과학으로 풀어낸 고려청자의 신비

고려청자는 '친환경 반도체'

글 _ **김화택** 전남대학교 명예교수 · **진문석** 동신대학교 전자공학과 부교수 msjin@dsu.ac.kr

우리 민족의 빛나는 문화유산인 고려청자(Goryo Celadon, Koryo Celadon)가 세계적 문화유산으로 관심의 대상이 된 것은 1천여년 전, 약 1300℃의 고온 환원성 분위기 속에서 소성되어 만들어진 신비한 청자색 때문이다. 그 동안 고려청자의 고고학적, 미술사학적 연구는 정양모, 윤용이 박사가 정리하였고, 과학적 연구는 고경신 박사가 미세구조와 조성분석 등에 대한 연구를 정리하였다. 그러나 고려청자의 청자색 발색에 대한 연구는 고려청자 제작용 흙 재료 속에 포함된 Fe_2O_3가 고온에서 환원 소성되면서 FeO로 환원되기 때문에 나타난다고 알려져왔으나, 어떠한 소성원리에 의해서 발색이 이루어지는지에 대한 연구는 아직까지 보고된 바 없다.

청자상감모란국화문과형병(고려) 국보 제114호

철(Fe) 이온이 은은한 발광

따라서 본 연구팀은 고려청자의 신비한 청자색 발색 기구를 과학적으로 규명하기 위하여 12세기 때 가장 우수한 청자가 제작되었던 전라남도 강진군 대구면 사당리 제23호 청자 가마에서 품질이 우수한 고려청자 시편(시편번호: 12SD023)을 채취하여 어떻게 발색이 이뤄지는지에 대한 연구에 착수하였다. 연구는 측정용 시편의 태토층(Body)과 유약층(Glaze)의 기초적인 물성의 미세구조와 조성 등을 측정하여 다른 연구 결과와 비교 검토하는 것으로 진행하였다. 즉, 고려청자의 광흡수 특성 및 태토층과 유약층의 ESCA 스펙트럼을 측정하고, 철 이온의 전자상태와 철 이온의 에너지 준위 사이의 전자 전이에 의한 광흡수 특성을 결정장 이론을 도입하여 해석함으로써, 고려청자의 발색 원인이 $Fe^{2+}(O_h)$ 이온임을 측정명하였다.

연구결과 고려청자의 청자색 발색은 청자제작용 흙 속에 포함된 Fe^{3+} 이온이 환원성 분위기 속에서 소성하여 고려청자를 제작할 때 Fe^{2+} 이온으로 환원됨으로써 나타난다는 사실을 확인하였다. 즉, 팔면체 대칭(O_hh) 점에 위치한 $Fe^{2+}(O_h)$ 이온의 에너지 준위 사이의 전자 전이에 의한 광흡수선이 청자색 영역에는 존재하지 않기 때문에 청자색 영역의 광반사가 커서 청자색이 나타난다. 또한 청자색은 주로 유약층과 태토층 계면에서 반사에 의해 주로 나타나며 유약층은 비정질로 저대칭을 이루기 때문에 폭이 넓은 약한 발색으로 은은하고 따스한 느낌을 주는 것으로 분석하였다. 또한 전기적 특성 및 광발광 특성을 측정하고 해석하여, 고려청자가 n형 반도체이며 청색과 자외선 광을 발광하는 친환경적인 광산업용 반도체 재료임도 처음으로 발견하였다.

고려청자 시편의 유약층과 태토층의 관찰은 면에 수직하게 벽개한 면을 FE-SEM(Hitachi S4700, 분해능 1.5㎚)으로 하였으며, 조성은 FE-SEM에 장착된 EDXA(Kevex, Sigma, 분해능 137 eV)를 사용하여 분석하였다. 광흡수 특성은 uv-vis-nir 스펙트로포토미터(Hitachi, U3501)에 장착된 적분구를 사용하여 확산반사 방법으로 180~2600 nm 파장 영역에서 측정하

고 환산하여 구하였으며, 표준물질로는 MgO 소결체판을 사용하였다. ESCA 시스템(Physical Electronics, PHI 5700)을 사용하여 철 이온의 ESCA 스펙트럼을 구하였으며, 측정시 고려청자내에 포함된 철 이온이 극히 적기 때문에 분석에 필요한 ESCA 스펙트럼을 얻기 위하여 주의 깊게 안정된 상태에서 장시간 측정이 필요하였다.

유약에 칼슘섞어 빛 흡수한 후 반사 유도

고려청자 시편의 벽개면을 300배로 확대하면 〈그림 1〉과 같이 유약층은 유리질로 되어있고 태토층은 다결정(ceramics)으로 되어 있음을 알 수 있고, 유약층과 태토층 사이에는 계면이 존재함을 알 수 있다. 유약층과 태토층의 결정성 여부는 X선 회절 방법으로도 확인하였다. 12세기에 강진군 대구면 사당리 제23호 가마에서 제작된 고려청자(12SD023)의 조성을 보면 태토층은 알루미늄 12.89%, 규소 51.88%, 칼륨 3.74%, 칼슘 0.53%, 티타늄 0.47%, 철 0.95%, 산소 29.53%로 조성돼 있으며, 유약층은 알루미늄 8.84%, 규소 47.38%, 칼륨 4.26%, 칼슘 12.80%, 철 0.54%, 산소 26.18%로 조성돼있다. 이러한 조성은 다른 연구자들의 결과와 오차범위내에서 일치하였으며, 특기사항은 칼슘의 경우에 유약층이 태토층에 비하여 24배나 많다는 것이다. 유약층에 칼슘을 많이 포함시킨 것은 유약층을 비정질 유리층으로 만들어 유약층과 태토층 계면에서 반사율을 높여 품위있는 은은한 고려청자의 비색을 구현하고 매끄러운 표면을 갖는 고급 자기를 만들려는 고려인의 뜻이 담겨 있다.

고려청자 시편(12SD023)의 광흡수 스펙트럼을 주의 깊게 측정하면 〈그림 2〉와 같다. 그림에서 보면 유약층이나 태토층 모두 336 ㎚에서 강력한 강한 광흡수 피크가 나타나고, 또한 757 ㎚영역, 1086 ㎚ 영역, 1878 ㎚ 영역에서 뚜렷한 피크현상이 나타난다. 대조용으로 측정한 조선설백자(21SJW001)의 광흡수 스펙트럼과 비교해보면 고려청자에서 나타난 336 ㎚, 757 ㎚, 1086 ㎚의 광흡수 스펙트럼 피크는 고려청자 속에 포함되어 있는 철 이온에 의한다고 볼 수 있다. 그러므로 고려청자 내의 철 이온의 전자상태와 이들 철 이온과 고려청자의 광흡수 스펙트럼 사이의 관계를 밝혀내면 더욱 확실한 고려청자색의 발색 원인을 알아

청자상감모란문항(고려) 국보 제98호

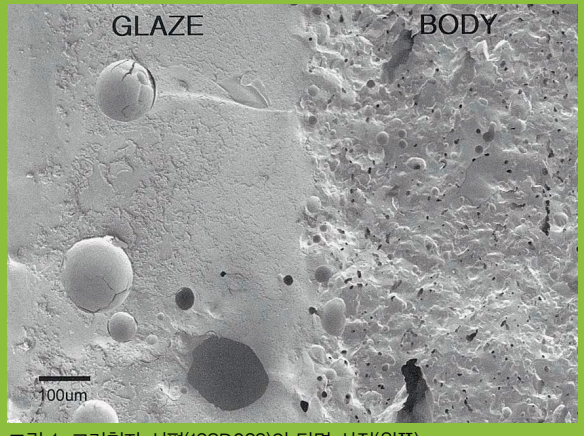

그림 1. 고려청자 시편(12SD023)의 단면 사진(왼쪽)

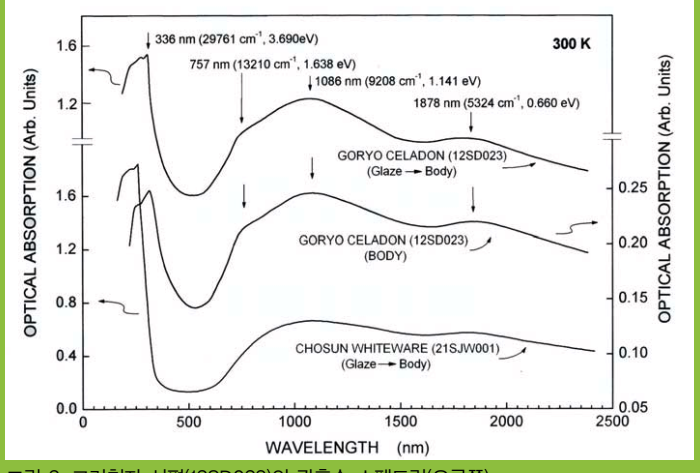

그림 2. 고려청자 시편(12SD023)의 광흡수 스펙트럼(오른쪽)

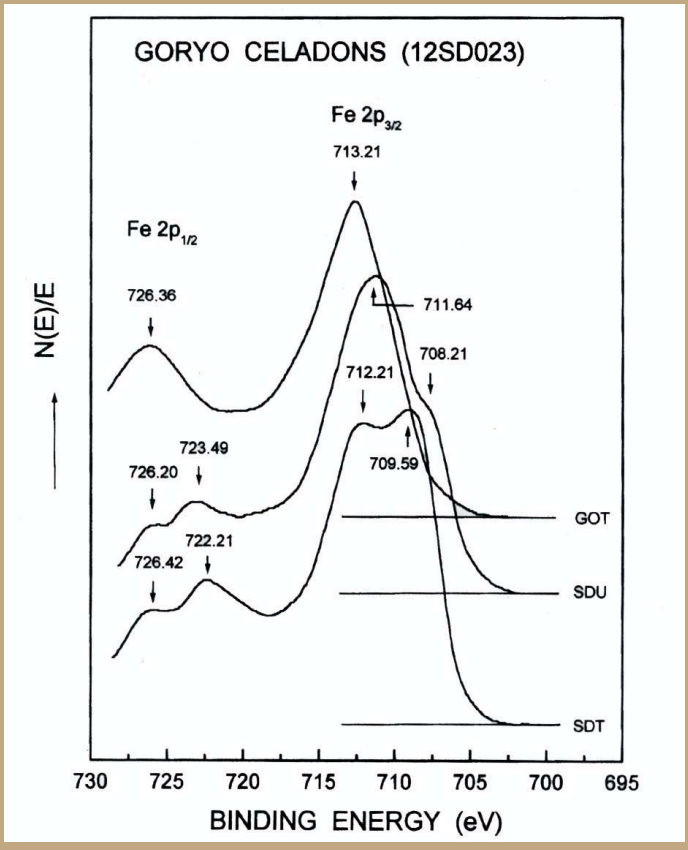

그림 3. 소성 전의 고려청자 태토층(GOT), 고려청자 시편(12SD023)의 유약층(SDU)과 태토층(SDT)의 ESCA 스펙트럼

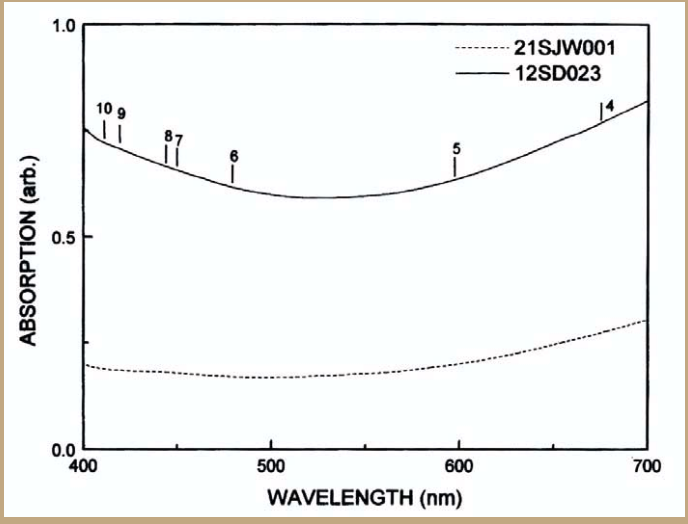

그림 4. 가시광 영역에서 고려청자 시편(12SD023)의 광흡수 스펙트럼과 $Fe^{2+}(O_h)$ 이온의 광흡수선

낼 수 있을 것이다.

고려청자 시편(12SD023)의 ESCA 스펙트럼을 측정하면 〈그림 3〉과 같다. 그림에서 고려청자를 소성하기 전의 태토층에서 구한 ESCA 스펙트럼(GOT)은 726.36 eV에서 $Fe\ 2p_{1/2}$ 피크가 나타나고 713.21 eV에서 $Fe\ 2p_{3/2}$ 피크가 나타나고 있다. α-Fe_2O_3에서 727 eV와 713 eV의 피크와 비교해 보면, 이들 피크는 Fe^{3+} 이온에 의한 피크임을 알 수 있다. 고려청자 시편의 유약층에서 구한 ESCA 스펙트럼(SDU)과 태토층에서 구한 ESCA 스펙트럼(SDT)을 보면, 고려청자 시편 유약층(SDU)의 경우 726.20 eV와 711.64 eV에서 Fe^{3+} 이온에 의한 피크가 나타나고 723.49 eV와 708.21 eV에서 Fe^{2+} 이온에 의한 피크가 나타나며, 태토층(SDT)의 경우 726.42 eV와 712.21 eV에서 Fe^{3+} 이온에 의한 피크가 나타나고 722.21 eV와 709.59 eV에서 Fe^{2+} 이온에 의한 피크가 나타난다. 고려청자를 환원성 분위기에서 소성하면 Fe^{3+} 이온이 Fe^{2+} 이온으로 환원되어서 고려청자 내부에는 Fe^{2+} 이온(FeO)이 대부분임을 알 수 있다. 〈그림 3〉에서 고려청자 시편의 유약층 부분에서 Fe^{3+} 이온에 의한 711.64 eV 피크가 Fe^{2+} 이온에 의한 708.21 eV 피크보다 크고 태토층에서는 반대로 Fe^{2+} 이온에 의한 피크가 약간 큰 것은 고려청자가 자연 속에서 천년을 견디어 오면서 약간의 산화가 표면에서 진행되었기 때문이다.

백자는 빛 흡수없이 단순 반복 복사

$Fe^{2+}(O_h)$ 이온의 기저준위인 $^5T_2(^5D)$에서 가시광 영역인 여기준위로의 광흡수선을 구하면 가시광 영역에서 10개의 흡수 준위가 존재한다. 가시광 영역인 400 ㎚에서 700 ㎚ 영역까지 광흡수 특성을 구하면, 〈그림 4〉와 같이 조선백자(21SJW001)의 경우 가시광 영역에서 흡수가 거의 없고 반사만 일어나기 때문에 눈처럼 흰 백색이 나타난다. 고려청자(12SD023)의 경우 조선백자에 비하여 광흡수량은 증가되고 있다. 결정장 이론으

도자기 제작과정

로부터 구한 $Fe^{2+}(O_h)$ 이온에 의한 광흡수 피크를 고려청자의 광흡수 곡선에 대응시키면 〈그림 4〉에서와 같이 4번에서 10번까지 대응된다. 고려청자의 청자색 영역에서는 5번 흡수선인 597 ㎚에서 6번 흡수선인 479.85 ㎚까지 $Fe^{2+}(O_h)$ 이온에 의한 흡수선이 존재하지 않음으로써 479.85~597 ㎚ 영역에서 광반사가 가장 크다. 그러므로 이 영역의 빛이 반사되어서 고려청자의 청자색이 된다.

고려청자 시편(12SD023)의 전기저항은 1.84~9.27 $\times 10^{11}$ Ω · cm이고, 운반자(carrier) 농도는 9.45$\times 10^{6}$~2.51$\times 10^{7}$ cm^{-3}이며, Hall 이동도(mobility)는 0.71~3.48 $cm^2/V \cdot s$로 주어지고 , n형 반도체이다.

고려청자 시편(12SD023)의 광학적 에너지 간격은 6.628 eV이고 325 ㎚의 자외선으로 여기시킬 때 410 ㎚ 영역의 청색-자외선 영역에서 강한 발광이 나타나며 748 ㎚ 영역의 적외선 영역에서 약한 발광이 나타났다. 한편, 본 연구는 한국과학재단 목적기초연구사업으로 9세기부터 14세기까지 고려청자를 제작하였던 전라남도 강진군 대구면에 있는 106개의 가마에서 채취한 시편과 15세기에서 17세기까지 경기도 광주시를 중심으로 조선백자를 제작하였던 72개의 가마터에서 채취한 시편을 중심으로 고려청자 및 조선백자의 전기적 광학적 특성을 규명해본 것임을 밝혀둔다. ST

글쓴이 김화택은 전남대학교 문리과대학 물리학과 졸업 이학사, 동대학원 물리학과 석사과정 졸업 이학석사, 동국대학교 물리학과 박사과정 졸업 이학박사. 현재 전남대학교 명예교수

글쓴이 진문석은 전남대학교 물리학과 졸업 이학사, 동대학원 물리학과 석사과정 졸업 이학석사, 박사과정 졸업 이학박사. 현재 동신대학교 전자공학과 부교수