

## 산화 바나듐, 몰리브덴, 리튬계 용제법에 의한 합성 Emerald 단결정 육성

최의석, 김무경, 이종민, 안영필\*, 서청교\*, 안찬준\*

국립공업기술원 요업기술원, 서울, 152-023

\*삼조산업(주), 양주, 482-850

## Single crystal growth of synthetic emerald by flux method of Vanadium- Molybdenum- Lithium oxide system

E.S. Choi, M.K. Kim, J.M. Lee, Y.P. Ahn\*, C.K. Seoh\* and C.J. Ahn\*

*Institute of Ceramic Technology, Seoul 152-023, Korea*

*\*Sam Jo Industrial Co. Ltd., Yangju, 482-850, Korea*

요 약 천연 베릴을 이용하여  $V_2O_5$ ,  $MoO_3$ ,  $Li_2O$ 계 용제 및 첨가제 조성, 베릴의 용해도 그리고 결정성장 온도와 같은 결정성장 조건을 제어하여 에메랄드 단결정을 성장시켰다. Flux와 첨가제를 조정하여 저온( $1100^\circ C$  이하)에서 용해성이 높은 과포화 용융체를 만들고 온도 구배 ( $\Delta t$   $100^\circ C$ ), 열진동 효과 등을 정밀 제어 조정하므로써 고품질의 대형 emerald 단결정을 성장시킬 수 있었다. 성장된 에메랄드 단결정의 특성은 굴절률 : 1.56-1.57, 비중 : 2.65-2.67인 6각 주상( $c^*m$  : 1000, 1010)의 취록색 투명 단결정이었다.

Abstract Emerald ( $3BeO \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 : Cr^{3+}$ ) single crystals were grown by flux method of  $Li_2O-MoO_3-V_2O_5$  system. The composition of starting materials were 1, 3, 5 mole ratio of  $MoO_3-V_2O_5/Li_2O$ , 20-15 % of emerald content to flux composition and 1 % of  $Cr_2O_3$  color dopant to emerald composition. After mixing those were melted at  $1100^\circ C$  in Pt crucible of electric furnace. Single crystal growth was cooled down slowly rate of  $3^\circ C/hr$  from  $1100^\circ C$  to  $650^\circ C$ , for the cooling period it was controlled and prevented the nucleation of microcrystallite from variation of each thermal fluctuation range. Specially it has been obtained plenty of large emerald single crystal when thermal fluctuation was treated for cooling period at  $1050 \sim 950^\circ C$ , in 3

mole ratio of  $V_2O_5 \cdot MoO_3 / Li_2O$  flux. Emerald single crystal growing effect and  $Cr^{+3}$  ion of substitutional solid solution effect for  $Al^{+3}$  ion was good than mole ratio of 5. Emerald single crystals were c (0001) hexagonal crystal face of preferential direction and m (10 $\bar{1}0$ ) post side. Emerald was hexagonal columnar greenish transparent and 2.65 ~ 2.66 of specific gravity.

## 1. 서 론

Emerald는 다이아몬드, 루비, 사파이어와 함께 4대 유명보석으로서 미려한 취록색을 띠는 색조의 아름다움으로 인해 예로부터 귀한 보석의 하나로 여겨져왔다. 에메랄드는 beryl( $3BeO \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ ) 결정 중  $Al^{+3}$ 의 일부가  $Cr^{+3}$ 에 의해 치환 고용된 것으로 육방정계(hexagonal) 결정 구조를 갖는다. 에메랄드 단결정 육성은 3성분 산화물의 공용의 어려움으로 인해 용제법(flux)과 수열법(hydrothermal)을 이용하고 있다.

용제법에 의한 에메랄드의 합성은 1848년 Ebelman[1]에 의해 boric acid flux를 이용하여 베릴 분말로부터 에메랄드 프리즘을 최초로 얻었다고 보고된 이후 많은 연구자들에 의해 시도되었다. 1946년 이후에 Chatham과 Gilson[3,4]은 최초로 합성 에메랄드의 유용성있는 현대적인 결정성장 공정에 관하여 보고하였고, Nassau[6-8]와 그의 연구자들은 용제(flux)로서 lithium molybdate ( $Li_2O \cdot MoO_3$ )를 사용하여 에메랄드 단결정을 육성하였다. 또한 수열법으로는 Nacken의 용액법[2] 이후 Linde가 최초로 현대적인 에메랄드 단결정을 육성하였다. 1972년에는 Masumi Ushio[5]가  $V_2O_5$ 를 flux로 사용하였고, 1979년에는 井上 三喜夫 등[7]은  $Li_2O \cdot V_2O_5$ 계 및  $Li_2O \cdot MoO_3$ 계 flux를 사용하여 에메랄드 단결정을 육성하였다. 최근에는 Good win의 합성 에메랄드 단결정을 이용한 laser 발진 소자[4]에 관한 연구가 있었다.

용제법은  $Al^{+3}$ 에 대한  $Cr^{+3}$ 의 치환이 쉽고, 장치가 비교적 간단하기 때문에 널리 이용되고 있다. 수열법은  $Al^{+3}$ 에 대한  $Cr^{+3}$ 의 치환에 따른 착색이 어렵지만, 합성된 에메랄드는 천연 에메랄드에 가깝다는 장점이 있는 반면에 설비가 고가이고 성장 속도가 느린 단점이 있다. Flux법은 큰 결정성장보다는 여러가지 결정성장 데이터를 기본적으로 제공하는 서냉법, 큰 결정성장을 위하여 사용되는 온도 구배법 등이 있다. 에메랄드 단결정 육성에 사용되는 flux는 주로  $Li_2O \cdot MoO_3$ 계 및  $Li_2O \cdot V_2O_5$ 계[9-16]가 많이 사용되어왔다. 에메랄드 단결정 생성 온도 영역[19]은  $Li_2O \cdot MoO_3$ 계[17] 용제에서는 750-950 $^{\circ}C$ 이고  $Li_2O \cdot V_2O_5$ 계[19] 용제에서는 900-1150 $^{\circ}C$ 이다.  $Li_2O \cdot V_2O_5$ 계 용제는  $Li_2O \cdot MoO_3$ 계 용제보다 높은 온도 영역에서 에메랄드가 성장되어 조작상의 어려움이 있지만, 반대로 성장 속도가 빠르다는 장점이 있다. 또한 J.C. Brice[9]에 의하면 서냉법에서, 결정 육성을 위한 서냉 도중에 열진동(thermal fluctuation)을 주면 미소다핵을 제어할 수 있다고 하였다.

따라서 본 연구는  $Li_2O \cdot MoO_3$  및  $Li_2O \cdot V_2O_5$ 계 flux를 사용하여 서냉법과 온도 구배법으로 에메랄드 단결정을 육성하였다. 에메랄드 단결정 성장을 위하여 천연 베릴을 원료로 이용하고 용점이 낮고, 증발량이 적으며, 1200 $^{\circ}C$ 까지 안정한 flux 및 첨가제를 조정한 고용성 저융점 flux 조성을 개발하였다. Flux 조성은 베릴 용해도, 성장 온도 조

건, 에메랄드 발색고용( $\text{Cr}_2\text{O}_3$  dopant) 및 결정성장 속도에 큰 영향을 미치며, 이들 조건들을 제어 조정할 수 있는 단결정 육성방법을 개발하였다. 서냉법으로는 flux( $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{MoO}_3/\text{Li}_2\text{O}$ )의 몰비 변화가 에메랄드 단결정 성장시 dopant의 치환고용에 미치는 영향을 확인하였고, 온도 구배법으로는 단독형 도가니에서 수직 온도 구배를 두었을 때 모체 용융대와 결정 성장대의 온도차에 의한 과포화가 단결정 성장 속도에 미치는 영향을 확인하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1. 서냉법에 의한 Emerald 단결정 육성

용제(flux) 서냉법에 의한 합성 에메랄드를 육성하기 위한 출발물질로서 에메랄드( $3\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 : \text{Cr}^{+3}$ )의 주성분과 유사한 한국산 천연 베릴(강원 고성, 철원산) 그리고 베릴 성분 조성의 산화물 원료를 사용하였다. 산화물 원료 및 용제 원료는 순도 99.9 % 이상이었다. 베릴원료는 산화베릴륨( $\text{BeO}$ ), 산화알루미늄( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), 이산화규소( $\text{SiO}_2$ ), 산화크롬( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ )이었고, 용제는 오산

화 바나듐( $\text{V}_2\text{O}_5$ ), 삼산화 몰리브데늄( $\text{MoO}_3$ ) 탄산리튬( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ )이었다. 용제는 오산화 바나듐과 삼산화 몰리브데늄에 대한 산화리튬의 분자량비( $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{MoO}_3/\text{Li}_2\text{O}$ )가 1, 3, 5가 되게 변량 배합하였고(이하  $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{MoO}_3/\text{Li}_2\text{O}$ 는 (V·M/L)로 표시), 모체는 천연 베릴 또는 에메랄드( $3\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ ) 성분인  $\text{BeO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ 는 3 : 1 : 6의 몰비로 조합하여 용제 무게의 20 %에 해당하는 양을 투입하였으며, 착색 dopant의 첨가량은 에메랄드 성분량의 1 %였다. 천연 베릴의 화학성분 및 batch 조합 용융체는 Table 1, Table 2와 같다.

용융 용기는 고순도(99.99 %) Pt 도가니( $\phi 50 \times \text{H}35$ )로 하였고, 결정 육성로는 Kanthal A<sub>1</sub>(Fe-Cr-Ni) 발열체 코일을 내장시켰으며, 온도 조절기는 입력(PID) 방식으로 출력을 조절하는 제어기를, 열전대는 백금-로듐선(Pt-Rh 13 %)을 사용하였다. 결정 육성 과정은 모체를 용제에 용해시켜 일정 온도에서 균일한 용해도로 도달시키는 것과 이 균일 용액을 결정성장 온도 구간에서 일정 속도로 서냉시켜 용액의 과포화에 의해 결정을 성장시키는 공정으로 구분할 수 있으며 Fig. 1과 같다. 용제는 용융 온도 1100 °C까지 3시간 동안 승온시켜 용융하였으며 이에

Table 1

Chemical composition of beryl materials

(%)

Material	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	BeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Li <sub>2</sub> O	Ig loss	Total
Beryl 1	63.80	19.50	12.10	0.46	0.12	0.05	0.01	0.36	0.01	0.06	0.07	1.86	98.40
Beryl 2	64.00	19.40	12.40	0.49	0.14	0.07	0.46	0.54	0.01	0.07	0.07	1.78	99.43
Beryl 3	64.25	18.27	13.40	0.62	0.13	0.22	0.23	1.46	0.02	0.06	0.05	1.59	100.30
Beryl 4	63.30	18.66	12.60	1.12	0.12	0.07	1.11	1.02	0.01	0.06	0.05	1.58	99.70
Average	63.84	20.21	12.63	1.92	0.13	0.10	0.95	1.35	0.01	0.06	0.06	1.70	99.45

Table 2

Chemical composition of flux and beryl material (%)

Flux mole ratio	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -MoO <sub>3</sub>	Li <sub>2</sub> O	BeO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
(V-M/L) = 1	68.44	11.25	3.38	4.60	11.93	0.20
(V-M/L) = 3	75.54	4.15	3.38	4.60	11.93	0.20
(V-M/L) = 5	77.15	2.54	3.38	4.60	11.93	0.20

V-M/L : V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-MoO<sub>3</sub>/Li<sub>2</sub>O

다시 베릴 원료를 넣고 녹인 후 seed가 투입되지 않은 상태에서 12시간 유지하였고, seed 투입 후 용융체를 3°C/hr 냉각 속도로 하여 서냉 구간인 1100 ~ 650°C까지 냉각하여 유지시켜 결정을 육성하였다.

2.2. 온도구배법에 의한 Emerald 단결정 육성

용제는 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-MoO<sub>3</sub>/Li<sub>2</sub>O계에 K<sub>2</sub>O, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가하였다. 베릴의 함량은 용제 무게의 15-20%에 해당하는 양을 투입하였으며 착색 dopant Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 양은 베릴의 1-1.5%였다. 이들 조성들을 전체량에 대한 무게비로 나타내면 Table 3과 같다. 또한 nutrient로서 천연 베릴 또는 베릴 조성(3BeO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·6SiO<sub>2</sub>)에 해당하는 시약을 사용하였다. 출발 물질들을 Pt-crucible 용적(φ50 × h100)의 약 80%(150 ml)를 충전시켰으며 각 실험별 용제의 종류와 온도 조건을 Table 4에 나타내었다. Seed는 천연 베릴과 합성 에메랄드 2가지를 초음파 천공기로 φ0.1 mm 크기의 구멍을 내어 수직으로 20 mm의 거리를 두고 상하에 위치하도록 백금선으로 알루미늄 봉(rod)에 체결한 후 종결정(seed) 위치가 고정되도록 하였다.

Fig. 2는 2-zone형 수직 온도 구배로의 구조와 백금 도가니의 설치 상태를 나타낸 것

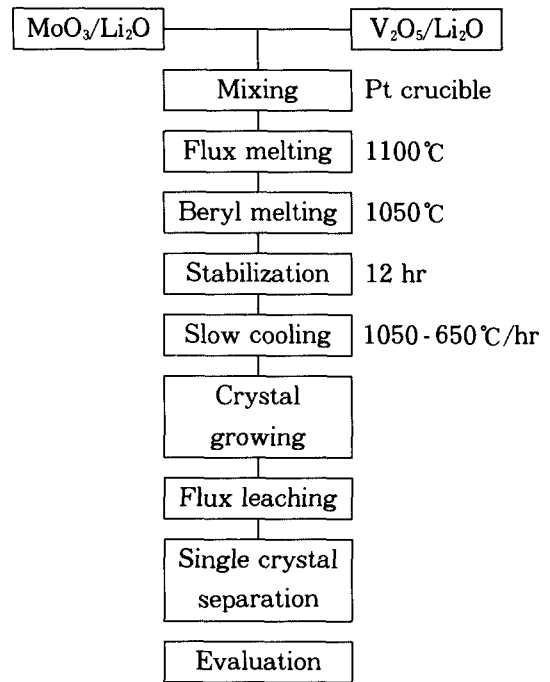


Fig. 1. Single crystal growth procedure of emerald by flux method of slow cooling.

으로 하부가 고온 용융부, 상부가 저온 결정 성장부다. 하부에 알루미늄 튜브를 내화물 setter로 고정시킨 후 이 튜브의 하부를 내화물 지지대로 밀봉하였다. 용제가 충전 완료된 백금도가니를 고온 fiber로 감싸 넣은 알루미늄 도가니에 넣어 전기로의 정중앙에 위

Table 3  
Compositon of starting materials

Components	MoO <sub>3</sub> /V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Li <sub>2</sub> O/dopant	Bery 1 BeO, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sum.
weight %	76.50	4.19	19.12	0.19	100

Substitute of K<sub>2</sub>O, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as flux additive to LiO<sub>2</sub>.

Mole ratio of flux : (MoO<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Li<sub>2</sub>O)<sub>m, r</sub> = 3

Amount of beryl : (MoO<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) : beryl = 10 : 1

Color dopant : 1 % of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> to beryl

Nutrient : beryl : nutrient = 4 : 1.

Table 4  
Crystal growth conditions of flux constitution and temperature gradient

Testing codes	Flux(V - M/L = 3) constitution (mol %)		Set temperature (°C)		Weight of seed (g)
			low	hot	
Exp. 1	K <sub>2</sub> O	0.5	950	1050	1st 1.365 2nd 1.660
Exp. 2	K <sub>2</sub> O	0.2	950	1050	1.556
Exp. 3	K <sub>2</sub> O	0.1	950	1050	1.250
Exp. 4	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.2	980	1050	1.721
Exp. 5	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.1	980	1050	1.347
Exp. 6	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.2	980	1050	1.387
Exp. 7	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.1	980	1050	1.276
Exp. 8	K <sub>2</sub> O	0.2 + Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 0.2	950	1000	1.856
Exp. 9	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.2 + B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0.2	950	1000	1.224
Exp. 10	K <sub>2</sub> O	0.2 + B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0.2	950	1000	1.407

M, V/L = 3 : (MoO<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Li<sub>2</sub>O) mole ratio.

1st seed : systhetic emerald (starting weight : 0.5g)

2nd seed : natural beryl (starting weight : 0.5g)

Dipping portion : 1st : 2 cm down of melt surface

2nd : 4 cm down of melt surface

Dipping face : c plane.

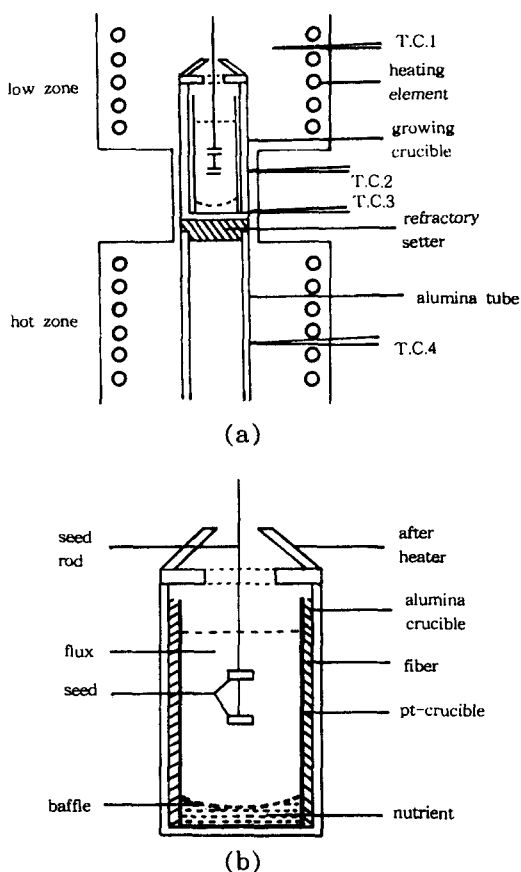


Fig. 2. Schematic diagrams of (a) 2-zone furnace and (b) crucible for crystal growth.

치시켰다. 이 위에 용액표면의 열안정성을 유지하기 위하여 도가니 상부에 after heater로서 알루미늄 원뿔대형 튜브를 설치하였다.

온도 제어는 700°C 이상에서 용융 온도 (1000-1050°C)까지는 용제의 균일한 용해 및 용액의 안정화를 위해 비교적 느린 속도 (3-5°C/min)로 승온하였고 용융이 완료된 후 베릴 성분을 녹혀 약 12시간 동안 유지한 뒤 에메랄드 seed를 매달아 단결정이 성장되도록 하였다. 결정육성시(seed) 근방과 pt 격리판(baffle) 사이의 온도 구배를 확인하

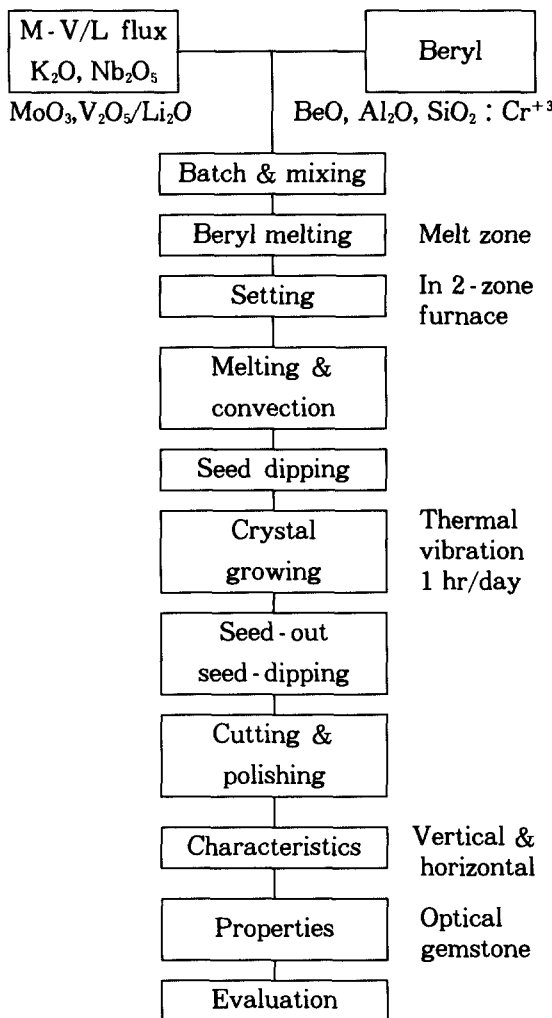


Fig. 3. Crystal growth procedure of emerald by flux method of temperature gradient.

기 위하여 열전대를 직접 용액에 넣어 수직 이동하며 용액내의 온도 구배를 실측한 후 단결정을 육성하였다. 용액내의 상·하부 seed와 종결정(nutrient)사이의 온도 구배 ( $\Delta T$ )는 50-100°C로 하였다.

결정성장온도 모재를 용제에 용해시켜 일정 온도에서 균일한 용해도에 도달시키는 것까지 균일 용액을 결정성장 온도 구간에서 일

정 속도로 냉각되도록 하여 지속적으로 고온 부에서 저온부로 용체대류 현상에 의해 seed 결정에 용액의 과포화에 의해 결정을 성장시키는 것으로서 Fig. 3과 같이 크게 2가지 공정으로 구분할 수 있다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 에메랄드 단결정의 결정상 분석

서냉법으로 육성한 결정들을 X-선 회절 분석한 결과 에메랄드 뿐만 아니라 유사결정들이 Fig. 4 (a)와 같이 혼재하였다. 이러한 유사결정들은 에메랄드 성분의 일부로부터 성장된 것이기 때문에 될 수 있는대로 그 생성을 억제해야 한다. 그 이유는 유사결정으

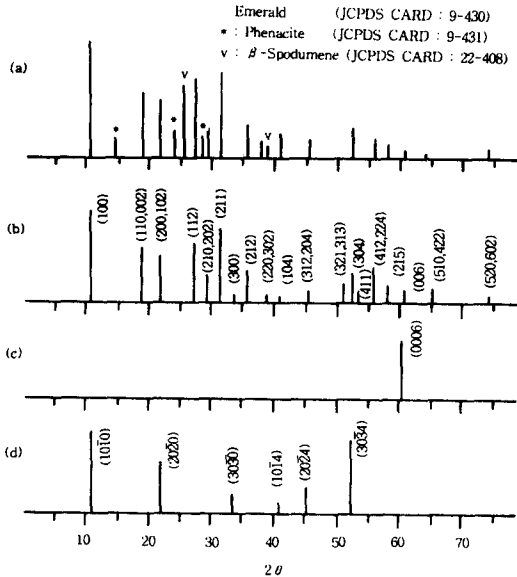


Fig. 4. X-ray diffraction pattern of the grown crystal and emerald single crystal (a) crystal powder (M-V/L = 1, 3, 5), (b) emerald powder, (c) c plane and (d) m plane.

로 인해 에메랄드 결정성분을 빼앗을 뿐만 아니라 에메랄드 단결정의 성장을 방해하기 때문이다.

(V-M/L) = 1의 용체 조성에서는  $\beta$ -spodumene( $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ )이 많이 확인되었는데 이는 용체로서 사용된  $\text{Li}_2\text{O}$ 가 과량으로 존재하여 flux로서의 역할 뿐만 아니라  $\beta$ -spodumene 결정상의 생성 물질로서의 역할을 했다고 생각된다. (V-M/L) = 5의 flux를 사용하였을 때 1250-1000°C의 온도 구간에서 phenacite( $2\text{BeO} \cdot \text{SiO}_2$ )가 부수적으로 육성되었다는 井上[12]의 보고에서와 같이 에메랄드와 phenacite  $\beta$ -spodumene이 육성되었음을 알 수 있다. 또한 (V-M/L) = 3일때 용체중에서 채취한 결정을 분말 X-선 회절 분석한 것을 Fig. 4 (b)에 나타내었다. 분석 결과 에메랄드 결정상만을 나타내었다.

그리고 이때 얻어진 육각 주상의 단결정을 종결정(seed)으로 온도 구배법으로 성장한 에메랄드 단결정의 c면과 m면에 대한 결정면 분석을 Fig. 4 (c), (d)과 같이 X-선 회절 분석하였다. 이 육각 주상의 회절 pattern을 Fig. 4 (b)의 분말 X-선 pattern과 비교한 결과 c면과 m면에 나타난 peak는 (0001)면과 (1010)에 대응하는 peak로 확인되었다.

X-선 회절 분석 결과에 의하여 육각 주상의 결정면의 방위를 도식한 결과 Fig. 5와 같이 나타내었다. 이들로부터 육성된 결정은 전형적인 육각 주상형의 에메랄드 단결정임을 알 수 있었으며 또한 바닥면인 육각의 c면

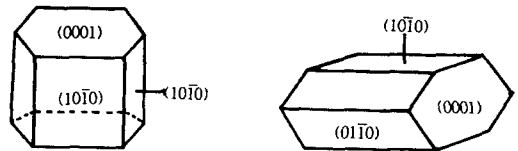


Fig. 5. Schematic diagram of emerald determined by X-ray diffraction method.

즉 우선 성장방향이라고 할 수 있는 (0001)면으로 결정성장이 일어나 m면인 (1010)면으로 성장되어 육각기둥의 단결정이 육성되어 가는 것임을 알 수 있었다.

### 3.2. Cr<sup>3+</sup>의 치환고용률 및 비중

합성 에메랄드 단결정은 에메랄드의 3성분 산화물이 공용하기 어렵다는 점 즉, 비합치 용융조성(incongruent melting composition)이라는 점[19] 때문에, 용제법(flux)에 의해 육성된다. 이는 Fig. 6의 BeO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 3성분계 상평형도에서 보여주듯이 에메랄드 3성분 조성점이 분명히 합치용융(congruent melt)되기 어려우며 또한 결정성장 과정에서 Al<sup>3+</sup> 자리에 또다른 양이온의 치환고용이 어렵다는 것을 알 수 있다.

에메랄드가 녹색을 발현하기 위하여 주로 착색 dopant로 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 사용되며, NiO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CoO 등 전이금속 산화물과 그들의 혼합물이 보조 착색 dopant로 사용된다. 또한 Cr<sup>3+</sup>의 고용량이 많으면 에메랄드 단결정은 진한 취록색을 발현하는데 진한 녹색일수록 에메랄드 단결정은 보석으로서의 가치가 높아진다. 착색 dopant로 사용된 Cr<sup>3+</sup>의 Al<sup>3+</sup>에 대한 치환고용률을 EDS 분석을 통하여 Table 5에 나타내었다. 이때 Cr<sup>3+</sup>의 치환고용률은 (V-M/L)이 5일때보다(V-M/L)이 3일때가 높았음을 알 수 있었으며 비중은 2.66-2.67이었다.

Table 5

Weight percentage of doped Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and specific gravity of emerald crystal

Flux mole ratio	Doped weight Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	Specific gravity
(V-M/L)=3	0.85	2.67
(V-M/L)=5	0.69	2.66

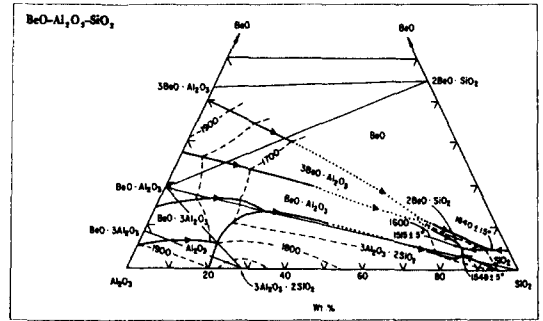


Fig. 6. System Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-BeO, partial. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> corner after Fig. 576 D. Ganguli and P. Saha, Trans. Indian Ceram. Soc. 24 (4) (1965) 144.

### 3.3. 광학 현미경 관찰

서냉법으로 육성한 에메랄드 결정의 광학 현미경 관찰 사진은 Fig. 7에 나타내었는데 단결정은 Fig. 7 (a)와 같이 전형적인 육각 주상의 형태를 이루고 있음을 알 수 있다. 또한 에메랄드 cluster의 사진을 Fig. 7 (b)에 나타내었다. 결정 성장이 불안정하여 이로 인해 생성된 에메랄드 cluster는 불규칙한 면을 가지는 에메랄드 결정임을 알 수 있다.

에메랄드 단결정은 용제 내포물(inclusion)이 내재되어 있었다. 佐勝惠二[19]에 의하면 용제를 이용한 에메랄드 단결정은 용제 내포물이 존재하게 된다고 보고하고 이것을 가능한 방지해야만 양질의 단결정을 육성할 수 있으며, 이와 같은 용제 내포물을 방지하기



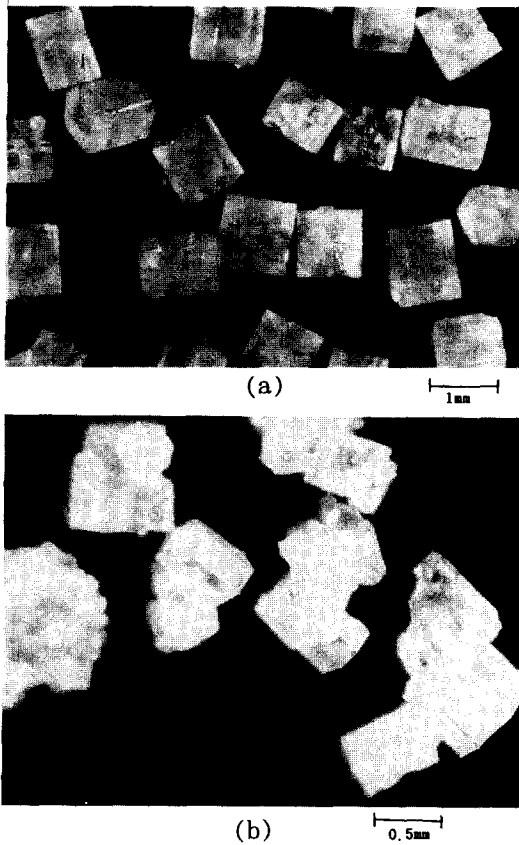


Fig. 7. Optical photographs of emerald crystals. (a) single crystals and (b) clusters.

위해서는 井上[12]는 용제의 점도를 작게 하고, 평활한 면을 갖는 종결정을 사용하고, 될 수 있는 한 작은 성장 속도로 결정을 육성시켜야 한다고 보고하였다.

본 연구에서 용제 조성을 조정한 결과 용제 내포물을 방지하기 위해서 용제의 점도를 작게 한다고 할 때 앞의 에메랄드 단결정의 비중 측정 결과 용제가  $(M \cdot V/L) = 3$ 일 때가  $(M \cdot V/L) = 5$ 일 때보다 점도가 낮아 용제 내포물이 적어서 비중값이 작음을 확인하였다.

또한 용제의 비중이 낮은  $(V/L) = 1$ 일 때

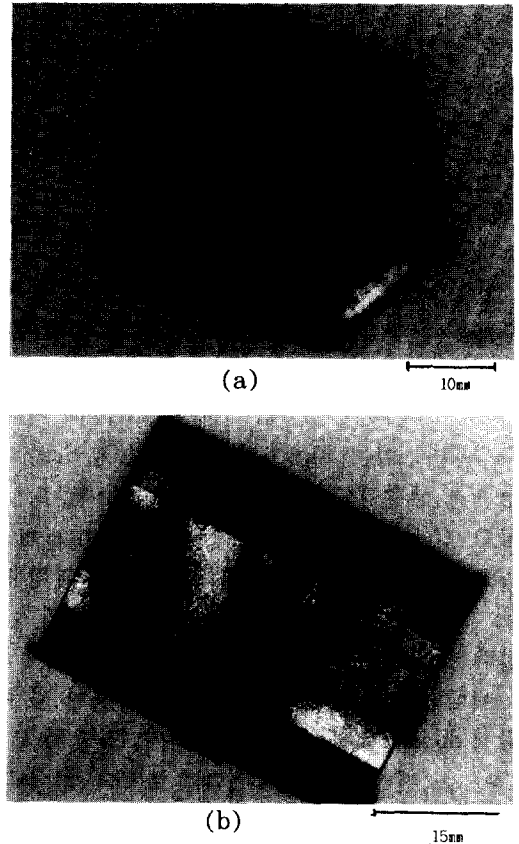


Fig. 8. Transmission optical photographs of emerald single crystal. (a) c plane and (b) m plane.

에  $1100 \sim 900^\circ\text{C}$ 에서는 에메랄드 단결정이 생성되지 않는 점으로 보아 용제의 점도를 내린다고 해서 용제 내포물을 방지한다는 것은 아니며 주어진 결정 성장 온도 구간에서 에메랄드 단결정이 효율적으로 성장되면서 용제의 점도가 낮아야 된다고 판단된다.

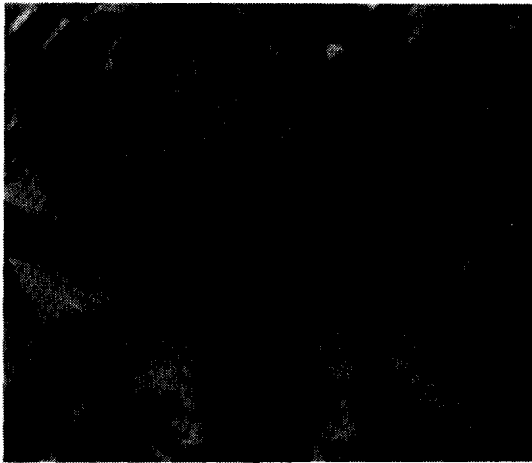
#### 3.4. 결정성장 속도 모델

에메랄드 종결정을 이용하여 온도 구배법으로 성장한 단결정의 광학현미경 사진은 Fig. 8과 같다. 단결정의 크기는  $10 \times 10 \text{ mm}$

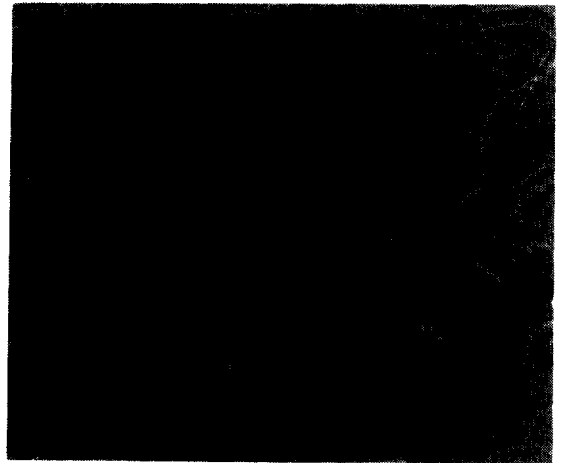
(c면),  $15 \times 30$  mm(m면)이며, c면의 경우  $0.2$  mm/10 day 크기의 속도로 성장된 것을 알 수 있었다. 단결정의 성장면을 광학현미경으로 관찰한 결과 여러가지 형태의 성장층이 존재하며 특히 결정성장 속도가 빠른 육각상의 성장층이 존재하였다. 육성결정들을 성장 속도별로 분류, 관찰한 성장층의 표면 사진들은 Fig. 9에 나타내었다.

결정의 성장층은 (1) 성장 속도가 빠른 경우 육각상 형태의 성장층이 존재하며 (Fig.

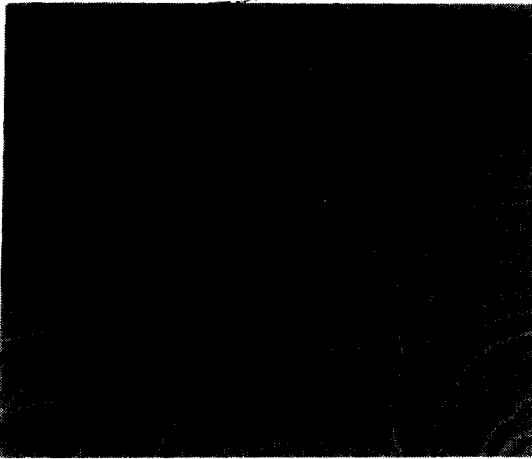
9 (a)), (2) 다음 성장 속도 단계에서는 이들 육각형 성장층을 중심으로 한 12각형의 성장층 형태에서 다각형의 성장층 형태로 존재하게 되며(Fig. 9 (b)), (3) 성장 속도가 매우 느릴 경우 원형의 성장층이 존재(Fig. 9 (c))하여 결국은 소멸하게 되면(Fig. 9 (d)) 성장이 완료되는데 이와 같은 일정한 성장층은 결정성장이 일정속도로 규칙 배열됨을 나타내고 있다. 결과적으로  $K_2O$ 를  $0.2$  mol%,  $Nb_2O_5$   $0.2$  mol% 첨가한 결과 합성



(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 9. Crystal growth patterns on c-plane (a, b, c, d).

에메랄드 seed의 경우 녹색의 결정성이 양호한 단결정을 육성시킬 수 있었으며 결정의 각 면에 육각의 성장층이 관찰되는 것으로 보아 앞의 (a), (b), (c), (d)의 성장 단계를 고려해 원형의 성장층이 존재하도록 하면 최적 결정성장 조건을 지속시킬 수 있음을 확인할 수 있었다.

#### 4. 결 론

천연 베릴을 원료로 이용하여 용제법에 의하여 에메랄드 단결정을 육성시켰으며  $V_2O_5$ ,  $MoO_3$ ,  $Li_2O$ 계 용제 및 첨가제 조성, 베릴의 용해도 그리고 결정성장 온도와 같은 결정성장 조건이 에메랄드 단결정 성장에 미치는 영향은 다음과 같다.

1) 용제 서냉법에 의해 emerald 단결정을 육성시키는 방법은 온도  $1100^\circ C$ 에서 용융하고  $1100 \sim 650^\circ C$ 구간에서  $3^\circ C/hr$ 의 속도로 냉각하였으며  $V_2O_5 \cdot MoO_3/Li_2O$  몰비가 3일 때  $Cr^{3+}$ 의 치환고용률이 높고 비중은 2.66-2.67이었다.

2) 수직 온도 구배로의 단독형 도가니에서 종자결정에 매달어 emerald 단결정을 육성시키는 수직 온도 구배법은 결정성장 온도 구간이  $950 \sim 1050^\circ C$ 이고 온도차 ( $\Delta T$ )는  $50 \sim 100^\circ C$  이었다.

3)  $V_2O_5 \cdot MoO_3/Li_2O$  용제에서  $Li_2O$ 를  $K_2O$ ,  $Nb_2O_5$  등으로 0.2 mole 치환 첨가하였을 때 6각상의 성장층에서 원형의 성장층으로 결정성이 양호하였으며 에메랄드 단결정은 c (0001)면과 m(10 $\bar{1}$ 0)면의 결정성장면을 나타내었다.

#### 참 고 문 헌

- [ 1 ] M. Ebelman, Ann. Chim. Phys. 22 (1848) 213.
- [ 2 ] K. Nacken, Z. Instrumentenk 36 (1919) 12.
- [ 3 ] J.E. Geusic, M. Peter and E.O. Schulz-du Bois, Bull. Syst. Tech. Jour. 38 (1958) 291.
- [ 4 ] F.E. Goodwin, J. Apply. Phys. 32 (1961) 1624.
- [ 5 ] M. Flanigen, U.S. Patent, 3567642 (1967).
- [ 6 ] M. Ushio, 일본화학회, 9 (1972) 1648.
- [ 7 ] 近山晶, 일본보석학회지, 1(2) (1974) 65.
- [ 8 ] K. Nassau, J. Cryst. Growth. 35 (1976) 211.
- [ 9 ] 潮眞澄, 일본화학회, 2 (1977) 194.
- [ 10 ] Hirabayashi, U.S. Patent, 4093502 (1978).
- [ 11 ] 阪大教養, 일본보석학회지, 5(1) (1978) 45.
- [ 12 ] 井上喜夫의 3인, 일본화학회, 11 (1979) 1489.
- [ 13 ] B.R. Pamplin, Crystal Growth, Science of the Solid State 16 (1979) 464.
- [ 14 ] J. Yoshimura and Y. Koishi, J. Cryst. Growth. 73 (1985) 275.
- [ 15 ] J.C. Brice, Crystal Growth Process, Halsted Press, 182 (1986).
- [ 16 ] Phase Diagram Fig. 186, System  $Li_2MoO_4 \cdot MoO_3$ , F. Hoermann, Z. Anorg. Chem. 177 (1928) 154.
- [ 17 ] Phase Diagram Fig. 2281, System Fig. 2282  $Li_2O \cdot V_2O_5$ , A. Reisman and J. Mineo, J. Phys. Chem. 66 (1962) 1184.

[18] Phase diagram Fig. 4548, System BeO - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>, D. Ganguli and P. Saha, Trans, Indian Cerm. Soc. 24(4) (1965) 144.

[19] 佐勝惠二, Japan Patent, 昭 60-77190 (1985).

[20] T. Furusakid, 일본세라믹협회 학술논문지, 97권 (12) (1989) 1462.