

빙정석 용제로 성장한 Corundum 단결정의 결정형

장진욱 · 이태근 · 정수진

서울대학교 무기재료공학과

(1992년 5월 28일 접수)

Crystal Habits of Corundum Single Crystals Grown in Cryolite Flux

J.W. Jang, T.K. Lee and S.J. Chung

Dept. of Inorganic Materials Engineering Seoul National University

(Received May 28, 1992)

요 약

빙정석(cryolite) 용제를 사용하여 $\text{Na}_3\text{AlF}_6 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 80 : 20$ wt%인 조성에서 최고유지온도 1150°C 에서 960°C 까지 2°C/hr 로 서냉시켜, corundum 단결정을 성장시켰다. 또한 La_2O_3 를 용제에 첨가시켜 첨가량에 따른 결정형의 변화를 관찰하였다. 빙정석 용제만으로 성장된 corundum 단결정의 결정형은 $\{0001\}$ 면과 $\{10\bar{1}1\}$ 면이 잘 발달한 육각판상의 정벽을 나타내었고, La_2O_3 를 첨가했을 때, 첨가량이 증가됨에 따라 $\{22\bar{4}3\}$ 면과 $\{11\bar{2}0\}$ 면이 발달하여 결정외형은 등방형에서 hexagonal prism의 형태로 변화하는 것이 관찰되었다. 8 mole%의 B_2O_3 , $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{La}_2\text{O}_3 = 15 : 1$ mole비로 첨가된 경우, 투명한 등방형의 결정을 얻을 수 있었고, B_2O_3 의 함량이 증가할수록 쌍정 규칙이, $[0001]$ 방향의 2회 회전축과 $(11\bar{2}0)$ 의 쌍정계면을 갖는 쌍정의 생성이 증가하였다.

ABSTRACT

Corundum single crystals were grown in cryolite flux with the composition of $\text{Na}_3\text{AlF}_6 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 80 : 20$ wt%. This mixture was melted at 1150°C , followed by slow cooling at a rate of 2°C/hr to 960°C . And by adding of La_2O_3 to the flux, the change of crystal forms were observed. Crystal forms of corundum grown in cryolite flux had the habits of hexagonal plate which consist of well developed $\{0001\}$ face and small $\{10\bar{1}1\}$ face. As La_2O_3 was added and its content was increased, $\{22\bar{4}3\}$ and $\{11\bar{2}0\}$ faces were developed, and crystal habits of equidimensional forms changed into hexagonal prism form. In a charge of 8 mol% B_2O_3 , $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{La}_2\text{O}_3 = 15 : 1$, transparent corundum single crystals of equent form were grown. As the content of B_2O_3 was increased, twinned crystals which have twin law of 2-fold parallel to $[0001]$, and composition plane of $(11\bar{2}0)$ were grown.

1. 서 론

Corundum 구조를 갖는 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 는 내열성, 내화학성, 절연성, 투광성 등을 가지고 있다¹⁾. 이러한 특성들로 인하여 인조보석 뿐만 아니라, SOS(silicon on sapphire)의 기판 재료²⁾, 내열 창 유리, 고급 시계의 창³⁾ 등에 이용되고 있고, Cr^{3+} 이나 Ti^{4+} 를 doping시켜 laser 및 maser 발진용으로도 사용되고 있다⁴⁾.

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 가 ruby와 sapphire의 원료물질이라는 것은 오래전부터 알려져 왔고, 양질의 대형 단결정을 육성하려는 노력이 시도되어 왔다.

1902년 Verneuil에 의해 화염 용융법으로 성장된 co-

rundum 단결정은, 성장 도중의 매우 큰 열적 응력으로 인하여 매우 많은 결함을 가지게 되어, 사용에 큰 제한을 받게 되었다⁵⁾. 그리고, Czochralski법에 의하여 단결정을 성장시킬 경우 고온(2050°C 이상)이 필요하고 고가의 Ir 도가니를 사용하여야 하므로 경제적인 어려움이 있는 반면 대형의 단결정을 빨리 육성할 수 있다는 장점이 있다.

그 반면, 용제법에 의하여 단결정을 성장시킬 경우 간단한 장치로 $1000\sim 1300^\circ\text{C}$ 의 비교적 낮은 온도에서 결정을 육성할 수 있고, 자연산 보석에 가까운 결정을 육성시킬 수 있는 장점이 있다. 그러나, 이 방법은 많은 핵의 생성을 제어하기 어렵고, 용제에 따라서, 육각판상

의 정벽을 나타내는 등의 문제점을 갖고 있다.

용제법에 의한 corundum 단결정 육성에 관한 연구는, a) Al_2O_3 에 대해 적당한 용해도와 점도를 가지고 b) 핵생성을 억제하며 c) 육각판상의 외형을 지닌 결정의 성장을 억제하고 d) 등방형의 능면체의 외형을 갖는 결정이 성장되는 조건을 찾는 방향으로 진행되어 왔다. White⁵⁾가 용제법의 초기에 사용했던 PbF_2 는 Al_2O_3 에 대한 높은 용해도를 가지고 있으나, 휘발성이 매우 크고, 육각판상의 결정이 성장되므로, 용제의 휘발성을 제어하고 핵생성을 억제하는 용제의 개발이 연구되어 왔는데, PbO/B_2O_3 ⁶⁾, PbF_2/Bi_2O_3 ⁷⁾, $PbF_2/PbO/B_2O_3$ ⁸⁾, PbF_2/MoO_3 ⁹⁾ 등의 2성분계 또는 3성분계의 용제들이 제시되었다. 그러나, 이들 용제들은 Al_2O_3 에 대한 용해도가 알려져 있지 않고, 휘발성이 상당히 크므로, 성장도중에 용액의 조성이 변화하여 결정성장의 변수조절과 그 신뢰성이 결여 되게 된다.

이와 같은 난점들을 해결하기 위해, Arietti¹⁰⁾과 Wadanabe¹¹⁾ 등은 빙정석(Na_3AlF_6) 용제를 제시하였다. Arietti¹⁰⁾은 빙정석 단독용제로 하여 증자정을 사용한 서냉법에 의한 결정성장의 가능성을 보고하였으며, Wadanabe¹¹⁾도 역시 빙정석 용제를 사용하였으나, 도가니의 수직방향으로 온도구배를 준 온도차법에 의한 등은 성장 실험결과를 체계적으로 보고하였다. 그러나, 3 mm×3 mm×7 mm 정도 크기의 직육면체 형태의 증자정을 사용하여 결정성장을 시행하였으므로, 한점으로부터 결정 성장이 진행되는 용제법에 비하여 결정형의 변화가 확인하지 않았다. 빙정석 용제는 Fig. 1의 상평형도¹²⁾에 제시한 바와 같이 corundum과는 단순공용반응을 하며, 액상곡선이 직선에 가까운 비교적 간단한 계이다. 액상곡선이 직선에 가까다는 사실은, 서냉법으로 결정성장을 시행할 때, 잇점을 가진다는 것이다. 즉 액상곡선이 직선이 아니라면 그 기울기에 준하는 서냉을 동반하여야 하나, 직선인 경우는 일정 서냉속도를 유지하면, 일정한 과냉각이 유발되어서, 결정성장 변수들을 조절하기 쉽고, 특히 corundum의 결정성장구간인 1000~1100°C에서 휘발성이 비교적 낮고, 점도도 낮으며 Al_2O_3 등 여러 산화물에 대해서 높은 용해도를 가진 것으로 알려져 있다¹³⁻¹⁵⁾.

서냉법에 의해서 빙정석 단독용제만으로 결정성장을 시행할 경우 크기가 작고, c-축 방향의 두께가 얇은 육각판상의 결정형을 가진 단결정이 성장된다는 문제점이 있게 된다. 단결정의 크기가 작다는 것은, 자발 핵생성에 의해서 많은 핵이 단결정으로 성장하기 때문이며, 육각판상의 결정이 성장한다는 것은 결정구조의 이방성이

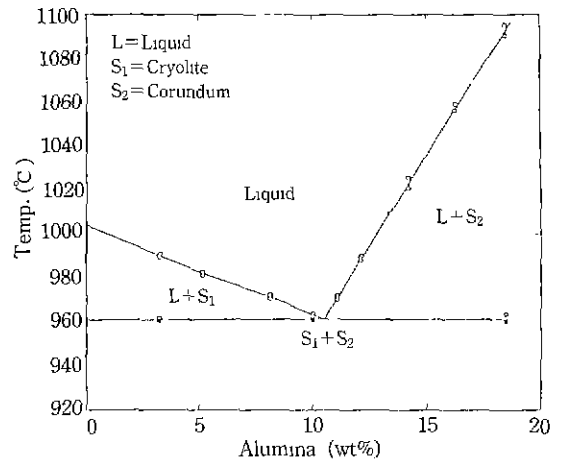


Fig. 1. Phase diagram for $Al_2O_3-Na_3AlF_6$.¹²⁾

커서 방향에 따른 민의 성장속도의 차가 크다는 것을 말한다.

한편, Brice¹⁶⁾는 산화물 용제나 불화물 용제에 첨가된 B_2O_3 는 잠재적인 핵 발생의 가능성을 제공하는 불순물들을 용해시켜 버리는 '청소부'의 역할을 함으로써 핵생성을 억제하고, 성장단계에서는 불순물이 단결정 내로 포획되는 것을 막는다고 보고하였다. 그리고, Chase⁷⁾는 PbF_2/Bi_2O_3 용제에 La_2O_3 를 첨가하여 육각판상에서 비교적 능면체인 결정을 성장시켰다. La_2O_3 로 대표되는 희토류 산화물에서 희토류 이온의 원자가는 3+로서 Al^{3+} 과 같지만 이온반경은 Al^{3+} 보다 2배 이상 크다. 또한, 천연산 corundum에서도 그 산출지에 따라 여러 결정형들이 존재하는데, 그것은 Al^{3+} matrix에 미량의 천이 원소, 또는 희토류 원소가 치환되는 과정에서 결정형의 변화가 일어나기 때문이라고 알려져 있다¹⁷⁾. 따라서 결정성장 노중 La_2O_3 가 극소량 치환되면서 결정형을 변화시킬 수 있다고 예상할 수 있다.

본 실험에서는 합성 corundum 단결정의 인조보석으로서의 실용화를 추구하는데 있어서, 위에서 언급한 문제점들을 해결하기 위해, 빙정석(Na_3AlF_6) 단독용제를 사용하지 않고, 빙정석(Na_3AlF_6)과 B_2O_3 용제의, La_2O_3 첨가제를 사용하여 corundum 단결정을 육성하였으며, B_2O_3 를 첨가량에 의한 용제 변화에 의해 핵 생성 제어 효과를 관찰하고^{16,18,19)} La_2O_3 를 첨가에 의해 육각판상에서 등방형 능면체로의 결정형 변화를 고찰하였다.

2. 실험방법

2.1. 단결정 육성 장치

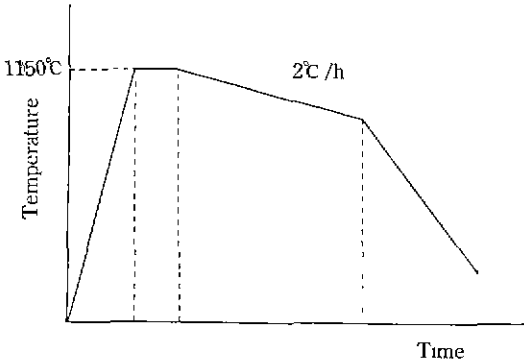


Fig. 2. Schematic illustration of cooling schedule.

서냉에 의한 용제법으로 단결정 성장 실험을 행할 때에는 결정 육성 구간에서의 정교한 온도 조절이 요구된다. 본 실험에서는 로내의 온도 유동이 매우 작고, 냉각속도를 시간당 수 °C로 할 수 있는 silicomt tube 수직로를 사용하였다. Thermocouple은 Pt13Rh형으로 tube 옆에 장치하였고, 온도 조절은 PID 방식의 일본 이화학공업사 제품인 PS-962C형의 programmer/controller를 사용하였다

2.2. 단결정 성장시험

2.2.1 Charge의 조성

본 실험에서는 Shinyo사의 순도가 GR급인 Al_2O_3 와 Na, AlF_6 를 사용하였고, Aldrich사의 99%의 B_2O_3 , Junsei사의 99.99%의 La_2O_3 를 사용하였다.

용질인 alumina의 첨가 비율이 클수록 결정성장에서 얻을 수 있는 단결정의 수율이 높아져서 유리하지만, alumina가 20 wt%(최고유지온도 1150°C) 이상이 되면 용액의 점도가 급격히 높아지고, 유지온도 또한 1150°C 이상으로 높아져야 하므로, 빙정석의 많은 휘발이 예상된다. 따라서, 본 실험에서는 alumina 20 wt%, cryolite 80 wt%의 조성을 택하였고, Fig. 1의 실험형태에 따라 유지온도는 1150°C로 정하였다. 서냉속도는 4°C/hr, 2°C/hr, 1°C/hr로 예비실험한 결과 2°C/hr와 1°C/hr로 서냉시켜서 성장된 결정들이 육안 관찰결과 별 차이가 없었으므로, 모든 조성에서 1150°C에서 960°C까지 2°C/hr로 냉각한 후 로냉을 행하였다. Fig. 2에 본 실험에서 시행된 온도 조절 계획을 나타내었다.

B_2O_3 는 전체 조성의 0, 8, 16 mole%로 첨가하여 핵 생성 조절에 따른 결정의 크기변화를 관찰하고, La_2O_3 는 La_2O_3/Al_2O_3 의 비율은 0~1/5 mole비로 첨가하며 결정 외형변화를 고찰하여 가장 적절한 결정성장 조건을 찾

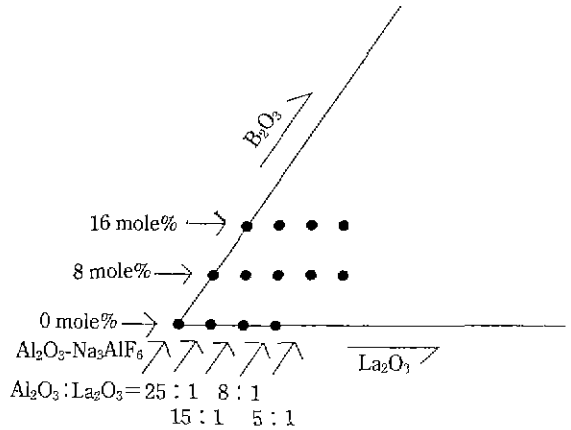


Fig. 3. Compositions of each growth experiment.

고자 하였다. Fig. 3에 본 실험에서 시행한 조성을 조성 삼각형에 나타내었다.

2.2.2. 단결정 분리

단결정 육성 후 로에서 꺼낸 백금도가니는 용제의 휘발에 의한 무게감량을 조사하기 위해 질량을 측정하고, 묽은 염산 용액이나 묽은 질산 용액에서 50시간 정도 끓이면서 용제를 녹여 내었다.

2.3. 단결정 X-선 회절분석 및 현미경 관찰

단결정을 alumina 유발에서 분쇄하여, Rigaku사 제품의 D/amx-3B형 X-선 분말 회절기로 분말 회절도를 작성하여 동정하였다. 또한 결정 면지수를 확인하기 위하여 Laue 사진을 촬영하였다. 또한 c축 방향([0001])으로 축 조정하여 Laue 사진상의 대칭을 확인하였다.

육성된 단결정의 외형을 육안으로 관찰한 후, 9 μm, 3 μm, 1 μm diamond paste를 차례로 사용하여, 연마를 행하였다 그 후 백금 도가니에서 Wadanabe 등²⁰⁾이 제시한 potassium bisulfate($K_2S_2O_7$)를 etching 용액으로 하여 700°C에서 1~2분 동안 etching을 행하여 반사편 광현미경으로 etch pit을 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 결정 외형변화의 관찰

앞의 Fig. 3에서 제시한 조성대로 결정성장을 행하여 일정 B_2O_3 의 첨가량에 대하여 La_2O_3 의 첨가량을 변화시켜 가면서 실험을 행하였을 때 나타나는 외형의 변화를 관찰하였다.

3.1.1. B_2O_3 의 첨가량이 0 mole%로 고정된 실험



Fig. 4. Corundum single crystal including intergrowth cracks.

이무런 첨가제를 넣지 않고 빙정석 단독용제로 성장시켰을 경우, 0.3 mm 두께의 얇은 단결정이 성장되었다. 발달면은 {0001}면과 아주 작은 크기의 {10 $\bar{1}$ 1}면의 취형을 나타내었다. La₂O₃의 양을 점점 증가시키면 기존의 발달면이 커지면서, 새로운 면이 나타나기 시작하였다. 먼저 Al₂O₃ : La₂O₃ = 25 : 1 mole비로 첨가한 경우 {10 $\bar{1}$ 1}면의 성장이 다소 커지면서 1 mm 정도의 두께를 갖는 corundum 결정이 성장되었다. 그리고, {22 $\bar{4}$ 3}면이 조금씩 나타남이 보였다. Al₂O₃ : La₂O₃ = 15 : 1 mole비로 첨가된 경우 결정의 두께는 1.5 mm 정도였고, c축 방향의 성장속도가 빨라짐에 따라, a축 방향의 성장속도는 느려져서 3~4 mm 정도의 크기였다. {0001}, {10 $\bar{1}$ 1}, {2243}면이 잘 발달하였고, {11 $\bar{2}$ 0}면도 다소 발달하였음을 알 수 있었다. Al₂O₃ : La₂O₃ = 8 : 1 mole비로 첨가한 경우는 두께가 상당히 커져 2 mm 정도의 결정이 성장되었고, 면은 {0001}, {10 $\bar{1}$ 1}, {11 $\bar{2}$ 0}면들이 발달하였으나, 결정의 투명성은 좋지 못하였다. 결정성장의 전체적인 특징은 많은 핵생성이 유발되어 결정들이 서로 intergrowth의 양상을 보이고 있었고, Fig. 4에서처럼 그로 인한 intergrowth crack도 많이 관찰되었다. 이 pattern #1의 경우(No. 1, 2, 3, 4) La₂O₃의 첨가량이 증가함에 따른 대체적인 경향은 c축 방향으로의 성장이 상대적으로 커져서 점차 두꺼운 단결정이 육성되었다는 것이다.

3.1.2. B₂O₃의 첨가량이 8 mole%로 고정된 실험

Table 1에 나타난 것과 같이 pattern #2(No. 5, 6, 7, 8, 9)에서는 5번의 조성변화를 주었다. 먼저 La₂O₃가 첨가되지 않은 성장실험에서는 두께 0.7 mm의 결정이 성장되었고 투명성은 Fig. 5(a)에서 보는 바와 같이 비교적 양호하였다.

Al₂O₃ : La₂O₃ = 25 : 1 mole비로 첨가해준 경우 두께가 2 mm로 증가하였고(Fig. 5(b)), Al₂O₃ : La₂O₃ = 15 : 1

mole비로 첨가하여 성장실험을 행한 경우에 성장된 결정들은 투명성이 매우 뛰어나고, 전체적인 외형이 잘 발달되었으며 {0001}, {10 $\bar{1}$ 1}, {2243}면이 각기 고루 발달한 모양을 갖추고 있었다. 이 실험에서 얻어진 결정의 모습을 Fig. 5(c)에 나타내었다. Al₂O₃ : La₂O₃ = 8 : 1 mole비로 성장실험을 행한 경우는 결정성장이 퇴화되어 그 크기는 2 mm × 2 mm × 0.6 mm 정도로 작았으며 주 발달면은 {0001}, {11 $\bar{2}$ 0}이었고, 약간의 {10 $\bar{1}$ 1}면이 관찰되었으며, {2243}면은 관찰되지 않았다(Fig. 5(d)). Al₂O₃ : La₂O₃ = 5 : 1 mole비로 첨가된 실험에서는 성장된 결정의 크기는 0.2 mm 정도로 매우 작았고 그 갯수도 매우 적어, 결정성장이 거의 퇴화된 상태를 보여주었다. 외형은 {0001}과 {11 $\bar{2}$ 0}으로 둘러싸인 hexagonal prism의 결정형을 나타내었다.

3.1.3. B₂O₃의 첨가량이 16 mole%로 고정된 실험

B₂O₃만 16 mole%를 첨가하였을 때 성장된 단결정은 매우 얇은 판상의 형태를 나타내었으나, Al₂O₃ : La₂O₃ = 25 : 1 mole비로 첨가된 경우 결정크기는 3 mm × 3 mm × 1 mm로서 두께가 증가함을 보였고, Al₂O₃ : La₂O₃ = 15 : 1 mole비로 첨가된 경우에는 결정의 최대 크기는 Table 1에서 나타난 바와 같이 다소 커졌으나, 쌍정을 이루고 있었으므로 결정의 질은 그다지 좋지 못하였다. Al₂O₃ : La₂O₃ = 8 : 1 mole비로 첨가된 경우에는 결정 외형을 갖추지 못한 것이 대부분이었다.

3.1.4. 결정 외형 변화의 기구

일반적으로 빙정석 단독으로 corundum을 성장시켰을 경우는 {0001}과 {10 $\bar{1}$ 1}면으로 이루어진 육각판상의 정벽을 갖는다. 이러한 면이 관찰된다는 것은 {0001}과 {10 $\bar{1}$ 1}의 법선 방향으로의 성장이 다른 방향보다 느리다는 것을 의미하며 다른 면(본 실험에서는 {2243}와 {11 $\bar{2}$ 0})의 성장속도는 매우 빨라서 그 면이 나타나지 못하고 소멸되어 버리는 것이다.

Chase⁷⁾는 PbF₂/Bi₂O₃/La₂O₃ 용제를 사용한 성장실험에서 이 이유를 다음과 같이 설명하고 있다. {0001}과 같이 표면 이온의 정렬상태가 매우 조밀한 면은 La³⁺와 같은 반경이 큰 이온은 산소이온의 팔면체 자리에 거의 치환되지 못하는 반면, {0001}면 만큼은 조밀하지 못한 {10 $\bar{1}$ 1}면에서는 La³⁺가 극소량(수십 ppm 정도) 치환되어서 그 면의 step 진행을 방해하여 성장속도를 억제하고, La₂O₃가 더욱 첨가되면 상대적으로 거친 면들인 {01 $\bar{1}$ 2}, {11 $\bar{2}$ 0}의 성장을 차례로 억제시켜서 결과적으로 등방형의 결정이 성장되도록 한다는 것이다.

본 실험에서는 Chase가 관찰했던 면중 {01 $\bar{1}$ 2} 대신에 {2243}가 나타났고, 그 이외에 c축의 성장이 상대적으로

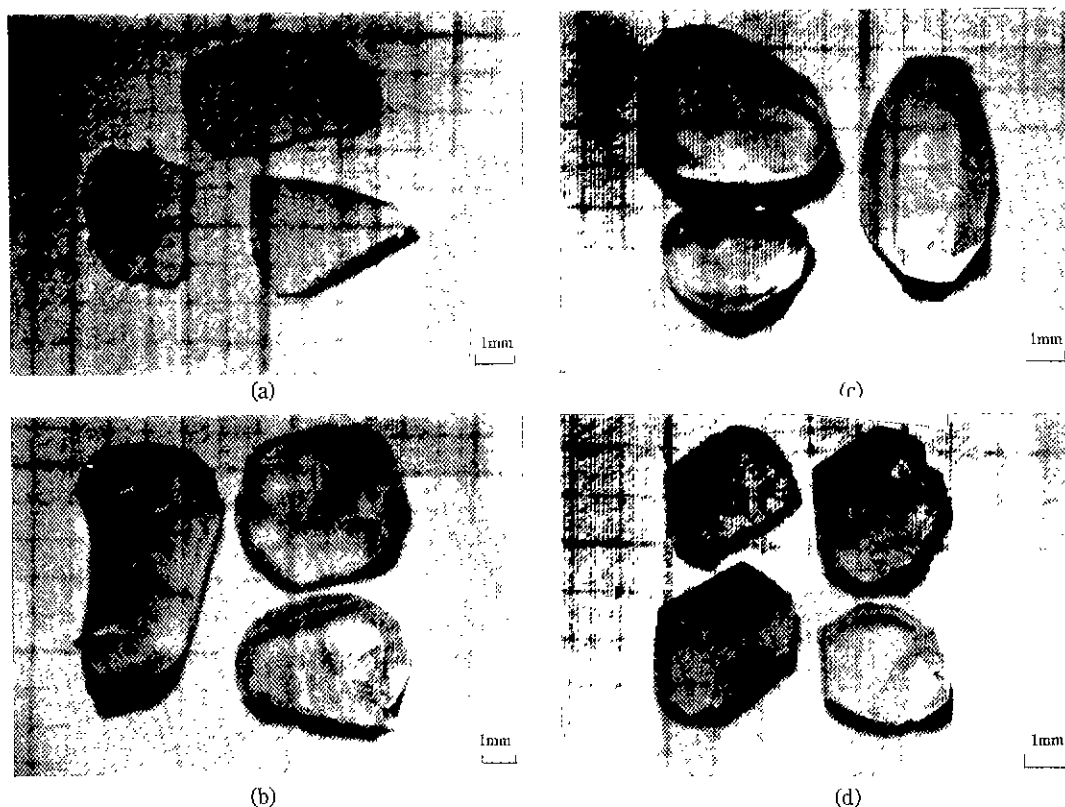


Fig. 5. Habit changes of corundum single crystals of pattern #2 experiments.

- (a) In a charge of 8 mole% B_2O_3 and $La_2O_3=0$ mole%.
- (b) In a charge of 8 mole% B_2O_3 and $Al_2O_3:La_2O_3=25:1$ mole ratio.
- (c) In a charge of 8 mole% B_2O_3 and $Al_2O_3:La_2O_3=15:1$ mole ratio.
- (d) In a charge of 8 mole% B_2O_3 and $Al_2O_3:La_2O_3=8:1$ mole ratio.

Table 1. Results of Crystal Growth

No.	B_2O_3 mole%	$Al_2O_3:La_2O_3$ mole ratio	crystal size max (mm)	crystal size mean (mm)	habit
1	0	0	$6 \times 6 \times 0.5$	$3 \times 3 \times 0.3$	{0001}, {10 $\bar{1}1$ }
2	0	25 : 1	$6 \times 6 \times 1.5$	$3 \times 3 \times 0.8$	{0001}, {10 $\bar{1}1$ }, {22 $\bar{4}3$ }
3	0	15 : 1	$5 \times 5 \times 1.7$	$4 \times 4 \times 0.8$	{0001}, {10 $\bar{1}1$ }, {22 $\bar{4}3$ }, {11 $\bar{2}0$ }
4	0	8 : 1	$4 \times 4 \times 2.3$	$3 \times 3 \times 1$	{0001}, {10 $\bar{1}1$ }, {11 $\bar{2}0$ }
5	8	0	$6 \times 6 \times 0.7$	$4 \times 4 \times 0.3$	{0001}, {10 $\bar{1}1$ }
6	8	25 : 1	$5 \times 5 \times 1.7$	$4 \times 4 \times 0.7$	{0001}, {10 $\bar{1}1$ }, {22 $\bar{4}3$ }
7	8	15 : 1	$5 \times 5 \times 2$	$3 \times 3 \times 1$	{0001}, {10 $\bar{1}1$ }, {22 $\bar{4}3$ }
8	8	8 : 1	$3 \times 3 \times 1$	$2 \times 2 \times 0.6$	{0001}, {10 $\bar{1}1$ }, {11 $\bar{2}0$ }
9	8	5 : 1	<1	<1	{0001}, {11 $\bar{2}0$ }
10	16	0	$5 \times 5 \times 0.5$	$3 \times 3 \times 0.3$	{0001}, {10 $\bar{1}1$ }
11	16	25 : 1	$9 \times 9 \times 1.7$	$3 \times 3 \times$	{0001}, {10 $\bar{1}1$ }, {22 $\bar{4}3$ }
12	16	15 : 1	$5 \times 5 \times 2$	$3 \times 3 \times 0.4$	{0001}, {10 $\bar{1}1$ }, {22 $\bar{4}3$ }, {11 $\bar{2}0$ }
13	16	8 : 1	<1	<1	{0001}

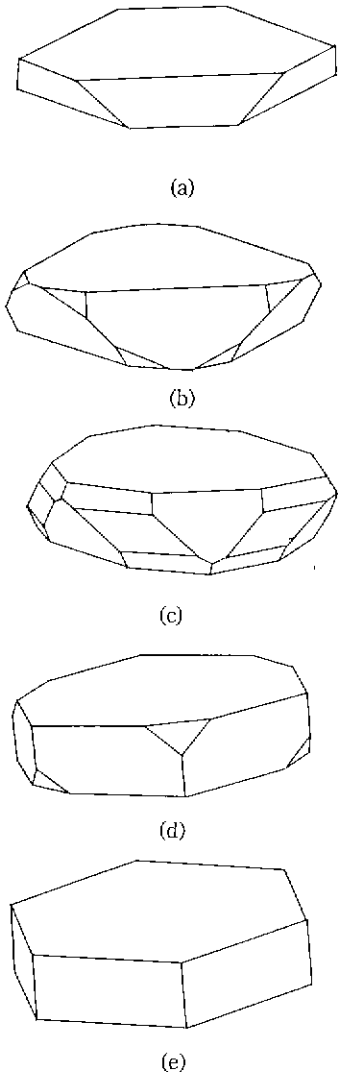


Fig. 6. Drawing of habit changes of corundum single crystals according to the content of La_2O_3 ((a) \rightarrow (b) \rightarrow (c) \rightarrow (d) \rightarrow (e): increase of the La_2O_3 content).

증대된다는 Chase의 결과와 비슷한 경향을 보이는 것으로 미루어 La_2O_3 가 성장하고 있는 corundum의 결정면에 대한 선택적 흡착에 기인한 외형변화를 유발한다고 생각할 수 있다. Fig. 6은 본 실험에서의 결정외형의 변화를 기하학적 도형으로 나타낸 것이다. 외형변화의 도형작도의 기준은 pattern #2의 실험으로서 B_2O_3 가 8 mol% 첨가된 것들로 하였는데 그 이유는 이 pattern에 따라서 성장된 결정들이 결정질이 좋고 외형변화가 가장 두드러지기 때문이다. 물론 다른 pattern에 의하여 성장된

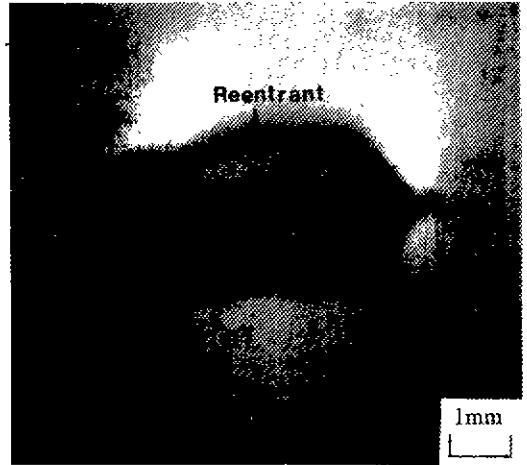


Fig. 7. Reentrant corner of $[0001]$ 2-fold, composition plane $(11\bar{2}0)$ twin.

결정들의 외형도 이와 비슷한 경향을 따른다.

앞에서 도시한 그림들은 성장된 모든 결정들의 세부적인 외형 변화를 보여주지는 않지만 La_2O_3 의 첨가량에 따라서 결정학적 면들이 나타나서 발달하고 소멸하는 경향을 보여주고 있다.

3.2. 쌍정(twin)의 관찰

천연산 corundum이나 육성된 corundum에서는 쌍정이 잘 발견되는데, 이들의 쌍정 규칙으로는 다음과 같은 것들이 있다⁷⁾.

- (1) $(10\bar{1}1)$ reflection twin
- (2) (0001) reflection twin
- (3) $(10\bar{1}0)$ reflection twin
- (4) $[0001]$ 2-fold, $(11\bar{2}0)$ composition plane twin

(1)은 천연산 corundum에서 흔히 발견되는 쌍정이며, (2), (3), (4)는 용제법으로 성장된 corundum에서 잘 발견되는 쌍정이다. 본 실험에서는 16 mole%의 B_2O_3 가 첨가되었을 때 쌍정이 발달하는 경향을 보였다. 쌍정의 존재는 Fig. 7에 나타낸 요각으로 확인할 수 있었으며, $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-B}_2\text{O}_3$ 용제와 La_2O_3 첨가제에 의해 성장된 단결정내에 쌍정 규칙 $[0001]$ 2-fold, 쌍정 계면 $(11\bar{2}0)$ 면을 갖는 쌍정이 주로 발견되었다.

3.3. X선 회절분석

성장된 결정의 상확인을 위하여 XRD를 사용하였으며, JCPDS card와 동정한 결과 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 상임을 알 수 있었다. 그리고, $[0001]$ 방향으로 빔을 입사시켜서 Laue 사진을 얻었고, 사진에 나타난 spot으로부터 $[0001]$ 방향의 3

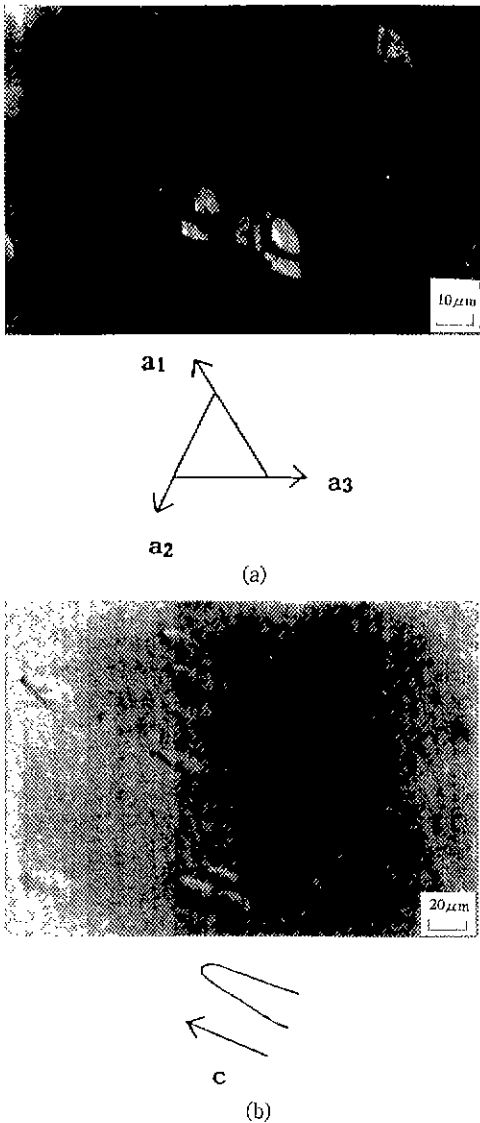


Fig. 8. Etch pits of corundum single crystal surface. (a) {0001} plane (b) {10 $\bar{1}1$ } plane

회전축의 대칭성을 확인할 수 있었다.

3.4. Etch pits의 관찰

Corundum 결정을 etching하기 위한 방법으로는 thermal etching 방법과 chemical etching 방법이 있다. Thermal etching은 2000°C 부근에서 기화에 의한 etching 방법이다. 전위(dislocation)를 보기 위해서는 chemical etching 방법이 많이 사용되는데, 본 실험에서의 etchant는 K₂S₂O₇을 사용하였고, 700°C 에서 1~2분간 et-

ching을 행하였다.

Etch pit의 모양은 결정구조 및 결정면에 따라 달라지는데, corundum의 경우 {0001} 면에서는 정삼각형의 etch pit이, {10 $\bar{1}1$ } 면에서는 이등변 삼각형의 etch pit 모양을 나타낸다. Fig. 8(a)와 Fig. 8(b)에 이들 면의 etch pit의 모양과 육방축계와의 관계를 나타내었다. 전위밀도(dislocation density)는 {0001} 면의 경우는 5×10⁴ cm⁻² 이고, {10 $\bar{1}1$ } 면의 경우는 10⁵ cm⁻²이었다.

IV. 결 론

Na₃AlF₆-B₂O₃용제와 La₂O₃ 첨가제를 사용하여 corundum 단결정을 육성하였다. 빙정석 단독 용제만으로는 [0001]면과 아주 작은 크기의 {10 $\bar{1}1$ } 면의 취형을 나타낸 얇은 판상의 결정이 intergrowth의 양상을 나타내었고, intergrowth crack이 관찰되었다. La₂O₃의 첨가비율이 커질수록 c-축 방향으로의 성장속도가 빨라져 차례로 {10 $\bar{1}1$ }, {22 $\bar{4}3$ }, {11 $\bar{2}0$ } 면이 크게 발달되어 등방형에서 hexagonal prism으로 결정형이 변화됨을 알 수 있었다.

8 mole%의 B₂O₃, Al₂O₃ : La₂O₃ = 15 : 1 mole비로 첨가된 실험에서 성장된 결정은 투명한 등방형으로 외형이 잘 발달되었고, B₂O₃의 함량이 16 mole%로 증가할수록 B₂O₃의 높은 점도로 인하여 결정외형을 잘 갖추지 못하고, 쌍정의 발달이 관찰되었다.

성장된 corundum 단결정의 쌍정은 [0001] 2-fold, (11 $\bar{2}0$) composition plane을 갖는 쌍정이었으며, etching을 한 결과 {0001} 면에서는 정삼각형의 etch pit가, {10 $\bar{1}1$ } 면에서는 이등변삼각형의 etch pit가 10⁴ cm⁻²에서 10⁵ cm⁻²의 전위밀도로 관찰되었다.

감사의 글

본 연구는 과학재단의 우수연구센터인 서울대학교 신소재 박막가공 및 결정성장연구센터의 연구비 지원으로 수행되었습니다.

REFERENCES

1. S. Musikant, Optical Materials; pp. 122-126, Marcel Dekker, Inc., New York, 1985.
2. P.K. Vasudev; pp. 233-237 in Epitaxial Silicon Technology. Edited by B.J. Baliga, Academic Press, New York, 1986.
3. P.M. Dryburgh; pp. 2-3 in Advanced Crystal Growth.

- Edited by P.M. Dryburgh *et al.*, Prentice Hall, New York, 1986.
4. W. Koechner, Solid-State Laser Engineering; pp. 70-72, Springer-Verlag, New York, 1983.
 5. D.A.D. White, "A New Technique for the Production of Synthetic Corundum," *Nature*(London), **191**, 901-902 (1961).
 6. D.F. Nelson *et al.*, "Laser Action in Flux-Grown Ruby," *J. Appl. Phys.*, **35**, 522-529 (1964).
 7. A.B. Chase, "Habit Modification of Corundum Crystals Grown Molten $PbF_2-Bi_2O_3$," *J. Am. Ceram. Soc.*, **49**, 233-236 (1966).
 8. V.A. Timofeeva *et al.*, "Solubility and Conditions of Growth of Corundum from Molten Fluxes," *Sov.-Phys. Cryst.*, **12**, 77-81 (1967).
 9. A.B. Chase *et al.*, "Habit Changes of Sapphire Grown from $PbO-PbF_2$ and MoO_3-PbF_2 Fluxes," *J. Am. Ceram. Soc.*, **53**, 343-345 (1970).
 10. R.H. Arlett *et al.*, "Growth of Large Sapphire Crystals from Cryolite," *J. Am. Ceram. Soc.*, **50**, 58 (1967).
 11. K. Watanabe *et al.*, "Growth of Corundum Single Crystals from Molten Cryolite(Na_3AlF_6)," *J. Cryst. Growth*, **24/25**, 666-668 (1974).
 12. P.A. Foster, JR., "Determination of the Cryolite-Alumina Phase Diagram by Quenching Methods," *J. Am. Ceram. Soc.*, **43**, 66-68 (1960).
 13. D. Elwell and H.J. Scheel, Crystal Growth from High Temperature Solutions; pp. 107, Academic Press, London, 1975.
 14. K. Watanabe *et al.*, "Growth of Corundum Single Crystals by Seed Rotating Method," *J. Cryst. Growth*, **54**, 381-393 (1981).
 15. D.D. Elwell and H.J. Scheel, Crystal Growth from High Temperature Solutions; pp. 100, Academic Press, London, 1975.
 16. J.C. Brice, The Growth of Crystals from Liquids; pp. 305-306, North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1973.
 17. I. Sunagawa; pp. 434-436 in Current Topics in Materials Science, Vol. 10 Edited by E. Kaldis, North-Holland, New York, 1982.
 18. D. Elwell and H.J. Scheel, Crystal Growth from High Temperature Solutions; pp. 102-105, Academic Press, London, 1975.
 19. D. Elwell and H.J. Scheel, Crystal Growth from High Temperature Solutions; pp. 215-220, Academic Press, London, 1975.
 20. K. Watanabe *et al.*, "Relationship between Habit and Etch Figures of Corundum Crystals Grown from Molten Cryolite Flux," *J. Cryst. Growth*, **32**, 316-326 (1976).