

Floating Zone법에 의한 Spodumene 단결정 성장

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

Spodumene 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

적외선 할로겐 lamp를 열원으로 하는 image furnace을 사용하는 Floating Zone process를 이용하여 Spodumene($\text{LiAlLi}_2\text{O}_6$) 단결정을 성장하였다.

결정의 길이는 50~60mm, 직경 6~8mm였고 dopant에 따라, 녹색, 흑색, 연한 녹색의 결정을 얻었다. Spodumene 조성의 고찰을 위해 XRD와 FTIR을 조사하였으며, Laue back reflection pattern을 통해 결정성을 고찰하였다. 결정의 광투과도 측정을 위해 optical transmittance를 측정하였다.

ABSTRACT

Spodumene($\text{LiAlLi}_2\text{O}_6$) single crystal was grown by Floating Zone process using the image furnace having the halogen lamp as heat sources. The crystal had the dimension of 50~60mm length and 6~8mm diameter. The colors of as-grown crystals were green, black and pale green respectively. The composition of the crystal was analyzed by XRD and FTIR measurement. Growth orientation was examined by Laue back reflection pattern and for measuring the light transmittance, Optical transmittance was measured.

1. 서 론

W. C. Pfann에 의해 성립된 Zone melting process[1]을 이용한 Floating Zone법은 다양한 종류의 물질, 예를들어, 분해 용융 화합물 뿐만 아니라 단원소 물질(금속등)이나 congruent melting point를 갖는 ceramic oxide 물질등에 높은 효율성과 적용성을 보이는 단결정 성장법

으로 silicon 결정등, 제한된 물질에만 적용되는 Czochralski법과는 달리 순도 높은 대형의 단결정을 얻어 낼 수 있는 특징을 갖고 있다. 본 연구에서는 할로겐 적외선 lamp를 이용하는 타원형 mirror furnace를 이용하여 인조 합성 석 spodumene 단결정을 육성하였다.

Spodumene은 LAS계($\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 계)에 속하며, 소결체는 저열팽창 재료로 사용된다[2,

3]. 그러나, spodumene 단결정은 첨가되는 dopant의 종류에 따라 다양한 color가 발현되므로 이 결정의 인공 합성은 인조 보석으로서의 가치가 높으리라 사료된다[4]. Spodumene 결정은 굴절률 1.66~1.67, 비중 3.1~3.19 그리고 경도는 6.5~7.0 정도로 인조합성석 단결정으로 적합한 물성을 가지고 있으며, Mn, Fe의 doping으로 pind kunzite를 얻고, Cr doping으로 emerald-green color가 발현되는데, 이를 hiddenite라 부른다. 위의 두 광물명 모두 spodumene의 별칭이며, 이는 역시 spodumene이 갖는 다양한 color변화에 기준을 두고 있다.

본 연구에서는 Cr과 Fe를 doping element로 하여 spodumene 단결정을 성장하였고, 이에 대한 color효과와 결정성 등을 FTIR, optical transmittance, Laue back reflection을 통하여 고찰하였다.

1.1 Spodumene의 구조

Spodumene($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$)은 monoclinic 단위 격자를 가지며, space group은 $p2/m$ 이다. 결정화할 경우에는 prismatic 결정상으로 되고, Li 원자의 작은 크기는 약간 distorted된 pyroxene구조를 갖게하는 원인이 된다. Fig. 1에 구조는 spodumene과 같은 diopside구조를 나타내었으며, (010)면에 투사된 것이다. SiO_3 의 규칙적 배열에 Ca자리에 Li가, Mg자리에 Al이 있어

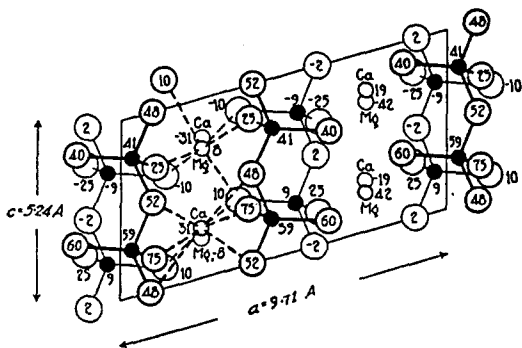


Fig. 1. Spodumene structure.

각각 6개의 산소와 8면체 배위를 하고 있다. 즉, Li와 Al의 산소와의 배위로 인해 SiO_3 가 서로 연결되는 형태이다. 격자상수는 $a=9.5 \text{ \AA}$, $b=8.30 \text{ \AA}$ 이다.

1.2. 상평형도

Fig. 2의 상평형도는 광역의 spodumene 존재 영역을 보이고 있으며, 고온에서 안정한 β -spodumene상은 congruent melting함을 나타낸다[5]. 실험시에는 용융점에 도달하여 약간의 액상이 형성되면 급작스런 용융으로 인해 용융대 형성에 어려움이 있었으므로 Li_2O , Al_2O_3 그리고 SiO_2 의 3성분의 조성비와 양을 결정하는데 정확한 고찰이 필요하였다. 특히 color발현을 위한 dopant의 첨가량은 용융점을 낮추는 효과를 가져와 이를 조절하여 급작스런 액상 형성을 억제하고 결정 성장에 최적인 용융대 형성을 이루도록 유도하였다.

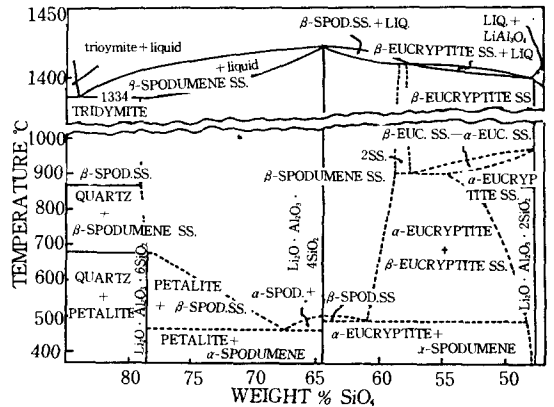


Fig. 2. $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 - \text{SiO}_2$ phase diagram.

2. 실험 절차

2.1. 원료 준비

실험에 사용할 원료로 Li_2CO_3 (U. S. A SIGMA 99.9%), $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (France, Baikowski 99.9%), SiO_2 (일본순정화학 99.9%)를 Cr_2O_3 와

Fe_2O_3 를 dopant로 하여 $\text{LiAl}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Si}_2\text{O}_6$ 와 $\text{LiAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Si}_2\text{O}_6$ ($x=0.05\sim 0.1$)를 조성 mole비로 칭량하고, x 값은 예비실험을 통해 그 첨가량의 범위를 조절하였다. Dopant는 과량(0.1mol% 이상)이 첨가되면 휘발이 되어 용융대 형성에 난점이 있고, 용융대가 형성되었다 하더라도 결정성장의 정상상태(steady state)에 이르지 못하기 때문에, dopant양의 조절은 앞 절에서 언급했듯이 critical factor로 작용한다.

칭량된 powder를 ball mill 용기에서 알콜을 이용한 습식 mixing으로 12시간 행한 후 건조하고, 건조된 분말을 $900^\circ\text{C}\sim 1000^\circ\text{C}$ 에서 2시간 하소하여 CO_2 의 분리를 유도하였다. 하소된 원료를 유발에서 재분쇄하여 원료봉 제작을 위한 원료로 준비하였다.

2.2. 원료봉 제작

준비된 원료를 rubber tube에 밀충진하여 진공 처리한 후 약 5ton의 압력으로 CIP 성형하여 직경 8~10mm 길이 80~100mm의 성형된 봉을 제작하였다. 수직 관상로에서 $1200^\circ\text{C}\sim 1250^\circ\text{C}$ 의 hot zone을 5회~10회로 서서히 상하 왕복시키면서 대기압하에서 소결하였다.

소결 온도에 대해서는 첨가된 dopant 양에 따라 비례적으로 증감되고 적정온도 보다 고온일 경우에는 부분적으로 용융되는 현상이 발생하였다. 이는 LAS계 화합물의 경우 m. p와 소결온도의 차이가 $50^\circ\text{C}\sim 60^\circ\text{C}$ 로 매우 작기 때문인 것으로 사료된다. 원료봉의 밀도는 결정 성장시에 용융대내에 기포함입의 정도와 직접적으로 관계가 있어서, 치밀하지 못한 원료봉은 결정성장이 형성된 용융대의 액상이 모세관 현상으로 인해 원료봉내의 입자와 입자의 간극을 통해 침투되어 불안정한 용융대가 형성된다. 본 연구에서는 치밀한 원료봉의 제작을 위해 가능한 한 고온에서 소결하였고, 상하 왕복 운동속도 및 소결시간을 조절하여 원료봉의 구부러짐 현상이 없는 양질의 원료봉을 제작하였다.

2.3. 단결정 성장

소결된 원료봉의 한 끝을 잘라 종자 결정으로 사용하였다. 상하축을 서로 반대방향으로 20~30rpm의 속도로 회전하였고, 성장속도는 1~3mm/h로 조절하였다. 다결정을 seed로 사용할 경우에는 각각의 grain마다 결정 방향이 다르지만 결정 육성시 원자들의 에너지가 낮은 상태인 규칙적인 충전방향을 형성하여 열역학적으로 안정된 상태 즉, 단결정 쪽으로 유도가 되어진다. 이러한 현상으로 인하여 형성된 성장 방향을 용이성장 방향(preferred orientation)이라고 한다. 즉, 결정화되는 원자들은 보다 더 낮은 에너지 상태로 배열되어지려는 경향으로 보다 낮은 에너지 상태를 갖는 배열을 하게 되고 이러한 배열의 grain은 점점 성장하여 최종적으로 그 물질의 가장 용이한 결정 성장 방향으로 성장 되어진다.

결정 성장중 발생하는 기포로 인하여 불안정한 용융대가 형성되면 결정에 void 형성의 근원이 되므로 주의하여야 하며, 발생한 기포는 주위의 기포와 함께 자라 내부압력이 증가되면 제거되지만 그렇지 못한 미세한 기포는 그대로 결정에 함입되므로 원료봉의 치밀한 소성이 중요한 factor로 작용한다.

Dopant의 첨가량을 조절하기 위해 예비실험을 통하여 실험한 결과 0.05~0.1mol%인 경우가 안정된 결정 성장을 할 수 있었다. 이 양은 또한 원료봉 끝부분의 용융시 급작스런 용융의 제어와도 밀접한 관계가 있음을 알 수 있었으며, 실험시는 일단 액상이 형성되면 공급되는 열을 다소 줄여 서서히 재가열 하면서 원하는 용융대의 양 및 형상을 얻고자 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 결과

성장된 결정의 방위를 알기 위해 Laue back reflection pattern을 얻었다. Fig. 3에 이를 나타내었다. 불규칙적인 spot은 내부에 형성된



Fig. 3. Laue back reflection pattern of spodumene.

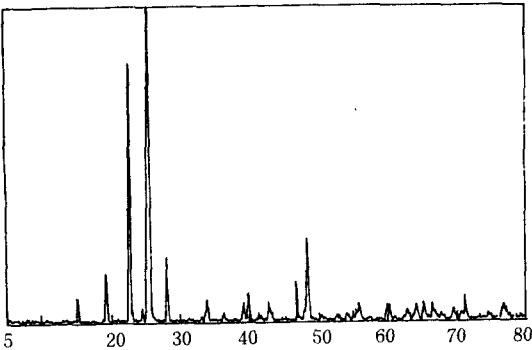


Fig. 4. Spodumene X-ray diffraction pattern.

defect에 의한 것 일수도 있고 2차상의 생성으로 인한 subgrain의 형성으로 인한 것으로 사료된다. 성장 방향은 (010)방향이었다.

Fig. 4는 성장 결정의 powder을 XRD 측정된 것이다. Spodumene 주 peak와 더불어 2차상 저온에서 안정한 eucryptite에 의한 peak가 나타난다고 사료된다.

3.2. Doped Spodumene

Spodumene 결정의 자체는 무색투명하고, 적외선 흡수도 또한 매우 낮다. 따라서, 적외선 할로겐 lamp를 열원으로 사용하는 경우에는 높은 power의 전원이 필요하며, 용융대의 유지

가 매우 어렵다. 따라서, 적외선 흡수가 높은 원소들을 첨가하여 줌으로 하여 이러한 난점은 용이하게 해결할 수가 있다. 본 연구에서는 Cr 원소와 Fe원소를 doping하여 용점을 낮추는 동시에, 이들 이온들의 산화 및 환원에 의한 color발현 효과, 그리고 최적의 용융대 형성을 이루는 효과를 얻어 내었다.

LiAl_{1-x}Cr_xSi₂O₆ 조성을 갖는 spodumene은 Cr₂O₃을 0.05~0.1mol% doping한 결정이며 emerald green색을 띤 결정을 얻어 내었다. Fig. 5에 이 결정을 나타내었다. 결정의 외관은 SiO₂의 chain에 다른 결정학적 방위의 변화로 인한 것으로 사료된다. Fig. 6은 이 결정에 대한 가

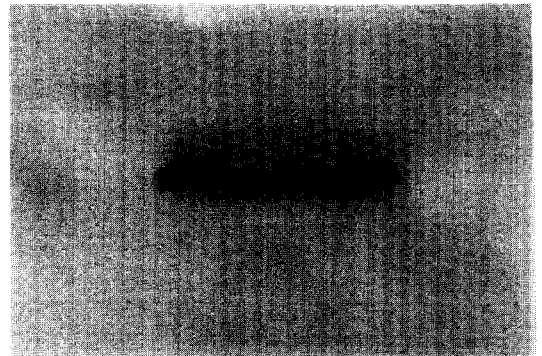


Fig. 5. Cr₂O₃ doped spodumene photograph (distorted crystal by changing growth direction).

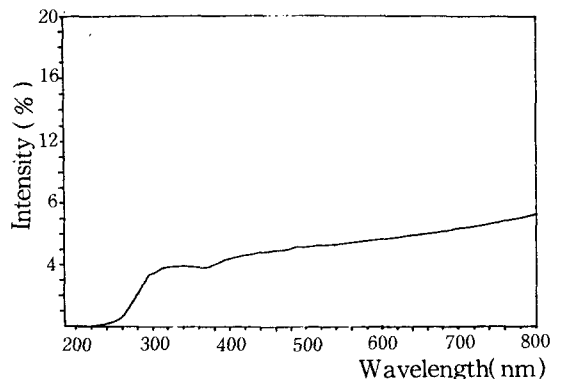


Fig. 6. Optical transmittance of spodumene.

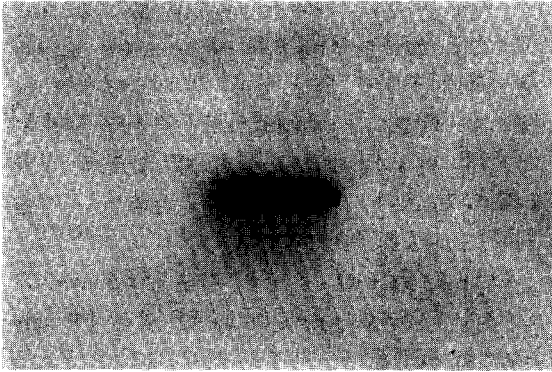


Fig. 7. Fe₂O₃ doped spodumene photograph.

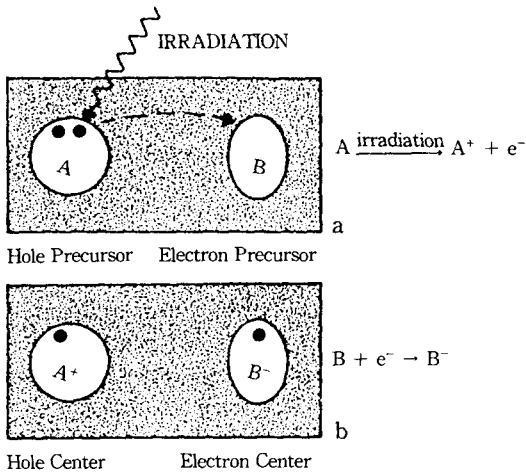


Fig. 8. The irradiation of hole and electron precursors(a) to form hole and electron centers (b).

시영역에서의 광투과도를 측정한 것이다.

LiAl_{1-x}Fe_xSi₂O₆ 조성을 갖는 spodumene은 hiddenite라고도 하는데 Fe₂O₃를 역시 Cr₂O₃와 같은 양을 첨가하여 흑색을 띄는 절정을 얻었다. 이를 Fig. 7에 나타내었다. 직경 7~8mm의 절정이며 표면의 회전에 의한 striation이 존재하였다.

4. 결 론

본 연구에서는 에매랄드 녹색과 흑색의 Spodumene 절정을 Cr₂O₃와 Fe₂O₃ dopant를 0.05~0.1mol% 첨가하여 얻었다. Spodumene의 color는 자외선 또는 γ선 등 에너지가 높은 빛이 조사될 때 첨가된 dopant에 의해 생성되는 color center에서 precursor에 있는 전자가 이러한 Irradiation 에너지를 받아 형성하는 color center에 의한 것으로 사료된다. 이것을 Fig. 8에 모식적으로 나타내었다.

결정의 최적 육성 속도 1~2mm, 회전 속도 상호 역방향으로 20rpm, 대기압의 분위기내에서 조절하여 양질의 절정을 얻을 수 있었다.

감사의 글

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

참 고 문 헌

- [1] William G. Pfann, Zone Melting, (John Wiley & Sons, Inc., 1965)
- [2] F. A. Hummel, J. Am. Ceram. Soc., 34 (1951), 235
- [3] W. Ostertang, G. R. Fischer and J. P. William, J. Am. Cer. Soc., 51 (1986), 651
- [4] K. Nassau, Gemstone Enhancement, (Bulter & Tanner Ltd., 1984)
- [5] R. Roy, D. M. Roy and E. F. Osborn, J. Am. Ceram. Soc., 33 (1950)
- [6] K. Nassau, The Physics and Chemistry of Color, (Wiley, New York, 1983)