

수열법에 의한 청색수정의 성장

이영국 · 유영문 · 정석종 · 고재천 · 박로학
한국화학연구소

Growth of Blue Quartz by Hydrothermal Method

Young Kuk Lee, Young Moon Yu, Suk Jong Jung,
Jae Cheon Koh and Ro Hak Bak
Korea Research Institute of Chemical Technology

요 약

고온고압용 autoclave에서 Na_2CO_3 를 광화제로 하여 청색수정 단결정을 수열성장하고, 성장온도와 코발트 함입량과의 관계를 고찰하였다. 5 wt.%의 Na_2CO_3 수열용액, 343°C 의 성장온도, 22°C 의 온도구배, 950기압의 조건에서 $100 \times 50 \times 35 \text{ mm}^3$ 크기의 청색수정을 성장하였으며, 성장속도는 0.55 mm/day였다. 가시영역에서의 흡수 스펙트럼을 측정된 결과 545, 570 및 643 nm 근처에서 흡수피크가 관찰되었다. 청색의 농도는 원료내 코발트의 농도와는 무관하며 성장온도와 밀접한 관계가 있음을 확인하였다.

Abstract

Single crystals of Co-doped quartz (blue quartz) were grown hydrothermally from the Na_2CO_3 solution. The size of as-grown crystal was $100 \times 50 \times 35 \text{ mm}^3$ and the growth rate was 0.55 mm/day under the growth condition of 5 wt.% Na_2CO_3 mineralizer, growth temperature of 343°C and temperature gradient of 22°C . Visible spectrum showed a typical absorption feature of the synthetic blue quartz near 545, 570 and 643 nm. The concentration of color of the as-grown blue quartz related not to the concentration of cobalt in raw material but to the growth temperature.

1. 서 론

수정은 점군 32로 천연에서 공간군 $P3_121$ 의 최수정과 $P3_221$ 의 우수정으로 존재하며 격자상수는 $a=4.9123\text{\AA}$, $c=5.5404\text{\AA}$ 로 보고¹⁾되어 있다. 단위포내에 존재하는 원자의 위치는 다음과 같다.

Si: $U \ U1/3, U00, 0U2/3$ ($U=0.465$)

O: xyz, $y-x \ x+z/3, y \ x-y \ z+2/3, x-y \ y \ z, y \ x \ 2/3-z, x \ y-x \ 1/3-z$ ($x=0.415, y=0.272, z=0.120$)

또한 원자간의 결합거리는 Si-O: 1.61A, O-O: 2.64A 이다.

천연에서 산출되는 수정에는 여러 종류의 불순물

이 함유되어 있으며 이 불순물들은 수정이 전자소재나 광학소재로 응용될 경우에는 결함으로 작용하지만 아름다운 색을 발하게 한다. 유색수정은 자수정(amethyst), 황수정(citrine), 연수정(smoky quartz), 녹수정(green quartz) 및 청색수정(blue quartz)으로 분류될 수 있으며, 이들의 발색기구는 자수정과 연수정은 색중심(color center)에 의해, 황수정, 합성 청색수정 및 녹수정은 전이금속효과에 의해, 천연 청색수정은 Rayleigh scattering에 의한 것으로 보고되었다.¹⁾

Jarayaman²⁾은 천연 청색수정의 발색기구인 Rayleigh scattering은 정렬된 침상형의 루틸입자에 의한 빛의 산란이라고 보고하였다. Fig. 1에 나타난

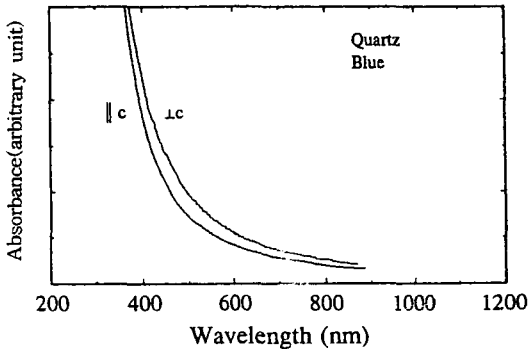


Fig. 1. Optical absorption spectrum of natural blue quartz from Philadelphia¹⁾.

흡수스펙트럼을 보면 청색대의 400-500 nm 파장은 많이 흡수되고 적색대인 600-700 nm의 파장은 거의 흡수되지 않음을 관찰할 수 있다. Wood³⁾는 합성 청색수정은 14 자리(수정격자내에 존재하는 정사면체 모양의 interstitial site)에 존재하는 Co^{3+} 이온이 500°C에서의 열처리에 의해 Co^{2+} 로 환원되어 청색을 띤다고 보고하였다. Fig. 2에 나타난 광학 흡수스펙트럼을 보면 적색-황색대인 500-700 nm의 파장대에서 많이 흡수되고 청색대인 400-500 nm의 파장대에서는 흡수가 거의 없음을 관찰할 수 있다.

본 연구에서는 코발트를 발색제로 하여 청색수정을 성장하였다. 성장온도를 변화시키며 코발트가 주입된 수정을 성장한 결과 매우 좁은 온도범위에서만 결합이 없고 청색을 띤 수정이 성장되었다. 또한 Wood의 보고와는 달리 청색의 발색원은 Co^{3+} 의 환원이 아닌 불순물 입자에 의한 것으로 추정할 수 있는 증거가 발견되었다.

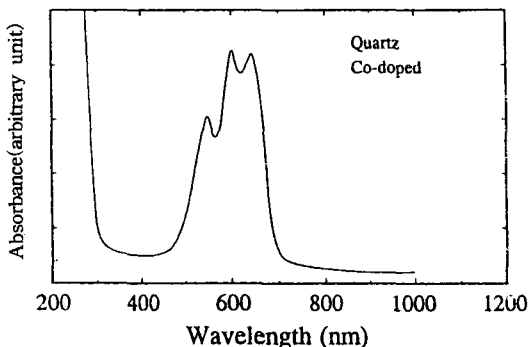


Fig. 2. Optical absorption spectrum of Co-doped quartz(synthetic)¹⁾.

2. 실험 방법

고온고압용 수열 autoclave를 이용하여 청색수정을 성장하였다. 사용된 autoclave는 스테인레스 321 재질로 내압은 약 1300 kg/cm²이고, 규격은 내경 40 mm, 높이 500 mm였다. Autoclave의 내벽을 육성전에 acmite 처리하여 부식을 방지하였다. 내부는 하단의 원료 용해부와 상단의 결정육성부로 구분되며 온도구배의 유지를 위하여 원판형 baffle을 설치하였다. 열선은 칸탈선 매몰히터로 하였으며 상단부와 하단부 두 곳에서 가열하였다. Autoclave의 상단부와 하단부의 외부에서 온도를 측정하여 SCR방식으로 제어하였다. 본 연구에서 사용된 autoclave의 도면은 참고문헌 4에 수록되어 있으며 아래의 과정으로 결정을 성장하였다.

브라질산 천연규석을 3-5 cm의 크기로 파쇄한 후 3 vol.%의 불산용액에서 3분간 에칭한 후 증류수로 세척하였다. 세척된 원료를 철 재질의 바스켓에 90% 정도 채운 후 autoclave의 하단부에 설치하였다. 바스켓 위에 개공도 10% 정도의 baffle을 설치하였으며 그 기능은 수열용액의 대류를 조절하여 하단부(원료용해부)와 상단부(결정육성부)간에 온도구배가 발생하도록 하는 것이다. 종자결정은 (0001)면을 사용하였으며 크기는 가로 40 mm, 세로 100 mm, 두께는 2.0 mm의 판상형으로 40 wt.%의 NH_4HF_2 용액에서 2-6시간 에칭하여 사용하였다. Fig. 3에 인공수정의 block으로 부터 청색수정의 종자결정을 제조하는 그림을 나타내었다. 종자결정은 Fig. 3에 나타난 바와 같이 Z block으로 성장된 인공수정에서 (0001)면과 평행하게 절단하여 채취하였다. Autoclave의 상단부에 종자결정을 매달기 위해 종자결정 홀더를 사용하였다. 또한 종자결정 홀더와 바스켓은 사용전에 acmite처리를 하여 수열용액에서 부식되는 것을 방지하였다. 그 다음 autoclave 내부 부피를 측정하고 내부에 투입된 여러 장치 및 원료 등의 총 부피를 측정하여 내부 부피를 구한다. 다음, 압력-충진율-온도 자료를 참고하여 충진율을 결정하고 이 충진율에 해당되는 만큼의 광화제 용액을 투입하였다. 충전이 끝난 autoclave를 밀봉한 후 가열로에 넣고 육성온도까지 승온한 후 일정한 온도구배를 유지하여 결정을 성

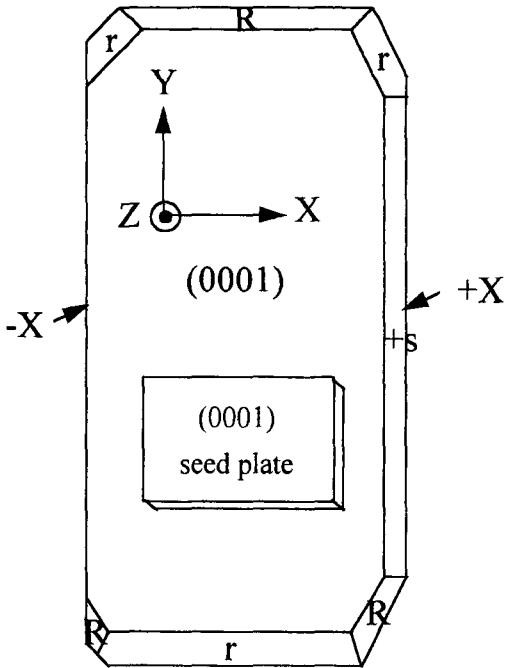


Fig. 3. Seed preparation of (0001) plate from as grown Z bar quartz.

장하였다. 성장이 끝난 후 50°C/hr의 냉각속도로 상온까지 서냉한 후 결정을 회수하였다.

3. 결과 및 고찰

Table 1은 5 wt.%의 Na₂CO₃ 광화제에서 (0001)면의 종자결정으로 성장온도를 달리하며 성장한 실험결과이다. Na₂CO₃ 광화제에서 수정이 성장하는 온도범위는 250-400°C이지만 본 실험에서 사용된

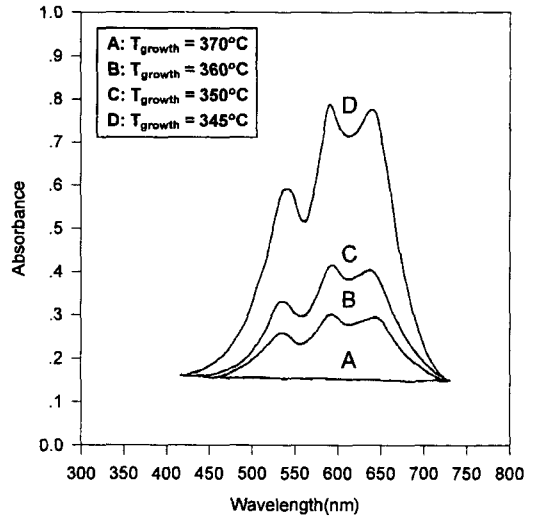


Fig. 4. Optical absorption spectrum of as grown Co doped quartz of experiment # 3, 4, 5, 8.

autoclave의 내온을 고려하여 380°C부터 10°C 단위로 낮추며 성장실험을 하였다. 성장온도가 360-380°C의 범위에서는 결함이 없는 무색투명한 수정이 성장되었다. 350°C에서는 결함이 없고 연한 푸른색을 띠는 수정이 성장되었으며 340°C에서는 푸른색의 청색수정이 성장되었으나 내부에 미세균열이 관찰되었으며 불투명하였다. 330°C에서는 진한 푸른색의 청색수정이 성장되었으나 다결정에 가까울 정도로 불투명하고 내부에 미세균열이 많이 존재하였다. 성장속도를 343-345°C로 한 실험에서는 미세균열이 없는 투명한 청색수정이 성장되었다. Fig. 4에 본 실험의 3, 4, 5, 8회 육성조건으로 성장

Table 1. Result of blue quartz growth

No	T _{growth} (°C)	Thickness of as grown	Growth rate (mm/day)	Quality	Color
1	380	21.5	0.65	good	colorless
2	370	20.6	0.62	good	colorless
3	360	19.1	0.57	good	colorless
4	350	18.5	0.55	good	pale blue
5	340	18.5	0.55	crack	blue
6	330	17.9	0.53	opaque, crack	dark blue
7	345	27.7	0.57	good	blue
8	343	35.1	0.55	good	blue

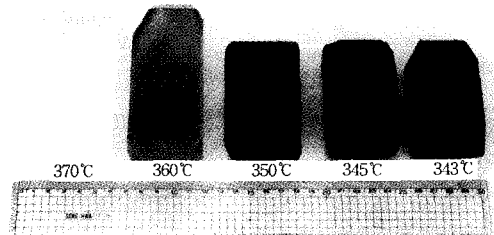


Fig. 5. Photograph of as grown Co doped quartz grown at 343°C, 345°C, 350°C, 360°C and 370°C.

Table 2. Result of blue quartz growth

No	Thick-ness of seed	Thickness of as grown crystal(mm)	Growth rate (mm/day)	Qual-ity	Color
8	2.0	35.1	0.55	good	dark blue
9	2.0	18.2	0.54	good	dark blue
10	2.0	18.1	0.54	good	dark blue

한 청색수정의 흡수스펙트럼을 나타내었다. 흡수스펙트럼은 Fig. 2와 유사하며 이는 보고된 자료와 잘 일치하였다. 육성온도가 낮아짐에 따라 500-700 nm의 적황색 대역에서 흡수가 증가하여 육성된 수정의 청색의 농도가 증가함을 확인할 수 있었다.

Fig. 5는 성장된 청색수정의 사진이다. 성장된 청색수정은 결함이 없고 투명함을 육안으로도 관찰할 수 있다. 성장온도가 낮아짐에 따라 성장된 수정의 색이 점점 짙어지는 것을 확인할 수 있으며 345°C에 이르면 색이 더 이상 진해지지 않았다. Table 2는 343°C의 성장온도에서 원료내 코발트의 함량을 변화시키며 결정을 성장한 실험결과이다. 8, 9, 10회 실험조건은 5 wt.%의 Na_2CO_3 광화제, 성장온도 343°C의 조건으로 원료내 코발트 함량을 1/당 각각 10, 20 및 30 g을 첨가하여 성장한 결과이다. 외형적인 관찰로는 차이점을 발견할 수 없었으며 Fig. 6에 나타난 흡수스펙트럼에서도 별다른 차이점을 발견하지 못하여 원료내의 코발트 함량은 성장

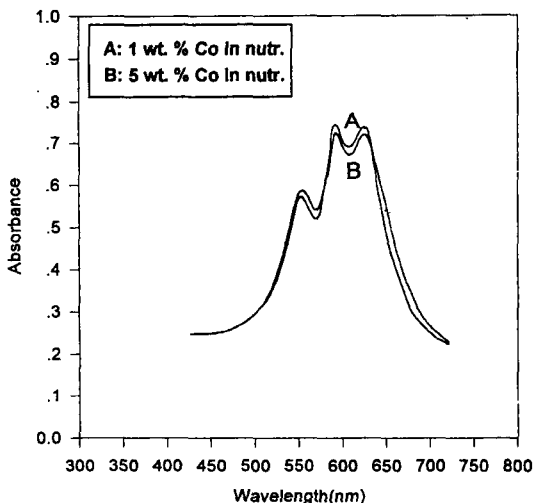


Fig. 6. Optical absorption spectrum of as grown Co doped quartz of experiment # 8, 9, 10.

된 청색수정내로 함입되는 코발트함량 즉, 청색의 농도와는 무관함을 확인하였다.

Wood³⁾는 합성 청색수정의 발색을 I4 자리(수정 격자내에 존재하는 정사면체 모양의 interstitial site)에 존재하는 Co^{3+} 이온의 열처리(500°C)에 의한 Co^{2+} 로의 환원으로 보고한 바 있다. Fig. 2에 나타난 광학 흡수스펙트럼을 보면 적색-황색대인 500-700 nm의 파장대에서 많이 흡수되고 청색대인 400-500 nm의 파장대에서는 흡수가 거의 없음을 관찰할 수 있다. 그러나 본 연구결과 Wood의 이론과 상반되는 두가지 현상이 발견되었다.

첫째로 코발트가 I4 자리에 존재한다면 청색을 띠게 하기위해 열처리과정이 필수적이거나 저자의 실험에서는 열처리 없이 육성이 끝난 후 autoclave에서 청색수정을 바로 얻을 수 있었다.

둘째로 코발트 함입량의 온도 의존성이다. 수정의 격자내로 함입되는 치환형이나 침입형 불순물의 농도는 성장온도에 크게 영향을 받지 않지만 본 연구에서는 5-10°C의 성장온도 변화에도 함입되는 코발트의 양이 크게 변화함을 확인하였다(Fig. 4의 흡수스펙트럼 및 Fig. 5의 345°C, 350°C, 360°C에서 성장된 청색수정 사진 참조). 이는 발색원소인 코발트가 침입형으로 존재하지 않고 입자형의 함유물로 존재하기 때문인 것으로 생각된다. 수정은 알칼리수열용액에 용해되어 고온에서 SiO_3^{2-} , 온도가 낮아지면서 $\text{Si}_3\text{O}_7^{2-}$ 라디칼의 형태로 존재하며 온도가 계속 낮아지면 라디칼을 구성하는 Si의 수가 증가하여 수열용액내에 콜로이드 입자가 생성된다. 이들 콜로이드 입자는 OH가 흡착되며 OH-기의 음전하에 전리된 코발트 이온이 흡착하여 결과적으로 Co-Si-OH계의 콜로이드 입자가 형성되며 이 입자에 흡착된 코발트가 발색원으로 작용하게 되는 것이다. 그런데 콜로이드 입자는 온도가 낮아질수록 생성되는 양이 증가한다. 결국 청색의 농담(濃淡)은 콜로이드 입자의 수에 의존하며 입자의 수는 수열용액의 온도가 낮을수록 증가하므로 성장온도가 낮아지면 성장된 수정의 색이 진해지는 것이다.

이상의 두 가지를 고려할 때 청색의 발색원은 Wood의 보고처럼 I4 자리에 존재하는 Co^{2+} 가 아닌 콜로이드 입자에 흡착된 코발트 입자로 추정할 수 있다.

4. 결 론

코발트를 불순물로 하여 성장된 수정의 가시영역 흡수 스펙트럼은 545, 570 및 643 nm 근처에서 강한 흡수피크를 보이며 이는 보고¹⁾된 바와 일치하였다. 청색의 농담(濃淡)은 원료의 코발트함량과는 무관하며 성장온도와 밀접한 관계가 있었다.

합성 청색수정의 청색 발색기구는 Wood³⁾가 보고한 I4 자리에 존재하는 Co^{2+} 전이금속 효과가 아닌 코발트가 함유된 콜로이드 입자에 의한 발색으로 생각되며 이러한 발색기구를 뒷받침하는 두 가지 결과는 열처리 공정없이 발색이 가능한 것과 코발트 함입량이 성장온도에 강하게 영향을 받는다는 사실이다. I4 자리에 존재하는 Co^{2+} 이온이 청색 발색기구라면 열처리(500°C)에 의한 Co^{2+} 로의 환원이 필수적이지만 저자의 실험에서는 열처리 없이 육성이 끝난 후 autoclave에서 청색수정을 바로 얻을 수 있었다. 또한, 수정의 격자내로 함입되는 치환형이

나 침입형 불순물의 농도는 성장온도에 영향을 받지 않아 색의 농담은 큰 차이가 없는데 비해 본 연구에서 성장된 수정은 5°C의 성장온도 변화에도 성장된 수정의 색이 크게 변화하는 것을 확인하였으며 이로부터 발색원은 콜로이드 입자인 것으로 생각된다.

참고문헌

- 1) Gibbs, G. V. *et al.*, *Silica: Reviews in mineralogy* Vol.29, 6 (1994).
- 2) Jayaraman, N., "The cause of colour of the blue quartzes of the charnockites of south India and of the champion gneiss and other related rocks of Mysore", *Proc. Indian Acad. Sci.*, **A9**, 265 (1939).
- 3) Wood, D. L. and Ballman, A. A., "Blue synthetic quartz", *Am. Min.*, **51**, 216 (1966).
- 4) 이영국 등, "수열법에 의한 calcite(CaCO_3) 단결정 성장", *한국결정학회지*, **7**(1), 30 (1996).