

천연베릴을 이용한 온도구배 환류법에 의한 합성 Emerald 단결정 육성

최익석, 김무경, 안영필*, 서청교*, 안찬준*, 이종민**

국립기술품질원 요업기술원, 서울, 152-023

*삼조실업(주), 양주, 482-850

**가야대학교, 공학부, 교령, 717-800

Single crystal growth of synthetic emerald by reflux method of temperature gradient using natural beryl

E.S. Choi, M.K. Kim, Y.P. Ahn*, C.K. Seoh*, C.J. Ahn* and J.M. Lee**

Institute of Ceramic Technology, Seoul 152-023, Korea

**Sam Jo Industrial Co. Ltd., Yangju 482-850, Korea*

***Engineering Department, Kaya University, Koryung 717-800, Korea*

요 약 한국산 천연베릴을 이용하여 온도구배용제환류법에 의해 에메랄드($3\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot \text{Cr}^{3+}$) 단결정이 성장되었다. 리튬-몰리브덴-바나듐 산화물계 용제는 $\text{MoO}_3\text{-Li}_2\text{O}$ 와 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-Li}_2\text{O}$ 를 서로 다르게 용융한 2종류의 용제를 혼합하여 제조하였다. 용제의 최적 조성은 산화몰리브덴·바나듐에 대한 산화리튬의 몰비($(\text{MoO}_3 + \text{V}_2\text{O}_5)/\text{Li}_2\text{O}$)가 3몰이었고 용제첨가제는 Li_2O 량에 대하여 K_2O 또는 Na_2O 를 0.2 mole% 이내로 치환하였다. 베릴원료의 용융 농도는 용제량에 대하여 3~10% 함량이었고, Cr_2O_3 발색제는 베릴량에 대하여 1%이었다. 용액은 용융, 성장, 회수 블록으로 나누어진 3지대 온도구배 결정성장로에서, 1100°C와 1000°C 사이의 안정상태에서 연속적으로 순환되도록 하였다. 에메랄드 단결정은 성장지대에서 950~1000°C 구간에서 1일 1회 2시간 동안 열진동 처리하였을 때 미소핵의 생성이 억제된 대형 단결정을 성장시킬 수 있었다. 육각주상 에메랄드 단결정의 우선성장방향은 $c(0001)$ 바닥면이었고 $m(10\bar{1}0)$ 기등면에 수직이었다.

Abstract Emerald ($3\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot \text{Cr}^{3+}$) single crystal was grown by temperature gradient reflux method with using Korean natural beryl. The flux of lithium-molibdenium-vanadium oxide system was made by means of mixing the 2 sort of flux which were differently melted $\text{MoO}_3\text{-Li}_2\text{O}$ and $\text{V}_2\text{O}_5\text{-Li}_2\text{O}$ each other. The optimum composition of flux was 3 mole ratio of molibdenium·vanadium oxides to lithium oxide ($(\text{MoO}_3 + \text{V}_2\text{O}_5)/\text{Li}_2\text{O}$), flux additives were substituted more less then 0.2 mole% of K_2O or Na_2O to the Li_2O amount. The melting concentration of mixing beryl material was 3~10% content to the flux, that of Cr_2O_3 color dopant was 1% to the beryl amount. In the crystal growing apparatus with temperature gradient in the 3 zone furnace which was seperated into the block of melt, growth and return, the solution have got to circulate continuously between 1100°C and 1000°C in steady state. When thermal fluctuation was treated to during 2 hrs once on a day at 950~1000°C in growth zone, the supersaturation solution was maintained, controled and emerald single crystal can be grown large crystal which was prevented from the nucleation of microcrystallite. The preferential growth direction of hexagonal columnar emerald single crystal was the $c(0001)$ plane of botton side and vertical to the $m(10\bar{1}0)$ plane of post side.

1. 서 론

용제법에 의한 에메랄드 성장기술은 에메랄드와 같은 성분조성을 가지고 있는 고온용융물인 베릴원료를 낮은 온도에서 용융시키고 이 용융체로부터 종자(seed) 결정

편에 고품위의 에메랄드 단결정을 성장시키는 것이다. 용제법에 의한 결정성장방법 중 서냉법[1-7]으로는 용제($\text{V}_2\text{O}_5 + \text{MoO}_3/\text{Li}_2\text{O}$)의 몰비 변화가 단결정 성장에서 Cr^{3+} 의 치환고용에 미치는 영향을 밝혀냈고[7, 19], 온도구배법[8-13]으로는 단독형 도가니에서 수직 온도 구

Table 1
Chemical composition of starting materials

Component	MoO ₃ + V ₂ O ₅	Li ₂ O/additive	Beryl			Cr ₂ O ₃	sum.
			BeO	Al ₂ O ₃	SiO ₂		
%	76.50	4.19	19.12			0.19	100

remarks:

*substitute of K₂O, Na₂O, Nb₂O₅, B₂O₃, WO₃ as flux additive to Li₂O.

mole ratio of flux; (MoO₃ + V₂O₅/Li₂O)_{mr} = 3

amount of beryl; flux:beryl = 10:1

color dopant; 1 % of Cr₂O₃ to beryl

nutrient; beryl:nutrient = 4:1.

배를 두었을때 모체 용융대와 결정 성장대의 온도차에 의한 과포화가 단결정 성장 속도에 미치는 영향을 확인하였다[10, 20]. 또한 용제는 용제첨가제(flux additive) 조정에 의해 베릴에 대한 용해성 용융제[14-18]가 되도록 하고 온도구배 및 열전동 효과와 같은 결정성장 온도조건과 용제 환류 이동량을 정밀 제어하면 결정성장 속도가 빠르고 고품질인 에메랄드 단결정을 성장시킬 수 있다.

3지대 온도구배 환류법[19]은 획기적인 에메랄드 단결정 육성의 공정제어 기술로서 결정성장로를 용융대, 성장대, 순환대로 구분하여 각 지대별로 수평 온도구배를 두고 용융체를 이동순환 시키므로써 성장대에서 에메랄드 단결정 성장이 연속적으로 일어나도록 하는 연속식 단결정 육성방법이다.

따라서 본 연구에서는 V₂O₅-Li₂O와 MoO₃-Li₂O를 서로 다르게 용융한 2종류의 용제를 혼합한 V₂O₅ + MoO₃/Li₂O(V + M/L로 표기)계 용제에 K₂O, Na₂O, Nb₂O₅, WO₃ 등 금속 산화물을 치환 첨가하여 낮은 온도(1100°C 이하)에서 Cr³⁺ 이온의 녹색 고용효과와 베릴에 대한 용해도(10% 정도)가 크며 에메랄드 단결정 성장속도가 빠른, 저온 용융 고용해성 용제(固溶性 融劑)를 개발하고, 고온·중온·저온부 3지역으로 구분하여 온도차를 가지고 용제를 회전환류 이동시키는 3지대 온도구배 수평 환류형 결정성장 장치를 개발하여, 베릴원료 용융온도, 원료투입량, 지대별 온도구배, 용제환류 이동속도 등과 같은 결정성장 조건을 정밀제어하므로써 최적 성장조건에서 고품질의 대형에메랄드 단결정을 육성하고자 하였다.

와 Nb₂O₅, WO₃ 등으로 0.2몰 치환 첨가하여 각각 용융시키고 이를 다시 혼합 용융하였다.

베릴의 함량은 용제의 5~15%에 해당하는 량을 투입하였으며 착색 dopant Cr₂O₃의 량은 베릴의 1~1.5%이었다. 이들 조성들을 전체량에 대한 무게비로 나타내면 Table 1과 같다. 또한 nutrient로서 천연베릴 또는 베릴 조성(3BeO · Al₂O₃ · 6SiO₂) 성분에 해당하는 1급시약을 사용하였다.

결정성장장치는 1) 3지대 환류형 에메랄드 결정 성장로와 2) 백금으로 된 용융 컨테이너 용기 그리고 3) 온도 및 용제 이동속도 정밀제어장치 등 3 부분으로 구성되어 있다.

3지대 온도구배 환류형 결정성장로는 Fig. 1과 같이 1000°C부터 1100°C 사이의 수평온도구배를 형성시켰으며 용융대(M), 성장대(G), 순환대(R) 3지대로 구분되어 있고 전력량 12 kw, 최고사용온도 1200°C이다. 용융 컨테이너(160 w × 60 h × 180 lmm - 20 × 500 lmm)를 결합하여 지속적으로 용융지대에서 용제에 베릴원료분말을 일정량씩 용해하여 공급하고 성장지대에서 동일한 크기의 seed를 적당량 매달아 에메랄드 단결정을 성장시키고 이를 다시 순환대에서 임펠라 및 프로펠라에 의해 일정량(10 ml/min)만큼씩 용융지대로 재공급되도록 하므로써 용제를 계속적으로 사용할 수 있는 연속식 단결정 육성 장치이다. 이들 용제의 조성과 3지대 온도구

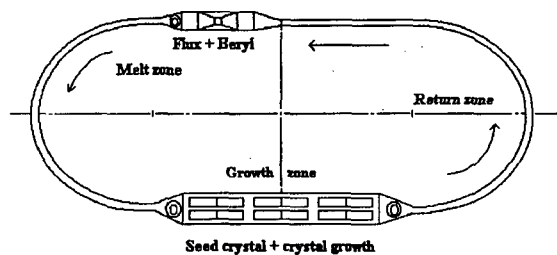


Fig. 1. Crystal growth apparatus of circulation to flux and beryl melt of temperature gradient in 3 zone furnace.

2. 실험 방법

용제는 산화바나듐, 몰리브덴, 리튬계 용제를 기본으로 하였다. 용제의 조성은 V₂O₅ + MoO₃/Li₂O 조합비를 3몰비로 하고 1몰의 Li₂O에 대하여 K₂O, Na₂O

Table 2
Flux composition and temperature gradient

Test code	Flux(V + M/L = 3) constitution to Li ₂ O (mol %)	Temperature gradient °C		
		M	G	R
NK	Na ₂ O + K ₂ O = 0.2	1050	950	1020
Nb	Nb ₂ O ₅ = 0.2	1050	950	1020
NK + Nb	Na ₂ O + K ₂ O = 0.2, Nb ₂ O ₅ = 0.2	1030	930	990

배로의 수평온도구배는 Table 2와 같다.

결정육성과정은 Fig. 2와 같이 결정 성장대에서 성장이 일어나는 광 만큼 용융대에서 베릴모재(nutrient)를

성장대로 공급시키며 결정성장 과정에서 지나친 과포화를 배제할 수 있도록 1일 2시간씩 열진동(thermal vibration)을 주도록 착안 하였으며 성장대는 미소핵(embryo) 제거를 위해 930~1050°C 사이에서 온도를 올려 주는 조각 1일 2시간씩 일정하게 반복하므로써 고품질 단결정이 획득되도록 하였다. 단결정 육성 과정에서 주 1회 또는 월 1회 확인용 seed결정을 예시편으로 하여 성장속도 및 불순물 편석 성장 여부를 확인하였다.

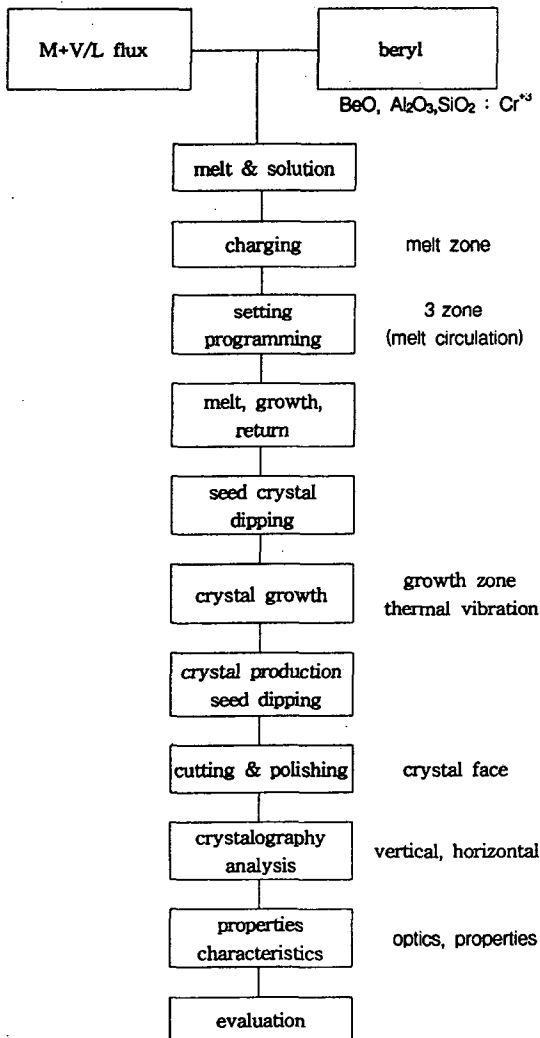


Fig. 2. Crystal growth procedure of emerald by flux method of temperature.

3. 결과 및 고찰

3.1. 용제 조성과 결정상

V₂O₅와 MO₃ 용제의 공융점을 상평도를 통하여 조사한 결과[14-16]는 Fig. 3, Fig. 4와 같다. V₂O₅-Li₂O는 V/L이 1~2.5 몰비에서 560°C의 공융점을 가지고 V₂O₅-Na₂O는 V/N이 2~2.5 몰비에서 540°C의 공융점을 갖는다.

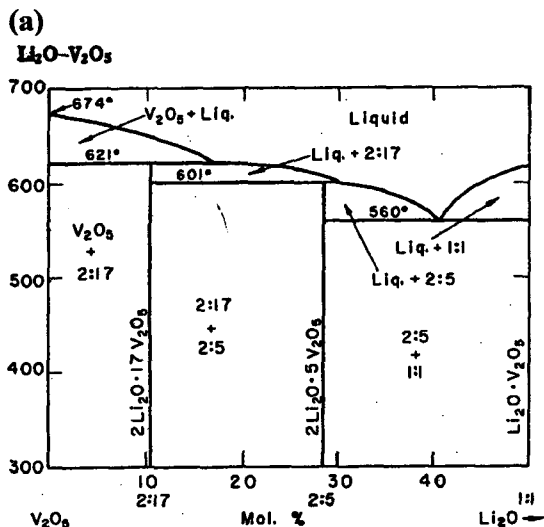
MoO₃-Li₂O는 M/L이 1.8~2 몰비에서 530°C의 공융점을 가지고 MoO₃-Na₂O는 M/N이 1.8~2 몰비에서 520°C의 공융점을 갖는다.

이는 바나듐용제보다 몰리브데늄용제가 30°C 정도 용융온도가 낮고, Li₂O 대신 Na₂O 또는 K₂O 등을 0.2몰 치환 첨가하면 10°C~20°C 범위에서 용점이 낮아진다는 것을 나타내는 것이다. 또한 바나듐과 몰리브데늄제를 혼합하면 더욱 용해성을 개선할 수 있다는 것을 보여 주고 있다.

따라서 바나듐(V/L)용제와 몰리브데늄(M/L)용제를 혼합한 바나듐-몰리브데늄(V + M/L)용제는 용융 온도를 낮추고 용해성을 높여 온도변화에 따른 용해도 안정성을 확보할 수 있음을 알 수 있다.

3.2. 용해도 온도 의존성

에메랄드 단결정 성장은 용제내에 베릴원료를 녹일 수 있는 용해도가 크고 넓은 온도 범위에서 용제의 휘발



(b) Na-V-O (concl.)

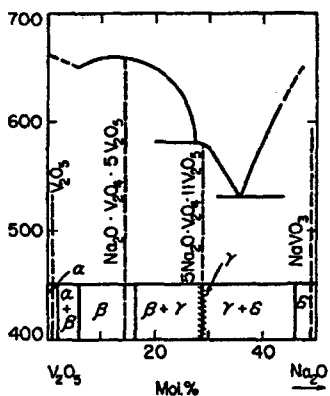


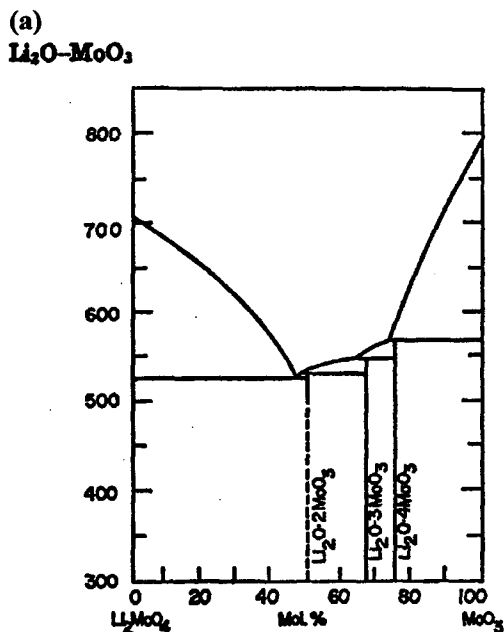
Fig. 3. Phase diagrams of system $\text{Li}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5$, $\text{Na}-\text{V}-\text{O}$.

방지 및 안정성이 유지되어야 한다.

용제의 용해도 곡선은 Fig. 5와 같다. 몰리브데늄(m) 용제는 용해도가 800°C와 1150°C 사이에서 4% 이내이고 변화가 작게 나타났다. 상대적으로 바나디움(v)용제는 용해도가 800°C와 1150°C 사이에서 13%로 높은 반면에 용해도차는 크게 나타났다.

따라서 m용제는 저용해도이고 온도안정성이 있으며 v용제는 고용해도이며 온도 의존성이 높음을 알수 있었다. 이들의 장점을 이용할 수 있도록 혼합용융한 것이 바나디움-몰리브데늄용제(mv)이다. 용제는 v용제에 가깝게 용해도가 4~10%를 나타내면서도 온도 의존성이 작았다. 특히 용제는 900°C에서 1000°C까지 4% 내외에서 용해도 분포가 넓고 온도의존성이 안정하게 나타났다.

따라서 용제는 바나디움 용제와 몰리브데늄계 용제를 다시 혼합용융한 몰리브데늄·바나디움용제(M+V/L)



(b) Na2O-MoO3

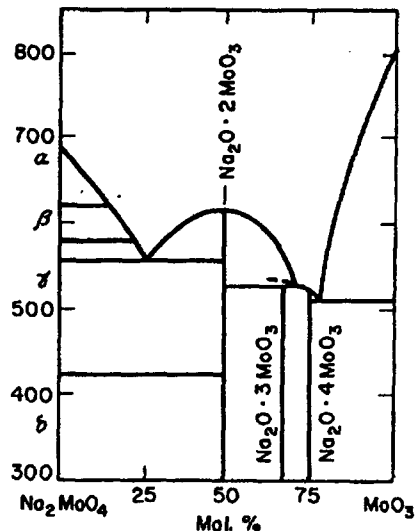


Fig. 4. Phase diagrams of system $\text{Li}_2\text{O}-\text{MoO}_3$, $\text{Na}_2\text{O}-\text{MoO}_3$.

를 제조하여 X선 회절분석하였다.

X선회절분석결과 (Fig. 6) 바나디움 용제는 lithium vanadium oxides 결정상은 나타나지 않고 주결정상이 sodium potassium vanadium oxides [(Na,K)VO₃]이고 부결정상이 β-Sodium potassium vanadium oxide이었다. 몰리브데늄 용제는 lithium molibdenium oxide [Li₄Mo₅O₁₇, Li₂MoO₄]이었다. 바나디움 용제는 V₂O₅/(Na,K)₂O비가 2.0~2.5인 결정상이었다. 또한 바나디움

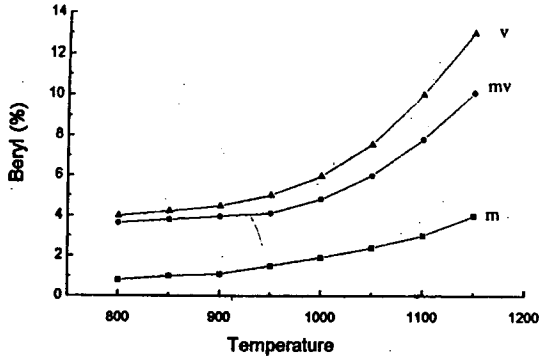


Fig. 5. Solubility curves of natural beryl in $\text{MoO}_3\text{-V}_2\text{O}_5/\text{Li}_2\text{O}$ flux. (m: $\text{MoO}_3\text{-V}_2\text{O}_5/\text{Li}_2\text{O}$, v: $\text{V}_2\text{O}_5/(\text{Na}, \text{K})_2\text{O}$, mv: m + v flux).

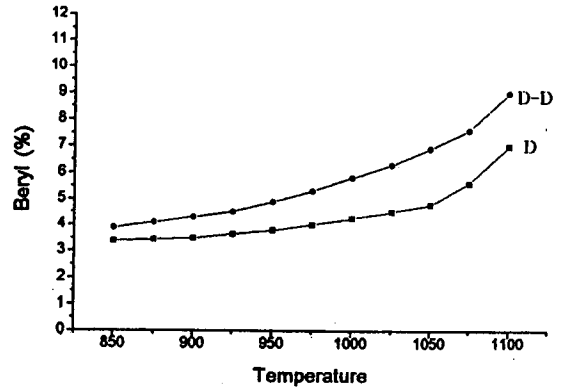


Fig. 7. Solubility curves of natural beryl in $\text{MoO}_3\text{-V}_2\text{O}_5/\text{Li}_2\text{O}$ flux (D: soak for 1 day, D-D: soak for 3 days after 10 days).

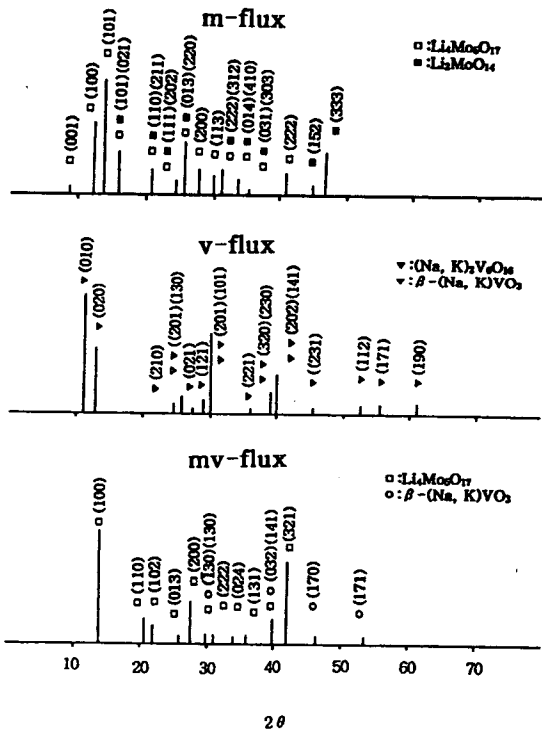


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of $\text{MoO}_3\text{-V}_2\text{O}_5/\text{Li}_2\text{O}$ flux (m: $\text{MoO}_3/\text{Li}_2\text{O}$, v: $\text{V}_2\text{O}_5/(\text{Na}, \text{K})_2\text{O}$, mv: m + v flux).

용제와 몰리브데늄 용제를 혼합하여 1150°C에서 용융제 조한 바나듐·몰리브데늄 용제 [$\text{V}_2\text{O}_5 + \text{MoO}_3/\text{Li}_2\text{O}$ (V + M/L)]는 주결정상이 lithium molybdenum oxides [Li_2MoO_7]이고 부결정상이 sodium potassium vanadium oxides [$(\text{Na}, \text{K})_2\text{V}_6\text{O}_{16}$]인 복합화합물이었다. 이러한 결정상을 나타내는 것은 처음 생성된 몰리브데늄계용제와 바나듐계 용제가 서로 고융화합물을 만들지 않고 본래의 결정상을 유지한 상태로 복합화합물

상태로 존재함을 알 수 있었다. 또한 M용제가 V용제를 지배하는 용제임을 확인 할 수 있었다.

3.3. 과포화유지와 결정성장

몰리브데늄-바나듐(mv) 용제는 800°C부터 950°C 까지 용해도의 온도의존성이 안정하게 나타났으므로 용해도의 시간에 대한 변화량을 Fig. 7과 같이 850°C와 1100°C에 걸쳐 1일간(D), 3일간~10일간(D-D) 유지후 측정하였다. 용해도의 시간에 대한 변화량은 3일 유지와 10일간 유지는 동일하게 나타났으며 3일 후는 완전히 용융됨을 알 수 있었다. 1일간 유지와 3일간 유지는 1000°C 이내에서는 1% 이내, 1000°C 이상에서는 1.5~2% 이내의 편차를 두고 용융됨을 알 수 있었다. 이는 베릴에 대한 용제의 용해가 완료되면 더이상 베릴원료의 어떤 규산질이나 알루미늄질을 용해시키지 않고 X선 회절분석에서 확인된 바와 같이 용제는 용해된 베릴원료의 균질이온화 용액중의 원자와 어떠한 화합물을 만들지 않고 용제자체로 존재하고 있으므로서 과포화상태를 유지할 수 있는 용제라는 것을 증명해 준다.

3.4. 연속 결정성장 조건

용제의 조성이 자체의 안정한 화합물을 만들어 정해진 온도에서 일정량의 용질(베릴)을 용해하면 그 스스로 새로운 화합물을 만들지 않고 베릴이라는 용질을 단지 용해하여 유지하고 있다가 과량의 용해량 만큼은 본래의 원자집합체(seed결정)에게 되돌려 주는(결정성장) 용제는 가장 이상적인 용제이다. 새로 개발된 mv용제는 950°C 포화도는 3.5%, 1050°C 포화도는 6.0% 내외이다. 1050°C에서 용융된 베릴은 결정 성장에 반영되며 온

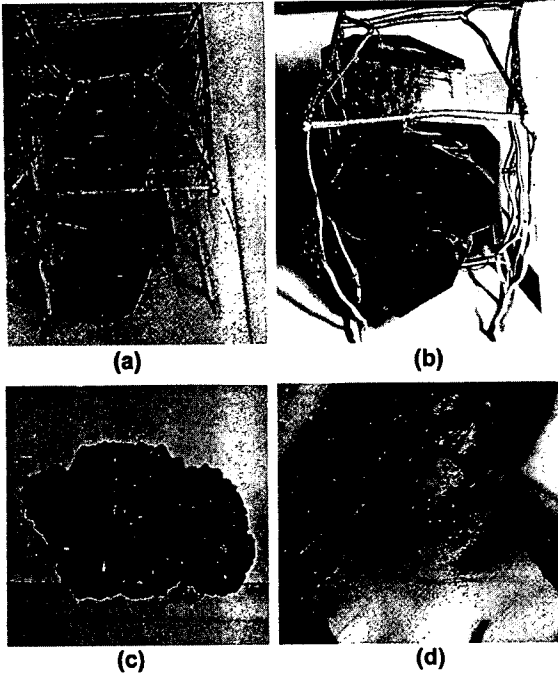


Fig. 8. Growth crystal of emerald each conditions [a: seed crystal (m, c face) b: beryl c: cluster d: cluster in clusion].

도구배가 형성된 결정성장지대로 과포화된 베릴용액 (nutrient)이 공급된다고 볼때, 용체 이동속도 및 공급량, 종결정의 비표면적이 결정성장속도에 영향을 줄 수 있는 변수인자이다. Fig. 8은 에메랄드 단결정의 사진이다. Fig. 8(a)는 m면과 c면에 성장된 단결정이고 Fig. 8(b)는 베릴원석과 c면에 성장된 단결정이다. Fig. 8(c)는 덩어리결정(cluster), Fig. 8(d)는 덩어리 결정내의 내포물이다. 3지대 온도구배로에서 Fig. 8(a),(b)와 같은 단결정성장 온도구배조건은 Table 2와 같으며 베릴 용융온도 1030°C, 결정성장온도 930°C, 용체순환온도 990°C이었으며 용융온도와 성장온도의 온도편차는 100°C, 포화도차는 1.0% 내외인 것을 알 수 있었다. 과포화량은 100 g/10 l(포화도의 1% 이내)으로 측정확인 되었으며 용체 이동속도는 10 ml/min 이내로, seed의 비표면적은 본 3지대 온도구배 수평환류장치 용량(10 l)을 기준으로 했을때 20%(2000 cm³) 부피 만큼 가능한 것으로 확인하였다.

3.5. 에메랄드 단결정 성장특성

최적 결정성장 조건에서 육성된 에메랄드 단결정은 Fig. 9와 같으며 (a)가 c면(1000)이고 (b)가 m면(10 $\bar{1}$ 0)의 사진이다. 단결정의 크기는 c면이 t8 mm×50 mm×

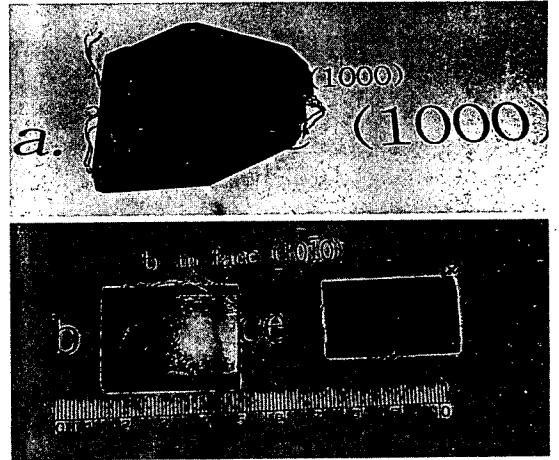
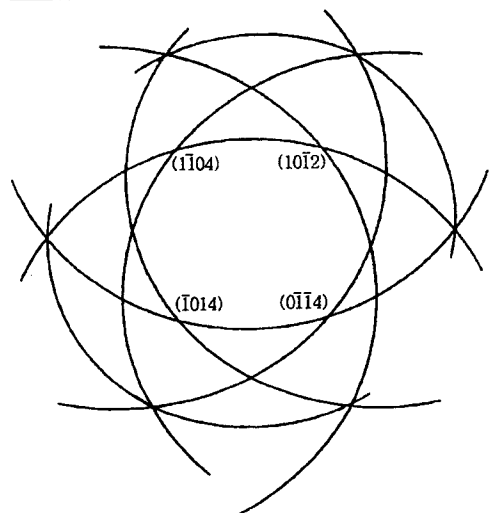


Fig. 9. Growth single crystal face of emerald at optimum growing condition. (a: c face (1000), b: m face (10 $\bar{1}$ 0)).



Fig. 10. Laue photograph of c-plane for emerald single crystal.



60 mm, m면이 $t6.5 \text{ mm} \times 37 \text{ mm} \times 30 \text{ mm}$ 이었으며 이는 5개월간 성장된 단결정의 크기로서 최초 $t0.6 \text{ mm}$ 두께에서 성장된 것이다. 결정성장속도는 c면이 m면보다 30% 정도 빠르며 m면의 결정성장속도는 1.28 mm/월의 두께로 성장됨을 증량 및 두께 측정법에 의해 확인할 수 있었다. c면과 m면의 단결정의 결정성은 Fig. 10의 Laue back reflection pattern 분석을 통해 단결정성장 방향을 확인하였다.

4. 결 론

1) 바나듐-몰리브덴 혼합물 용제(V+M/L)의 결정상은 주결정상이 lithium molibdenium oxides ($\text{Li}_4\text{Mo}_5\text{O}_{17}$)이고 부결정상이 sodium potassium vanadium oxides [$(\text{Na}, \text{K})_2\text{V}_6\text{O}_{16}$]인 복합화합물이었다.

2) 3지대 온도구배 용체환류법에 의한 에메랄드 단결정 성장 최적조건은 용융온도 1030°C , 결정성장온도 930°C 이었으며, 과포화도 4.5% 이내, 용체이동속도 10 ml/min, 50°C 상승 열진동을 주었을 때이었다.

3) 6각주상 에메랄드 단결정의 우선성장방향은 c(0001) 바닥면이었고, m($10\bar{1}0$) 기등면에 수직이었다. 단결정성장속도는 c면이 m면보다 1.3배 빠르며 m면의 성장두께는 1.2 mm/월 정도이었다.

참 고 문 헌

[1] J.E. Geusic, M. Peter and E.O. Schulz-du Bois,

- Bull. Syst. Tech. Jour. 38 (1958) 291.
 [2] F.E. Goodwin, J. Apply. Phys. 32 (1961) 1624.
 [3] M. Flanigen, U.S. Patent, 3567642 (1967).
 [4] Masumi Ushio, 일본화학회 9 (1972) 1648.
 [5] 近山晶, 일본보석학회지 1(2) (1974) 65.
 [6] K. Nassau, J. Cryst. Growth. 35 (1976) 211.
 [7] 潮眞澄, 일본화학회 2 (1977) 194.
 [8] Hirabayashi, U.S. Patent 4093502 (1978).
 [9] 阪大教養, 일본보석학회지 5(1) (1978) 44.
 [10] 井上喜夫, 森下敏彦, 成田榮一, 岡部泰乙郎, 일본화학회 11 (1979) 1489.
 [11] Brian R. Pamplin, Crystal Growth, Science of the Solid State, Vol. 16 (1976) 464.
 [12] J. Yoshimura, Y. Koishi, J. Cryst. Growth. 73 (1985) 275.
 [13] J.C. Brice, Crystal Growth Process, Halsted Press (1986) 182.
 [14] Phase diagram Fig 186, System $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{-MoO}_3$, F. Hoermann, Z. anorg. Chem. (1928) 177, 154.
 [15] Phase diagram Fig 2281, System Fig.2282 $\text{Li}_2\text{O-V}_2\text{O}_5$, Arnold Reisman and Joan Mineo, J. Phys. Chem 66 (1962) 1184.
 [16] Phase diagram Fig 4548, System $\text{BeO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, D. Gangnli and P. Saha Trans, Indian cerm. Soc 24(4) (1965) 144.
 [17] 佐勝惠二, japan patent (1985) pp. 60-77190.
 [18] Tsuyoshi Furusakid, 일본세라믹협회 학술논문지 97권(12) (9189) pp. 1462-1465.
 [19] 통상산업부보고서, 천연 Beryl을 이용한 합성 Emerald 단결정 육성 기술개발(I, II, III) (1993, 1994, 1995).
 [20] E.S. Choi, M.K. Kim, J.M. Lee, Y.P. Ahn, C.K. Seoh and C.J. Ahn, Journal of Korean Association of Crystal Growth Vol. 6, No. 1 (1996) 44.