여 밴드 폭을 5 nm로 하고 분당 100 nm의 스캔속도로 350 nm부터 750 nm의 구간을 측정하였고 514 nm Ar이온 source로 PL를 측정하였고 325 nm He-Cd source로 형광을 측정하고

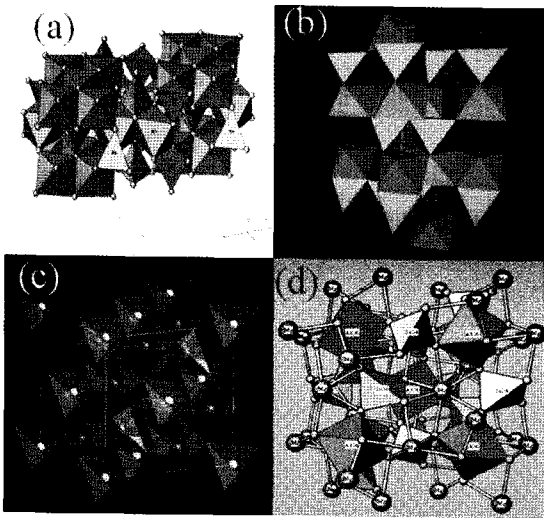


Fig. 1. Crystal structures of (a) alexandrite (ref.; staff.aist.go.jp), (b) color change sapphire (ref.; hasdeu.bz.edu.ro), (c) color change spinel (ref.; www.phy.bris.ac.uk) and (d) color change garnet (ref.; ftp.ccp14.ac.uk).

PL를 분석하였다. 또한 ED-XRF (Horiba사, 모델명: XGT-1000WR, 이하 X-선 형광분석)로 X-ray 조사직경 1.2 mm, X-ray 튜브 타깃 로듐(Rh), 전압 50 KV 그리고 전류 1 mA로 300초 동안 시료에 조사하여 얻은 결과를 정성정량분석 하여 PL 피크가 나타나는 원인을 뒷받침 하고자 하였다. 본 논문에서는 이들 시료들 중 각 보석들의 대표성을 띠는 시료 하나씩만을 제시하였다.

결과 및 토의

변색 효과가 나타나는 보석들의 미량원소 함량을 X-선 형광분석으로 측정하고 그 결과를 표 1에 나타내었다. 이 표에서 변색 효과를 나타내는 보석들 모두 크롬을 함유하고 있음을 알 수 있다. 변색 효과를 나타내는 보석들의 UV-Vis spectroscopy 분석 결과를 그림 3에 나타내었다. (a)는 알렉산드라이트의 흡광도 곡선이고 415 nm와 577 nm에서 높은 흡광도 곡선을 나타낸다. 원소분석 결과로 봐서 V^{3+} , Cr^{3+} 그리고 Fe^{2+} 또는 Fe^{3+} 에 의한 흡광도 곡선들의 중첩에 의해서 나타나는 피크이며 이중 Cr^{3+} 의 결정장에 의한 스피리팅(splitting)으로 인해서 나타나는 피크가 주요 원인으로 생각된다. (b)는 칼라체인지 사파이어의 흡광도 곡선이고 387 nm,

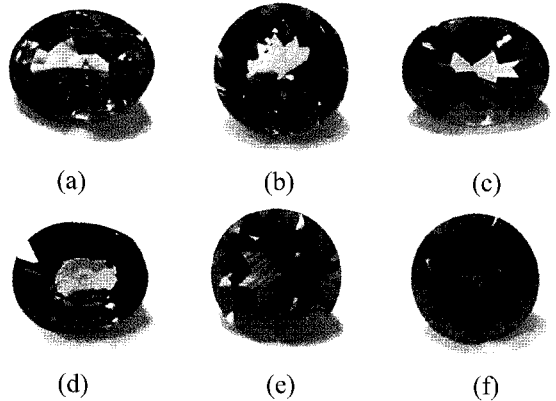


Fig. 2. Photographs of gemstones exposed to daylight; (a) alexandrite, (b) color change sapphire, (c) color change spinel, (d) color change garnet, (e) synthetic alexandrite and (f) synthetic color change sapphire.

452 nm 그리고 563 nm에서 높은 흡광도 곡선을 나타낸다. 387 nm와 452 nm는 Fe^{3+} 에 의한 것이고 563 nm는 Cr^{3+} 에 의한 흡광도 곡선이며 이것은 알렉산드라이트보다 Fe^{3+} 는 더 많은 양이 있고 Cr^{3+} 는 더 적은 양이 있기 때문에 나타난 것이다. (C)는 칼라체인지 스피넬의 UV-Vis 흡광도 곡선이고 553 nm에서 높은 흡광도 곡선이 나타난다. 이 흡광도 곡선은 Cr^{3+} 의 흡광도 곡선과 Fe^{2+} 의 흡광도 곡선의 중첩에 의한 것이다(K. Schmetzer and E. Gubelin, 1980). (d)는 칼라체인지 가넷의 흡광도 곡선으로 410 nm에서 나타나는 흡광도 곡선은 Mn^{2+} 에 의한 것으로 X-선 형광분석에서 19.2%나 포함되어 있는 스페사르틴(Spessartine) 가넷의 흡광도 곡선이다(Manson and Stockton, 1984; K. Schmetzer and Bernhardt, 1999). 또한 573 nm 흡광도 곡선은 V^{3+} 와 Cr^{3+} 에 의해서 나타나는 흡광도 곡선이다(K. Schmetzer and Ottemann, 1979; Manson and Stockton, 1984; K. Schmetzer and Bernhardt, 1999).

514 nm Ar이온 source에 의한 PL 피크들에 대한 해석은 각각의 시료에 대해 별도의 해석이 필요하다. 그림 4(a)는 알렉산드라이트에 대한 PL이며 두 개의 큰 피크와 두 개의 작은 피크가 있다. 이 피크들을 해석하기 위해서는 서론에서도 언급 했듯이 구조를 알아야 한다. 알렉산드라이트는 크리소베릴의 변종으로서 크리소베릴의 구조를 보면 두 개의 큰 피크(678 nm, 680 nm)는 격자의 거울면(mirror symmetry)에 놓여 있는 크롬의 발광 피크이며 260

Table 1. Composition data of alexandrite effect gemstones by ED-XRF

Unit: wt%	Al	Mg/Ca	V	Cr	Mn	Fe	Zn	Ga	Y
Alexandrite	99.17		0.10	0.16		0.52		0.02	
Alexandrite-like sapphire	99.15			0.04		0.80	0.08	0.01	
Alexandrite-like spinel	69.9	Mg 27.5		0.03		2.32	0.33		
Alexandrite-like garnet	75.41	Ca 1.93	0.43	0.28	19.20	2.47	0.02		0.24
Synthetic alexandrite	99.76			0.24					
Synthetic alexandrite-like sapphire	99.55		0.40	0.02		0.02			

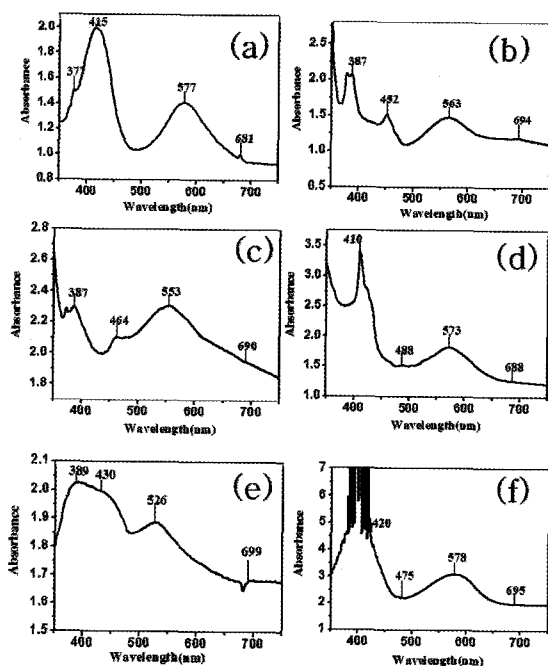


Fig. 3. Uv-visible absorption spectra; (a) alexandrite, (b) color change sapphire, (c) color change spinel, (d) color change garnet, (e) synthetic alexandrite and (f) synthetic color change sapphire.

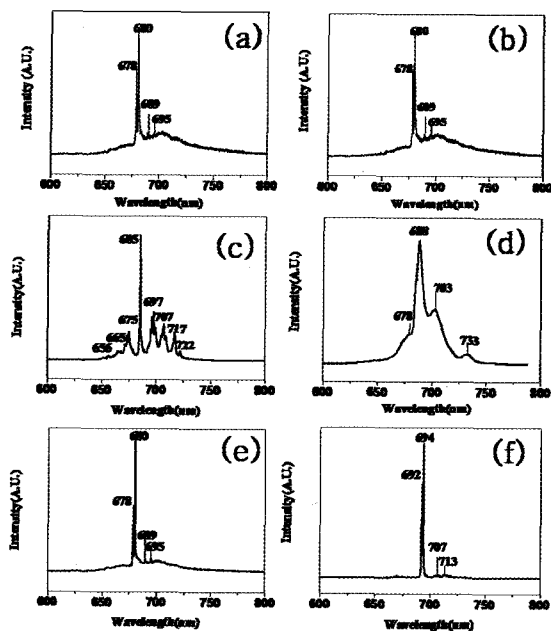


Fig. 4. Laser-induced steady-state photoluminescence (514 nm) spectra of gemstones (a) alexandrite, (b) color change sapphire, (c) color change spinel, (d) color change garnet, (e) synthetic alexandrite and (f) synthetic color change sapphire.

μs (Matthew S. Bigelow *et al.*, 2003)의 짧은 라이프타임을 갖고 있으며 전기적 쌍극자 전이로서 이온들 간의 거리는 Al^{3+} 와 O^{2-} 사이는 0.1937 nm이고 Cr^{3+} 와 O^{2-} 사이의 거리는 0.1980 nm이다. 또한 두 개의 작은 피크(689 nm, 695 nm)는 역 대칭면 (inversion symmetry)에 놓여 있는 크롬의 발광 피크이며 50 ms의 긴 라이프타임을 갖고 있으며 자기적 쌍극자 전이로서 이온들 간의 거리는 거울면

보다 조금씩 짧아 Al^{3+} 와 O^{2-} 사이는 0.1890 nm이고 Cr^{3+} 와 O^{2-} 사이의 거리는 0.1970 nm이다(J. M. Garcia-Lastra *et al.*, 2006). 여기서 두 개의 큰 피크들을 R-라인이라 하고 두 개의 작은 피크들을 Cr-Cr 쌍에 의해서 나타나는 방출 피크로서 이것들은 N-라인이라고 부른다. 이 피크들은 Cr^{3+} 가 $3d^3$ 결정장 갈라짐에 의해서 $^4T_2(F)$ 까지 흥분된 전자들

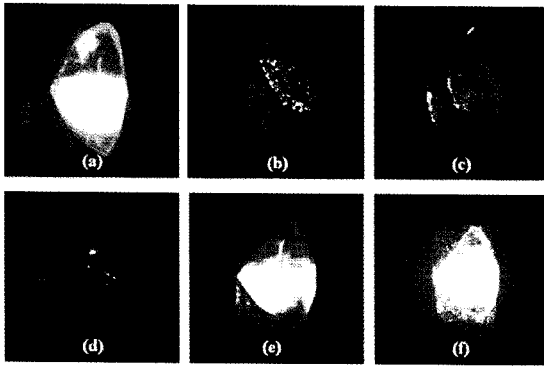


Fig. 5. Fluorescence of gemstones by He-Cd source (325 nm) as the exciting beam. (a) alexandrite, (b) color change sapphire, (c) color change spinel, (d) color change garnet, (e) synthetic alexandrite and (f) synthetic color change sapphire.

이 다시 떨어지다가 중간에 2E 더블릿 오비탈에 잠시 잡혀 있다가 다시 원래의 싱글릿 바닥상태(4A_2)로 떨어지면서 나오는 방출 에너지에 의한 피크들이다. (b)는 칼라체인지 사파이어의 PL 피크들이다. 이 피크들은 알렉산드라이트의 PL 피크와 거의 유사하며 약간 오른쪽으로 즉 에너지가 작은 쪽으로 이동되었음을 알 수 있다. 칼라체인지 사파이어는 커런덤 중에 속하며 사파이어를 뒤에 붙인 것은 보석의 미량성분과 색상에서 볼 때 이 것에 더 가깝기 때문이며 그래도 미량의 크롬이 함유되어 있어서 변색 효과가 나타나는 것이다. 따라서 이 단독 크롬의 영향에 의해서 두 개의 큰 피크(692 nm, 694 nm)가 나타나게 된다. 이 원리는 위에서 설명된 대로 결정장에 의한 방출 에너지이며 R-라인이라고 불린다(T. H. Maiman *et al.*, 1961). 이 때 Al^{3+} 와 O^{2-} 사이의 거리는 0.1913 nm이고 Cr^{3+} 와 O^{2-} 사이의 거리는 0.1965 nm이다(J. M. Garcia-Lastra *et al.*, 2006). 또한 두 개의 작은 피크(707 nm, 713 nm)가 나타나는 원인은 다음과 같이 설명된다. 즉, 커런덤은 산소 음이온이 육방 조밀한 구조를 갖고 있으며 이들 사이에 알루미늄 양이온들이 들어가서 팔면체 배위를 하고 있다. 이 때 알루미늄 대신에 불순물로서 크롬이 들어 가 있다. 이 크롬들이 주위의 크롬들과 일정거리를 유지하며 존재하는데 가장 가까운 이웃부터 그 다음 가까운 거리 등 여러 가지 경우가 생긴다. 크롬들 상호간에 가장 가까이 있는 경우를 1 NN (nearest neighbours)이라고 하고 그 다음 가까운 거리를 2NN (second nearest)이라

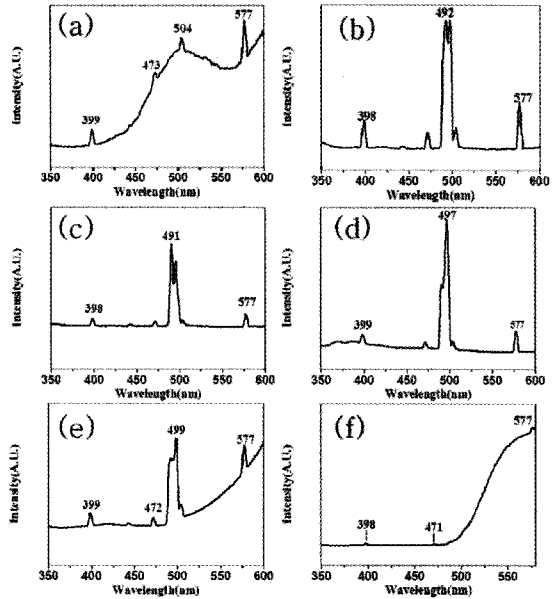


Fig. 6. Photoluminescence (325 nm) spectra of gemstones; (a) alexandrite, (b) color change sapphire, (c) color change spinel, (d) color change garnet, (e) synthetic alexandrite and (f) synthetic color change sapphire.

고 한다(S. Geschwind, 1961; J. Heber and W. Platz, 1979). (c)는 칼라체인지 스피넬의 PL 피크들이다. 이 피크들은 먼저의 두 시료들의 피크와 비교해 볼 때 여러 개의 피크들이 나타남을 알 수 있다. 제일 큰 피크(685 nm)는 제로포논라인이라고 하며 독립 크롬에 의해서 나타난 것이고 가장 큰 피크 왼쪽에 있는 피크들은 685 nm의 포논 사이드 밴드이다. 또한 오른쪽에 있는 피크들은 크롬 상호간의 작용에 의한 피크들이다(D. L. Wood and G. F. Imbusch, 1968). 칼라체인지 가닛은 (d)에서 보여준다. 가장 큰 피크는 688 nm로서 독립 크롬에 의해서 나타나는 R-라인이고 양쪽의 피크들은 688 nm의 사이드 피크들이다. 합성 알렉산드라이트와 합성 칼라체인지 사파이어의 (e)와 (f)에서도 천연의 그것들과 똑 같은 피크가 나타남을 알 수 있다.

그림 5에는 325 nm He-Cd 소스에 의한 형광 특성 조사 결과를 나타내었다. (e)의 합성 알렉산드라이트와 (f)의 합성 칼라체인지 사파이어는 강한 형광이 나타남을 알 수 있다. 또한, (a)의 천연 알렉산드라이트는 합성이 아님에도 불구하고 형광을 나타

냄을 이 실험으로 알 수 있었다. 이것은 325 nm의 PL 피크로 확인 할 수 있다. 즉 그림 6에서 보듯이 (e)의 합성알렉산드라이트, (f)의 합성 칼라체인지 사파이어 그리고 (a)의 천연알렉산드라이트 피크 모두가 오른쪽으로 갈수록 세기가 점점 커짐을 알 수 있고 이것은 크롬의 형광 피크가 나타나는 660~700 nm쪽의 세기가 커져서 형광이 밝게 나타남을 알 수 있다. 그러나 그림 5(b)의 천연 칼라체인지 사파이어, (c)의 천연칼라체인지 스피넬 그리고 (d)의 천연칼라체인지 가닛은 형광이 나타나지 않음을 알 수 있다. 그림 6(b), (c) 그리고 (d)에서 크롬의 형광 피크가 나타나는 660~700 nm의 세기가 커지지 않고 일정한 세기로 나타나기 때문이다. 325 nm에 나타난 피크들에 대한 해석은 추후 더 많은 연구가 진행되어야 할 것 같다.

결 론

본 연구에서는 변색 효과가 나타나는 보석들의 UV-Vis 분광분석과 PL 피크에 대한 해석을 하고자 하였으며 실험을 통하여 변색 효과가 나타나는 보석들의 PL 피크가 모두 다르게 나옴을 알 수 있었다. 특히 이 PL들은 결정구조와 밀접한 관계가 있음을 또한 알 수 있었다. 그리고 합성 알렉산드라이트와 합성칼라체인지 사파이어는 강한 형광이 나타남을 알 수 있었고 천연 알렉산드라이트는 합성이 아님에도 불구하고 형광을 나타냄을 이 실험으로 알 수 있었다. 반면에 천연 칼라체인지 사파이어, 천연 칼라체인지 스피넬 그리고 천연 칼라체인지 가닛은 형광이 전혀 나타나지 않음을 실험을 통하여 알 수 있었다.

참고문헌

Bigelow, M.S. Lepeshkin, N.N., and Boyd, R.W. (2003) Superluminal and slow light propagation in a room-temperature solid. *Science*, 301, 200.
 Farrell, E.F., Fang, J.H., and Newnham, R.E. (1963) *Am. Mineral.*, 48, 804.
 Garcia-Lastra, J.M., Aramburu, J.A., Barriuso, M.T., and Moreno, M. (2006) Optical properties of Cr³⁺-doped oxides: Different behavior of two centers in

alexandrite. *Physical Review B*, 74, 115-118.
 Geschwind, S. and Remeika, J.P. (1961) *Phys. Rev.*, 122, 757.
 Heber, J. and Platz, W. (1979) *J. Lumin.*, 18/19, 170.
 Maiman, T.H., Hoskins, R.H., D'Haenens, I.J., Asawa, C.K., and Evtuhov, V. (1961) Stimulated optical emission in fluorescent solids. II. Spectroscopy and stimulated emission in ruby, *Phys. Rev.*, 122(4), 1151-1157.
 Manson, D.V. and Stockton, C.M. (1984) Pyrope-spessartine garnets with unusual color behavior. *Gems & Gemology*, 20(4), 200-207.
 Miessler, G.L. and Donald, A.T. (2004) *Inorganic chemistry* (3rd Ed.), Pearson Education, Inc, New Jersey, 344-345.
 Nassau, K. (1983) The physics and chemistry of color-the fifteen causes of Color, John Wiley & Sons, Inc, U.S.A., 81p.
 Schmetzer, K. *et al.*, (1980) The Alexandrite effect in minerals; Chrysoberyl, Garnet, Corundum, Fluorite. *N. Jb. Miner. Abh.*, 138, 147-164.
 Schmetzer, K. and Bernhardt, H-J. (1999) Garnets from Madagascar with a colour change of blue-green to purple. *Gems & Gemology*, 35(4), 196-201.
 Schmetzer, K. and Gubelin, E. (1980) Alexandrite-like natural spinel from Sri Lanka. *N. Jb. Miner. Mh.*, H., 9, 428-432.
 Schmetzer, K. and Ottemann, J. (1979) *Kristallchemie und Farbe Vanadium-Haltiger Granate. Neues Jahrbuch für Mineralogie, Abhandlungen*, 136(2), 146-168.
 Walling, J.C., Peterson, O.G., Jenssen, H.P., Morris, R.C., and Odell, E.W. (1980) Tunable alexandrite lasers. *IEEE J. Quantum Electron*, QE-16, 1302-1315.
 Werfel, F. and Briimmer, O. (1983) Corundum Structure Oxides Studied by XPS. *Physica Scripta.*, 28, 92-96.
 Wood, D.L. and Imbusch, G.F. (1968) Optical spectrum of Cr³⁺ ions in spinels. *The J. chem phys.* V 48(11), 5255-5263.

접수일(2009년 5월 4일), 수정일(1차 : 2009년 5월 19일), 게재확정일(2009년 6월 1일)