

Floating Zone 법에 의한 올리빈[(Mg_{1-x}Fe_x)₂SiO₄]단결정 성장

정광철, 강승민, 신재혁, 한종원, 최종건, 오근호, 박한수*, 문종수*

한양대학교 무기재료공학과, 서울, 133-791

*경남대학교 무기재료공학과, 마산, 631-701

Floating-Zone Growth of Single Crystal Olivine[(Mg_{1-x}Fe_x)₂SiO₄]

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

Dept. of Inorganic Materials Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, KOREA

* Dept. of Inorganic Materials Engineering, Kyungnam University, Masan 631-701, KOREA

요 약

커다란 olivine 단결정을 image furnace (floating zone furnace)를 사용하여 산소분압의 조절하에서 성장시켰다. 결정은 투명하였으며 길이가 65mm, 직경이 8mm였다. 산소분압이 감소할 때 결정내 제2상이 증가하여 결정을 옅은 갈색에서 짙은 갈색으로 변화시켰다. 이 제2상은 EPMA 결과 Mg가 기저를 이룬 것에 Si와 Fe가 solid solution을 형성한 것이었다.

ABSTRACTS

Large single crystals of olivine were grown by using image furnace(floating zone furnace) under controlled partial pressure of oxygen. The transparent crystals have maximum sizes 65mm in length by 7mm in diameter. When partial pressure of oxygen was decreased, the portion of secondary phases in crystals were increased so that it made crystals dark brown. The secondary phases were proved to be solid solution of Mg, Si, and Fe by electron microprobe analysis. Mg was major portion and the rest was minor.

1. 서 론

Mg₂SiO₄ (Magnesium orthosilicate)는 olivine group 광물중에 하나이며, 광물명으로는 forsterite라고 한다. 이 광물은 지반의 mentle 상부

층을 구성하는 주요성분이므로 지구과학의 중요 관심이 되고있다. 그러므로, 물리적, 지질학적 성질을 깊이 연구하기 위해서는 대형의 Mg₂SiO₄ 단결정이 필요하게 된다. 이를 위해 flux법에 의해 Grodkiewicz와 Van Uitert[1] 그리고

Tien 등은[2] 작은 단결정을 얻을 수 있었다. Jordan과 Naughton[3]은 상대적으로 대형의 단결정을 carbon 도가니를 사용하여 얻었으며, Shankland와 Hemmenway[4]는 Verneuil 법에 의해 수 cm 크기의 단결정을 얻었다. 또한, Mössbauer와 ESR 효과의 연구를 위해 Finch와 Clark[5]는 Czochralski법에 의해 단결정을 성장시켰다. Takei와 Kobayashi[6]는 Iridium 도가니를 사용하여 Czochralski법으로 Mg_2SiO_4 단결정을 성장시켜 Fig.1과 같은 열팽창 계수를 구하였다. Fig.1에서 보듯이 [010]과 [001]의 팽창계수가 [100]보다 크기 때문에 sub-grain이 형성되었을 때 grain boundary에서 crack이 일어날 수 있는 가능성이 커지게 됨을 보고하고 있다. 실제로 자연의 olivine은 Fe (iron)이 포함되어 있기 때문에 공기 또는 high oxygen fugacity(f_{O_2})분위기에서 준안정하다. 일반적으로 Fe가 포함된 olivine은 Nitsan [7]이 제시한 T- f_{O_2} 의 제한된 범위에서 열역학적으로 안정하지만 실험조건들이 이 안정영역

을 벗어나기 때문에 heterogeneous oxidation 또는 reduction이 일어나 불확실하고 재현성이 없는 실험결과를 초래할 수 있다고 하였다. 그러므로 olivine은 전기적 부도체이지만, 예를들어, Pitt와 Tozer[8]가 공기중에서 자연산 olivine을 annealing한 후 optical absorption과 magnetic susceptibility가 크게 변화하였음을 관찰하였다. 그리고, Duba[9]는 heterogeneous 산화가 수반된 olivine에서 전기전도도가 급격하게 증가함을 보고했다. 이와같이 Fe함유 olivine에서 Fe의 산화와 환원은 여러 성질에 중요 요소가 된다.

그러므로, 본 연구에서는 순수한 olivine 단결정을 얻기 위해서 사용되어 왔던 방법인 Czochralski와 Bridgeman 법에서 melt와 도가니와의 반응이 보고되어 있으므로 이의 단점을 없앤 방법인 floating zone 법에 의해 olivine 단결정을 성장시키고, 동시에 분위기에 따른 제2상의 형성을 scanning electron microscope (SEM)과 electron microprobe analysis(EPMA)를 사용하여 관찰하였다.

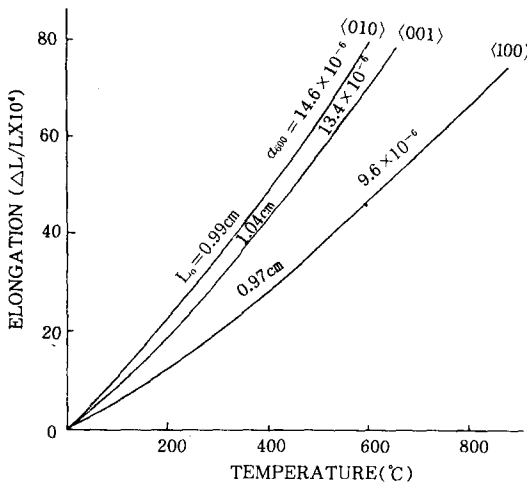


Fig. 1. Thermal expansion of Mg_2SiO_4 crystal: L_0 is the initial length of the sample and α_{600} is the expansion coefficient at $600^\circ C$ [6].

2. 실험절차

2.1. 실험장치

Fig.2는 본 연구에 사용된 결정성장로의 도식적인 단면을 나타낸다. 결정을 성장시키기 위한 열원으로는 3.5kw의 halogen lamp 두개에서 나오는 적외선 복사열을 이용한 것이며, 이 적외선은 두개의 타원체에 의해 두 타원체의 공통 초점에 집중하게 되어 이 곳에 용융대를 형성할 수 있게 한다. 밀의 seed를 지탱하는 축과 상부 feed rod를 지탱하여 주는 축을 감싸고 있는 quartz tube의 직경은 40cm이며 외부로부터의 불순물 침입을 방지하여 주며 분위기를 형성할 수 있는 역할을 하여 준다. 즉, gas inlet으로 여러 gas를 주입함으로써 분위기를 조절할 수 있다. Fig. 3, 4에는 공통 초점부근의 수평적, 수직적 온도구배를 나타내었다.

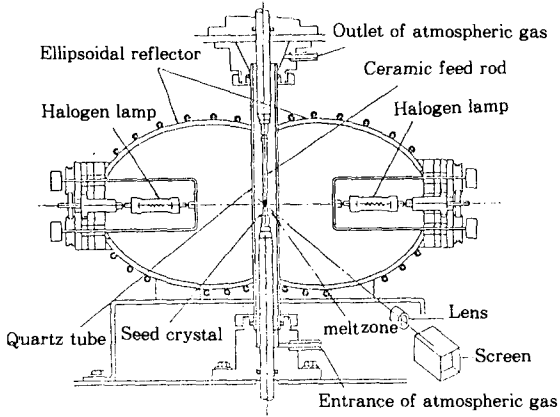


Fig. 2. Outline of two ellipsoidal reflectors.

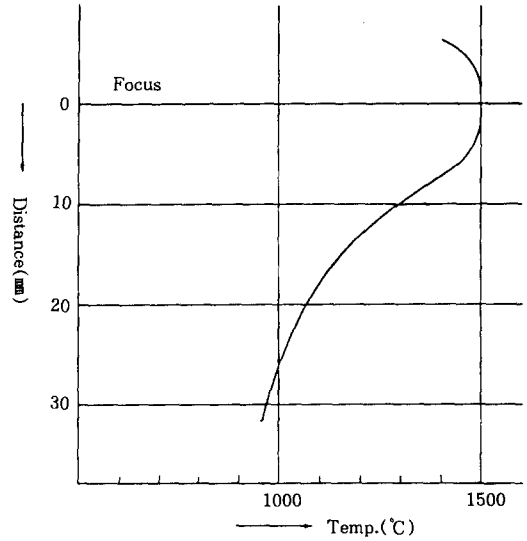


Fig. 4. The longitudinal temperature distribution. (Double, Halogen 3.5kW × 2)

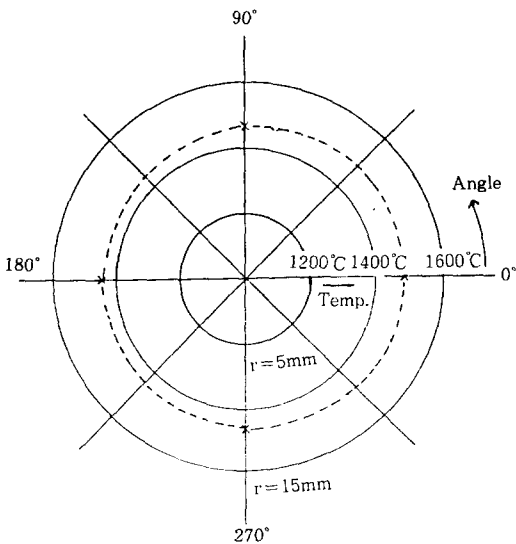


Fig. 3. The circumferential temperature distribution (- · - · -; Double, Halogen 3.5kW × 2).

2.2. 소결봉 준비

출발물질로서 MgO(임순약공업주, GR급), SiO₂(순정화학주, 1급)와 Fe₂O₃(신양화학공업주, GR급)를 Fig.5의 상평도에서 보듯이 2MgO · SiO₂가 공유하는 조성에서 Mg대신에 Fe를 치환한 (Mg_{1-x}Fe_x)₂SiO₄에서 X를 0.36 ~ 0.05범위에서 정확히 평량하여 ethanol을 분산제로 사용하여 우레탄볼과 함께 습식혼합하여 건조시켰다. 이 분말을 고무튜브(직경;15mm)에 충전시킨 후 충분히 진공펌프로 내부 공기를 제거시킨후 4000kg/cm²의 압력으로 cold isostatic press를 하여 성형체를 준비하였다. 이 성형체 상부에 고리를 끼울 수 있는 구멍을 만든 후 분위기를 사용할 수 있는 수직관상로에 장착시켰다. 이 수직관상로의 발열체는 MoSi₂(super kanthal)로 hot zone이 10cm에 이르며 P.I.D방식의 controller를 사용하여 0.1°C/min의 속도까지 제어할 수 있었다. 성형체가 보통 10 ~ 15cm에 달하므로 hot zone을 상, 하 왕복하여야만이 소결이 양호하게 되므로 분위기를 사

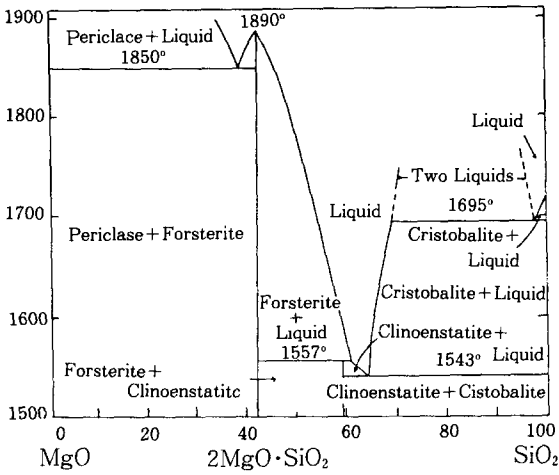


Fig. 5. The temp.-comp. profile of system MgO-SiO₂.

용하지 않고 대기압 상태로 1400°C에서 상·하 왕복속도를 최고 10~0.0001cm/hr범위에서 소결체를 준비하였다.

2.3. 결정성장

수직관상로에서 소결을 행한 소결봉을 Fig.2 장치의 상부측에 매달고 seed를 하부측에 고정시킨 후, 위의 소결봉과 하부 seed가 일직선상에서 회전하게끔 수평을 맞추었다. 다음 power를 올려 소결봉의 끝 부분을 녹여 seed와 접촉시켜 최적의 용융대가 형성되도록 power를 조절하였다. 용융대가 형성된 후 회전속도를 25~35rpm, 성장속도를 1~20mm로 변화시켜 결정을 성장시킴으로 최적의 성장조건을 구하였다.

2.4. 결정분석

성장시킨 결정의 상분석을 위하여 X-ray diffraction(Rikaku사의 RAD-C모델)을 행하였으며, 결정의 구조적 특성을 조사하기 위해 Laue back reflection을 행하였다. 또한, 제2상(secondary phase)에 의한 색의 변화를 관찰하기 위해 scanning electron microscope로써 제2상을

조사하였으며, electron microprobe analysys (EPMA)를 사용하여 조성의 변화를 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

Floating zone법은 결정 성장에 있어 중요한 방법 중의 하나이며 여러 물질을 성장시키는데 사용되어 왔다. melt로부터 결정을 성장시키는 방법인 Czochralski법과 마찬가지로 floating zone법 또한 melt와 결정간의 interface의 형상은 결정의 질과 성질에 커다란 영향을 미친다. 즉, interface의 형상은 defect인 inclusion과 dislocation의 생성과 전파에 큰 영향을 미친다. melt쪽으로 concave한 interface는 성장하는 결정의 중심을 따라 이러한 defect의 농도를 증가시킨다. 반면 convex한 경우 이러한 defect를 제거할 수 있으나, 극심한 convex interface는 thermal stress에 의해 defect가 야기된다고 Borodin 등[10]은 보고했다. Kitamura와 Kimura[11]는 적외선 영역 부근에서 복사선의 흡수도가 작은 YAG(Y₃Al₅O₁₂), Mg₂SiO₄에 대해 heat reservoir를 사용하여 용융대 주위의 온도 기울기를 변화시켜 interface형상을 YAG의 경우 concave에서 convex로 이동시켜 주었다. Chang[12]은 물질을 용융시키기 위해 power가 가해졌을 때 interface형상은 concave하게 된다고 보고했다. 그러므로, 복사선 흡수도가 작은 물질은 용융대를 형성시키기 위해 용융에 필요한 것보다 더 강한 복사열을 가해야 한다. 그렇게 됨으로써 용융대 부근의 온도 분포는 melt 내부의 온도가 높은 concave interface를 하게된다. 또한 Kitamura 와 Kimura [13]는 YFeO₃, YIG, NdGG 와 Mg₂SiO₄의 convexity를 조사하여 interface는 열전도율이 작은 물질의 경우 melt쪽으로 concave하다고 추측하였다. 위와같이 interface형상은 물질의 복사선 흡수도, 열전도율, 용융대 부근의 온도 기울기, 그리고 성장속도, 회전속도, 결정의 크기 등에 또

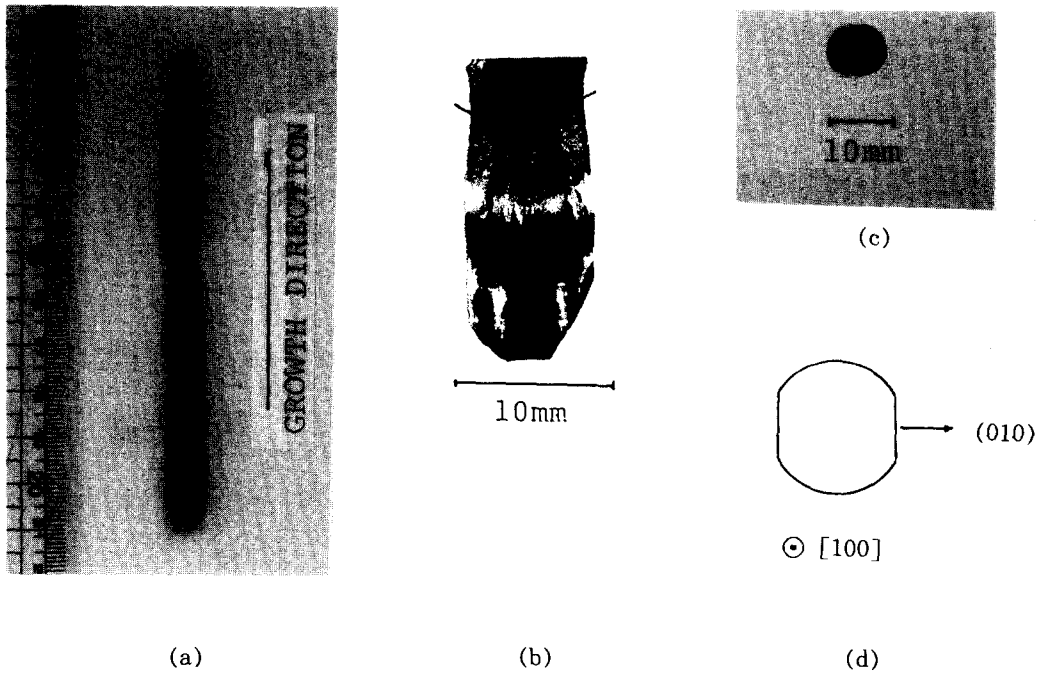


Fig. 6. Photographs of (a)grown crystal along [100], (b)growth striations(concave to melt), (c)vertical section, and (d)schematic diagram of vertical section.

한 의존하게 된다.

Fig. 6에는 성장시킨 결정과 결정의 수직, 수평 단면을 나타내고 있다. Mg₂SiO₄의 경우 복사선 흡수도가 작기 때문에 interface가 concave하게 된다고 보고되어 있다. 그러나, Fig.6 (a)에서 보듯이 MgO대신 Fe₂O₃가 0.05mol 치환된 경우 복사선 흡수도가 증가하여 interface의 형상은 concave에서 convex하게 됨을 알 수 있었다. 또한, 결정과 소결봉의 회전 속도가 30rpm보다 클 경우에는 convex상태가 지나치게 증가하여 양질의 결정을 성장시킬 수 없었다. 그리고 Takei등이 보고했듯이 열팽창의 이방성 때문에 성장속도가 4mm/hr보다 클 경우에는 열응력에 의해 crack이 쉽게 유도됨을 관찰할 수 있었다. 그러므로 4mm/hr 이하의 속도로 성장시켰을 때 crack이 없는 결정을 성장시킬 수 있었다. Fig.6(b)는 결정의 수직 단면

의 사진으로서 [100]방향으로 성장시켰을 때 결정의 양쪽에 나타나는 (010)facet을 나타내고 있다.

Olivine은 앞에서 언급했듯이 제한된 oxygen fugacity에서만 열역학적으로 안정하다고 하였다. 그러므로, fo₂값은 Fe의 산화와 환원에 영향을 미쳐 olivine내 상(phase)의 변화를 초래하게 된다. Hosoya와 Takei[14]는 Fe/Mg와 분위기 CO₂/H₂ 비를 변화시켜 결정을 성장시킬 때 metallic iron의 석출때문에 색깔의 변화를 초래한다고 하였다. 본 연구에서는 정확한 안정영역의 fo₂를 제어할 수 없기 때문에 Fe대신 Fe₂O₃를 사용하여 O₂/N₂ 비의 변화와 유속에 따른 결정의 변화를 분석하였다. Fig.7에는 olivine에서 MgO를 0.05mol Fe₂O₃로 치환한 것을 분위기를 달리하여 성장시킨 결정들의 단면이다. 각 면들은 1μm SiC powder로써 연마를

마감한 것이다. (a)에서 (d)로 갈수록 산소 분압이 감소된 결정들이며, 결정들은 투명했으나 산소분압이 감소할수록 제2상의 석출로 인해 색깔은 옅은 갈색에서 노랑, 회색, 고동색을 띠었다. (b, c, d)는 육안으로 볼 때 제2상이 띠를 이루어 분포하고 있음을 관찰할 수 있었다. Fig.7의 각각에 대해 SEM관찰을 하여보면 제2상이 모든 결정에 크기가 약 $50 \times 10 \mu\text{m}^2$ 인 타원형 내지 기다란 형태로 분포하고 있으며, (a)에서 (d)로 갈수록 제2상의 밀도가 증가함을 관찰할 수 있었다. Fig. 8에는 Fig.7(d)의 SEM 사진으로서 제2상이 띠를 이루며 분포함을 나타내고 있다.

Fig.7의 각각에 대하여 EPMA를 행한 결과

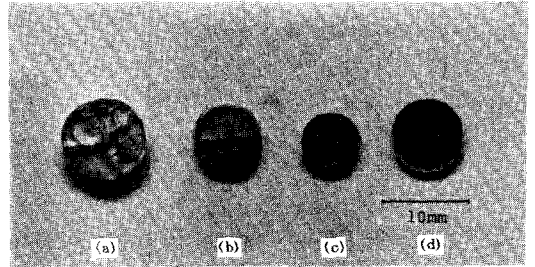
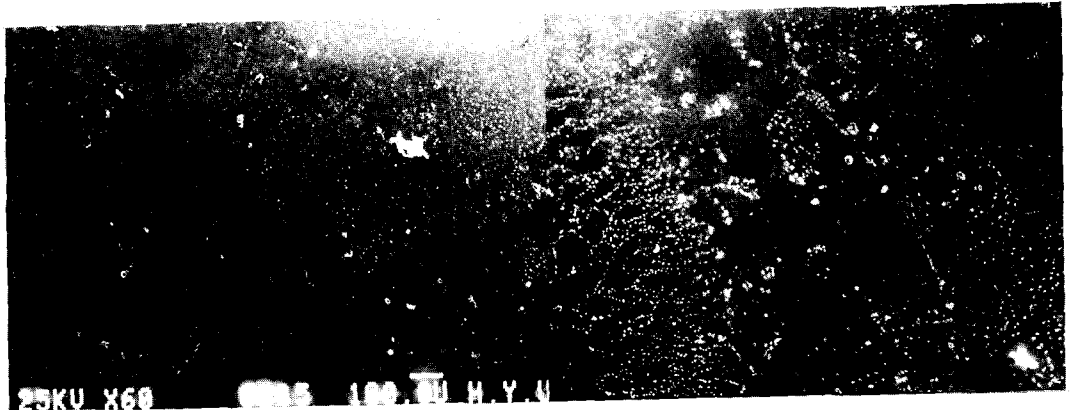
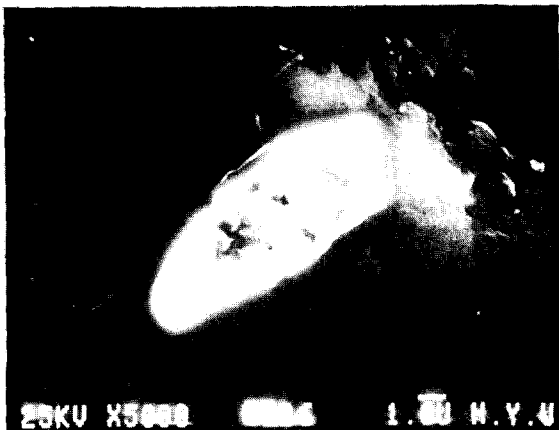


Fig. 7. photographs of vertical section of grown crystals under different atmospheric conditions.

- (a) O_2 flow rate; 0.5 l/min
- (b) $\text{O}_2/\text{N}_2=3/7$ " ; 1.5 l/min
- (c) N_2 " ; 0.5 l/min
- (d) N_2 " ; 1.0 l/min.



(a)



(b)

Fig. 8. SEM photographs of (a) Fig. 6(d) [white points are secondary phases] and (b) magnified white point.

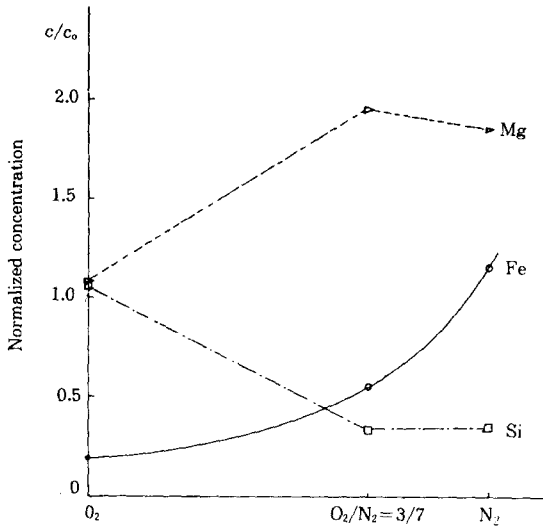


Fig. 9. Normalized concentration as a function of O₂ partial pressure.

산소 분위기에서 성장시킨 결정에서는 matrix에서 Fe₂O₃를 거의 검출할 수 없었으며 secondary phase에서는 약간의 Fe₂O₃를 검출할 수 있었다. O₂/N₂=3/7과 N₂ 분위기에서는 matrix의 조성이 소결봉의 그것과 거의 같았으나, secondary phase의 조성은 Si가 현저히 감소하고 Fe₂O₃가 증가하였음을 알 수 있었다. 그리고, 모든 결정의 끝 부분은 짙은 고동색을 띠고 있었으며, 이것에 대해 EPMA를 행한 결과 Si는 미량 검출되었으며 대부분이 Mg와 Fe만인 조성을 나타내고 있었다. 이상에서 알 수 있는 것과 같이 secondary phase는 Hosoya와 Takei가 보고했듯이 metallic iron이 석출된 것이 아니라 Mg가 기저를 이루며 이것에 Si와 Fe가 solid solution을 형성하여 이루어졌음을 알 수 있었다. Fig. 9에는 이상의 조성의 변화를 graph로 나타내었다.

성장시킨 결정을 분말법에 의해 X-ray diffraction을 행한 결과 forsterite임을 확인하였다.

끝으로 양질의 순수한 olivine단결정을 얻기

위해서는 산소분압에 따른 Fe의 안정영역과 조성변화의 양태에 관한 깊은 연구가 더욱 필요하리라 사료된다.

4. 결 론

Fosterite에 Fe₂O₃를 첨가시켜 floating zone 법에 의해 결정을 성장시킨 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 양질의 결정을 성장시킬 수 있는 성장조건은 상, 하 회전속도를 30rpm, 성장속도를 4mm/hr이하로 하였을 때였다.
- 2) 결정을 [001]방향으로 성장시킬 때 (010)의 facet이 결정의 양쪽에 평행하게 나타났다.
- 3) 산소분압이 감소함에 따라 결정내의 Fe₂O₃ 함량이 증가 하였으며 secondary phase의 양도 증가하였다. 결정의 색을 변화시키는 원인은 이 secondary phase에 의한 것이며 이 상의 조성은 Mg가 기저를 이루는 것에 Si와 Fe가 solid solution으로 되어 있는 것이었다.

감사의 글

본 연구는 과학기술처의 지원으로 수행된 특정 연구 과제 "합성석 단결정제조 연구"이며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- [1] W. M. Grodkiewicz and L. G. Van Uitert, J. Am. Ceram. Soc, 46(1963), 356
- [2] L.Vu Tien, A. Grandin de l'Eprevier, V. Gabis and A. M. Anthony, J. Crystal Growth, 13/14(1972), 601
- [3] W. Jordan and J. J. Naughton, Am. Mineral 48(1963), 200
- [4] T. J. Shankland and K. N. Hemmenway,

- Am. Mineral, 48(1963), 208
- [5] C. B. Finch and G. W. Clark, J. Crystal Growth, 8(1971), 307
- [6] Humihiko Takei and Takaki Kobayashi, J. Crystal Growth, 23(1974), 121
- [7] Uzi Nitsan, J. Geophys. Res., 79(1974), 706
- [8] Pitt, G. D. and D. C. Tozer, phys. Earth Planet, Interiors, 2(1970), 179
- [9] Duba, A. G. and I. A. Nicholls, Earth Planet, Sci. Lett., 18(1973), 59
- [10] V. A. Borodin, L. B. Davidova, et al., J. Crystal Growth, 46(1979), 757
- [11] Kenji Kitamura and Shigeyuki Kimura, J. Crystal Growth, 57(1982), 475
- [12] Chong E. Chang, J. Crystal Growth, 44 (1978), 168
- [13] Kenji Kitamura and Shigeyuki Kimura, J. Crystal Growth, 48(1980), 469
- [14] Syoichi Hosoya and Humihiko Takei, J. Crystal Growth, 57(1982), 343