

Verneuil 법에 의한 Spinel 단결정 성장

유영기·최익서·오근호

한양대학교 무기재료공학과

(1989년 6월 26일 접수)

Spinel Single Crystal Growth by Verneuil Process

Y.K. Yoo, I.S. Choi and K.K. Orr

Dept. of Inorganic Materials Engineering, Hanyang University

(Received June 26, 1989)

요 약

산수소 화염을 사용한 Verneuil 방식에 의해 Al-rich Mg-Al spinel 단결정을 육성시켰다. Spinel 단결정은 MgO Al₂O₃ mole 비 1 : 1-1 : 3 사이의 조성에서 육성하였다. Mole 비 1 : 1은 육성시키기 어려웠으며 mole 비 1 : 2.5, 1 : 3은 잘 육성되었다. 잘 육성되는 조성인 mole 비 1 : 3결정을 선택하여 [100], [110], [111] 방향을 갖는 seed를 각각 제작하였다.

결정성장속도는 [100]방향에서 제일 빠르고 [111]방향에서 제일 느렸다.

ABSTRACT

Al-rich Mg-Al spinel single crystals were grown by Verneuil process using oxygen and hydrogen flame. Spinel single crystals were grown in chemical compositions from MgO . Al₂O₃ mole ratio 1 : 1 to 1 : 3.

Mole ratio 1 : 1 was hard to be grown and mole ratio 1 : 2.5 and 1 : 3 were grown well. Selecting well-grown mole ratio 1 : 3, seeds were prepared having [100], [110] and [111] orientation respectively.

Growth rate were highest in [100] orientation and lowest in [111] orientation.

1. 서 론

Verneuil 장치는^{1,2)} 1902년 Verneuil 경에 의해 ruby 육성을 목적으로 제작되었다. 이 장치는 비교적 고융점을 갖는 단결정 육성에 적합한 장치이다.

Spinel은 1908년 L. Pars가 blue sapphire를 만들려고 시도하던 중 우연히 육성된 것으로³⁾, 이는 1920년대 이래로 광범위하게 쓰이게 되었으며, 용도는 diamond의 대용품, 절연체, 산소화합물 반도체 등이다⁴⁾. 특히 blue

sapphire나 ruby에 비해 경도가 낮아 가공성이 좋고 ruby와는 종종 혼동될 정도여서⁵⁾ color spinel은 이들의 대용물로도 자주 쓰인다.

Spinel은 굴절율이 1.72-1.73, 분산이 약 0.02, 경도가 7.5-8.5, 비중이 3.5-3.7 정도이며^{6,6)} 구조는 cubic이다.

본 연구에서는 Al-rich Mg-Al spinel 단결정을 여러 화학조성에서 육성시키고, 가장 균열이 없고 비교적 잘 육성되는 한 조성을 선택하여 [100], [110], [111]의 방향

을 갖는 세가지 seed 를 제작하고 각 방향별로 육성시키는 것을 시도하였다.

2. 실험장치 및 실험방법

2.1. 실험장치

Verneuil 장치는 고융점의 단결정육성에 적합한 장치로 특히 도가니를 사용하지 않기 때문에 고융점으로 인해 도가니를 선택할 수 없는 결정의 육성에 사용되어 왔으며 고융점 산화물이나 부도체 원료로 부더의 결정육성에 적합하다⁷⁾.

본 연구에서는 two-tube 방식의 burner 를 사용한 진형적인 Verneuil 장치를 사용하였으며 개략도를 Fig.1에 나타내었다.

2.1.1. 원료 투입장치

준비된 원료를 원료통에 장착한 뒤 tapping 을 통해서 원료를 투입하게 된다.

원료투입시 예상되는 원료 투입관 벽에 대한 scale 에 의한 원료투입의 불균일성, 원료통에 있는 체눈의 막힘 등은 tapping 시 발생하는 충격에 의해 제거되어 장기간 균일성이 좋은 방식이나 tapping 시 충격으로 인한 체의 후

진운동시 수반되는 흡인효과에 의해 원료투입시의 단기간 균일성은 미약하다⁷⁾.

2.1.2. Burner 장치

본 실험에서 사용한 burner 는 two-tube 방식이다. 안쪽 관에 원료와 함께 산소가 공급되며 바깥쪽 관에 수소가 공급된다. 이 방식에 의한 결정육성으로는 지름 35mm 이상의 단결정을 육성시키기가 곤란하다⁸⁾.

산소와 수소가 연소할 때 형성되는 화염구조 및 온도분포를 Fig.2에 나타내었다⁹⁾. 그림에서 d와 e 사이가 화염 중 온도가 가장 높은 곳이며, 이곳에 단결정 생성면이 오도록 하는 것이 Verneuil 방식에 의한 결정육성에서 중요한 요소중의 하나이다.

2.1.3. Growth furnace

Growth furnace 는 고온 내화성이 좋은 재료로 구성되어야 하며, 특히 단열이 잘 되어야 한다. 결정육성시 성장되는 결정을 관찰할 수 있도록 관찰구를 만들었으며, growth furnace 의 단열은 결정성장시 중요한 요소로 작용한다.

2.1.4. 하강장치

육성된 결정을 지지하는 역할과 하강역할을 동시에 수

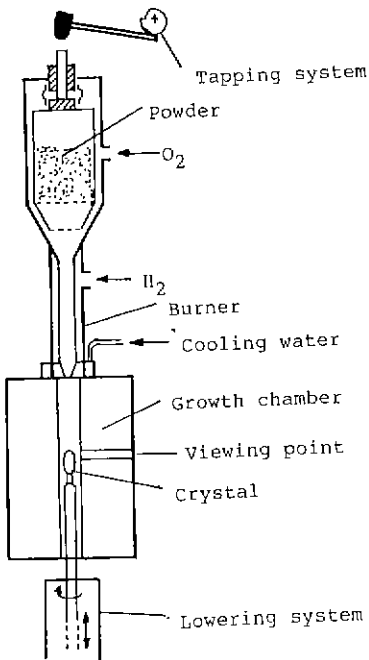


Fig.1. Verneuil growth apparatus.

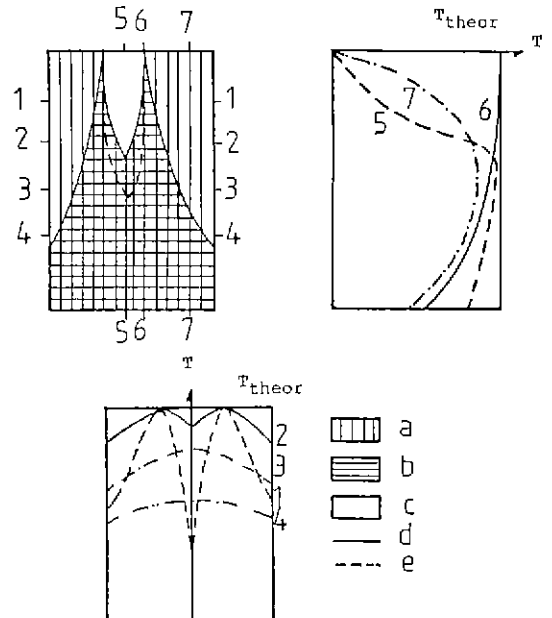


Fig.2. Flame structure and temperature distribution. (a) hydrogen flow, (b) water vapor, (c) oxygen flow, (d) zone of $2H_2 + O_2 \rightleftharpoons 2H_2O$ equilibrium, (e) zone of equilibrium shift

행한다 지지봉은 고온에서 견디어야하며, 특히 회전을 병행할 경우 furnace 에 위치하는 부분에 힘이 없을만큼 고온 내구성이 좋아야 한다.

2.2. 실험방법

2.2.1. 원료준비

순도가 99.9%인 일본 고순도 화학연구소에서 생산한 MgO 를 순도가 99.99%인 프랑스 baikowski 사에서 생산한 γ - Al_2O_3 분말과 MgO : Al_2O_3 mole 비 (a) 1 : 1, (b) 1 : 1.5, (c) 1 : 2, (d) 1 : 2.5, (e) 1 : 3이 되도록 혼합하였다. 각 시료는 순도가 99.99%인 에틸알콜에서 24시간 ball mill 로 습식혼합한 후 건조기에서 건조하였다. 이를 유발에서 다시 미분쇄하고 건조기에서 24시간 건조한 후 사용하였다.

2.2.2. 결정성장

결정을 성장시키는 방법은 크게 두 가지로 나누어 볼 수 있다. 원료분말을 지지봉에 낙하시켜 cone 을 형성시킨 후 그 끝단을 화염으로 녹여 결정핵을 만든 후 결정을 육성시키는 방법인 non-seed 법과 이미 육성된 spinel 결정을 이용하여 결정으로 부터 seed 를 제작한 후 seed 의 끝단을 녹여 결정핵을 형성시킨 후 결정을 육성시키는 seed 법

이 있다.

Fig.3에 non-seed 법 및 seed 법을 개략적으로 나타내었다.

Spinel 단결정 육성시 육성속도에 관련된 인자는 tapping 과 지지봉의 하강속도이며, spinel 육성시 고온에서 MgO 의 휘발성을 감안할 때 육성중 지지봉 하강속도를 일정하게 하고 tapping 에 의해 결정성장속도를 조절하는 것이 바람직하다

(a) Non-seed 법

원료분말을 일정온도에서 지지봉에 낙하시켜서 소결시키면서 cone 을 형성시킨다. 형성시킨 cone 의 끝단을 녹여 결정핵을 형성시킨 후 broadening 단계를 거쳐 결정을 육성시킨다.

결정육성시 반드시 거치게 되는 broadening 원리를 Fig.4에 개략적으로 나타내었다²⁾.

산소유속 ϕ 가 $\Delta\phi$ 만큼 증가하면 이미 결정화 되어 있던 부분이 재차 녹으며, 이때 이들 용융물이 가지는 에너지는 결정화 되는 데 필요한 에너지보다 많은 양을 갖게 된다. 따라서 용융물은 여분의 에너지를 방출하기 위해 표면적을 늘리려고 하며 이 결과 결정의 옆으로 미량 흐르게 된다 이때 소모된 용융물은 tapping 에 의해 공급되는 원료에 의해 다시 채워진다. 여기서 θ 는 결정성장 방향에 수직인 면과 흐른 용융물 표면에 수직인 면과의 각도로서 각 결정에 따라 다른 임계값을 가지며 이 값을 초과하면 용융물이 흐르게 된다.

(b) Seed 법

Seed 용 시편은 박편형태와 막대형태가 있으며 본 실험에서는 막대형의 seed 를 사용하였다.

Non-seed 법에 의해 육성된 결정 중 mole 비 1 : 3을 선

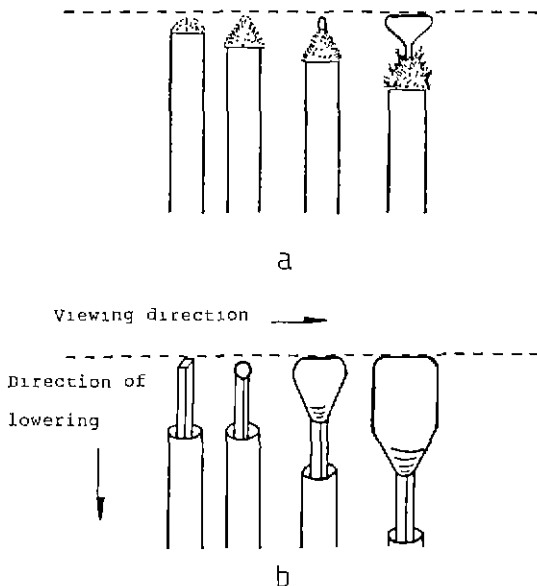


Fig. 3. Scheme of the growth process ; (a) non-seed method, (b) seed method.

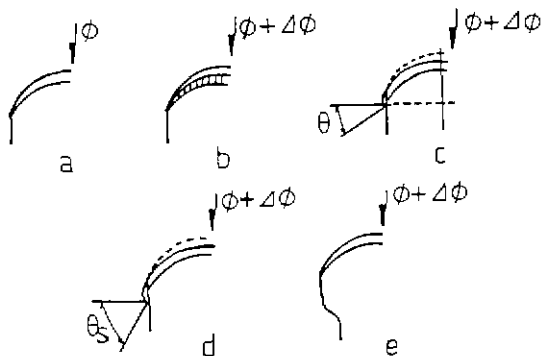


Fig. 4. Crystal broadening

택하여 각각 [100], [110], [111]의 방향을 갖는 단면 2 mm×2mm의 막대형 seed를 제작하였다.

준비된 seed를 사용하여 cone형성없이 끝단을 녹여 결정핵을 형성시킨 후 tapping과 더불어 broadening 과정을 거쳐 육성시킨다.

2.2.3. Laue back reflection 조사

Mole비 1:3인 점정의 방향성을 조사하기 위해 2mm 두께의 시편을 만들어서 Laue back reflectron pattern을 인어서 방위를 결정하였다.

각 방향으로 육성된 결정을 검증하기 위해 2mm 두께의 박편을 만들어 Laue back reflection을 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 결정모양의 대칭성에 미치는 화염의 영향

결정육성시 결정성장방향에 수직인 면의 대칭성에 영향을 주는 인자는 크게 growth furnace의 단열과 화염의 대칭성을 들 수 있다.

Growth furnace의 단열은 furnace 제작시에 결정되는 것으로 본 연구에서는 화염에 의한 영향을 고찰하였다.

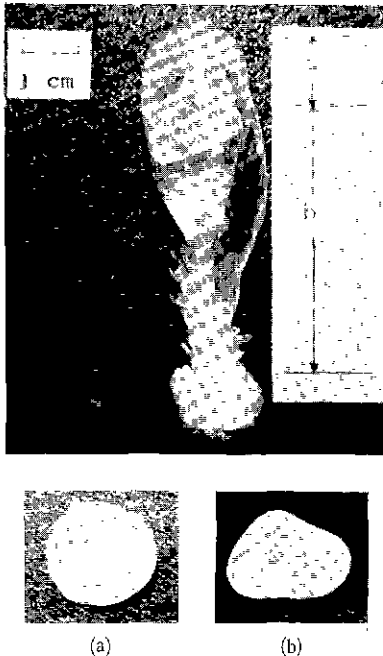


Fig. 5 Variation of crystal symmetry depend on flame symmetry.

결정성장 중 growth furnace에 들려있는 관찰구를 막았다. 이는 화염과 미분말의 powder가 관찰구를 통하여 나오는 것을 막아 화염의 대칭성을 주기 위함이었다. 그 결과 성장하는 결정모양의 대칭성이 좋아짐을 알 수 있었다. Fig.5는 그 결정모양의 대칭성이 호진되었음을 나타낸다. 그림 중 (b)부분은 관찰구를 연 상태에서 성장된 부분이고, (a)부분은 관찰구를 막은 후 불꽃의 대칭성이 증가하여 균형있게 성장한 부분이다.

3.2. 결정질에 미치는 산소유속의 영향

결정육성시 사용한 gas는 산소와 수소이다. 이중 화염의 온도를 조절하는 주된 인자는 산소이다.

산소유속이 급격히 증가할 경우 용융물이 흘러내리며 산소유속이 감소할 경우 공급되는 원료분말을 미치지 못해 결국 다결정이 되는 경우가 있다.

Fig.6에 산소유속의 감소로 인한 다결정의 예를 보았다. 그림을 보면 투명한 부분에서 다결정이 된 불투명한 부분 1 사이에 오목하게 들어간 곳을 관찰할 수 있으며 이곳이 바로 산소유속이 감소한 부분이다. 이후 산소유속을 증가시켰으나 다결정에서 벗어나지 못하였다. 따라서 결정육성 중 산소유속을 감소시킬 경우 세심한 주의가 필요로 하며 수소에 비해 급격한 변화를 주어서는 곤란하다.

3.3. 각 조성별 결정성장

각 조성별로 준비된 원료분말을 사용하여 non-seed법에 의해 결정을 육성시켰다. 육성조건은 feeding rate를 일정하게 하고 산소 8.3-8.5 l/min 수소 27-30 l/min으로 하였다.

육성된 결정을 Fig.7에 나타내었다. 그림을 보면 a)는 거의 육성되지 않았고, (b)는 조금 육성되었으나 균열이

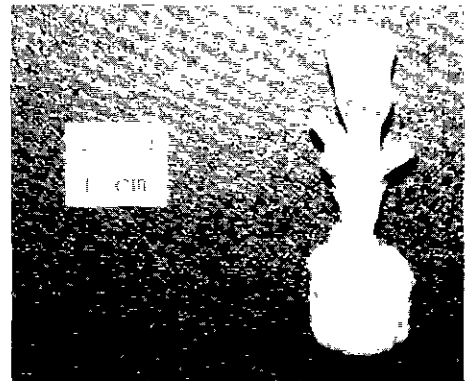


Fig. 6. Variation of crystal quality depend on O₂ flow rate.

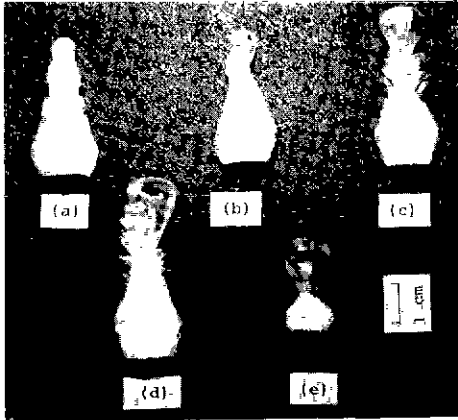


Fig 7. Verneuil-grown spinel crystals ; (a) 1 : 1, (b) 1 : 1.5, (c) 1 : 2, (d) 1 : 2.5, (e) 1 : 3 MgO : Al₂O₃ in mole ratio.

많으며 (c)도 마찬가지이다. (d)와 (e)의 경우 결정육성이 용이하였으며, 특히 (e)의 경우 균열이 없이 결정의 질이 양호하였다. 그 원인은 산소 수소화염의 온도가 2100°C 내외이므로 melting point가 높은 MgO powder를 잘 녹이지 못하였기 때문이라 생각된다. 따라서 MgO powder의 비율이 작을수록 MgO-Al₂O₃ powder가 쉽게 melt되어 결정성장이 용이하였다고 본다.

결정육성 중 특히 주의할 점은 spinel이 방향성이 강한 재료이기 때문에 결정핵을 생성시킨 이후부터 broadening

에 이르기까지 boule이 대칭성을 갖도록 육성조건을 조절하는 것이다.

3.4. 각 방향별 결정성장

Mole 비가 1 : 3이고 각각 [100], [110], [111] 방향을 갖는 seed를 사용하여 각 방향별로 seed법으로 육성시켰다. 육성된 결정을 Fig. 8에 나타내었다.

결정의 육성방향에 따른 성장속도를 알아보기 위해 같은 시간동안 같은 feeding rate를 유지하며 결정을 성장시켰다. 그 결과 육성속도는 [100]에서 제일 크고 [110], [111]의 순으로 작아졌다.

Table 1에 spinel의 육성 조건을 나타냈다.

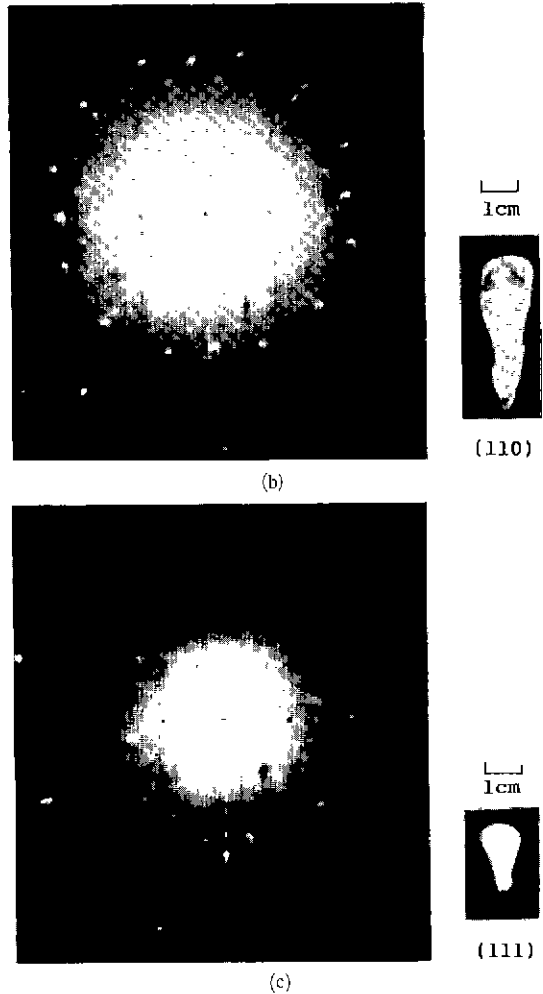


Fig 8. Spinel single crystals grown by seed method and Laue back reflection patterns of spinel crystals (a) (100) orientation, (b) (110) orientation, (c) (111) orientation.

Table 1. Growth Condition of Spinel Crystal Growth.

	H ₂ gas flow rate (l/min)	O ₂ gas flow rate (l/min)	Growth rate (mm/hr)
Broadening	25-27	7-8	2-3
Growth	27	8.5-9	8-10

최적 성장조건은 산소유속 8.5-9(l/min), 수소유속 27(l/min), gas 압력 5(psi)에서 성장속도 8-10(mm/hr)였다.

[감사의 글]

본 연구는 문교부 신소재 연구비(1988년도)로 수행되었으며 이에 감사드립니다

REFERENCES

1. L.H. Yaverbaum, "Synthetic Gems Production Techniques", Noyes Data Corporation, Park Ridge, New Jersey, U.S.A. (1980).
2. A.V. Shubnikov and N.N. Sheftal, Editors, "Growth of Crystals, Vol. 2", Translated from Russian, Consultants Bureau, Inc., New York (1959).
3. Kurt Nassau, "Gems made by Man", Chilton Book Company, Radnor, Pennsylvania (1980).
- 4 D. Viechnicki, F. Schmid and J.W. McCauley, "Growth of Nearly Stoichiometric MgAl₂O₄ Spinel Single Crystals by a Gradient Furnace Techniques", *J. Appl. Phys.*, **43**, 4508 (1972).
5. G.F Herbert Smith, "Gemstones", Pitman Publishing Corporation, New York (1958).
6. D. Elwell, "Man-made Gemstones", Ellis Horwood LTD, Chichester (1979).
7. C.H.L. Goodman, "Crystal Growth Theory and Techniques", Plenum Press, New York (1978).
8. R. Falckenberg, "Growth of Mg-Al Spinel Crystals of Large Diameter Using a Modified Fusion Techniques", *J. Crystal Growth*, **29**, 195 (1975).
9. N.N. Sheftal and E.I Givargizov, "Growth of Crystals Vol. 9", Translated by J.E.S. Bradley, Consultants Bureau, Inc., New York (1975).

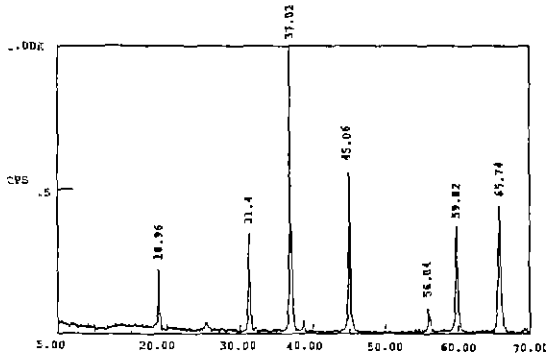


Fig.9. XRD pattern of MgAl₂O₄ spinel

3.5. X-ray diffraction 조사

Mole 비 1 : 3인 결정으로 XRD 를 조사하였다. 그 결과 spinel 상임을 확인할 수 있었다.

Fig.9는 mole 비 1 : 3인 결정의 XRD pattern 이다.

4. 결 론

- 1) 화염의 대칭성이 결정성장 모양의 대칭성에 영향을 줌을 알았다.
- 2) 산소유속이 결정의 질에 큰 영향을 줌을 알았다.
- 3) 여러 화학조성에서 spinel 이 육성되었다.
- 4) 산수소 화염을 이용한 Verneuil 장치로 stoichiometric spinel 은 육성시키기 어렵고 mole 비 1 : 2.5, 1 : 3일 때 비교적 쉽게 육성되었다.
- 5) 결정성장 방향별 육성속도는 [100]에서 제일 크며 [110], [111]의 순으로 점차 작아졌다.
- 6) MgO Al₂O₃가 1 : 3인 조성을 갖는 spinel 육성시