

## Floating zone 법에 의한 Spinel( $MgAl_2O_4$ ) 단결정 성장

강승민, 전병식, 오근호

한양대학교 무기재료공학과, 서울, 133-791

### Spinel( $MgAl_2O_4$ ) single crystal growth by floating zone method

Seung Min Kang, Byong Sik Jeon and Keun Ho Orr

*Dept. of Inorganic Materials Engineering, Hanyang Univ., Seoul 133-791, Korea*

요 약 Floating zone법으로 Spinel( $MgO \cdot Al_2O_3$ )을 성장시켰다.  $MgO \cdot Al_2O_3$  spinel의 용융점은  $2135^\circ C$  정도이고, 용융액으로부터 단결정을 성장시키는 방법에 있어서 매우 중요한 사항이다. Verneuil법과 RF-유도가열법을 이용한 czochralski법으로 성장시킨 경우가 보고된 바 있으나, 본 공법으로는 처음이라 사료된다. 본 연구에서는 halogen적외선 lamp를 이용한 image furnace에서 용융하여 아래쪽으로 하강함으로 인해 단결정을 육성시키는 floating zone법을 사용하여,  $MgAl_2O_4$  spinel 단결정을 성장하였다. 또한, 전이금속 이온을 doping하여 용융점의 하강 효과와 함께 적색, 녹색, 청색을 띤 단결정을 성장시켰다. 결론으로 성장계면과 용융대의 안정성에 주목하여 spinel 단결정 성장 기구를 규명하려 하였으며 성장계면이 오목함(결정쪽으로)에서 비롯되는 성장시의 양상에 대해 고찰하였다.

**Abstract** The spinel ( $MgO \cdot Al_2O_3$ ) single crystals were grown by FZ (floating zone) method. Its melting point is about  $2135^\circ C$  and is important to the process of the growth from the melt. There have been some reports of the growth by Czochralski and Verneuil method. However, this study is the first trial to the spinel crystal with the application of FZ method.

In this study,  $MgAl_2O_4$  spinel single crystals were grown by using FZ method which uses the ellipsoidal mirror furnace having infrared halogen lamps as a heat source. With dopants of transition metal ions, it was possible to melt the feed rod which does not absorb the infrared rays due to the transparent properties to infrared ray of spinel itself and the red, green and blue colored spinel single crystals could be grown more easily.

As a conclusion, the purpose of this study is to find the spinel single crystal growth mechanism with respect to the growth interfaces and molten zone stability and to characterize the state of growth resulting from the concavity to the melt of interfaces.

## 1. 서 론

Spinel 단결정에 관해 본 연구에서는 MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>를 선택하여 고찰하였다. 인조보석용으로 각광을 받고 있는 spinel 단결정은 그 경도가 7~8 정도이고 굴절률이 높아 diamond 대용품으로 손색이 없으며, Cr<sup>3+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> 등 전이금속 원소의 미량첨가로 다양한 색상을 낼 수 있음이 그 장점이라 하겠다 [1]. 즉 구조적으로 매우 안정하고 위에 언급한 전이원소들과 Mg<sup>2+</sup> 및 Al<sup>3+</sup> 이온이 완전 고용됨으로 목적으로 하는 color 발현이 용이하다.

현재까지 MgO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> spinel 단결정은 여러 공법으로 성장한 결과가 보고되어 있다[2-5]. 그 내용은 경도라든가 균열경향 또는 내부에서의 이온들의 diffusion 현상을 관찰한 것이다. 또, 비화학양론에 따른 조성변화를 보고한 경우도 있는데 본 연구에서는 위의 자료들과 그 밖에 grain growth 기구를 근간으로 단결정 성장을 행하였으며, floating zone법을 채택함으로 발생하는 문제들 즉, 원료봉의 치밀한 소성, dopants의 휘발문제, 적외선 전구를 열원으로 하는 ellipsoidal mirror furnace에서 용융의 난이도 및 계면양상 그리고 용융대의 안정성에 대하여 주목하여 성장된 단결정이 이와 같은 문제점들에 따라 어떤 결과를 나타내는지 고찰하여 보았다.

## 2. 문헌고찰

### 2.1. FZ(Floating zone)법의 결정성장 장치

Fig. 1에 본 연구에 사용한 FZ 장치를 보였다. 그림에서 보는 바와 같이 상부측과 하부측이 각각 독립된 인장장치로 되어 있고 중앙의 타원형 반사로의 내부는 석영관으로 밀봉하여 분위기 조절이 가능하다. 적외선 전구는 각각 독립된 전원장치로부터 직류 전원을 공급받아 안정한 온도를 유지시키며 정면의 관찰 screen을 통하여 결정성장 상태를 감시하도록 설계되어 있다. 온도구배는 중앙의 초점부근에서 400°C/cm이며 전구의 적당한 위치조절로 원하는 온도구배를 얻을 수 있는 장점이 있다. 서론에서 언급하였듯이 congruent point를 갖는 재료를 비롯하여, incongruent point를 갖거나 분해 용융화합물, 고용체 등 광범위한 적용능력을 가지며, 또한 도가니의 사용이 필요치 않아 도가니 사용에서 오는 난점, 즉 재료의 용융점이 도가

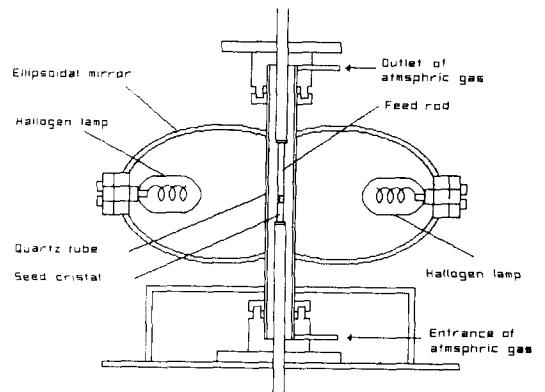


Fig. 1. Schematic diagram and flow chart of floating zone apparatus.

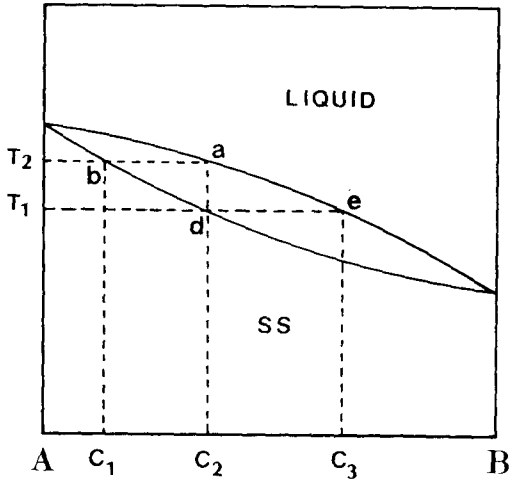


Fig. 2. Perfect solid solution phase diagram of A.B two composition.

니보다 높은점 또는 도가니 재료의 용융액과의 반응으로 인한 불순물 함입 등 중요한 문제가 해결된 공법이다[6-9].

Fig. 2는 완전 고용체의 상태를 모식적으로 나타낸 것으로  $C_2$  조성은  $T_2$  온도에서 완전 용융되는데 냉각시는 b 점에서부터 결정이 생성되어  $C_1$  조성이 얻어진다. 냉각이 진행되어 용융조성이 e 점에 이르렀을 때 목적으로 하는  $C_2$  조성을 얻을 수 있으나 이는 순간일 뿐, 계속  $C_3$  쪽으로 결정화 조성이 이동한다. 따라서 용융액의 조성을 계속  $C_3$ 로 유지해 준다면  $C_2$  조성의 균일 조성 단결정을 성장시킬 수 있으며, Fig. 3에 이에 대한 모식도를 보였다. 이 공법을 독립적으로 Traveling Solvent Floating Zone(TSFZ)이라 부른다[10]. 이 때  $C_3$  조성의 용융액의 부피는 결정 성장에 중요한 관건이 되며 결정화되는 양만큼의 원료는 상부의 원료봉으로부터 공급되어 진다.

2.2. 결정성장

FZ장치의 상하부 측에 각각 소결시킨 원

료봉과 종자결정을 장착하고 원료봉의 끝을 hot zone에 위치시켜 용융한 다음 종자결정과 접합하여 Fig. 3의 결정성장계를 완성시킨다. 상하측을 동시에 하강하면서 결정성장을 행한다. CZ법에서와 마찬가지로 necking, crowning, body growing, tailing 순으로 실험을 행하였다. 용융대에서의 안정된 온도구배를 위해 상하측을 상호 역방향으로 회전하였다.

2.3. Spinel의 구조

$MgO \cdot Al_2O_3$  spinel은 cubic 구조이며, space group Fd3m에 속한다. 육성시킨 spinel 결정에 무질서한 facet이 발생하며 대체로 8각형과 능면체의 12각형을 갖는다. 2가 이온인  $Mg^{2+}$ 는 산소와 4면체를 형성하고 3가 이온인  $Al^{3+}$ 는 산소와 8면체를 형성하며 각 산소

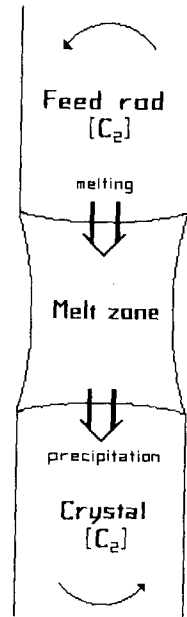
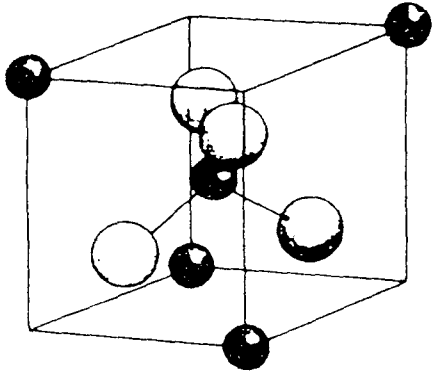
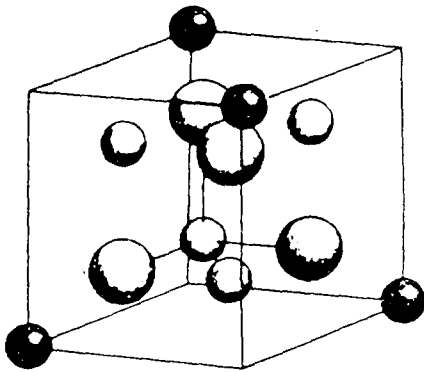


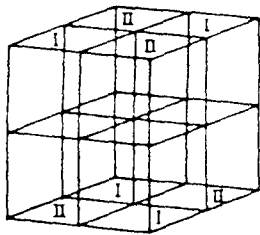
Fig. 3. Schematic diagram of crystal growth system.



Type I octant containing A cations in tetrahedral coordination



Type II octant containing B cations in octahedral coordination (octahedra extend beyond single octant)



The spinel structure

Fig. 4. Spinel structure.

원자들은 한개의 Mg<sup>2+</sup> 이온과 세개의 Al<sup>3+</sup> 원자와 연결되어 있다. 격자상수 a = 8.09 Å 으로 spinel계 결정 중 Gahnite(ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, a = 8.06 Å) 다음으로 작다. Fig. 4는 spinel unit cell내에서 4 면체 격자와 8 면체 격자의 위치를 나타낸 것이다[11].

2.4. 상평형도

MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계 상평형도[12]는 완성된 것은 아니며, spinel의 고체 영역은 광범위하고 어느 조성에서 선택하느냐 하는 문제는 정의하기가 곤란하다. 본 연구에서는 verneuil법으로 성장된 보고[2]를 참작하여 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MgO의 비가 1~3 이내에서 선택하였다.

Fig. 5에 MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계의 상평형도를 나타내었다.

2.5. 결정의 외관 및 특성

성장된 결정의 외관적 특색[13]은 그 재료의 특색이며, 따라서 외관적 형태를 분석하면 그 결정을 파악하기가 용이하며, 특히 facet와 striation 등은 결정성장 상황과 단결

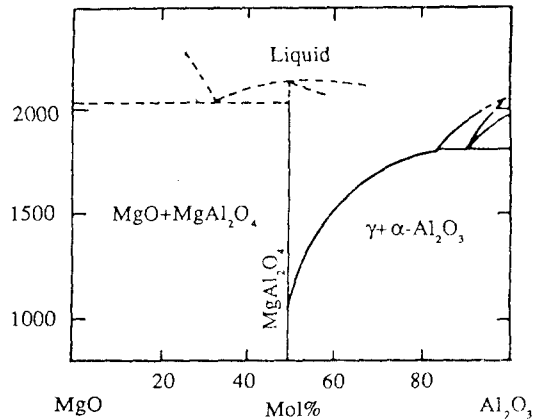


Fig. 5. Phase diagram of MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

정 성장의 주요인자인 성장속도, 회전속도, 온도구배 등을 알 수 있는 중요한 단서가 된다.

본 연구에서 성장된 결정은 일정한 단면 형태를 갖지 않았으며, 원형과 사각형, 그리고 다각형의 단면형태가 얻어졌다. 또, spinel은 X축과 Y축 방향에 약  $5^{\circ} \sim 20^{\circ}$ 까지 어긋나도 용이한 성장을 함을 알 수 있었으며 [111]방향, 즉 C축으로의 성장도 얻어내었다.

### 3. 실험방법

#### 3.1. 원료의 준비

본 연구에서는 적색, 녹색, 청색의 색상 spinel 단결정의 성장을 시도하였으며, 그 원료와 배합비는 Table 1과 같다. MgO(일본, 고순도 화학연구소(주), 99.9%)와  $\gamma$ - $Al_2O_3$ (프랑스, Baikowski사, 99.99%)분말을 사용하였다.

Table 1과 같은 조성으로 칭량하여 ball mill로 24시간 동안 알콜을 혼화제로 하여 습식 혼합하여 건조시켜 원료봉 제작을 위한 분말원료를 준비하였다. Dopants의 양은 예비실험에서 0.2~0.5 w/o로 하여 조정된 양이다.

#### 3.2. 원료봉의 제작

준비된 분말원료를 가늘고 긴 고무튜브(직경 10mm, 길이 30cm)에 밀충진하고 결정성장대에 용융대내에서의 기포발생을 억제하기 위해 진공펌프를 사용하여 튜브내의 공기를 뽑아내었다. 다음 등압성형을 1~2t의 압력으로 행하여 길이 100mm, 직경 6~8mm의

Table 1

Composition of each crystal

	$Al_2O_3/MgO$ mole ratio	Dopants	Doped amount
Red	1 : 1	$Cr_2O_3$	0.5 w/o
Blue	1 : 1.5~3	CoO	0.5 w/o
Green	1 : 3	$Cr_2O_3$	0.5 w/o

원료봉을 제작하였다. 이것을 수직관상로에서 상하로 왕복운동시키면서  $1600^{\circ}C$ 에서 12시간 동안 소결하였다.

#### 3.3. 결정 성장

소결된 원료봉을 FZ장치에 장착하여 회전속도 30~40 rpm, 하강속도(결정성장 속도)를 2~5 mm로 조정하면서 결정성장을 행하였다. Seed로는 소결된 원료봉의 한끝을 30 mm 가량 절단하여 사용하였으며 다결정의 종자 결정을 이용하여 결정의 용이 성장축(preferred growth orientation)으로의 성장을 유도하였다.

#### 3.4. 결정 방위 조사

성장된 결정을 절단하여 laue back reflection pattern을 조사하여 성장 방향을 알아내었다.

### 4. 결과 및 고찰

#### 4.1. 청색 Spinel 단결정

CoO를 0.5 w/o 첨가하여 blue color의 단결정을 얻어내었다. Fig. 6에 이를 나타내었다.

결정성장 초기에 necking을 행하여 전위의 전파방지와 용이 성장축의 성장을 유도하였다. 직경 8 mm, 길이 80 mm 정도였으며 그림의 오른쪽 부분에서 보듯이 결정성장후 전원을 전면차단하여 성장계면이 오목함을 알았다. MgO : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 몰비 1 : 1.5의 조성으로 하였다.

결정 외관상 계단 모양은 용융대의 불안정성에서 온 것으로 Co 이온의 휘발로 인한 m.p.의 상승으로 인한 것이었으며 비교적 원형인 단면으로 성장되었다.

#### 4.2. 적색 Spinel 단결정

예비실험을 통하여 얻은 white spinel을 seed로 사용하여 얻어진 것으로 조성은 MgO : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 1 : 1이었으며 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 0.5 w/o 첨가하였다. Fig. 7에 본 결정을 나타내었다.

결정 표면은 양호하지 못하였으며 이것은 결정성장시 용융액의 미량이 흘러내려 결정화한 것으로 미세한 열충격 효과로 인해 균열을 관찰할 수 있었다.

성장 결정의 처음 10 mm 부분까지는 산소를 0.5 l/min 불어넣어 주었으며 Cr<sup>2+</sup> 이온의

휘발이 극심하여 산소 공급을 중단한 결과 진한색을 얻을 수 있었다.

용융대의 불안정으로 인한 입계의 생성은 배제될 수 없으나 안정된 온도구배 유지와 1 ~ 2 mm/hr 속도의 성장속도 선택으로 입계의 생성을 억제하여 위 결정을 얻어내었다.

Fig. 8은 적색을 얻기 위해 예비실험한 결정을 보였다. MgO : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 1 : 1.5였으며, dopants로는 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 선택하여 0.5 w/o 첨가하였다. 색상은 보라빛이었으며 끝부분의 매끄럽지 못한 표면은 역시 용융대의 불안정과 첨가된 Cr 이온의 휘발로 인한 m.p. 상승효과로 사료된다.



Fig. 7. Red colored spinel.

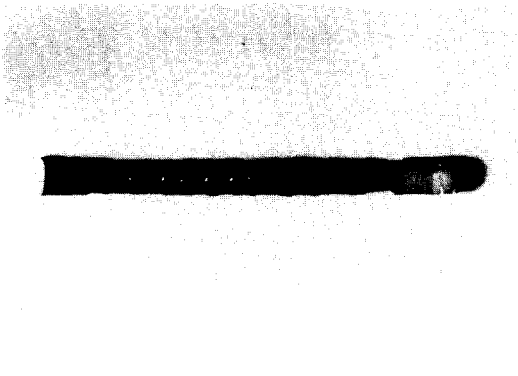


Fig. 6. Blue colored spinel.

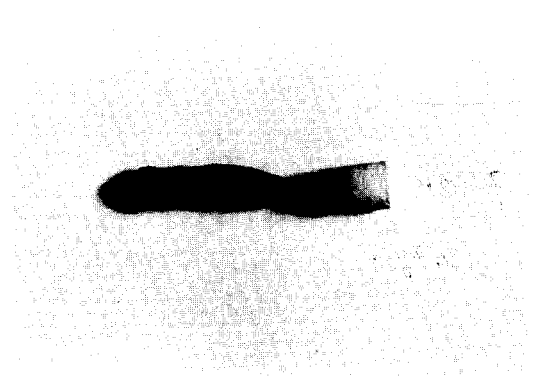


Fig. 8. Violet colored spinel.

#### 4.3. 녹색 Spinel 단결정

Fig. 9에 나타난 것처럼 길이 70 mm, 직경 5~6 mm 정도의 단결정을 얻었다, 결정은 단면이 다각형으로 spinel의 구조적 결정화 특색을 잘 반영하고 있었다. 다소 어두운 색을 띄고 있었으며, 표면에 striation이 나타나지 않은 것으로 보아 온도구배의 대칭성이 좋았다고 사료된다.

Fig. 10은 green spinel을 얻기위해 조성비가  $MgO : Al_2O_3 = 1 : 1.5$ 로 하고  $MnO_2$ 를 0.5 w/o 첨가한 것이었다. 연한 녹색을 띄었으며



Fig. 9. Green colored spinel.

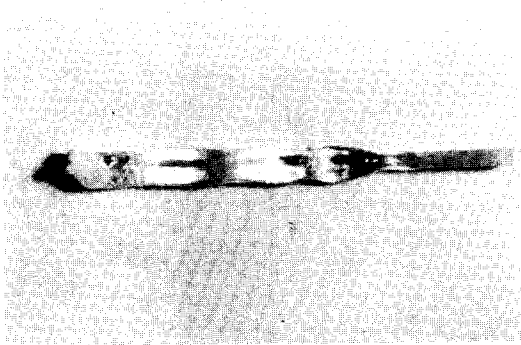


Fig. 10. Colored spinel ( $MnO_2$ , doped).

투명한 결정이 얻어졌다.

#### 4.4. 성장 방위

Fig. 11, 12, 13은 각각 청색 spinel, 적색 spinel, 녹색 spinel의 laue pattern을 보인 것이다.

Table 2에 위 결과를 나타내어 보았다.

#### 4.5. 성장 계면의 양상

결정성장에서 가장 중요한 인자로 작용하는 것이 바로 성장계면의 양상이다. 결정의 질 및 결정성장의 가능성 여부가 바로 이 점에 기인된다. Fig. 14에 그 모식도를 나타내었다.



가스(carrier gas)도 순도 99.999%인 수소  
Fig. 11. Growth direction of blue spinel-[111].



Fig. 12. Growth direction of red spinel - [112].

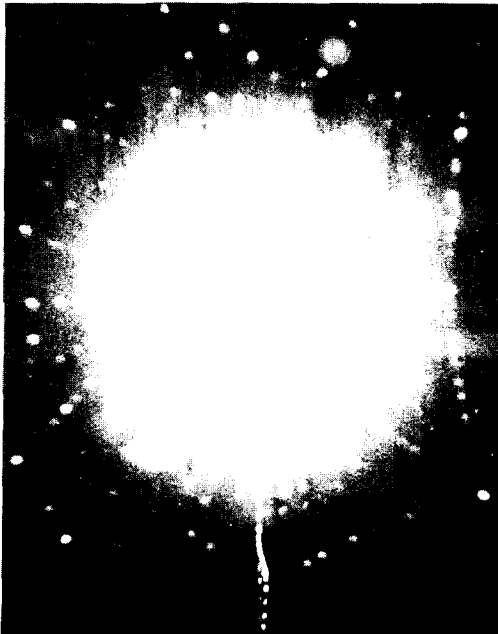


Fig. 13. Growth direction of green spinel - [110].

Table 2

Growth condition and direction of each crystal

	Rotation rate (rpm)	Lowering rate (mm/hr)	Growth direction
Blue Spinel	30	~ 4	[111]
Red Spinel	35	~ 5	[112]
Green Spinel	30	~ 5	[110]

결정쪽에서 용융대쪽으로 불룩하게 형성되는 경우 또는, flat한 경우가 안정된 단결정 성장을 행할 수 있고, 또 양질의 단결정을 성장시킬 수 있다는 보고는 수없이 많았고 또, 입증도 되었다[14,15]. FZ법에서도 예외는 아니어서 역시 마찬가지로 용융대쪽으로 불룩한 계면의 양상을 유지시키는 것이 관건이 된다.

본 연구에서는 예비실험으로 행한 MnO를 0.5 w/o 첨가한 경우는 그 정도가 심해 H/D = 1 정도로 용융대가 형성된다. 다시말하면, MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 두 물질의 적외선 흡수도는 매우 낮다. 따라서 온도구배로 인한 성장계면의 양상은 결정쪽으로 오목하게 되는데 결정의 표면쪽보다 중앙쪽의 온도가 더 높아 계면은 결정쪽으로 오목하게 유지된다. 본 연구에서 성장된 단결정은 모두 결정쪽으로 오목한 양상을 띄고 있었으며, 전이금속 원소의 첨가로 concavity를 다소 줄일 수 있었다.

예로 Fig. 10의 경우는 성장 마지막 단계에서 전력을 차단한 상태의 그림이며 이는 spinel 단결정의 적외선 흡수도에 직접적인 영향을 받으며 간접적으로 고온부에서의 온도 분포를 나타내어 준다.

Fig. 14의 (a)와 같이 계면이 오목할 때에는 defect가 core에 집중되어 결정의 단면 전



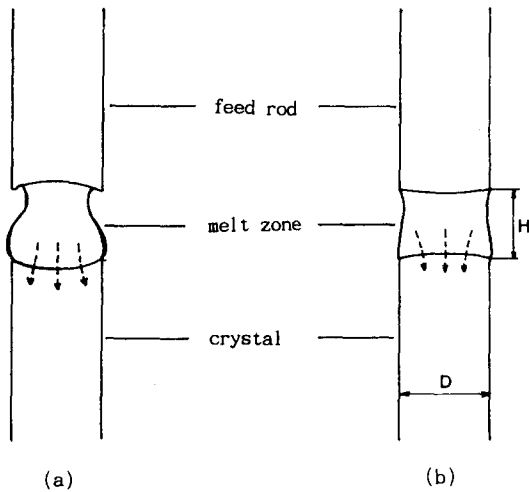


Fig. 14. Shape of growth interface.

체에 걸쳐 높은 전위밀도를 보인다. 이 때 만약 축점 밑쪽 즉 결정쪽(성장계면 부근)에 부가열 장치를 설치하면 그 난점을 극복할 수 있다.

Fig. 14(b)의 경우는 양호한 결정을 성장시킬 수 있는 상태이지만 결정의 가장자리 약 0.5~1 mm 주변에 띠 모양으로 성장을 끝마칠 때까지 발생하는 결함은 용융대내의 대류에 의해 자연 발생적으로 형성되는 것이며, 화살표 방향으로 열전달 및 물질이동을 활성화시키고 발생된 결함들은 전달된 에너지로 인해 전위들끼리 서로 차단되거나 줄어들기 쉽다.

본 연구결과 FZ법으로 단결정 성장을 행할 때 계면의 양상은 단결정 성장에 지배적인 영향을 미친다는 것을 확인하였다.

#### 4.6. Dopants

MgO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계 spinel은 원래 무색 투명한 단결정으로 되지만 다양한 전이금속이온의 첨가로 첨가된 ion 특유의 color를 띄고 투명

하게 된다. Dopants를 일반적으로 말하면 일종의 용제의 성격도 가지고 있어서 본 연구에서도 약 10~20%의 용융점 저하 효과를 가져왔다. Spinel된 ion이 color center로 작용하기 위한 에너지 제공이 용이하기 때문이고, Mg-Al-O결합의 끊어진 부분에서의 결합 에너지 일부가 doping ion을 여기시키는 역할을 하고 있다고 사료된다. 또 한가지는 Mg<sup>2+</sup>와 Al<sup>3+</sup>이온들로서 ligand field 효과가 나타나지 않고 ion 특유의 color를 띄게 되는 경우도 있다.

Dopants는 대체로 산화물 형태로 원료에 배합되어 재료가 완전히 용융되면 이온상태로 doping된다. 한편, 이 dopants는 재료내의 불순물로 될 수 있으며 만약 성장계면 부근에서 이 불순물로 인한 농도차가 일어난다면, 국부적 농도차로 인한 원자들의 규칙적인 배열의 비틀림등을 일으키는 결함의 근원으로 작용할 수 있으며, 결정내에 결함의 발생을 배제할 수 없다.

용융대내에서 발생하는 농도차로 인한 대류를 Concentrational Marangoni convection (Ma(C))이라고 부른다[16]. 그러나 이 대류는 thermal marangoni convection에 비해서도 그 영향력은 적다. 그러나 미시적인 시점에서 보면 항상 염두에 둘 필요가 있다.

결론적으로 단결정 성장에 있어서도 dopants를 첨가할 경우에는 필요한 목적 이외에 다른 영향도 충분히 고려해야 한다.

#### 4.7. 용융대의 안정성

FZ법으로 결정 성장시 용융대는 양쪽 고체봉에 표면장력으로 유지되고 있어서 작용하는 물리적 힘은 중력과 표면장력 그리고 상하 고체봉의 상호 역방향 회전으로 인한 원심력이다. 물질의 점도는 온도의 함수이고,

온도가 높을 경우는 melt는 결정쪽으로 하락하며, 더 심하면 끊어져 밑으로 떨어져 버린다. 따라서 앞서 말한 세가지 물리적인 힘의 평형을 유도하기 위한 결정성장 인자의 유기적인 조절이 필요하며, 성장속도 또한 큰 비중을 차지한다.

Fig. 15는 용융대의 양상을 모식적으로 나타낸 그림이다. 그림에서 보듯이 용융대의 양상은 가변적이며, 그 직접적 효과는 결정 직경의 변화로 미루어 짐작이 가능하다. 즉 a 점에서 용융대표면의 접선이 결정의 접선과 이루는 각도  $\delta$ 에 따라 결정의 크기는 변하고 따라서 용융대의 불안정성은 결정의 가장자리 부근에서 결합의 제공원인 불순물의 핵 성장이 용이하다. 다시 말하면 (3)의 상태에서 (1)의 상태로 급작스런 변화가 있게 되면 결정 가장자리는 과냉각되고 부차적인 상이나 작은 결정핵의 석출 가능성이 높다. 그 반대로 진행되는 경우에는 power변동을 급작스럽게 상승시킨 경우인데, 이 때에는 열충격이 수반되고 미세균열이 산재하게 된다.

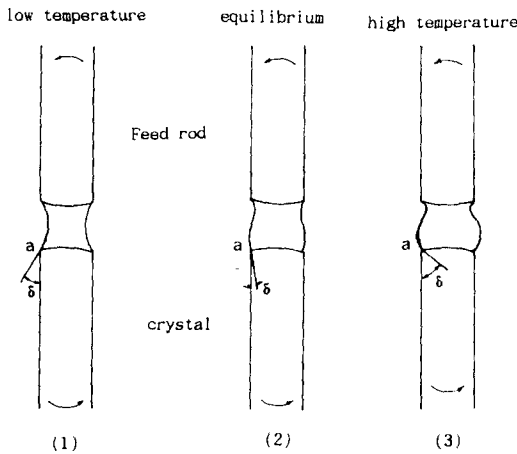


Fig. 15. Shape of melt zone in temperature change.

본 연구에서와 같이 spinel의 경우에는 용융대의 양상은 (1)과 같이 나타나고 결정쪽으로 오목하게 되어 온도 변동에 민감한 반응은 볼 수 없었다.

### 5. 결론

적외선 lamp를 사용한 ellipsoidal mirror furnace를 이용하여 색상 spinel 단결정을 성장하였다. 청색, 적색, 녹색 spinel과 예비실험을 통하여 자색, 옅은 녹색, 투명 spinel 등 다양한 색상의 spinel 단결정을 성장시킬 수 있었다. 세 결정의 성장 조건 및 방위는 Table 3과 같다.

본 연구에서 얻은 결론은 다음과 같다.

1. Spinel 단결정의 성장계면의 결정쪽으로 오목한 양상을 띄었으며 core쪽으로 결합 및 공공이 집중되는 양상을 보였다.

2. 다결정의 종자 결정을 사용하여 용이성 장축을 유도하여 결정성장 하였으며, 다결정 종자결정과 melt의 경계점으로부터 바로 단결정을 육성할 수 있었다.

3. Dopants를 사용하여 용융이 용이하였으며, 적외선 흡수도가 낮은 spinel 단결정의 계면을 결정성장 가능한 계면의 양상을 가지도록 시도하여 용이한 결정성장이 가능하였다.

4. Spinel 결정의 성장 방위는 대체로 [110] 또는 [100]이라 보고된 바 있으나 본 연구결과 [100]에서 [112] 즉 high index 방향으로 용이 성장축이 존재함을 알았다.

5. 용융대의 안정성은 계면이 오목한 경우가 좀 더 큼을 알았으며, 결정성장을 마칠 때까지 같은 형상을 유지하고 있었다. 그러나 계면이 오목하여 결정의 질은 양호하지 않았다.

Table 3

Growth condition and direction of colored spinel single crystal

	Blue spinel	Red spinel	Green spinel
MgO : Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (mole ratio)	1 : 1.5	1 : 1	1 : 3
Dopants	Co	Cr	Cr or Mn
Rotation rate (rpm) (counter-rotated)	30 rpm	30 rpm	30 rpm
Lowering rate	1~5 mm/hr	1~2 mm/hr	1~5 mm/hr
Atmosphere	O <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>
Growth direction	[111]	[112]	[110]

## 참 고 문 헌

- [ 1 ] K. Nassau, Gems made by men, (Chilton Book Company Raer, Pennsylvania, 1976) p. 248.
- [ 2 ] J.G. Grabmaier and H.R. Falckenberg, J. Am. Cer. Soc. 52 (1969) 648.
- [ 3 ] C.C. Wang, J. Appl. Phys. 40 (1969) 3433.
- [ 4 ] K.P.R. Reddy and A.R. Cooper, J. Am. Cer. Soc. 64 (1981) 368.
- [ 5 ] J.G. Grabmaier and B. CHR. Waston, J. Appl. Phys. 51 (1969) 355.
- [ 6 ] I. Shindo, J. Cryst. Growth 50 (1980) 839.
- [ 7 ] K. Kitamura, N. II, I. Shindo and S. Kimura, J. Cryst. Growth 46 (1979) 277.
- [ 8 ] A. Croll, W. Muller and R. Nitsche, J. Cryst. Growth 79 (1986) 65.
- [ 9 ] K.P. Gupta, R.O. Gregory and M. Rossnick, J. Cryst. Growth 44 (1978) 526.
- [10] I. Shindo, J. Gemology 7 (1980) 114.
- [11] F.S. Galasso, Structures and Properties of Inorganic Solids, (Pergamon Press Inc., 1970) p. 211.
- [12] F. Colin, Rev. Int. Hautes, Refract. 5 (1968) 269.
- [13] L. Bragg, G.F. Claringbull and W.H. Taylor, Crystal Structure of Minerals, (Cornell Univ. Press, New York, 1965) p.102.
- [14] S. Miyazawa, J. Cryst. Growth 49 (1980) 515.
- [15] K. Kitamura and S. Kimura and K. Watanabe, J. Cryst. Growth 57 (1982) 475.
- [16] R.F. Dressler and N.S. Sivakumaran, J. Cryst. Growth 88 (1988) 148.