

Flux법에 의한 합성 에메랄드 단결정 육성

박 선 민 · 이 철 태* · 김 호 건**

국립공업기술원 요업기술원, *단국대학교 화학공학과, **한양대학교 화학과
(1995년 8월 7일 접수, 1995년 12월 20일 채택)

Growth of Synthetic Emerald Single Crystal by Flux Method

Sun-Min Park, Chul-Tae Lee*, Ho-Kun Kim**

Institute of Ceramic Technology, NITI, Seoul, Korea, 153-023

*Dept. of Chem. Eng., Dankook Univ., Seoul 140-714, Korea

**Dept. of Chemistry, Hanyang Univ., Ansan 425-791, Korea

(Received August 7, 1995, Accepted December 20, 1995)

요 약 : 합성에메랄드[(BeO)₃(Al_{2-x}Cr_xO₃)(SiO₂)₆]단결정을 flux법에 의하여 육성하였다. 출발물질로 BeO, Al₂O₃와 SiO₂ 시약을 화학양론비로 혼합하여 사용하였다. 에메랄드 단결정의 성장 조건은 다음과 같다. 온도범위 ; 1150~900℃, 냉각속도 ; 2, 4, 10℃/hr, 용제 ; Li₂CO₃, V₂O₅, 첨가제 ; Cr₂O₃. 에메랄드 단결정의 크기는 2, 4, 10℃/hr의 냉각속도에 의존하였다. 얻어진 에메랄드 단결정을 동정하였고, 그 결과는 다음과 같다. 즉, 결정계 ; 육방정계, 격자상수 ; a=0.921nm, c=0.917nm, 결정의 크기 ; 최대 0.80×0.95mm²(c×m), 방위 ; c(1000), m(1010).

Abstract: Growth of synthetic emerald[(BeO)₃(Al_{2-x}Cr_xO₃)(SiO₂)₆]single crystals was carried out by flux method. In this study, the starting materials were prepared by stoichiometric mixing of BeO, Al₂O₃ and SiO₂ as reaching components. The conditions for the growth of synthetic emerald single crystals are as follows : temperature range ; 1150~900℃, cooling rate ; 2, 4, 10℃/hr, flux ; Li₂CO₃, V₂O₅, dopant ; Cr₂O₃. The sizes of Cr₂O₃ emerald single crystals depending on 2, 4, 10℃/hr cooling rates. The obtained emerald single crystal was characterized and the following results were obtained : lattice parameter ; a=0.921nm, c=0.917nm, crystal system ; hexagonal, crystal size ; max. 0.80 × 0.95mm²(c×m), orientation ; c(1000), m(1010).

1. 서 론

에메랄드[(BeO)₃(Al_{2-x}Cr_xO₃)(SiO₂)₆]는 녹주석[Beryl,(BeO)₃(Al₂O₃)(SiO₂)₆]의 취록색 투명의 보석으로 가치가 높을 뿐만 아니라 공업용으로서의 새로운 용도가 알려졌다. 예를 들면 Geusic 등[1]은 천연 에메랄드 중의 Cr⁺³의 전자상태에 관한 연구를 하였고, Goodwin[2]은 인공에메랄드를 이용하여 메

이저 발진에 대한 보고를 하므로써 마이크로파로의 응용이 가능하게 되었다.

에메랄드의 합성은 1848년 Ebelman[3] 이래 많은 연구자들에 의해 시도되었다. Nacken 등은[4] flux로서 lithium molybdate를, Linares[5]는 PbO-V₂O₅계를 이용하여 Emerald를 합성하였고, Linde가 수열과정을 발전시켜[6], 현재 상업용으로 생산되고 있다.

이러한 Emerald[(BeO)₃(Al_{2-x}Cr_xO₃)(SiO₂)₆]는 비

합치 용융 조성 (incongruent melting composition) [7]으로 액상선 온도가 매우 높기 때문에 그 육성에는 일반적으로 수열법과 flux법이 이용된다. 그러나 수열법은 Al^{+3} 에 대한 Cr^{+3} 의 치환에 따른 착색이 어려운 반면에 [6] flux법은 Cr^{+3} 에 따른 치환이 일어나기 쉽고, 장치도 수열법에 비해 간단하며, 결정 성장의 온도를 넓은 범위에서 선택할 수 있다는 장점이 있어 주로 flux법이 많이 사용되고 있다 [6,7]. Flux법에서는 $Li_2Mo_2O_7$ [8~10], $Li_2W_2O_7$ [8~10], $PbMoO_4$ [8~10], $PbWO_4$ [8~10], V_2O_5 [8~10], $PbO-PbF_2$ 계 [11], B_2O_3 [11], MoO_3 [11], Li_2O-MoO_3 계 [7, 11], $Li_2O-V_2O_5$ 계 [7] flux를 사용하여 에메랄드를 육성하였으며, flux의 물비변화, 유지온도의 변화에 대한 연구가 알려져 있지만, 결정성장기구에 대한 냉각속도와와의 관계는 알려져 있지 않다.

따라서 본 연구에서는 $Li_2O-V_2O_5$ 계 flux를 사용하여 서냉법에 의한 냉각속도의 변화 및 출발 물질의 도가니내 충전방법을 변화시켜 에메랄드 단결정을 육성시키고, 이를 분석 확인하여 단결정 육성을 위한 기초 조건을 조사하고자 하였다.

2. 이론적 고찰

2.1. 에메랄드 결정 구조

에메랄드 $[(BeO)_3(Al_2-Cr_3O_3)(SiO_2)_6]$ 는 Al^{+3} 에 대하여 Cr^{+3} 이 치환되어 있는 녹색 beryl $(Be_3Al_2Si_6O_{18})$ 로서 육방정계에 속하며 공간군이 $D_6^h H-P_6/mcc$ [10]이다. Beryl의 결정구조 [13,14]를 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1(a)에서 이 결정구조 [12]는 규산염에 속하며 규소원자는 4개의 산소원자 중앙에 위치하면서 4면체를 형성하고 있다. 이들 4면체는 $(Si_6O_{18})^{-12}$ 의 조성을 가지는 고리(ring) 안에서 산소원자에 의하여 결합되어 있다. 이 이온은 6개의 4면체가 정점을 공유하여 6원고리 모양으로 되어 있다. Be원자는 여러 가지 경우의 6원고리에 속하는 4개의 산소원자로 둘러싸여진 4면체 배위를 가지며 Al원자는 같은 모양으로 6개의 다른 고리상 이온으로부터의 산소 원자에 의해 8면체형으로 둘러 싸여 있다. 또한 Fig. 1(b)에서 보면 에메랄드는 Cr^{+3} 이외의 다른 불순물을 포함한다. 약간의 Fe이 천연 에메랄드에 포함되어 있으며 V^{+5} 역시 녹색 발현에 기여한다. 에메랄드에 필히 존재하는 또 다른 불순물은 물분자로 때때로 일부 합성석에도 존재하며 이 물분자는 에메랄드 결정의

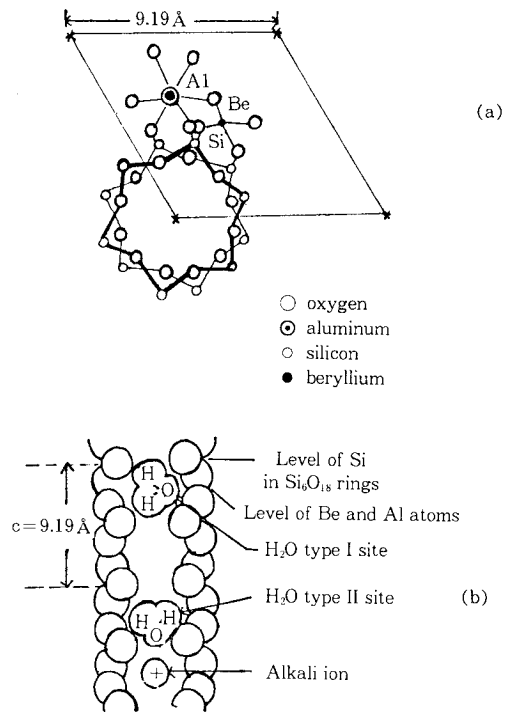


Fig. 1. The beryl structure : (a) viewed down the c -axis showing a double ring of SiO_4 tetrahedra ; (b) a cross-section of one of the channels through the rings (only the oxygen wall of the channel shown).

공동 내부에 위치한다. 알칼리가 없는 경우에는 type 1의 형태로 배치되는 반면 알칼리가 공동 내에 불순물로서 존재하면 그 정전기적 작용으로 인근의 물분자를 회전시켜서 type 2의 배치를 갖는다. 따라서 에메랄드는 type 1 혹은 type 2의 형태로 존재하며 수열합성법에 의하여 육성한 에메랄드는 type 1의 존재만을 보이는 반면 flux법으로 육성한 에메랄드는 물이 존재하지 않는다.

이상에서 beryl내의 Cr^{+3} 치환은 4면체 배위를 갖는 Be원자에 대한 치환보다 8면체형으로 둘러 싸여 있는 Al원자 자리에 치환되는 것이 구조적으로 타당하다고 추정할 수 있다. 또한 Be^{+2} (35pm), Al^{+3} (53pm), Si^{+4} (40pm)와 Cr^{+3} (63pm)의 이온반경을 각각 살펴 보면 Cr^{+3} 이 가장 쉽게 치환될 수 있는 원소는 Al원자라는 것을 알 수 있다.

2.2. 결정성장 원리

결정은 결정형성의 가장 작은 단위인 결정핵으로부터 성장한다. 결정성장은 온도, 농도와 같은 구동요인에 의한 “비평형과정”에서 일어나며 성장이 시작되면 규칙적인 배열이 일어난다. 그러나 결정들이 성장할 때 실제 여러 가지 요인에 의하여 이상적인 성장이 이루어지지 못하고 결정형태에 여러 특성들이 나타난다. 즉 결정면의 형태와 크기가 다르게 나타난다. 방향에 따라 결정면의 크기가 다르게 발달되는 이유는 결정을 구성하고 있는 원자들은 3차원으로 일정한 규칙성에 따라 배열되지만 방향에 따라 원자들의 점밀도(point density)가 달라져서, 점밀도가 커지게 되면 원자간에 작용하는 인력이 강해지므로 주로 이 방향으로 원자들이 쌓이게 되기 때문이다. 따라서 결정의 성장은 점밀도의 지배를 받게 되며 임의의 격자 방향에 있어서 결정성장의 정도는 그 방향에서의 점밀도에 비례한다. 이를 결정성장의 법칙 또는 브라avais 법칙(Law of Bravais) 이라고 한다. 결정에 있어서 같은 종류의 면은 그 면의 성장속도가 같기 때문에 서로 크기가 같고, 다른 종류의 면이 서로 다른 속도로 성장하는 이유는 각 방향에서의 격자면의 점밀도가 서로 다르기 때문이다. 일반적으로 성장속도가 빠른 격자면은 결정성장에 있어서 작은 면적을 가진 면으로 나타나거나 거의 나타나지 않게 되고, 면 성장속도가 느린 격자면은 면적이 큰 면으로 나타나서 주된 결정형을 이루게 된다.

이러한 일련의 결정성장 원리에서 성장조건 즉 온도, 농도 등에 따라 대형 단결정 또는 결정면에 또 다른 성장방향을 갖는 쌍정도 성장될 수 있을 것으로 예측된다.

2.3. Flux법에 의한 결정성장 과정과 성장속도

Flux성장은 고온 용액에서의 성장(high-temp. solution growth)이기 때문에 용액상으로부터의 성장과 같다고 생각하기 쉬우나, 용액(melt)상으로부터의 성장은 단일성분의 용액으로부터 성장하는 것이고 flux법에서는 용융무기염 또는 산화물이 용매 역할을 하기 때문에 용액상으로부터의 결정성장과 같다. Flux법의 3가지 원리를 Fig. 2에 나타내었다. (1) ABC 경로를 거치는 온도서냉법, (2) AD 경로를 거치는 증발법 및 (3) EF 경로를 거치는 온도구배법의 3가지로 나눌 수 있다[15].

결정은 (1) 과포화된 증기, (2) 과냉각된 용융체,

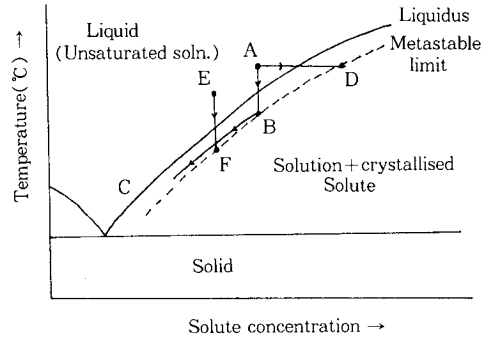


Fig. 2. Methods of achieving supersaturation in high-temp. solutions : ABC, slow cooling : AD, evaporation : EF, thermal gradient transport.

및 (3) 과포화 용액으로부터 생성된다. 용액의 과포화도가 일정 한계에 도달하면 결정핵이 생성되고 결정으로 성장하게 된다. [16]. 한편 결정의 성장은 평형상태에서 일어나므로 성장속도는 결정이 성장하는 중간매개체 경계에서 열역학 포텐셜의 구배에 의해 결정된다. 열역학 포텐셜은 압력, 온도, 정전기학 포텐셜 및 화학포텐셜의 함수이다. 따라서 성장속도는 이러한 인자들 가운데 하나 또는 그 이상의 부과된 구배에 의하여 영향을 받는다. 가장 일반적인 인자는 온도구배이다. 결정성장에 대한 온도구배의 여러 가지 방법 중에 가장 편리한 방법은 전기로 온도의 이동이다. 어떤 조건하에서 화학포텐셜과 압력구배는 온도와 온도 구배의 제어에 의해 간접적으로 영향을 받는다. 화학포텐셜은 상 성분 조성의 변화 즉 유동 조건, 반응속도 등에 의해 직접적으로 변화될 수 있다.

과포화 상태에서 성장속도식은

$$v = \frac{V}{\rho A} \cdot \frac{dn_c}{dT} \cdot \frac{dT}{dt} \quad (1)$$

이 때 V : 용액의 부피

ρ : 결정의 밀도

A : 육성된 결정의 면적

dn_c/dT : 용해도 곡선의 기울기

dT/dt : 냉각 속도

로 나타낼 수 있다.

결정의 면적 A는 결정이 성장함에 따라 변하고, 용액의 부피 V는 필요한 결정의 총량에 따라 선택되어진다. 실험변수 중 결정성장 속도에 가장 중요한

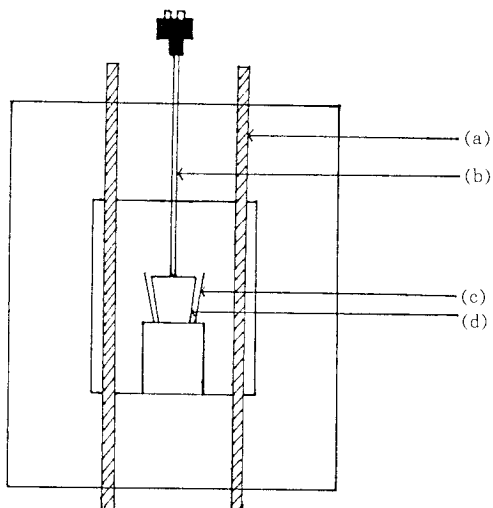


Fig. 3. Furnace used for growing of $\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_6$:
 Cr^{+3} single crystal: (a) Heating element,
(b) Thermocouple, (c) Alumina crucible,
and (d) Pt crucible.

인자는 냉각속도(dT/dt)임을 알 수 있다.

2. 4. 비합치 용융 조성 (incongruent melting composition)

에메랄드는 천연에 존재하는 베릴조성인 BeO , Al_2O_3 와 SiO_2 가 각각 3:1:6 몰비(17.0:23.1:59.9wt%)로 결정화 속도가 느린 규산염 광물이라는 점, 3성분 산화물이 공용하기 어려운 점(비합치용융조성, incongruent melting composition)이 있다. 그러나 공정점(eutectic point)을 갖기 위한 조성비는 중량 백분율로 6:11.3:82.7이며 온도는 $1515 \pm 5^\circ\text{C}$ [17]로서 공정계에서의 에메랄드의 결정화는 곤란하므로 합성에는 일반적으로 용매를 사용하는 수열법과 flux법이 이용되고 있다.[7] 이에 따라 본 연구에서는 flux법에 의하여 에메랄드 단결정을 육성하고자 하였다.

3. 실험

3. 1. 시료 및 장치

시료 BeO , Al_2O_3 , SiO_2 및 flux V_2O_5 , Li_2CO_3 그리고 착색제 Cr_2O_3 는 모두 순도 99% 이상의 1급시약을 사용하였다. Fig. 3은 본 실험에서 사용한 결정육성로로서 로내 온도 구배가 거의 일어나지 않고, 정교한 온도 조절이 이루어 질 수 있도록 SiC 발열체를

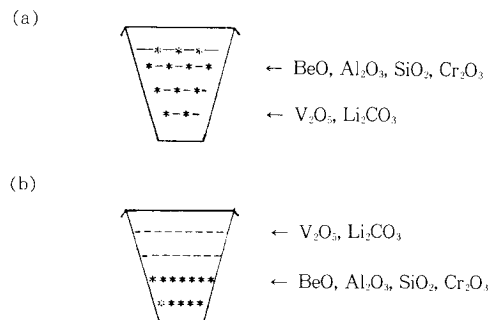


Fig. 4. Material charging in Pt crucible : (a) mix charging, and (b) separate charging.

사용하여 제작하였으며 온도조절기는 PID방식으로 출력을 조절하는 program기능을 가진 R type의 REX-P100을 사용하였으며, Pt-Rh 13%의 R type 열전대를 도가니 뚜껑위에 고정하여 로내 온도를 제어하였다.

3. 2. 실험방법

3. 2. 1. 결정육성

출발물질 BeO , Al_2O_3 , SiO_2 의 몰비는 3:1:6, Flux V_2O_5 , Li_2CO_3 의 몰비는 3:1로 화학당량에 맞추었다. 출발물질과 flux는 중량비 1:4로 하고, 착색제 Cr_2O_3 는 전체의 0.4wt%를 첨가하여, 건식혼합을 행하였다. 출발물질과 flux를 완전히 혼합하여 제조한 약 25g을 Fig. 4(a)처럼 용량30cc백금도가니에 충전시키고, Fig. 4(b)처럼 또 다른 백금도가니에는 출발물질을 하부에, flux를 상부에 분별 충전시켜 마련한 후 전기로 내에 각각 설치하였다. 전기로는 유독가스 방지를 위하여 fume hood내에 마련하여 가열, 용융 및 서냉 실험을 행하였다. 승온속도는 $2.67^\circ\text{C}/\text{min}$ 로 하였으며 시료의 완전한 하소를 위하여 800°C 까지 가열·유지한 후 계속 완전 용융을 위하여 1150°C 까지 가열하여 이 온도에서 10시간 유지시킨 후 백금도가니(a)에 대하여 냉각속도 $10^\circ\text{C}/\text{hr}$, $4^\circ\text{C}/\text{hr}$, $2^\circ\text{C}/\text{hr}$ 로, 백금도가니(b)에 대하여는 $2^\circ\text{C}/\text{hr}$ 로 각각 900°C 까지 서냉하였다. 900°C 이후는 $100^\circ\text{C}/\text{hr}$ 의 비교적 빠른 속도로 냉각시킨 후 백금도가니를 꺼내어 실험을 종결하였다.

3. 2. 2. 결정의 확인(identification)

전기로에서 백금도가니를 꺼내어 dil- HNO_3 (2:1)

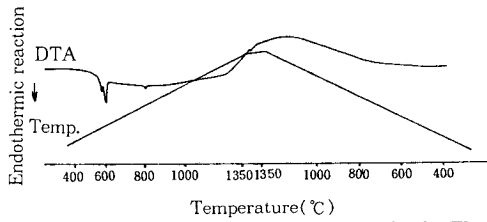


Fig. 5. DTA curves of $(\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_6 : \text{Cr}^{3+} + \text{Flux})$ on heating and cooling at a rate $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

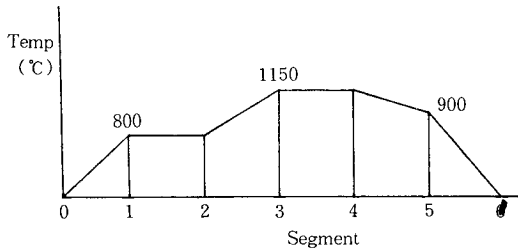


Fig. 6. Temperature schedule for growing $\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_6 : \text{Cr}^{3+}$ single crystal by flux method.

수용액에 온침하여 flux를 용해시키고, 녹색결정을 얻었다. 이 결정들을 입체(WILD M32)·반사현미경(ERNST LEITZ WETZLAR GMBH)을 통하여 결정의 모양, 크기 및 결정표면의 flux inclusion을 관찰하였으며 결정상, 결정면의 방위를 확인하기 위하여 X선 분말회절 패턴(PHILIPS NORELCO)과 Back-reflection Laue Photograph에 의한 laue 패턴을 얻었다. 또한 결정의 구조적 변화를 알아보기 위하여 300mesh로 분쇄하여 KBr분말을 혼합하고 펠렛으로 만들어 IR(PERKIN ELMER)분석을 $400\sim 4000\text{nm}$ 범위에서 측정하였으며 실험조건에 따라 얻어진 결정에서의 Al^{3+} 에 대한 Cr^{3+} 의 치환정도를 알아보기 위하여 EDS(Link제 10-85S)분석을 하였다.

4. 실험결과 및 고찰

4. 1. 시차열분석 실험

결정육성을 행하기에 앞서 온도 schedule을 작성하기 위하여 출발물질에 대한 시차열분석(DTA : Rigaku TAS 100)측정을 하였다. Fig. 5에 그 결과를 나타내었으며 이를 근거로 Fig. 6에 온도 schedule을 작성하였다. 이 온도 schedule은 출발물질의 DTA측정 결과 605°C , 810°C 에서 각각 flux의 용융

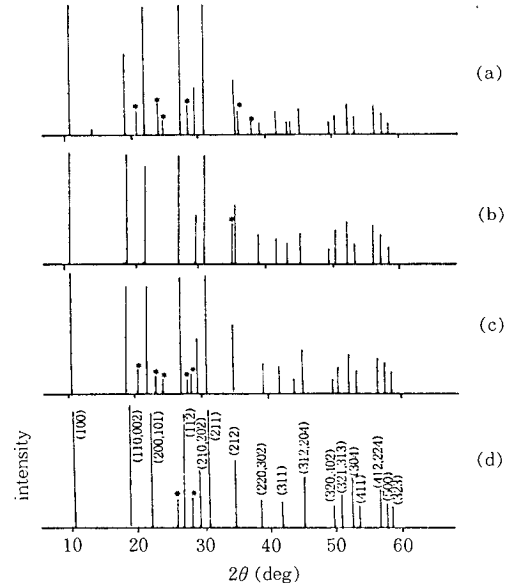


Fig. 7. X-ray powder diffraction patterns of $\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_6 : \text{Cr}^{3+}$ crystals obtained at a cooling rate of (a) $10^\circ\text{C}/\text{hr}$, (b) $4^\circ\text{C}/\text{hr}$, (c) $2^\circ\text{C}/\text{hr}$, and (d) $2^\circ\text{C}/\text{hr}$. ((d) : separate charging).

과 CO_2 발생에 의한 흡열 peak가 확인되었으며, 920°C 에서 시료가 녹는 것이 확인된 점과 또 Saka-moto 보고서[18]에서 온도가 증가할 수록 결정면의 성장속도가 증가하다가 1150°C 이후부터 감소한다는 점을 참고로 본 결정육성 온도범위를 1150°C 에서 900°C 까지 서냉구간으로 정하였다.

4. 2. 결정의 동정

육성된 결정의 분말 X선회절 패턴을 Fig. 7에 나타내었다. 냉각속도에 무관하게 얻어진 결정들의 분말 X선회절 패턴은 beryl의 패턴과 일치하는 것으로 보아 본 실험에서 육성된 결정은 에메랄드임을 알 수 있다. 그러나 에메랄드 이외의 피크(*표시)가 약한 강도로 발견되었다. 이것은 생성된 결정내에 vanadium oxide 단결정이 다수 잔유물로 석출하고, 또한 육각주상 결정내에 flux 성분이 일부 고용되어 있으므로 나타난 결과이다. Fig. 8에는 얻어진 육각주상 결정의 윗면(이하 c면이라 약함)과 옆면(이하 m면이라 약함)에 나타난 각 피크는 (1000) 면과 $(10\bar{1}0)$ 면에 대응하는 피크로 확인되었으며, 그것에 대한 X선회절 분석결과를 Fig. 9에 나타내었다. 격자상수는

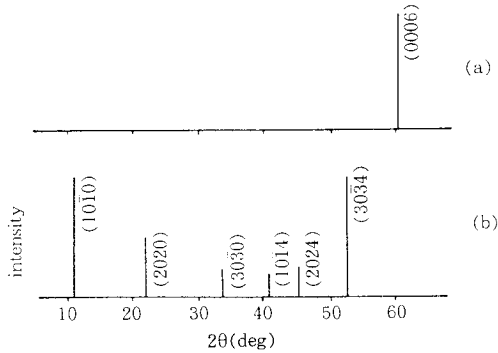


Fig. 8. X-ray diffraction patterns of (a) c plane (b) m plane of $\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_6 : \text{Cr}^{3+}$ crystal obtained at cooling rate of $2^\circ\text{C}/\text{hr.}$ (separate charging).

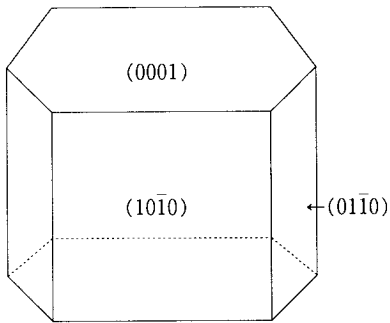


Fig. 9. Orientation of hexagonal emerald determined by X-ray diffraction method.

$a=0.921\text{nm}$, $c=0.917\text{nm}$ 를 갖는 육각주상형임을 알았다.

분말 X선회절 패턴에 의하여 결정된 방위를 재확인하기 위하여 결정의 c 면에 대한 Laue back reflection패턴을 얻은 결과 단결정으로서 (0001)면임이 확인되었다. Fig. 10에 Laue사진과 stereographic projection을 나타내었다.

4. 3. 결정내 원자 결합구조의 확인

얻어진 결정의 적외분광 분석결과를 Fig. 11에 나타내었다. Fig. 11에서 실험조건에 무관하게 1200, 1015, 995, 802, 783, 696, 648, 590, 520, 490 cm^{-1} 에서 흡수피크가 확인되었다. 이 중 1200, 1015, 995 cm^{-1} 등의 흡수밴드는 Si-O의 신축진동에 따른

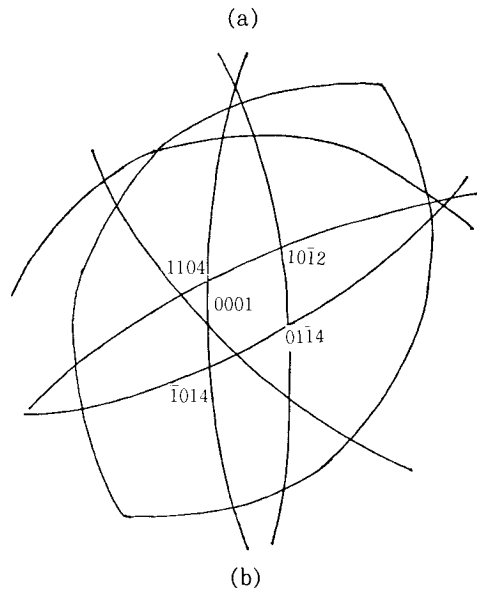
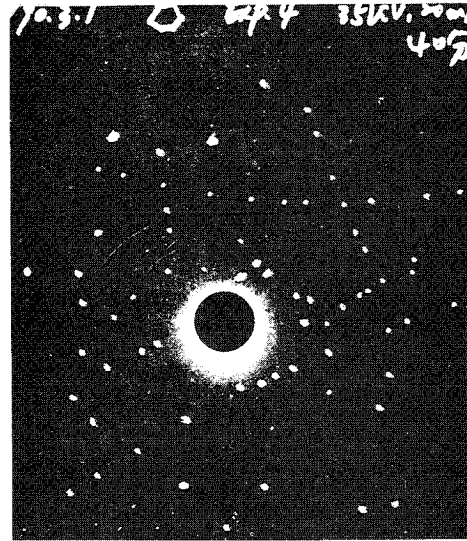


Fig. 10. Laue patterns(a) and stereo projection(b) of emerald crystal c plane.

것이며, 특히 802, 590, 520, 490 cm^{-1} 등의 흡수밴드는 Si-O-(Al)에 기인한 것이다. 또한 3500 cm^{-1} 부근의 넓은 흡수밴드는 KBr를 이용한 정제 성형시 흡착수에 의한 것이다. 이상의 흡수밴드는 문헌치[8-10, 19-21]와 일치하여 에메랄드라는 것을 적외분광 분석 결과에서도 간접적으로 알 수 있다.

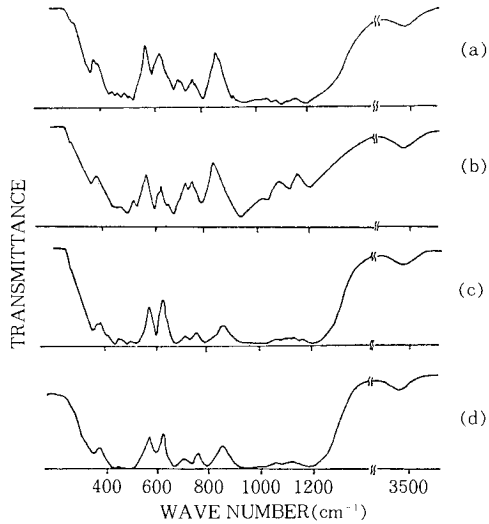
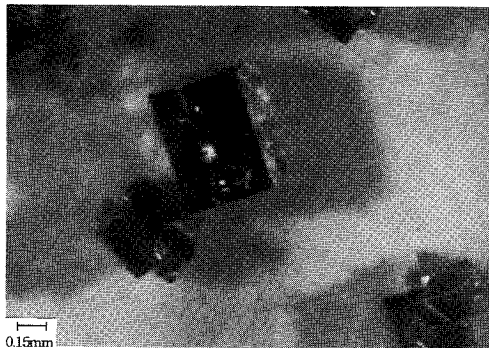
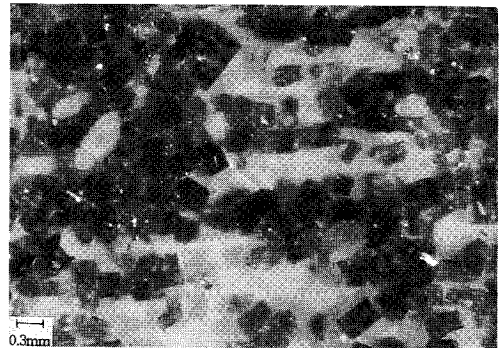


Fig. 11. Infrared spectra of $\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_6 : \text{Cr}^{3+}$ crystals of cooling rate of (a) 10°C/hr , (b) 4°C/hr , (c) 2°C/hr , and (d) 2°C/hr ((d) : separate charging).



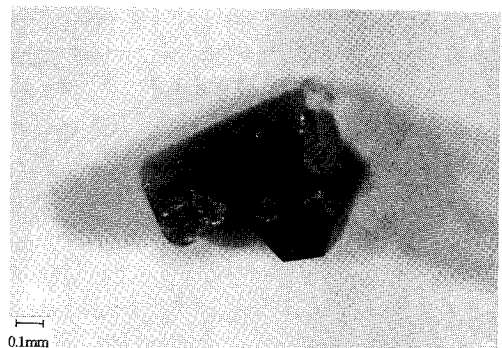
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 12. Stereomicroscopic photographs of hexagonal crystal obtained at cooling rate 2°C/hr (a), 4°C/hr (b), 10°C/hr (c), and twin crystal(d).

4. 4. 냉각속도의 영향

Flux법에 의한 에메랄드 단결정 육성에서 생성된 결정은 도가니내의 flux사이에서 고르게 분포하였으며 결정의 육각주상 결정면은 서냉온도 구간에서 950°C 이전에 이미 발달됨을 확인하였다. Fig. 12는 입체 현미경 관찰 사진이다. 서냉속도 10°C/hr , 4°C/hr , 2°C/hr 어느 경우에도 육각주상이 확실하게 발달하였으며[Fig. 12(a)] 쌍정(twin)도 존재[Fig. 12(d)]함을 알 수 있었다. 또한 냉각속도가 늦어짐에 따라 육각주상 결정의 크기가 더 커지고, 그 수량도 많았으며 같은 냉각속도에서는 시료의 도가니내 분별 충전 방법에 의하여 얻어진 결정이 1.4배 정도 더 컸다. Fig. 13에서 냉각속도 2°C/hr 에서 관찰되지 않은 vanadium oxide 결정이 4°C/hr 에서 얻은 육각주상의 녹색 결정과 함께 관찰되었다. Fig. 14은 반사현미경 관찰 사진이다. $\text{Li}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5$ 계 flux를 사용하여 육성한 에메랄드 단결정의 표면에는 V_2O_5 flux의 혼입으로 보이는 등갈색의 고상 inclusion이 확인되었다. 이와 같은 결정내의 inclusion은 본 연구가 non-

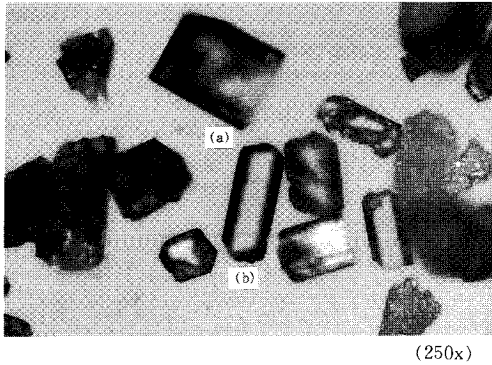


Fig. 13. Spontaneously nucleated emerald (a) and vanadium oxide crystal (b) from $\text{Li}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5$ flux at cooling rate $4^\circ\text{C}/\text{hr}$.

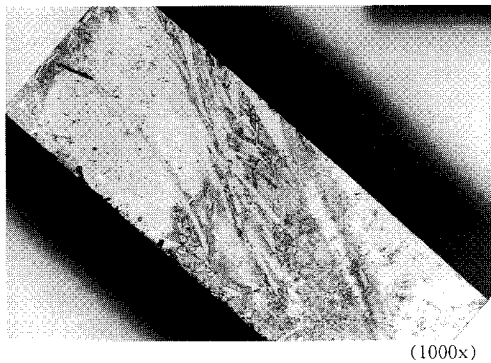


Fig. 14. Flux inclusion of grown emerald in plane in $\text{Li}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5$ flux.

seed법에 의한 자발적 핵 생성에 기인한 결정성장계로, 이는 과포화(supersaturation) 또는 과냉각(supercooling)으로 인한 결정육성 중 전자에 해당한다. 여기서 성장계가 핵 생성 이전에 평형상태로부터 벗어난 과포화 과정이 진행된 후 핵생성되면 생성된 핵은 초기에 급격한 성장으로 많은 결함(불순물, 기공 등)을 내포하고 성장단계에서 계속 승계한다. Table 1에는 냉각속도 및 분별충전을 달리하여 얻어진 결정을 종합하여 나타내었다. 이 결과는 앞서 나타낸 결정성장 속도식(1)에 의하여 설명된다. 성장속도는 시간에 대한 온도변화(dT/dt)에 비례하므로 이 값이 작을수록 성장속도(v)가 작아진다. 그리고 성장속도는 결정면적 A에 반비례하므로 성장속도가 작을수록 결정의 면적은 크다. 따라서 식(1)은 본 실험에

Table 1. Crystals Obtained at Various Cooling Conditions

EXP.	Cooling Rates	Crystal Shapes	Crystal Sizes
1	$2^\circ\text{C}/\text{hr}$	Hexagonal	$0.60 \times 0.90\text{mm}$
2	$4^\circ\text{C}/\text{hr}$	Hexagonal	$0.48 \times 0.57\text{mm}$
3	$10^\circ\text{C}/\text{hr}$	Hexagonal	$0.28 \times 0.45\text{mm}$
4	$2^\circ\text{C}/\text{hr}^*$	Hexagonal	$0.80 \times 0.95\text{mm}$

* : Separate Charging

Table 2. EDS Analysis of Crystal Obtained at Various Cooling Conditions

Exp.	Cooling Rates	% Element
		Cr
1	$2^\circ\text{C}/\text{hr}$	1.271
2	$4^\circ\text{C}/\text{hr}$	1.546
3	$10^\circ\text{C}/\text{hr}$	1.553
4	$2^\circ\text{C}/\text{hr}^*$	1.092

* : Separate Charging

서 냉각속도가 감소함에 따라 결정이 커지는 것을 뒷받침한다.

시료의 분별 충전에 따른 결정 크기의 영향은 시료의 비중 차를 이용하여 출발물질을 도가니 하부에, flux를 도가니 상부에 충전하여 용융, 서냉한 결과 시료를 혼합하여 얻은 결정보다 결정크기가 1.4배 더 컸다. 그 이유는 시료를 혼합하여 용융, 서냉할 때는 시료 중에 비중이 제일 작은 SiO_2 가 용액의 상부로 떠 올라 결정이 성장할 때 조성의 불균일로 소결정이 생성되나, 분별충전할 때는 도가니내 상부 flux가 SiO_2 의 떠오름을 방지하여 결정핵이 성장할 수 있는 시간적 여유를 주므로서 결정이 크게 성장하고, 쌍정의 발달은 종류가 다른 결정면이 서로 다른 속도로 성장하는 이유로 각 방향에서의 격자면의 점밀도가 서로 다르기 때문에 나타난 결과라고 사료된다.

4.5. 냉각속도와 치환량 관계

육각주상 결정에 대한 성분분석 결과를 Table 2에 나타내었다. 이 결과 Cr^{+3} 의 치환량이 냉각속도가 느릴수록 감소하고, 분별충전 하였을 때 가장 적었다. 이는 냉각속도가 느릴수록 결정성장속도가 느리고 이로 인해 Al^{+3} 에 대한 Cr^{+3} 의 치환속도가 느려 치환량이 적음을 알 수 있다.

5. 결 론

이상으로 $\text{Li}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5$ 계 flux를 사용하여 온도서냉 법으로 c (0001), m ($10\bar{1}0$)면을 갖는 전형적인 육각주상 에메랄드 단결정을 육성하였다. 육성된 결정의 최대크기는 도가니내의 시료 분별충전에 의한 냉각속도 $2^\circ\text{C}/\text{hr}$ 의 경우에 $0.80 \times 0.95\text{mm}^2(c \times m)$ 였으며 냉각속도 변화 및 도가니내 시료 충전방법에 대하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 냉각속도에 무관하게 생성된 녹색의 결정은 육각주상의 에메랄드 단결정이었으며, 속도가 느릴수록 결정의 크기가 컸다.

2. 같은 냉각속도에서는 분별충전했을 때 결정의 크기가 1.4배 더 컸다.

3. 냉각속도가 $2^\circ\text{C}/\text{hr}$ 일 때 생성되지 않은 vanadium oxide 결정이 $4^\circ\text{C}/\text{hr}$ 일 때 생성되었으며, $10^\circ\text{C}/\text{hr}$ 일 때 비정질 침전물이 많이 생성되었다.

4. 냉각속도가 느릴수록 Cr^{+3} 의 치환량이 적었으며, 분별충전하였을 때 가장 적었다.

참고문헌

1. J. E. Geusic, M. Peter, and E. O. Schulz-du Bois, *Bull. Syst. Tech. Jour.*, **38**, 291(1958).
2. F. E. Goodwin, *J. Appl. Phys.*, **32**, 1624 (1961)
3. M. Ebelman, *Ann. Chim. Phys.*, **22**, 213(1848)
4. R. Nacken, *Chem. Z.*, 74,50(1950)
5. R. C. Linares, *Amer. Mineralogist*, **52**,1554 (1967)
6. K. Nassau, *J. Cryst. Growth*, **35**,211(1976)
7. M. Inoue, T. Morishita, E. Narita, and T. Okabe, *日化*, **11**, 1489(1979).
8. H. Espig, *Chem. Tech.*, **12**,327(1960)
9. E.M. Flanigen, D.W.Breck, N.R. Mumgach, and A. M. Taylor, *Amer. Mineralogist*, **52**, 744 (1967)
10. 本尾 哲, 赤尾洋二, 兒島弘直, 旭硝子 工業技術獎勵會報告, **13**, 1(1967).
11. R. A. Lefever, A.B. Chase, and L. E. Sabon, *Amer. Mineralogist*, **47**, 1450(1962)
12. Masumi Ushio and Sumiyoshi, *日化*, No. 9, 1648-55, (1972)
13. D. L. Wood and K. Nassau, *Amer. Mineralogist* **53**, 777(1968)
14. D. L. Wood and K.Nassau, *J. Chem. Phys.* **47**, 2220(1967)
15. B. R. Pamplin, "Crystal Growth", 2nd ed., Vol. **16**, 467-70(1975)
16. 김수진, "광물학 원론", 2nd ed., Chap. 8, 우성출판사 (1985)
17. D.Ganguli and P.Saha, *Trans. Indian Ceram. Soc.*, **24**, 144 (1965)
18. C. Sakamoto, S. Fujii, Y. Sugie, and T. Hanamoto, *Yogyo-Kyokai-Shi*, **93**, 11, 732 (1985).
19. I. I. Plyusnina, *Geochem.*, 13(1964) ; 174(1963)
20. B. D. Saksena, *Trans. Faraday Soc.*, **57**, 242 (1961)
21. A. H. Pfund, *J. Opt.Soc. Amer.*, **35**, 611(1945)