

FZ법에 의한 Apatite 단결정 성장

강승민, 신재혁, 한종원, 최종건, 전병식, 오근호
한양대학교 무기재료공학과, 서울, 133-791

Apatite Single Crystal Growth by FZ Method

S. M.Kang, J. H. Shin, J. W. Han, J. K. Choi, B. S. Jeon and K. K. Orr

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

요 약

CaF₂-CaO-P₂O₅계에서 congruent melting하는 apatite(Ca₁₀(PO₄)₆F₂) 단결정을 FZ법으로 길이 50~60mm의 크기로 육성하였다. 분위기는 산소 분위기로 하였으며 회전수는 상하 상호 역방향으로 20~30rpm로, 성장속도와 분위기 등을 조절하면서 최적의 성장조건을 찾고자 하였다.

성분 원소 중 Ca를 Co로 부분 치환시켜 적외선 흡수도 증가 및 발색효과를 얻었다. 결정성 및 성장 방향을 고찰하기 위해 laue back reflection pattern을 조사하였으며, XRD를 이용하여 apatite 합성을 확인하였고 광투과로 FTIR분석으로 발색 및 성분원소를 동정하였다.

ABSTRACT

In the ternary system of CaF₂-CaO-P₂O₅. Apatite(Ca₁₀(PO₄)₆F₂) single crystal having a congruent point was grown by FZ process. The atmospheric condition was kept by oxygen blowing. Adjusting the growth parameters of rotation rate, growth rate and gas amount, we tried to find the optimum growth condition. By partly substituting Ca as Co element, the absorption of infrared is increased and the color effect was observed. Using the Laue back reflection, XRD and FTIR analysis, the characterization of the crystal was carried out.

1. 서 론

Apatite는 성분이 인체의 뼈 조직과 유사하여 근래에 생체 세라믹스 재료로 연구가 집중되고 있다[1]. Apatite group 중 격자상수 a와

c가 가장 짧은 것이 fluorapatite이고 이보다 조금 긴 hydroxyapatite(a=9.41 Å, c=6.94 Å)가 있으며, hydroxyapatite를 결정성장 원료로 택할 경우에는 OH기의 분리로 인한 부정비 조성 화합물(nonstoichiometric compound)의 생

성으로 난점이 있으므로, 이를 보완하기 위해 가압 조건을 한다든지, 수증기 분위기 또는 $H_2 + O_2$ 의 혼합가스를 분위기 가스로 하여주는 방법이 있지만 OH기의 보완이 불충분하며, 또한 결정성장 중 용융대내에서 발생된 기포를 제거하기가 곤란하므로 fluorapatite를 재료로 택하였다.

Apatite 결정은 (0001)면에서 벽계면이 존재하기는 하나 명확한 habit plane이라고 할 수 없고, 이는 기계적 강도가 모오스 경도 5로 낮고, brittle하기 때문에 사료된다. 비중은 3.1~3.2이다.

이 결정은 천연으로도 산출이 되며, 녹색, 청색, 회녹색, 푸른색, 보라색, 갈색, 적색 그리고 무색투명한 결정 등 매우 다양한 색상을 보인다. 또, 보라색 apatite인 경우는 라듐에 노출되면 녹색으로 되고[2], 약 500°C 정도까지 가열후는 소색되어 녹색과 보라색이 부분적으로 나타나며, X-ray의 황색과 녹색 결정에 대한 효과도 역시 위와 유사하게 나타난다[3].

본 연구에서는 Co를 dopant로 첨가하고 Ca와 부분적 치환을 도모하며, 적외선 흡수도를 증가시킴에 따른 용이한 용융과 용융점의 저하 및 보라색, 녹색의 인조 합성석 apatite 단결정을 육성하고, 광학적 흡수도 측정과 FITR측정하여 결정의 발색을 고찰하며, laue back reflection pattern을 통하여 결정성과 방위를 판정하고 XRD로 apatite 합성 및 생성을 확인하였다.

2. Apatite 단결정

2.1. 구조 및 상평형도

Apatite $[Ca_{10}(PO_4)_6(F,Cl,OH)_2]$ 는 hexagonal 단위 격자를 가지며, space group은 Pb_3/m 이다. 결정의 방위에 따른 morphology가 달라서 [1010]방향에 대해서는 6각 프리즘형, [1011]로는 육각 피라미드형, 그리고 [0001]방향으로는 pinacoid의 결정형을 갖는다. Fig. 1

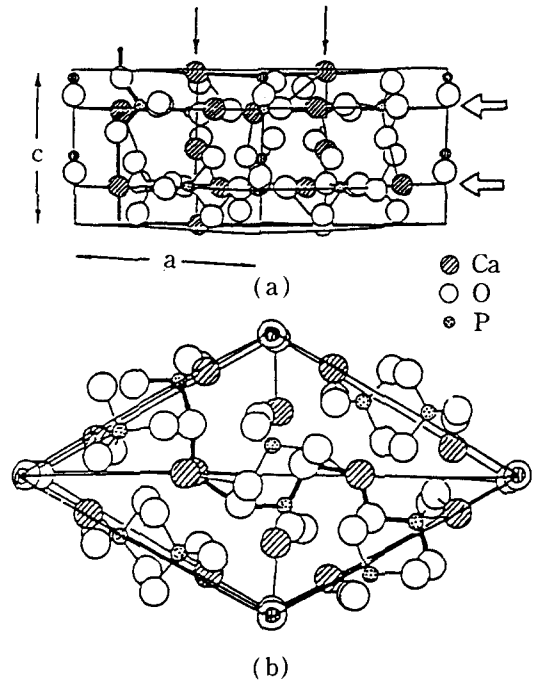


Fig. 1. Apatite structure.

(a) [110] (b) [001]

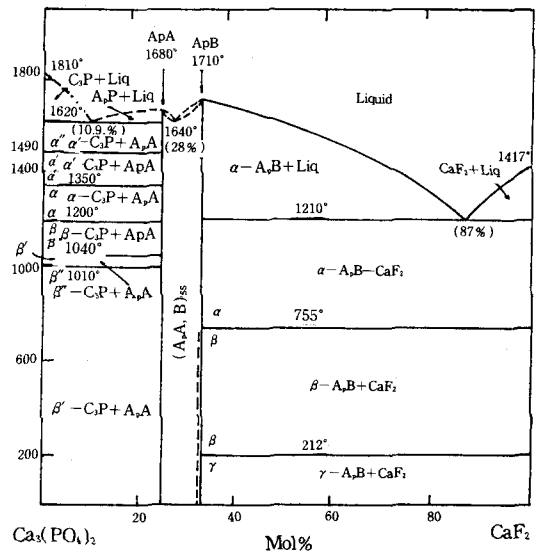


Fig. 2. Phase diagram for $Ca_3(PO_4)_2 - CaF_2$.

에 apatite의 구조를 보였으며 격자상수는 $a=9.37\text{\AA}$, $c=6.88\text{\AA}$ 이다. Co의 첨가로 Ca가 부분 치환되면 Co의 첨가량이 증가함에 따라 격자 상수는 감소하며 그 변화의 한계가 있음이 보고된 바 있다[4].

상평형도는 Fig. 2의 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{-CaF}_2$ 의 2성분계 상평형도[5]를 근간으로 하였다. Fluorapatite ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$)는 1680°C 에서 congruent 조성으로 존재함과 동시에 peritectic point도 존재한다. 이는 결정 성장시 부정비 조성 화합물 (nonstoichiometric compound)이 얻어질 가능성이 있음을 나타내며 예비실험시 제 2상의 석출을 관찰할 수 있었다.

3. 실험

3.1. 원료의 합성

Fluorapatite 합성은 고상반응법[9,10]을 택하였다. 우선 $\beta\text{-}3\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ 의 합성을 위하여 CaCO_3 와 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 를 ballmill 용기에 넣어 아세톤을 가하여 습식 혼합한 후 건조하였다. 이를 알루미늄 도가니에 담아 1100°C 에서 4시간 유지하여 고상반응한 후 로냉하고, 가열시 온도의 조절은 $200^\circ\text{C}/\text{h}$ 이하의 승온 속도로 하는 것이 균일한 합성을 하는데 적합하였다. 이렇게 합성된 $\beta\text{-}\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 3몰과 1몰의 CaF_2 를 칭량하고, 아세톤으로 습식 혼합한 후 건조하여, 다시 1100°C 에서 4시간 고상반응하여 Fluorapatite ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$)을 얻어내었다. XRD분석으로 Fluorapatite임을 확인하고(Fig. 3) CoO를 0.2~0.5wt%로 doping하여 12시간 습식 혼합하여 이를 결정 육성의 원료로 사용하였다. 또 다른 방법으로, CaCO_3 , $(\text{NH}_4)\text{HPO}_4$ 와 CaF_2 를 $\text{Ca}_{10-x}\text{CO}_x(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ 의 조성되도록 칭량하고 역시 습식 혼합, 건조 과정을 거쳐 위와 같은 조건으로 고상 반응 시켰다. 이 합성법은 앞의 방법보다 원료 합성기간 및 반응경로를 절반으로 줄일 수 있기 때문에 F의 휘발량이 감소되

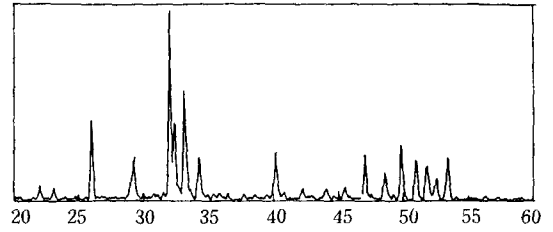


Fig. 3. X-ray diffraction pattern of apatite.

고, 이렇게 반응된 원료에 CoO를 x 가 0.001~0.005 범위내에서 조절하여 첨가한 후 혼합하여 원료봉 제작을 위한 소결과정을 행하므로 하여 dopant의 첨가량에 대한 세밀한 조절이 용이하였다.

본 연구에서는 위의 두 경우 모두 결정 성장에 이용하였으며 후자의 경우가 비교적 안정된 용융대 형성과 결정의 질의 향상(2차상의 감소 및 subgrain 생성 감소 및 crack의 감소)를 가져왔다.

3.2. 원료봉 제작

준비된 원료를 고무튜브에 밀충전하고 진공 처리후 $2000\text{kg}/\text{cm}^2$ 의 압력으로 C.I.P성형한 후, 이를 $1200^\circ\text{C}\sim 1400^\circ\text{C}$ 로 수직관상로를 이용하여 대기압하에서 12시간 행하였으며 원료봉의 구부러짐을 방지하기 위해 상하로 서서히 왕복 운동하였다..

3.1절에서 전자의 방법으로 합성한 원료는 진녹청색을 띄었고, 후자의 원료는 연보라색을 띄었으며, 결정성장의 경우에도 후자의 경우가 미세한 crack은 존재하였지만 subgrain의 발생률이 적었다. 전자의 경우의 소결온도는 $1350^\circ\text{C}\sim 1400^\circ\text{C}$ 로 행하였을 때 겉보기 밀도가 95% 정도 얻어졌으나, 후자의 경우는 1200°C 의 온도에서 소결하였으며 이보다 고온일 경우에는 F의 휘발로 인해 원료봉의 표면이 박편으로 떨어져가는 현상이 발생하였다.

3.3. 단결정 성장

준비된 소결원료봉을 한끝을 30~40mm 정도 잘라내어 seed로 사용하였으며 용이성장축 (preferred orientation)으로의 성장을 유도하였다. Dopant로 첨가한 CoO는 원료봉의 용융 및 용융대의 형성을 용이하게 하였다. 상하축을 상호 역방향으로 20~30rpm으로 조절하고 성장 속도는 1~5mm/h까지로 조절하였다. 결정성장 중 첨가된 dopant 및 성분원소 중의 휘발물질은 용융 후 휘발되어 반사경로를 이로부터 보호하기 위해 장착한 석영관에 증착되어 적외선 투과율이 저하된다. 이를 억제하기 위해 분위기 gas를 0.5~1L/min의 양으로 불어넣어 증착을 막고, 결정성장의 분위기를 조절하였다. 본 연구에서는 분위기 gas로 N₂ gas를 사용하였다.

4. 결과 및 고찰

CoO를 dopant로 하여 자주색, 청색, 녹색의 apatite단결정을 육성하였다. 이를 Fig. 4, Fig. 5, Fig. 6,에 각각 나타내었다. Fig. 4의 결정은 질소 분위기 하에서 회전수 25rpm, 성장속도 2mm/h의 조건을 이루었을 때 얻어진 결정이다. 결정의 직경의 변동은 용융대의 양상의 변화로 인한 것으로 용융대에서 원료봉의 급작스런 용융 또는 성장속도의 변동 그리고 용융대 내에 기포가 생성되어 Fig. 7과 같은 성장 계면에서의 meniscus angle의 변화를 초래하여 나타난 결과로 사료된다.

Fig. 5에서는 다결정 seed에서 grain이 점점 성장하여 단결정화하는 과정을 볼 수 있다. 같은 양의 Co를 doping하였지만, 발색효과가 다른 것은 color center에 있는 전자들이 가지는 에너지가 주변 원자들과의 결합상태에 따라 결합 에너지의 차이를 보이게 되어 이에 해당하는 파장의 에너지를 빛을 흡수함으로 인한 것으로 사료된다. Fig. 6에서는 녹색을 띄는 것은 Fig. 4의 경우와 같으며, 용융대의 불안정한 상태가 결정성장에 미치는 효과를 단적으로 나타

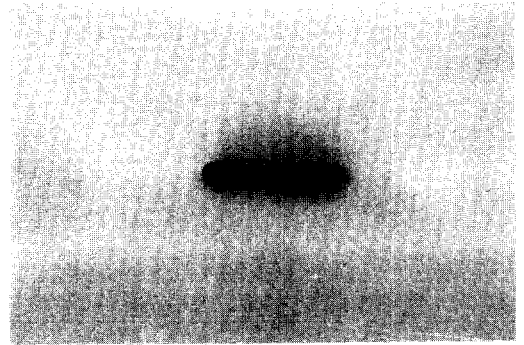


Fig. 4. CoO doped apatite single crystal photograph.

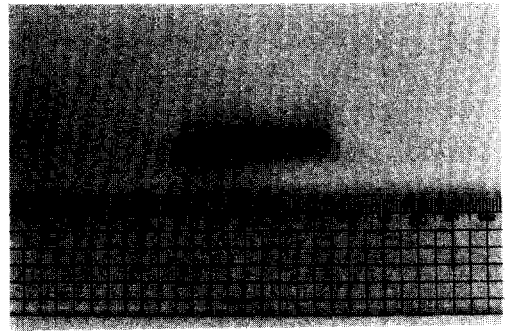


Fig. 5. Lengthwise color change of apatitie.



Fig. 6. Apatite crystal having grain boundary and change of color concentration.

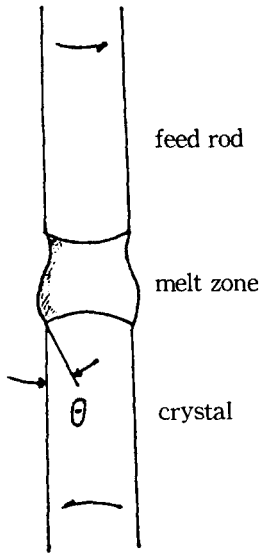


Fig. 7. Meniscus angle Θ . Zone's stability is depends on the angle Θ .



Fig. 8. Laue back reflection pattern for apatite [0001] direction in hexagonal system.

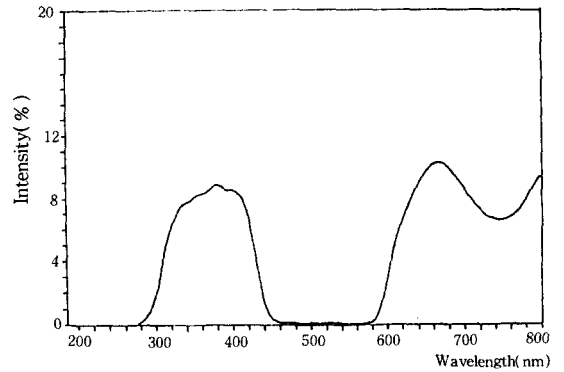


Fig. 9. Optical transmittance of apatite.

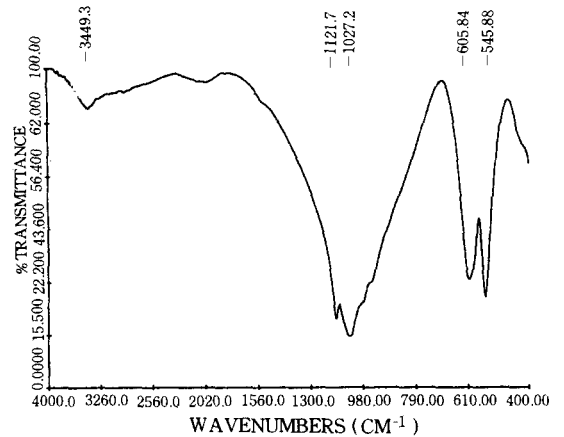


Fig. 10. FTIR pattern of apatite.

낸 것이다. 결정에는 부분적으로 단결정화 된 영역이 존재하고 대부분 다결정으로 되었으며, 단결정은 띠 모양으로 나타나고 있다. Apatite 결정에서의 이러한 다양한 색상은 결정구조내의 P-O 결합과 Ca-O 결합간에 dopant로 첨가된 전이금속 원소가 침입(interstitial) 또는 치환(substitutional)되어 자리할 가능성이 크기 때문에 이에 의한 color center 생성 가능성 또한 증가하기 때문일 것으로 사료된다. 이들 결정에 대한 laue pattern을 Fig. 8에 보였다. 용이 성장축이 c축임을 알 수 있었다.

Fig. 9의 광투과도는 녹색영역의 파장에서 강한 흡수단을 형성함을 나타내며, 적색과 청색 영역의 투과도도 크지 않음으로 보아 이 영

역에 대하여도 일부 흡수가 나타나지만 녹색영역 보다는 흡수가 크지 않다. 이와같은 발생형태에 대해서 조사하기 위하여 가시 영역에서의 투과도와 FTIR 분석을 행하였다. Fig. 10의 FTIR 측정 그림에서는 Ca-O와 P-O의 결합에 대한 강한 흡수 peak가 형성됨을 알 수 있고, 이로 미루어 dopant는 두 결합간의 interstitial site에 자리하여 발색에 영향을 준다고 사료된다.

감사의 글

본 연구는 과학기술처의 지원으로 수행된 특정 연구 과제 “합성석 단결정 제조 연구”이며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- [1] 青木 秀布, 加藤一南, 生體材料 としての
アパタイト, セラミソウス 10(7)(1975),
469
- [2] K. Przibram and J. E. Caffyn, Irradiation
Colors and Luminescence, (Peragmon
Press, 1956), p.244
- [3] E. H. Pough and T. H. Rogers, Experi-
ments in X-ray irradiation of Gem Stones,
Am. Min., 32(1947), 31
- [4] J. M. Hughes, M. Cameron and K. D.
Growley, Am. Mineralogist, 74(1989), 870
- [5] J. Bread and I. Tomczak-Hudyna, Roczn.
Chem., 46(1972), 2157
- [6] W. G. Pfann, Zone Melting, (John Wiley
and Sons, Inc., 1965)
- [7] I. Shindo, J. Gemology, 7(1980), 1
- [8] K. Kitamura, T. Sawada and S. Kimura,
Japan J. of Crystal Growth, 14(1987), 163
- [9] E. R. Kreidler and F. A. Hummel, The
Crystal Chemistry of Apatite, Am.
Mineralogist, 55(1970), 170