

FZ법에 의한 Tourmaline 단결정 성장

강승민, 신재혁, 한종원, 최종건, 오근호, 박한수*, 문종수*

한양대학교 무기재료공학과, 서울, 133-791

*경남대학교 무기재료공학과, 마산, 631-701

Tourmaline Crystal Growth by FZ Method

S. M. Kang, J. H. Shin, J. W. Han, J. K. Choi, K. K. Orr, H. S. Park* and C. S. Mun*

Dept. of Inorg. Matls. Engr. Hanyang Univ., Seoul, 133-791, KOREA

*Dept. of Inorg. Matls. Engr, Kyungnam Univ., Masan, 631-701, KOREA

요 약

FZ법을 이용하여 Tourmaline($\text{NaFe}_3\text{Al}_6\text{B}_3\text{Si}_6\text{O}_{27}\text{F}_4$) 단결정을 성장하였다. 성장 조건으로 회전수 상호 역방향으로 20~30rpm, 성장속도 2~5mm/hr로 조절하였다. 성분 원소 중 전이금속 원소가 존재하여 dopant는 첨가하지 않았다. 원료봉은 1000~1100°C에서 소결하였고 이 온도보다 고온의 영역에서는 F등의 휘발원소의 휘발로 인해 원료봉을 제작하기가 어려웠다. 성장된 결정은 어두운 색을 띠고 있었고 길이 60~50mm, 직경 5~6mm였다. 결정의 원료에 대하여 XRD 분석을 통하여 Tourmaline 조성을 확인하였고 FTIR로 성분의 결합상을 보았다.

ABSTRACT

Na-Fe Tourmalene($\text{NaFe}_3\text{Al}_6\text{B}_3\text{Si}_6\text{O}_{27}\text{F}_4$) single crystals were grown by FZ method. The Growth conditions are counter rotation 20~30rpm, growth rate 1~5mm/hr in the atmospheric environment. The transition elements as Fe(in this research), Mn, Co, etc, are exist in the theoretical fomulae so that dopants were not added. The feed rod was sintered between 1000°C and 1100°C, but at higher temperature, it was difficult to manufacture the feed rod because of evaporation of the elements such as F.

As grown crystals had a black color and the length of 50~60mm, the diameter of 5~6mm. X-ray powder diffraction pattern indicated that the composition of the feed rod was right to the Tourmaline composition. By FT-IR spectra, the state of bonding of each element was charaterized.

1. 서 론

Tourmaline은 조성이 매우 다양하고 구조가 복잡하여 인조적인 합성이 어려운 재료중 하나

이다. 천연상으로는 결정의 길이 방향으로 색상이 다르고 부분적으로는 변태효과도 보인다. 열이나 마찰에 의해 제공되는 에너지는 Tourmaline 결정에서 전기 에너지로 변화하여 전기를 띄게 되므로 oscilloscope plate와 압력 게이지로 사용된다고 보고된 바 있다[1].

Tourmaline 결정의 다양한 색을 표현하는 특성으로 장식용 및 인조 보석으로의 이용가치도 높아지는 시점이 있다[2].

본 연구에서는 불순물 농도가 균일하고 고순도의 단결정 성장에 적합한 Floating Zone법을 이용하여 열원으로 할로겐 적외선 램프를 이용하여 금로팅된 타원형 반사경 로가 장착된 장치에서 결정성장을 행하였다. 본 연구에 사용된 장치를 Fig. 1에 나타내었으며 중앙의 타원 촛점에 용융대가 위치하고 상부에 소결한 원료 봉을, 하부에 seed결정을 장치하여 결정은 아래쪽으로 성장이 되고 상대적으로 용융대는 위쪽으로 이동한다. 이와같은 원리는 W.G.Pfann의 zone refining의 이론을 근간으로 한다[5]. 예를들어, Fig. 2와 같은 모식도에서 재료가 zone refining됨에 따라 불순물(solute)의 농도 분포를 Fig. 3에 나타내었다. 재료의 distribution coefficient k 가 1보다 작고, 고용체를 이룰 수 있는 두물질로 구성된 bulk로 되어 있고 그 평균 농도가 C_0 라 하면, 용융대가 $x=0$ 인 점에서 출발하면 고화되는 농도는 kC_0 , 계속 용융대가 진행하여 어느 지점에 이르면 용융되는 농도 C_0 에 의해 증가된 농도의 용융대로부터 고화되는 농도는 C_0/k 로 되어 이때까지 용융대와 고화되는 부분의 농도는 계속 증가한다. (초기영역) 이후에는 정상상태로 돌입되어 목적의 C_0 조성이 석출되어지고 용융대의 농도는 초기 영역에서 지수함수적으로 증가가 일정하게 유지되어 이 상태는 ingot의 끝까지 유지되고 끝부분에서는 용융대의 고화로 농도가 증가되는 현상이 나타난다.

Tourmaline의 경우 본 연구의 Na-Fe Tourmaline[6] 조성 뿐 아니라 다양한 조성이

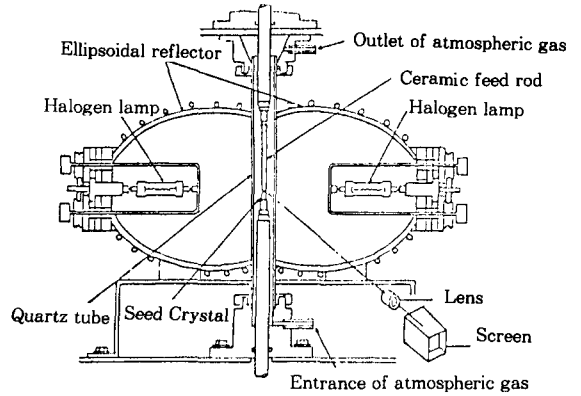


Fig. 1. Schematic diagram of FZ Apparatus.

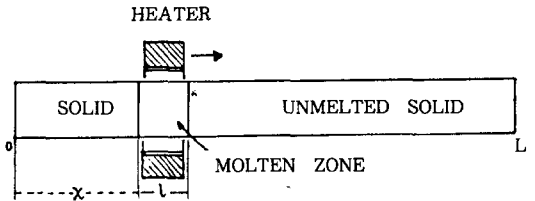


Fig. 2. Molten zone of length l traversing a cylindrical ingot of length L . (Schematic).

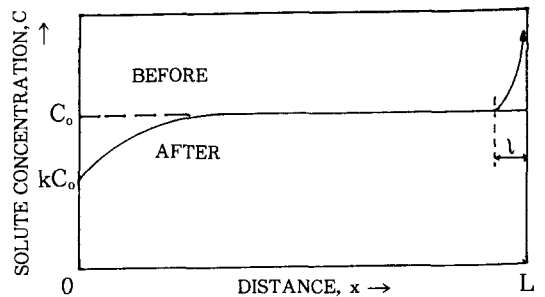


Fig. 3. Approximate concentration of solute after passage of one molten zone through a charge of uniform mean concentration C_0 .

존재하므로, 그 조성의 균일성이 매우 중요한 관건이므로, 대형의 균일한 농도를 갖는 단결정을 얻기 위하여 FZ법을 적용하여 연구를 행하였고, 본 연구에서는 FZ법으로 성장된 Tourmaline 단결정에 대한 인조 보석으로서의 가치와 최적 성장 조건을 평가하였다.

2. Tourmaline

2.1. 구조

Tourmaline[(Na, Ca) (Li, Mg, Al)₃(Al, Fe, Mn)₆(BO₃)₃Si₆O₂₇(OH, F)₄]의 단위격자는 Rho-mbohedral이며, space group은 R3m이다. Fig. 4에 Tourmaline의 구조를 나타내었다. 이 결정에 대한 구조는 Donnay와 Buerger에 의해 1950년 처음 제안되었다고 보고된 바 있다[7].

Si₆O₁₈고리는 환상으로 3-fold축 위에 배열되며 BO₃의 3 group도 순서적으로 축에 배열된다. (Li, Mg, Al)은 4개의 O와 2개의 (F, OH)와의 8면체 중심에 위치하고 (Al, Fe, Mn)은 5개의 O와 1개의 (F, OH)와의 8면체 중심에 위치한다. 위 두가지의 6배위 결합은 Si₆O₁₈와 BO₃로 된 고리의 칼럼을 서로 연결하고 있으며, (Na, Ca)는 3-fold축 사이의 공간에 위치하고 있다.

2.2. 조성 및 특성

결정의 굴절률은 1.63, 분산률 0.017, 경도는 7~7.5, 비중은 3.0이다. 용점은 1600°C정도이나 성분중 Fe₂O₃, Na₂O 그리고 B₂O₃등의 존재로 1300°C까지 될 경우도 있다.

Tourmaline의 구조 및 조성의 다양성은 물성에서 약간씩의 차이를 보이지만 특히, 인조 보석으로써의 이용 측면에서 색상의 다양성은 매우 변화가 많다. 발견되는 색상은 분홍색, 적색, 녹색, 황색 그리고 흑색등으로 알려져 있으며, Li와 Fe 그리고 Mn등 전이 금속 원소의 함량과 배위 방법 그리고 산화-환원에 따른 최외각 전자의 에너지 상태에 따라 다른 인조 보

석들보다도 색이 다양하고 변화(결정의 길이 방향과 세로 방향에 따른 색의 변화)가 많다 [2].

Tourmaline단결정은 1947년 Frondel이 400~500°C에서 Alkali Borate solution으로 된 유리를 재결정화 하여 처음 합성하였으며, 1967년 A.M.Taylor와 B.C.Terrell이 수열합성법으로 시도하고, 이 연구에서 Tourmaline결정의 합성을 위한 조성이 밝혀졌다[1]. 또 최근에는 V. Ekambaram[8]등이 Na-Al Tourmaline의 수열합성으로 수 마이크로 크기의 결정을 얻어내었을 뿐 대형의 단결정이 보고된 바는 없다.

전기석이라고도 불리우는 이 결정은 가열하거나 마찰하면 정전기를 발생하는 성질이 있으므로 명명된 것이며, 이러한 pyroelectricity를 이용하여 oscillator plate등의 부품으로 사용되기도 한다. 그러나 무엇보다도 다채로운 색으로 인한 성질은 인조 보석으로서의 가치를 부여한다. 적색과 분홍색의 것은 Luberite라고 하며, 짙은 적색은 루비에 대응되는 귀한 것으로 전해진다. 적자색은 시베라이트, 청색은 인디코라이트, 흑색 및 불투명한 것은 스코르라 하며 매우 드물지만 무색의 것은 아크라아이트라고 불리운다.

3. 실험

3.1. 원료봉 제작

본 연구에서 택한 조성은 NaFe₃Al₆B₃Si₆O₂₇F₄의 조성으로 하여 [1, 9] 각 성분에 대하여 mol 비 1:2:2.5:6:1로 칭량 후 ball mill용기에서 12시간 혼합하고 건조하여 유발에서 미분해한 후 1000°C~1100°C에서 6시간 소결하여 원료봉을 제작하였다. 소결시 분위기는 대기압 상태였고 소결된 원료봉은 온도가 높을 때에는 흑색으로 되었으며 액상의 형성으로 형태가 변형되었으며, 적합한 온도(1050°C)에서는 짙은 자주색을 띄었다.

원료봉의 상태는 결정 성장에 직접적으로 영

향을 주며, 성분 원소들의 상태를 간접적으로 나타내고 결정 성장시의 조건을 정하게 해주는 요소로 작용한다.

본 연구에서는 F의 휘발 성분 때문에 소결시 원료봉의 표면을 헤치고 휘발되는 성향이 있었다. 따라서 휘발을 억제하기 위하여 소결 온도를 다소 낮은 온도(약 900°C)에서부터 서서히 가열하여 1100°C에서는 약 30분 유지후 소결을 끝내었다.

3.2. 결정 성장

수회의 예비 실험을 통해 얻어진 원료봉의 한 끝을 잘라내어 다결정 seed로 사용하였다. 원료봉의 끝부분을 Fig. 1의 촛점 부위에 위치하고 회전시키면서 가열하여 용융한 다음 seed를 접합하여 반대방향으로 회전시킨다. 회전수는 20~30rpm으로 조절하였다. 분위기 조절을 위해 공기를 0.5~1 l/min로 불어 넣어 주었으며 결정성장 도중 F, Na 그리고 Fe등의 성분들에 대한 휘발로 인해 용융대에 기포가 발생될 경우 분위기 기체의 빠른 유속은 기포의 소멸에 다소 영향이 있음을 관찰하였다. Franklin F. Foit, Jr.의 실험에서 관찰되는 Na-Al Tourmaline의 수지상 결정(dendritic crystal)은 Tourmaline 결정의 성장 특성으로 사료되며 seed와 용융대 접합 후의 급작스런 냉각에 의해 용융대의 끝부분(seed쪽)에서 이러한 형태의 급성장을 관찰할 수 있었다.

성장 속도와 분위기 기체의 유속, 그리고 회전 속도를 변화시켜 용융대의 균일한 안정한 형태 유지등은 결정 성장시의 변수이고, 특히 3성분계 이상의 조성을 갖는 결정을 육성시에는 균일한 열에너지의 공급으로 성장 계면에서의 온도 변동 및 육성 속도 변동을 제거하는 것이 중요하였다.

4. 결과 및 고찰

Tourmaline 결정에 대한 이상과 같은 실험

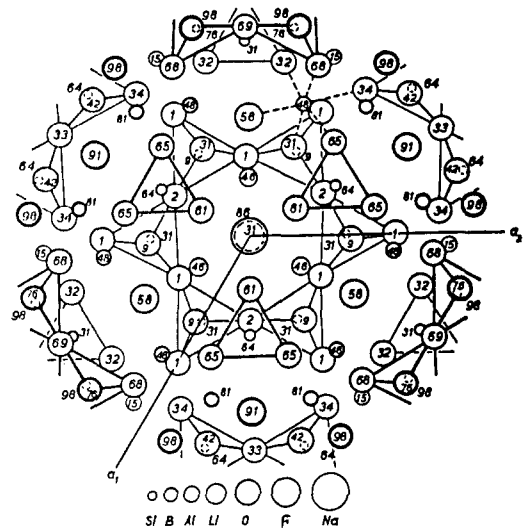
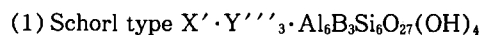


Fig. 4. Tourmaline Structure.

결과 결정의 최적 성장 조건은 대기압하에서 공기 분위기(산화)에서 회전수는 20~30rpm, 결정의 육성속도는 0.1~1mm/h임을 알았다.

Tourmaline 단결정의 성장된 후의 모습을 Fig. 5에 보였다. seed는 다결정 seed를 사용하였으며, 단결정의 성장 초기에 성장계면에서의 파열각으로 생성된 수지상 결정과의 grain boundary 생성으로 인하여 단결정 seed는 crack이 다수 발생되었다. 이러한 crack의 발생은 결정 성장시 결정에 수반되는 응력이 냉각과정 중 소멸되지 않고 그대로 작용하여 생성된 것이라 사료된다. 이러한 응력은 성장된 결정을 아닐링하여 제거가 가능하다.

조성의 선택 과정은 매우 중요하였으며 다음의 이론적인 계산을 통한 조성식에서 본 연구의 조성을 택하였다[1]. 이에 대한 XRD pattern을 Fig. 6에 보였다. Tourmaline의 조성은 크게 3가지로 되는데 schorl형의 조성은 이론적으로는 인조합성을 위한 조성으로 된 것으로 보고되고 있다.



- (2) buergerite type $X' \cdot Y'''_3 \cdot Al_6B_3Si_6O_{30}(OH)$
- (3) urite type $X'' \cdot Y'''_3 \cdot Z'' \cdot Al_5 \cdot B_3Si_6O_{27}(OH)_2$

여기서, $X' = Na, K$; $X'' = Ca$;
 $Y'', Z'' = Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn$;
 $Y''' = Al, V, Cr, Mn, Fe, Co$

위의 이론 식들은 수열합성을 위한 식인데, 본 연구에서는 OH대신 F로 치환하고 $X' = Na$ 를 택하고 색상을 발현시키기 위하여 $Y''' = Fe, Co, Mn$ 을 택하였으나 Fe인 경우가 비교적 안정된 소결 상태 및 결정 성장시의 안정한 용융대 양상을 보임을 알 수 있었다.

Fig. 4의 구조에서 알 수 있듯이 SiO_4 의 링에 의해 형성되는 기둥형의 구조로 인해 Tourmaline결정은 침상의 결정으로 형성되는 habit를 가진다. 본 연구에서도 그러한 양상으로 결정화가 일어나는 것을 관찰 하였으며 Fig. 5에 나타난 것처럼 표면으로 형성된다. 이는 용융대의 표면과 성장 계면 부근에서 분위기 기체의 흐름에 의한 냉각으로 인해 국부적인 과냉각이 발생되고 heterogeneous한 핵의 형성으로 인한 것으로 사료된다.

Fig. 7은 성장된 결정에 대하여 FT-IR spectra를 관찰하였다. $1049.5cm^{-1}$ 에서의 peak는 orthosilicate(SiO_4^{4-}) 결합의 진동에서 비롯된 것이었으며 $790 \sim 700cm^{-1}$ 에 걸친 약한 peak는 SiF_6^{2-} 에 의한 것이었다. $450cm^{-1}$ 근방의 peak와 $610cm^{-1}$ 근방의 peak는 $Fe_2O_4^{2-}$ 에 의한 것인데 $610cm^{-1}$ 는 산소와의 배위수 변화로 약하게 shoulder형상으로 나타나게 되었다고 표시되며, 본 연구에서의 Tourmaline은 schorl type 조성의 것이었으므로 결정내의 Trigonal(3m)구조에 의하여 FT-IR spectra가 형성되고 있다.

5. 결 론

균일한 농도의 불순물(다성분 물질)의 균일

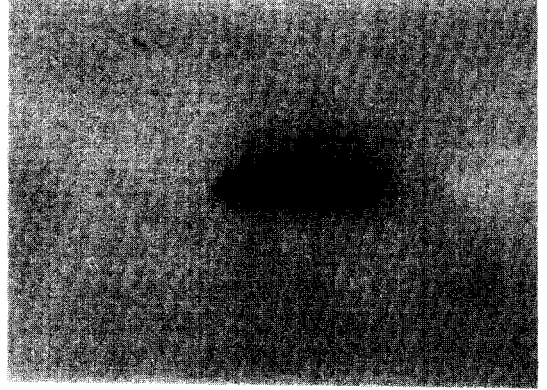


Fig. 5. Tourmaline crystal with dendritic growth.

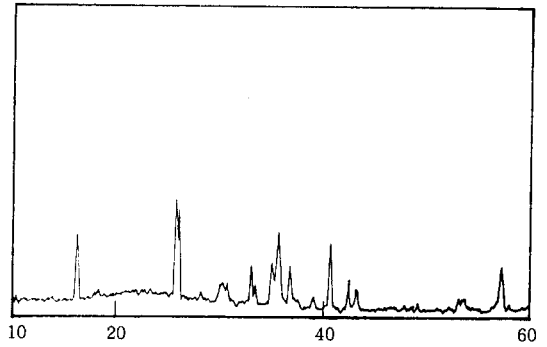


Fig. 6. X-ray diffraction pattern for Tourmaline.

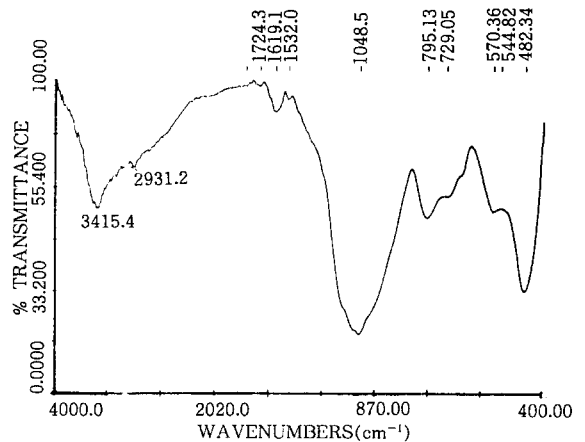


Fig. 7. FTIR pattern of Tourmaline.

한 농도 분포를 형성할 수 있는 단결정 성장법인 FZ method를 이용하여 길이 50~60mm, 직경 5~6mm의 Tourmaline 단결정을 육성하고 최적 성장 조건으로 회전속도 20~30rpm, 육성속도 0.1~1mm/hr, 분위기로는 공기(산화) 분위기를 찾아내었다. 결정의 색은 분위기와 dopant 또는 성분중의 전이금속 원소에 따라 다른데 본 연구에서는 NaFe-Tourmaline인 경우의 어두운 색을 얻었다. Schorl type의 이론적 조성을 근거로 하여 원료를 배합하였으며, 비교적 휘발성이 적은 상태에서 결정 성장을 할 수 있었다.

수지상 결정이 boule의 표면에서 확인되었는데, 이는 조성의 다양함에 의한 성분 원소들의 segregation coefficient의 차이에 따른 과냉각 효과에 의한 것으로 사료된다.

본 연구를 통해 Tourmaline 단결정의 용액으로부터의 성장을 시도한 결과, Tourmaline 조성의 다양함으로 인한 결정 성장 중의 제2상의 석출 및 조성의 균일화 문제를 조절하는 것이 가장 중요한 요소였다.

감사의 글

본 연구는 과학기술처의 지원으로 수행된 특

정 연구 과제 “합성석 단결정 제조 연구”이며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- [1] A. M. Taylor and B. C. Terrell, J. Crystal Growth, 1(1967), 238
- [2] P. Elwell, “Man-Made Gemstone”, (Ellis Horwood Ltd., 1979)
- [3] J. C. Bric “The Growth of Crystals from Liquids”, (North-Holland Pub.co,m 1973)
- [4] B. R. pamplin, “Crystal Growth”, vol.16, 2nd edition, (Pergamon Press, 1980)
- [5] W. G. Pfann, “Zone melting”, 2nd edition, (Hohn Wiley & Sons Inc., 1965)
- [6] K. Nassau, “Gemstone Enhancement”, (Bulter & Tanner Ltd., 1984)
- [7] G. Donnay and M.J.Buerger, Acta Cryst., 3(1950), 379
- [8] P. E. Rosenberg, F. F. Foit. Jr and V. Ekambaram, Am. Mineralogist, 71(1986), 971
- [9] Franklin F. Foit, Jr., Am. Mineralogist, 74(1989), 422