

수열법에 의한 산화물 단결정 성장

이영국

한국화학연구원 화학소재연구단 소자나노재료연구센터

Growth of Oxides Single Crystals by Hydrothermal Method

Young Kuk Lee

Korea Research Institute of Chemical Technology, Advanced Materials Division, Device Nanomaterials Center

요 약

수열법으로 압전수정, 방해석 및 산화아연 단결정을 성장하고 각종 결함 및 성장된 단결정의 구조적, 화학적, 물리적 특성을 고찰하였다. 수열법은 직접 용융법으로 단결정을 성장할 수 없는 재료의 결정 성장에 많이 이용되며 수정의 경우, 용액의 점도가 매우 높고 유리화하는 성질이 있어 직접 용융으로 단결정을 성장할 수 없다. 방해석과 산화아연의 경우 용융하였을 때 분해되기 때문에 직접 용융법으로 단결정을 성장할 수 없어 수열법이 사용된다. 본 고찰에서는 수열법의 성장 원리와 성장 방법, 결함 검출 방법 및 물리적, 화학적 특성 측정 등을 다루었으며 또한 산업화 적용에 대하여 다루었다.

1. 서 론

수열법은 물을 매체로 하여 고온고압에서 물질의 물리화학적 특성, 천연광물 생성과정의 시뮬레이션, 화합물의 분말합성 및 단결정 성장 등을 연구하는 분야이다. 본 연구에 고찰한 수열법은 고온고압의 열수상태에서 단결정 성장에 관한 것으로 고온에서 상전이를 하는 재료, 고온에서 분해되는 재료 등의 단결정 성장에 응용된다.¹⁾

수정은 573°C에서 알파상에서 베타상으로 파괴적 상전이가 일어나므로 이 온도 이상에서 성장하면 냉각과정에서 상전이온도를 거치면서 균열이 발생하며, 균열이 없는 단결정은 수열법과 같이 저온에서만 성장이 가능하다. 원료로써 천연에서 산출되는 규석을 그대로 사용하기 때문에 원료에 존재하는 규산염 함유물과 알루미늄, 철 등의 불순물이 성장된 결정내로 함유되어 전위발생의 근원으로 작용하거나 색중심(color center)을 형성하게 된다. 또한 종자결정에 존재하는 여러 가지 결함들이 성장된 단결정으로 전파하는데 특히 종자결정의 전위중 <0001> 방향의 전위는 성

장영역으로 모두 전파된다. 전위는 크기가 수 Å 이기 때문에 그 자체가 소자의 성능을 저해하는 결함은 아니다. 그러나 압전소자 제조과정중 에칭과정을 거치면서 전위의 일부가 10~100 μm 크기의 에칭채널(etch channel)로 변환되어 결정적인 결함으로 작용하게 된다. 함유물 또한 압전소자의 제조와 기능에 문제가 되는 결함으로 통신기기의 사용주파수가 GHz대로 높아짐에 따라 수정편의 두께는 수십 μm로 얇아져서 함유물의 크기와 비슷하게 된다. 이 경우 수정편에 존재하는 단 하나의 함유물에 의해서도 박편이 파괴되거나 기능이 저하된다. 이러한 결함들을 제어하기 위하여 원료로써 성장된 인공수정^{2,3)}이나 정제된 용융 실리카^{3,5)}를 사용하기도 하고, 전위밀도가 낮은 것으로 보고된 +X 섹터에서 채취된 종자결정^{6,9)}을 사용하기도 한다. 본 논문에서는 천연원료와 합성원료를 사용했을 때 성장된 결정의 결함에 대한 고찰, 종자결정의 배치법에 따른 함유물농도의 변화, 같은 결정내에서 성장면의 중력방향에 각도 차이에 따른 전위 및 함유물의 농도변화 등을 고찰하였다.

방해석은 800°C 근처에서 CO₂가 분해되므로 직접 용융에 의한 단결정 성장은 어렵고 고온 용제법, TSZM(Traveling Solvent Zone Melting)법 및 수열법 등으로 성장된다. 용제를 사용하는 고온 용제법이나 TSZM법의 경우 용제가 불순물로 함유되며 큰 온도구배로 인한 열응력이 성장된 결정내에 잔류하여 균열 발생이 원인이 된다. 이에 비해 수열법은 CO₂의 분해를 억제할 수 있고, 불순물이 없으며 낮은 온도구배를 사용하므로 잔류 열응력도 거의 없는 단결정을 성장시킬 수 있다. Balascio 등¹¹⁾과 Kinloch 등¹²⁾은 K₂CO₃가 방해석 성장에 효과적인 광화제로 보고한 바 있으나, 광화제의 강한 부식성 때문에 고가이며 파손되기 쉬운 백금 내장용기를 사용하였다. 본 연구에서 선택한 NH₄Cl 광화제의 경우 저온에서도 용해도가 높지만 자발핵생성 경향이 강하여 종자결정위에서의 성장이 어렵기 때문에 현재까지 단결정 성장에 관한 보고는 없다. NH₄Cl은 열수상태에서 철에 대한 부식성이 강하므로 autoclave 내부를 내장해야 하는데 저가이고 가공성이 좋은 테프론을 최초로 적용하였으며 자발핵생성을 억제하여 종자결정위에서만 결정이 성장하는 첨가제를 개발하였고, 첨가제의 역할에 대해 고찰하였다.

산화아연은 용제법과 수열법으로 성장되는데 용제법^{13,14)}의 경우 KOH를 용제로하여 400~500°C의 온도범위에서 5~10°C/hr의 냉각속도로 서냉하여 단결정을 성장한다. 성장속도는 0.05~1.0 mm/day이며 성장된 단결정의 외형은 육각판상과 침상형으로 최대 약 15 mm까지 성장하는 것으로 보고되었다.¹⁴⁾ KOH 용제내에 용해된 산화아연은 자발핵생성 경향이 강하여 단결정을 얻기가 비교적 용이하나 성장방향의 이방성이 크기 때문에 성장된 단결정의 각형비 (aspect ratio)가 10~30으로 매우 커서 벌크 단결정을 성장하기가 어렵다. 또한 용제가 불순물로 함유되기 때문에 결정이 물성이 일정하지 않다. 수열법¹⁵⁻²²⁾의 경우 KOH를 광화제로 하여 300~400°C의 온도범위, 10~30°C의 온도구배로 단결정을 성장한다. 성장속도는 0.1~0.2 mm/day이며 성장된 단결정의 외형은 c축 방향이 긴 육각주상이다. 이 방법으로 성장된 산화아연 단결정의 각형비는 2~5로 벌크 단결정의 성장이

가능하나, 성장된 단결정의 c면의 단면적은 거의 증가하지 않기 때문에 압전소자로의 응용이 어렵다. 본 연구에서는 a축 및 c축의 성장속도를 제어할 수 있는 첨가제를 개발하여 각형비가 작은 등방주상의 산화아연 단결정을 성장하고 이러한 첨가물의 영향에 대하여 고찰하였다.

2. 이론적 고찰

2.1. 물리화학적 고찰과 수열역학

포화용액의 결정화과정중 용질화합물의 몰 수 변화에 따른 자유에너지의 차는 아래와 같이 주어진다.

$$G=f(T, P, n_1, n_2, \dots, n_i) \tag{1}$$

$$dG=(\delta G/\delta T)_{P,n}dT+(\delta G/\delta P)_{T,n}dP+(\delta G/\delta n_1)_{P,T,n}dn_1+(\delta G/\delta n_2)_{P,T,n}dn_2 \tag{2}$$

여기서 n_i 는 전체 성분의 mole 수이고 n_j 는 하나의 성분을 제외한 몰 수이다.

자유에너지의 변화는 아래의 식으로 표시될 수 있다.

$$(\delta G/\delta n_i)P, T, n=\mu_i \tag{3}$$

이 때 온도와 압력이 일정하다면 식 (2)는 다음과 같이 주어지고,

$$dG_{P,T}=\mu_1dn_1+\mu_2dn_2+\dots, \text{ 또는 } dG_{P,T}=(\sum \mu_i dn_i)_{P,T} \tag{4}$$

이 식을 다시 적분하면 다음과 같이 주어진다.

$$G_{P,T}=\sum \mu_i n_i \tag{5}$$

(5)식을 미분하면 다음의 식으로 주어지고,

$$dG_{T,P}=n_1d\mu_1+n_2d\mu_2+\dots+n_id\mu_i+\mu_1dn_1+\mu_2dn_2+\dots+\mu_idn_i=\sum n_id\mu_i+\sum \mu_idn_i \tag{6}$$

(4)식과 (6)을 풀면 다음의 식을 얻을 수 있다.

$$\sum n_id\mu_i=0 \tag{7}$$

식 (7)은 온도와 압력이 일정한 상태에서 몰 수가 변화하는 모든 계에서 적용되는 식이다. 여기서 고체 A를 n_A 몰 만큼 포함하고 n_{iA} 만큼 부분 용해

가 가능한 n_B 몰의 용매 B 를 가정하면 이 계의 자유에너지는 다음과 같이 표현된다.

$$G = n_A \mu_A + n_{1,A} \mu_{1,A} + n_B \mu_B \quad (8)$$

민일 용질 A 의 용해과정이 계속되면 자유에너지는 아래의 식으로 표현되고

$$G + dG = (n_A - dn) \mu_A + (n_{1,A} + dn) \mu_{1,A} + n_B \mu_B \quad (9)$$

상온상압하에서 위의 식과 관련된 자유에너지의 차는 다음과 같다.

$$dG = (\mu_{1,A} - \mu_A) dn \quad (10)$$

$\mu_{1,A} < \mu_A$ 이면 dG/dn 은 음의 부호를 갖게 되어 용해과정은 자발적으로 일어나게 될 것이다. $\mu_{1,A} > \mu_A$ 이면 용질 A 의 석출이 일어나서 화학 퍼텐셜(chemical potential)은 감소하게 되고, $\mu_{1,A} = \mu_A$ 이면 계는 평형상태에 다다르게 된다. 결과적으로 용질의 성분은 화학 퍼텐셜이 높은 상에서 화학 퍼텐셜이 낮은 상으로 상전이를 하게 되며 상전이는 두 상의 화학 퍼텐셜이 같아지게 될 때까지 계속된다. 위의 상전이와 관련된 과정은 비평형 과정의 경우 dG 가 용액내 다른 성분의 화학 퍼텐셜과 농도에 무관할 때만 가능하다. 그런데 대부분의 수열 단결정성장 연구는 온도구배가 있는 상태에서 진행되며 종자결정위에서 단결정을 성장되는 공정은 다음의 두 가지 종류가 있다.

- 1) 용액에의 용해와 종자결정으로의 대류에 의한 물질이동 등을 포함한 고체 물질의 재결정화.
- 2) 성장영역으로의 대류에 의한 물질이동의 영향에 의한 원료 혼합물의 분해와 용해된 각성분의 종자결정위에서의 상호작용.

종자결정위에서의 결정성장 방법은 용액과 결정표면 사이의 계면에서 일어나는 거시적 과정과 미시적 과정을 동시에 해석함으로써 가능해진다. 용액의 조성과 농도, 온도와 압력, 수열역학조건과 상들간의 접촉표면조건 등은 원료의 용해속도, 물질이동 및 새로운 상의 형성가능성 등을 결정하는 중요한 물리, 화학적 변수가 된다.

등온화학반응은 아래의 van't Hoff 식으로 주어진다.

$$\Delta G_{p,T} = RT \ln \pi a' - RT \ln K_a \quad (11)$$

여기서 $\pi a'$ 은 $\pi(a'_i, \gamma_i)$ 로 주어지는 활동도의 함수이고, K_a 는 열역학적 평형상수, γ_i 는 활동도 계수, a'_i 는 용액에 녹은 원료의 초기 비평형 활동도(initial non-equilibrium activity), a_i 는 용액에 녹은 원료의 평형 활동도이다. (11)의 식으로부터 ΔG 는 $\pi a'$ 과 K_a 에 영향을 받으며 다음과 같은 관계가 있다.

$$\pi a' < K_a; \Delta G < 0 \quad (12)$$

$$\pi a' < K_a; \Delta G = 0 \quad (13)$$

$$\pi a' < K_a; \Delta G > 0 \quad (14)$$

(12)의 경우 반응은 비가역적이고 (13)의 경우 평형상태에 다다르며 (14)의 경우 반응은 가역적이다. 결과적으로 (11)의 식은 다음과 같이 표시될 수 있다.

$$\Delta G = RT \ln(a/a'_i) \quad (15)$$

여기서 a/a'_i 는 상대과포화도의 개념이다.

민일 활동도계수가 1에 가까운 값을 갖거나 주어진 영역에서 활동도계수가 농도와 무관하다면 (11)식의 활동도계수는 몰 비로 대체할 수 있고 (15)는 다음의 식으로 표현할 수 있다.

$$\Delta G = RT \ln(S/S'_i) \quad (16)$$

여기서 S'_i 는 과포화 용액의 불포화 평형농도(undersaturated solubility equilibrium concentration of the supersaturated solution)이다. S/S'_i 는 상대과포화(relative supersaturation) 또는 과포화도(degree of supersaturation)로 알려져 있다.

2.2. 수열용액, 용해도와 결정화 동력학

열역학에서 수열용액은 이상적인 액체로 간주되어진다. 그러나 실제로는 용질과 용액사이 강한 상호작용이 존재하며 따라서 Raoult의 법칙을 완벽하게 적용할 수는 없다. 실제 수열용액은 이상적인 액체와는 다르며 이러한 사실을 이해하기 위해서는 용제가 다양한 화합물의 용해나 결정화과정에 미치는 영향에 대한 정확한 이해가

필요하다. 광화제의 종류와 농도는 수열반응의 종류와 제 특성, 예를 들면, 출발물질의 용해도, 상들의 양, 상들의 조성 및 생성된 상의 양 및 성장기구 등을 결정하는 요소이다. 평형상태에 도달했을 때 변화된 Gibbs 자유에너지 값들은 광화제가 다른 상으로 전이함에 따라 변화하며 그 반응식은 아래와 같다.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = RT \ln K,$$

혹은 $K = \exp(-\Delta H/T) \exp(\Delta S/R)$ (17)

위의 식은 엔탈피, 엔트로피가 평형상수에 미치는 영향을 나타내며 온도와 압력이 일정한 경우 용해도의 엔탈피와 엔트로피는 용제의 종류에 따라 변화함을 표시한다. 그런데 실제용액에 있어서 용해도를 설명할 수 있는 이론은 아직까지 정립되지 않았다. 유전상수가 높고 용질의 화학결합과 유사한 결합을 하는 용제의 용해도가 높다고 알려진 실험적 고찰이 잘 적용되는 경우가 많다. 이러한 실험법칙은 용질과 용매 사이에 특별한 상호작용이 존재할 때에는 잘 적용되지 않는다. 물질의 합성과 재결정 또는 종자결정위에서의 성장은 대부분 다른 용제에서 이루어진다. 다음의 조건들은 가장 적합한 용제를 찾기 위하여 반드시 고려해야 하는 원칙들이다.

- 1) 성장하고자 하는 물질이 congruent 용해를 할 것.
- 2) 온도와 압력의 변화에 따라 용해도의 차이가 클 것
- 3) 성장하고자 하는 물질의 절대 용해도가 클 것.
- 4) 용액 내에서 이동이 자유로운 착화합물을 쉽게 형성할 것.
- 5) 용질의 원자가가 원하는 상태로 유지되도록 적당한 산화-환원 퍼텐셜을 가질 것.

용질과 용제 사이에 상호작용하는 현상을 solvation 이라 한다. 용제의 분자가 용해된 용질분자 혹은 이온과 연결되어 이루어진 복합물의 형태가 solvate이다. 반응물의 종류에 따라서 결합력이 다른 여러 가지 solvation 과정이 관찰되며 생성되는 solvate 또한 여러 가지가 있다. 그러므로 solvation 과정을 명확하게 표현할 수 있는 유일한 물리적 변수를 정의하는 것은 불가능하다. 단원자

로 구성된 이온간에도 각각의 전자의 구조, 이온가 및 이온반경의 차이가 있고 여러 가지 화합물로 구성된 용제 분자에서는 이러한 차이가 더욱 크게 된다. 그러므로 solvated 된 이온들은 그들과 연결된 용제분자의 수, 결합력 그리고 이러한 차이로 유도되는 점도, pH 및 전도도 등의 차이로 인해 그 종류가 매우 많게 된다. Solvation 과정의 본질은 용제-용질간에 형성되는 착화합물에 의해 결정된다. 균질수용액의 solvation 과정은 활성화된 착화합물 이론(activated complex theory)으로 설명이 가능하다. $A+B \leftrightarrow X^*$ 의 반응에서 생성물 (X^* 는 활성화된 착화합물임)과 속도상수 ξ 간의 관계는 다음식으로 표시된다.

$$\xi = (kTK^*/h)(v_A v_B / v^*)$$
 (18)

또한 활성화된 착화합물 X의 농도는 다음의 식으로 구할 수 있다.

$$[X^*] = K^*(C_A)(C_B)v_A v_B / v^*$$
 (19)

여기서 h 는 플랑크 상수이며 K^* 는 활성화된 착화합물의 평형상수, C_A 와 C_B 는 각각 조성 A, B의 농도, v_A, v_B, v^* 는 각각 A, B 및 활성화착화합물의 활동도계수이다. 용제가 균질하지 않은 non-specific solvation에서, 즉 용제와 용질간의 상호작용이 균질하지 않고 연속적이지도 않을 때의 상호작용은 이온결합 화합물의 경우에 중요한 역할을 한다. 또한 전자기적 연결(electrostatical link)에서의 ξ 는 다음과 같이 주어진다.

$$\ln \xi = \ln \xi_0 + e^2 / 2\epsilon k T \cdot [Z_A^2 / r_A + Z_A^2 / r_B - (Z^4 + Z_B) / r_*] + 3/4 \cdot \epsilon k T (\mu_A^2 / r_A^3 + \mu_B^2 / r_B^3 - \mu_*^2 / r_*^3)$$
 (20)

여기서 r_i 는 입자들의 반경, μ_i 는 입자들의 쌍극자 모멘트, Z 는 하전수, k 는 볼츠만 상수, T 는 온도, e 는 전자의 하전량이다. 위의 식으로부터 속도상수의 대수값은 유전상수의 역수에 비례함을 알 수 있다.

이제 물의 수열성장에서의 역할에 대하여 고찰해 보기로 하자. 물은 수열용액의 주성분이고 쉽게 화학적 조성이 변하는 특성을 가지고 있다. 수열실험에 사용되는 모든 용제는 용질을 녹이고, 재결정하는 힘과 물과 전해질의 연결에 관련된

힘을 고려하면 각각의 성질은 아주 다르다. 특히 각 용액의 특성은 순수한 물의 구조와 물리화학적 특성에 큰 영향을 받으며 전해질 수용액 내에서 착이온의 형성은 물의 구조적인 특성, 즉 방향성 수소결합을 가진 구조수(structural water)가 존재하기 때문에 가능하다. 결국 수용액의 수열특성을 이해하기 전에 순수한 물의 특성을 고찰하는 것이 중요하며 물에 존재하는 수소이온은 화합물의 용해도에 중요한 영향을 미친다.

2.3. 용해도의 열역학적 고찰

용해도는 잘 알려진 다음의 식으로부터 고찰한다.

$$\Delta G_{sol}^{\circ} = \Delta H_{sol}^{\circ} - T\Delta S_{sol}^{\circ} \quad (21)$$

$\Delta G_{sol}^{\circ} < 0$ 이면 용해과정이 일어나고 $\Delta G_{sol}^{\circ} = 0$ 이면 계는 평형상태를 유지하게 되며 $\Delta G_{sol}^{\circ} > 0$ 이면 재결정화가 열역학적으로 가능해진다. 엔탈피의 변화는 아래의 세 가지 경우를 고려할 수 있다.

- 1) 전체 온도범위에서 $\Delta H_{sol}^{\circ} < 0$
- 2) 저온영역(성장영역)에서는 $\Delta H_{sol}^{\circ} > 0$, 고온영역(용해영역)에서는 $\Delta H_{sol}^{\circ} > 0$

- 3) 전체 온도범위에서 $\Delta H_{sol}^{\circ} < 0$

또한 (21) 식에서 엔트로피를 고려하면 ΔH_{sol}° 의 경우와 같이 온도가 증가함에 따라 ΔS_{sol}° 또한 아래의 세 가지 유형으로 변화한다.

- 1) 전체 온도범위에서 $T\Delta S_{sol}^{\circ} < 0$
- 2) 저온영역(성장영역)에서는 $T\Delta S_{sol}^{\circ} > 0$, 고온영역(용해영역)에서는 $T\Delta S_{sol}^{\circ} > 0$

- 3) 전체 온도범위에서 $T\Delta S_{sol}^{\circ} < 0$

첫 번째의 경우 엔트로피는 용해를 증가시키며 두 번째의 경우 용해를 증가시키거나 감소시키며 세 번째의 경우 엔트로피는 용해를 감소시키는 작용을 한다. 대부분의 경우 액상에 존재하는 고체물질의 용해도는 제한된다. 용해도는 용해과정을 결정하는 중요한 물리화학적 변수로 용해의 반응속도를 결정한다. 용해도는 물질의 본질, 응집상태, 온도와 압력 등에 영향을 받으며 용해도와 이러한 요소들간의 정량적인 관계식은 다음과 같다.

$$(\delta \ln S / \delta T)_p = (Q_2 / RT^2)(\delta \ln a_2 / \delta \ln S_{p,T}) \quad (22)$$

여기서 S 는 고체물질의 용해도, a_2 는 고체물질의 활동도, Q_2 는 포화용액에서 용질의 1몰당 용해열, R 는 가스상수이다.

고체물질의 용해는 두 과정으로 나누어서 생각할 수 있다: 1) 고체물질의 용융 2) 두 액체의 혼합. 고체물질의 이상적인 용해도를 고찰하면 두 번째 과정의 반응열은 0이고 \bar{Q}_2 는 고체물질의 용해열과 같게 된다: $\bar{Q}_2 = \lambda_{melting}$ 이고 이 값은 용제의 선택과는 무관하다. 그리고 $\delta \ln a_2 / \delta \ln S_{p,T} = 1$ 이면 (2-22)식은 다음과 같다.

$$(\delta \ln S / \delta T)_p = \lambda_{melting} / RT^2 \quad (23)$$

이 경우 식의 오른쪽이 0보다 큰 값을 가지면, 즉 성장온도가 증가하게 되면 이상적인 액체 내에 녹은 고체물질의 이상적인 용해도는 증가하게 된다. 모든 고체물질의 용해도의 용액 및 압력의존성은 다음의 식으로 표시된다.

$$(\delta \ln S / \delta T)_p = (V_{solid}^{\circ} - V_{liquid}^{\circ}) / RT^2 (\delta \ln a_2 / \delta \ln S_{p,T}) \quad (24)$$

여기서 V_{liquid}° 는 용액내 용해가 가능한 물질의 부분 몰랄부피이고 V_{solid}° 는 그 물질의 고체상일때의 몰랄 부피이다. 이상적인 용액의 경우 $\delta \ln a_2 / \delta \ln S_{p,T} = 1$ 이므로 (24)식은 다음과 같이 주어진다.

$$(\delta \ln S / \delta T)_T = (V_{solid}^{\circ} - \bar{V}_{liquid}^{\circ}) / RT \quad (25)$$

위의 관계식에 의하여 이상적인 용액에서, 만일 용해가능한 물질의 몰랄 부피가 용융중에 증가한다면, 용해도는 압력이 증가함에 따라 감소한다. 유사하게 만일 $V_{solid}^{\circ} > \bar{V}_{liquid}^{\circ}$ 이면 용해도는 압력이 증가함에 따라 증가하게 될 것이다(이것은 액체의 부분부피가 용융염의 부피와 같을 때이다).

최근 들어 수열화학분야에서 이러한 이론을 검증하는 여러 가지 실험자료가 보고되고 있지만 수열매체의 완전한 물리화학적 해석은 이루어지지 않고 있다. 그러나 수열법으로 단결정을 성장할 때 위의 이론에 대한 정확한 이해와 수열매체의 육성요소 측정 없이는 양질의 단결정을 성장하는 것이 불가능하다. 실험으로 측정되는 요소는 점도, 유전상수, 압축률 및 팽창계수가 있다. 확산은 점도에 반비례하므로 점도가 낮은 수열 성장에서는 확산과정이 빠르며 이러한 이유로 수열법

에서는 결정면이 잘 발달한 단결정이 성장된다. 또한 성장속도가 크고, 성장계면의 확산층이 좁으며, 조성적과냉과 수지상(樹枝狀) 성장이 잘 일어나지 않는다. 물이 아닌 수용액의 경우도 농도가 낮으면 점도 거동은 물과 비슷한 경향을 보인다. 1 몰 NaOH의 경우 상온에서 점도는 물의 1.25배 정도이며 이 수용액이 수열용액으로 전환될 때 점도는 1/100 정도로 낮아질 것으로 예상된다.²⁴⁾

유전상수도 용액의 중요한 특성중의 하나이다. Hasted²⁵⁾는 전해질 용액의 유전상수는 1~2 M 정도까지는 몰랄 농도에 직선적인 함수관계가 있음을 보고하였다. 일정한 압력에서 온도 증가에 따른, 또한 일정한 온도에서 압력 감소에 따른 물의 유전상수의 급격한 감소로 인해 저온저압에서 완전히 해리된 전해질은 임계지역에서 다시 강하게 결합하게 된다. Landolt-Börnstein²⁷⁾은 PTV 곡선으로부터 물의 압축율을 구하였다. 유체의 온도가 높고 밀도가 낮을수록 압축율이 커지는 현상이 발견되었다.

열팽창계수 또한 변형이 적은 단결정을 성장하기 위해서 반드시 고려해야 하는 특성으로 PTV곡선으로부터 구할 수 있다. 물의 열팽창계수는 수열상태하에서 급격하게 증가하는 경향을 보인다.

2.4. 수정의 결정구조, 결합 및 불순물의 위치

알파수정(저온수정)은 573°C에서 베타수정(고온수정)으로 상전이한다. 베타수정은 867°C에서 고온트리디마이트로 전이하며 이 상은 1470°C에서 베타크리스토파라이트로 전이하여 1727°C에서 녹아 액체 실리카가 된다.

알파수정의 결정구조는 고온상인 베타수정의 변형구조로 생각하면 쉽게 이해할 수 있다. 베타수정에서 쌍을 이룬 나선형의 실리카 사면체는 c축에 평행한 나선축인 6₄ 또는 6₂를 따라 나선형으로 배열되어 있다. 두 개의 나선형 사슬은 6회 나선축내에서 서로 2회 회전축의 대칭을 가지며 이 사슬들은 6회축의 중심에 c축을 따라서 채널을 형성한다. 베타수정은 6 또는 8개의 사면체로 구성된 불규칙한 모양의 고리들을 가지며 따라서 공간군은 사면체 나선구조의 좌우수계(handedness)에 따라 P6₄22 또는 P6₂22가 된다. 베타수정이 1

기압에서 573°C 이하로 냉각되면 팽창되었던 베타수정의 골격이 붕괴되어 밀도가 더 높은 알파수정으로 상전이한다. 이 때 Si-O간의 평균 결합 거리는 거의 변화하지 않으나(590°C, 베타수정의 경우 1.599 Å, 25°C 알파수정의 경우 1.609 Å), Si-O-Si의 결합각은 150.9°에서 143.61°로 급격히 감소하게 된다. 사면체 망목구조의 수축은 안정된 SiO₄ 사면체가 <100>축을 따라 일정한 각(θ)만큼 회전하기 때문이다. 베타상에서 θ는 0이고 알파상에서 θ는 16.3°이다. 사면체의 회전때문에 알파상에는 베타상에서 관찰되었던 6회 나선축에 포함된 2회 회전축의 대칭법칙이 적용되지 않는 것이 나타나 있다. 대칭요소의 감소로 인해 공간군도 P6₄22에서 그 하부구조인 P3₂21으로(P6₂22의 경우 P3₂21) 바뀐다. 비록 사면체 사슬의 handedness가 상전이를 거치는 동안에도 보존되지만 알파-베타상전이를 하면서 두 개의 다른 a₁과 a₂ 트윈이 발생한다. 그 이유는 사면체가 회전할 수 있는 방향이 두 개 존재하기 때문이다. 이러한 두 개의 트윈 방향을 Dauphiné 트윈이라고 한다.

Brazil twins. 수정의 대표적인 구조 결합중의 하나로 3₁나사축과 3₂나사축에 의한 알파수정의 2개의 대장상(enantiomorph)을 브라질 트윈이라 한다. 이 트윈은 수정의 광특성과 관계가 있어 광학적 트윈이라고도 하고, {1120}회절과 관련되어 있다. McLaren 등³²⁾에 의하면 (0001)면에 큰 전단응력이 가해져서 수정이 변형될 때 (0001)면을 경계로 하여 양쪽에 브라질 트윈이 형성된다. 변형 없이 브라질 트윈이 발생하는 경우는 자수정(amethyst)과 같은 자색(紫色) 유색수정군(violet variety of colored quartz)에서 흔히 발견된다. Frondel³³⁾과 Schmetzer³⁴⁾ 등은 광분석법에 의해 주로 {1011}과 드물게는 {0111}이 자수정의 성장시 조성면(composition plane)으로 작용하여 브라질 트윈을 형성한다고 보고한 바 있으며 McLaren과 Phakey³⁵⁾는 TEM분석을 통해 이것을 검증하였으며 경계면에 걸친 displacement vector R이 1/2<1120>임을 확인하였다. Taijng과 Sunagawa³⁶⁾는 광학분석에 의해 (1011)과 같은 r 섹터(major rhombohedral sector)내에서 발견되는 조성면은 (1011)과 대칭관계에 있는 (0111) 및 (1101)면 뿐이라고 보고하였다. 결국 한 섹터내에

존재하는 브라질 트윈의 조성면은 성장면인 r 면과는 평행할 수 없다.

Dauphiné twins. 브라질 트윈들은 서로 반대적인 회전성 때문에 교차편광(cross-polarized)된 광원을 사용하면 일반현미경으로도 관찰이 가능하다. 그러나 Dauphiné 트윈들은 광학적 특성이 서로 일치하기 때문에 투과현미경으로는 관찰이 불가능하며 불산으로 시편을 처리한 후 반사현미경으로만 관찰이 가능하다. 한 분역내 (hkl) 면의 회절강도는 다른 분역의 ($\bar{h}\bar{k}l$) 위에 겹치게 되고 일치된 두 회절패턴으로부터 형성된 암시아상(dark-field image)으로부터 Dauphiné 트윈을 관찰할 수 있다. 이와 같은 방법으로 X-선 토포그래피³⁷⁾나 TEM³⁸⁾에 의해 그 상의 촬영이 가능하였고 그 결과로 Dauphiné 트윈은 완면상을 가짐이 확인되었다. 대칭과 변형 등의 제한요소 때문에 계면간의 각은 $120 \pm 2\varepsilon$ (ε 는 계면과 a 축과의 각도)로 주어진다.³⁹⁾ 결정이 알파-베타 상전이온도에서 상온으로 냉각되면 ε 는 9.5에서 3으로 감소한다.⁴⁰⁾ Dauphiné 트윈을 전기적 트윈이라고도 하는데 c 축에 수직이고 전기적으로 분극화된 한 쌍의 축이 서로 180° 회전된 상태에 있기 때문이다. 그 결과로 트윈의 한 쪽에서 c 축의 수직방향 압축에 의해 유도된 압전전하(piezo-electric charge)는 다른 쪽에 생성된 압전전하를 서로 상쇄하게 된다. 알파수정이 진동자로 응용될 때 효율을 높이기 위해서는 수정이 한 방향의 트윈만을 갖도록 해야 한다.

알파수정은 2차 ferroic이다. 트윈들은 자발변형(spontaneous strain)의 관점에서는 1차 ferroic과 마찬가지로 서로 다르지 않다. 그러나 그것들의 탄성적 compliance는 서로 다르게 나타난다. 알파수정에서 compliance 계수 s_{14} 는 두 개의 다른 Dauphiné 트윈에서 서로 다른 부호를 갖는다. 그 결과로 알파수정에 일정한 응력이 가해지더라도 두 개의 트윈에는 서로 다른 변형이 발생한다. 응력이 어느 한계치를 넘어서면 응력은 개개의 Dauphiné 트윈 분역의 방향을 반대로 바꾼다. Laughner 등⁴¹⁾이 수정의 ferrobielastic 거동을 가지적으로 관찰한 결과 상온에서 Dauphiné 트윈을 발생시키기 위한 최소의 응력은 $0.9 \times 10^8 \text{ N/m}^2 (=0.9 \text{ kbar})$ 인 것으로 밝혀졌다.

2.5. 성장결합

수정의 성장결합은 Al, Fe 등과 같은 불순물(impurity), 각종 규산염 함유물(inclusion), 전위(dislocation) 및 트윈으로 분류된다. 수정은 압전 소자 및 광학소자에도 응용되고 지수정, 황수정, 연수정, 녹수정 및 청수정과 같이 장신구에도 사용된다. 수정의 네 가지 성장결합중 전위와 트윈은 산업적 응용이나 장신구 제조시 품질을 저해시키는 요인으로 작용한다. 그러나 불순물과 함유물은 소자의 성능을 저해하는 반면 수정의 발색에 필수적인 요소이므로 전자는 이들의 제어가 필요한 반면 후자는 이들을 인공적으로 주입하려는 연구가 이루어지고 있다.

Impurity. 천연 및 인공수정에서 관찰되는 주요 불순물은 Al과 Fe가 있으며 수정격자내에서 치환형 혹은 침입형으로 존재한다.

Inclusion⁴²⁾. 천연수정에서 일반적으로 발견되는 함유물은 유체함유물(fluid inclusion), 침상형 루틸 입자, 콜로이드형태의 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 와 침상형 투르말린(tourmaline) 입자 등이다. 일반적인 상업용 합성수정에서 발견되는 함유물은 십여 가지이며 유체 함유물, 일차상함유물(Fe_2O_3 , Fe_3O_4), 이차상 함유물($\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, $\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$, $\text{Na}_3\text{FeSi}_4\text{O}_{12}$, $\text{Li}_6\text{Na}_6\text{Fe}_2\text{Si}_{18}\text{O}_{45}$)과 몇 종류의 미확인상 등으로 분류된다. 이때 $\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$, $\text{Na}_3\text{FeSi}_4\text{O}_{12}$ 및 $\text{Li}_6\text{Na}_6\text{Fe}_2\text{Si}_{18}\text{O}_{45}$ 등이 같은 위치에서 혼합되어 발견되는 것으로부터 합성수정이 성장되는 수열용액에서 안정한 상들은 수정, 유체, Fe_2O_3 , $\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$, $\text{Na}_3\text{FeSi}_4\text{O}_{12}$ 및 $\text{Li}_6\text{Na}_6\text{Fe}_2\text{Si}_{18}\text{O}_{45}$ 으로 추정할 수 있다.

유체 함유물은 수열과정으로 성장된 모든 수정에서 발견된다. 함유된 구형 유체 함유물들이 직선적인 배열로 관찰되는 것으로부터 함유물들의 생성이 성장 전위와 관계가 있음을 추정할 수 있다. 종자결정 베일(seed veil) 근처에서 관찰되는 원통형의 유체함유물은 성장초기 전위가 에칭되었음을 의미하는 증거이며 이 함유물들 위로 수정이 성장하게 된다.

$\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$ (acmite)는 수정에 존재하는 가장 일반적인 고체함유물이며 종자결정 베일과 성장된 결정의 내부 및 autoclave의 벽면 등에서 관찰된다. 이 상은 수열용액내 Fe의 농도에 무관하게 발견

되므로 넓은 범위의 [Fe]와 f_{O_2} 에서 안정한 것으로 추정된다.

$Na_3FeSi_4O_{12}$ 는 acmite와 쉽게 구별되는데 acmite에 비해 각형비가 더 크고 굴절율이 크게 관찰된다. 성장하는 수정의 표면에서 쉽게 핵을 생성하는 경향이 있고 다른 이차상이 없이 단독으로 발견되기도 한다.

$Li_2Si_2O_5$ 는 수열용액에서 미리 형성된 후 용액을 떠다니다가 성장초기의 결정표면에 흡착한다. 항상 종자결정 배일이나 그 근처에서 발견되기 때문에 성장초기에서만 안정하고 그 이후에는 사라지는 것으로 생각된다. 또한 결정내에서 방사형으로 존재하며 비교적 크기 때문에 다른 함유물들과 쉽게 구별된다.

$Li_6Na_6Fe_2Si_{18}O_{45}$ 는 인공수정에서 자주 발견되지만 그 구조에 대해서는 아직까지 밝혀진 바가 없다. 종자결정 배일과 성장된 결정의 내부에서 발견되며 하나의 고립된 상으로 존재하기 때문에 성장결정 표면에서의 핵생성에 의한 형성보다는 autoclave의 벽면에서 형성되어 수열용액을 떠다니다가 성장결정의 표면에 흡착되는 것으로 추정된다.

Dislocation. 합성수정에서 관찰되는 전위는 종자결정으로부터 파생된 것과 성장과정중 흡착된 각종 함유물로부터 새로이 생성된 두 종류가 있다.

2.6. 방해석

광학소자로 응용될 수 있을 정도의 고품위 방해석은 산출량이 극히 적기 때문에 이를 인공적으로 합성하려는 연구가 많이 시도되어 왔고 그 대표적인 예가 고온 용제법, TSZM(Traveling solvent Zone Melting)법, Czochralski법 및 수열법 등이다. 방해석은 800°C 근처에서 CO_2 가 분해되므로 직접 용융에 의한 단결정 성장은 매우 어렵고 용제를 사용하게 되면 용제가 불순물로 함유되며 큰 온도구배로 인한 열응력이 성장된 결정내에 잔류하여 균열 발생이 원인이 된다. 이에 비해 수열법은 CO_2 의 분해를 억제할 수 있고, 불순물에 의한 결정의 오염도가 낮아지며 낮은 온도구배를 사용하므로 잔류 열응력도 거의 없는 단결정을 성장시킬 수 있는 장점이 있다. 그러나 성장속도가 작아

육성기간이 비교적 길고 성장을 관찰할 수 없는 단점이 있다.

방해석의 결정성장에 대한 최초의 연구자는 1960년대 초 러시아의 Ikomikova¹¹⁾였으나 자세한 육성조건 및 결과는 보고되지 않았다. Balascio 등¹²⁾과 Kinloch 등⁷⁶⁾은 각기 독자적으로 350~400°C의 성장조건에서 K_2CO_3 를 방해석성장에 효과적인 광화제로 보고한 바 있으나, 광화제의 강한 부식성 때문에 고가의 백금 내장용기를 사용하였다. 백금 용기는 내부식성, 내열성이 우수한 내장용기이지만 고가이며 쉽게 파손되는 것이 단점이다. 또한 NH_4Cl 등과 같은 염화물 광화제의 경우 성장온도는 낮지만 자발 핵생성 경향이 강하여 종자결정위에서의 성장이 어려우며 성장속도가 낮은 것으로 알려져 있다.

2.7. 산화아연

결정구조는 육방정계로 공간군이 $P6_3mmc$ 이고 wurtzite 구조를 가지며, $a=3.2427A$, $c=5.1948A$ 로 보고되어 있다. 산화아연 단결정은 수열법 및 용제법으로 성장되며 각각은 서로 상반되는 장단점을 가진다. 용제법의 경우 KOH를 용제로하여 400~500°C의 온도범위에서 5~10°C/hr의 냉각속도로 서냉하여 단결정을 성장한다. 성장속도는 0.05~1.0 mm/day이며 성장된 단결정의 외형은 육각판상과 침상형으로 최대 약 15 mm까지 성장하는 것으로 보고되었다. KOH 용제내에 용해된 산화아연은 자발핵생성 경향이 강하여 단결정을 얻기가 비교적 용이하나 성장방향의 이방성이 크기 때문에 성장된 단결정의 각형비(aspect ratio)가 10~30으로 매우 크다. 또한 용제가 불순물로 혼입되기 때문에 결정이 불성이 일정하지 않아 전자소자에 응용이 어렵다.

수열법의 경우 용제법과 같은 KOH를 광화제로 하여 300~400°C의 온도범위, 10~30°C의 온도구배로 단결정을 성장한다. 성장속도는 0.1~0.2 mm/day이며 성장된 단결정의 외형은 c축 방향이 긴 육각주상이다. 이 방법으로 성장된 산화아연 단결정의 각형비는 2~5로 벌크 단결정의 성장이 가능하나, 성장된 단결정의 c면의 단면적은 거의 증가하지 않는다.

3. 성장 방법

3.1. Autoclave

결정성장용 autoclave는 고온고압에 견디도록 특수강으로 제작되었으며 사용온도, 사용압력 및 광화제의 pH에 따라 재질을 결정한다. 광화제가 강알칼리성 또는 강산성일 경우, autoclave의 부식에 의한 불순물의 함입을 억제하고자 할 경우에는 귀금속 또는 테프론으로 내벽을 내장한다. 스테인레스 321강은 400°C에서 파괴강도가 130 MPa이며 약알칼리성에서만 사용이 가능하다. 그러나 사용하지 않은 autoclave에서 NaOH를 광화제로 하여 SiO₂를 성장하면 autoclave의 벽면에 알칼리에 강한 acmite 피막이 형성되어 autoclave의 내알칼리성이 증가하게 된다. 이 경우 최대 3몰의 NaOH나 Na₂CO₃ 용액의 사용이 가능하다. 자수정과 황수정은 발색원소인 Fe에 대한 용해도가 큰 K₂CO₃를 광화제로 사용하므로 autoclave를 잘 부식한다. 따라서 사용 전에 NaOH로 무색수정을 성장하여 autoclave의 표면에 acmite 피막을 형성한 후 사용한다. 산화아연은 6 M의 강알칼리를 사용하므로 내부를 은(Ag)으로 내장한다. 은내장은 Cl⁻ 이온이 포함되지 않은 광화제에 안정하나 무르기 때문에 사용중에 쉽게 파손되는 단점이 있다. 방해석은 약산성의 광화제로 성장하나 성장온도가 낮기 때문에 테프론으로 내장된 autoclave를 사용한다. 테프론은 모든 종류의 광화제에 안정하고 가공성이 좋으며 저가이지만 사용온도가 280°C 이하인 단점이 있다. 대부분의 단결정이 300°C 이상에서 성장되므로 성장가능한 단결정의 종류가 제한되어 있다. 압전수정에서 관찰되는 함유물의 대부분은 autoclave에서 형성된 acmite이므로 저함유물 수정을 성장하기 위해 Ti 합금으로 제작된 autoclave를 사용한다.

결정성장용 autoclave는 일반적으로 300~600°C의 온도에서 수백 내지 수천 기압의 압력에 견디야 하므로 내경에 대한 외경의 비가 분말합성용 autoclave에 비해 매우 크다. 그러나 이 비율이 커지면 autoclave의 외부 규격에 비해 사용할 수 있는 내부공간이 줄어들어 효율성이 떨어지므로 일반적으로 2.5~4.0의 범위에서 결정하는데 본 연구에서

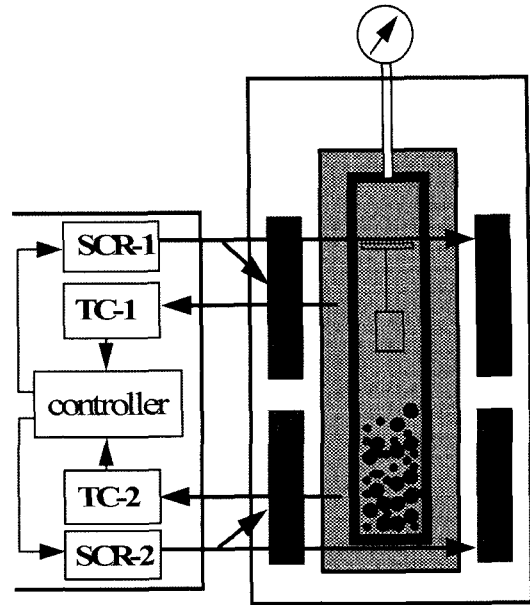


Fig. 1. Schematic diagram of autoclave, furnace and temperature control system.

는 내외경의 비가 3.0인 autoclave를 사용하였다.

본 연구에서 사용된 autoclave는 러시아 과학원 결정학연구소 및 러시아 광물합성연구소에서 제작된 것으로 최고 사용압력과 사용온도는 러시아 정부의 공인을 받은 것이다. 러시아, 일본 및 미국 등에서는 고온고압용 autoclave를 허가 없이 제조하는 것을 법으로 금하고 있으며 사용중인 autoclave도 국가로부터 정기적으로 안전성을 검사 받고 있다.

Fig. 1은 단결정 성장장치의 모식도이다. Autoclave의 몸체 상단과 하단의 중앙에 각각 5 mm 깊이의 구멍을 내어 CA형 열전대를 삽입하여 외부온도를 측정하였으며 이 열전대를 PID 조절방식의 온도조절장치에 연결하여 ±1°C의 정밀도로 온도를 제어하였다. 출력전원은 SCR 방식을 사용하였으며 최대 출력은 2 kW였다. 예상치 못한 폭발사고에 대비하기 위해서는 온도조절패널을 autoclave와 멀리 두는 것이 바람직하다. 러시아의 경우 육성로를 강철 캐비닛에 설치하여 폭발사고에 대비하며 성장도중에는 캐비닛을 절대로 열 수 없도록 하고 있다. 내부온도는 내·외부 온도보정 측정 자료를 이용하여 예측하였다.

Autoclave의 외부와 로의 내벽은 5 mm 이하로

하여 공기의 대류로 인한 온도구배의 감소를 최소화하였다. 로의 내부를 두께 3 mm의 원통형 강철판으로 막았다. 가열원은 니크롬선으로 하였으며 로의 상단부와 하단부 두 곳을 각각 3 mm의 간격으로 감았다. P-100 온도조절장치로 제어되는 2기의 2 kw급 SCR unit로부터 전원을 상단부와 하단부의 니크롬선에 각각 공급하였다. 육성로의 내부는 압력측정을 위한 지름 1.5 cm의 관을 제외한 나머지 부분을 15 cm 두께의 단열재로 채워 보온하였으며 외부는 스테인레스재로 막아 단열재를 보호하였다. 내부에 상하단 두 곳의 가열원이 있으므로 단열재를 충전할 때 단락되지 않도록 하였다. 또한 육성로를 처음 사용하기 전에 내화물의 수분을 완전히 제거하기 위하여 200°C에서 48시간 유지한 후 사용하였다.

3.2. 단결정 성장실험

압전수정. 압전수정을 성장하기 위해 사용한 autoclave의 재질은 acmite 처리된 SS 321 강과 티타늄 합금이었다. Acmite 처리된 autoclave의 경우 성장이 진행되면서 내벽에 형성된 acmite의 일부가 수열용액에 용해되어 성장된 결정에 함유물로 함유된다. 티타늄재질의 autoclave는 이러한 acmite의 혼입을 완전히 제어하기 위해 사용하였다.

원료는 천연수정을 3~5 cm 크기로 분쇄한 후 증류수로 세척하였다. 세척한 원료의 무게를 측정 한 후 바스켓에 80% 정도 채워 autoclave의 하단부에 설치하였다. 바스켓 윗부분에 앞에서 언급한 개공도 8% 정도의 원판을 설치하였다. 인공수정을 Z영역과 +X영역에서 (0001)면에 평행하게 절단하여 적당한 크기로 가공하여 autoclave 상단에 설치하였다. 종자결정의 설치는 잘 알려진 수직배열법과 본 연구에서 개발된 수평배열법의 두 가지로 하였다. 먼저 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 성장하였다. 승온과정중 종자결

정의 표면에 존재하는 잔류응력을 제거하기 위하여 250~340°C의 온도범위에 역온도구배(negative temperature gradient) 구간을 설정하여 종자결정의 표면을 0.2~0.6 mm 정도 녹여낸 후 결정이 성장되도록 하였다. 성장이 끝난 후 50/hr의 냉각속도로 상온까지 서냉한 후 결정을 회수하였다. 일부 성장실험에서는 육성후 성장부의 온도를 용해부보다 20°C 높게 24~48시간 동안 유지하여 성장된 단결정의 표면을 수열 에칭 처리하여 개략적인 전위분포를 조사하였다.

종자결정. 압전수정의 종자결정은 (0001)면으로 성장한 Z 블록에서 채취한다. (0001) 방향으로 성장된 Z 블록은 순수한 Z 영역 외에도 +X와 -X 영역이 같이 성장하게 된다. 과거에는 X 영역에서 많이 발견되는 Al 이온 때문에 이 부분에서는 종자결정을 채취하지 않았으나 Klapper 등⁸²⁾이 섹터경계를 통과하는 전위는 방향이 바뀐다는 보고를 한 후 X 영역에서 종자결정을 채취하는 X 종자결정법이 많이 사용되고 있다. 실제로 +X 영역에서 채취한 Z 종자결정의 전위밀도는 Z 영역에서 채취한 종자결정의 전위밀도에 비해 매우 낮음을 확인하였다. 그러나 수정의 방위별 성장특성상 XY의 규격이 큰 +X 종자결정을 채취하려면 Y축의 길이가 매우 큰 Z 블록이 필요하다. Y축은 성장속도가 0 mm/day에 가까우므로 이러한 블록을 성장하려면 Y 축의 길이가 긴 종자결정이 있어야 하며 이러한 종자결정은 자연에서 매우 드물게 산출되므로 이 방법을 상업용 압전수정의 생산에 적용하기는 어렵다. 본 실험에 사용할 목적으로 채취한 +X 종자결정의 X, Y 축 규격은 4.0mm이하였다.

종자결정을 채취하는 순서는 먼저 다이아몬드 휠이 장착된 절단기를 이용하여 (0001) 방향에 평행하게 두께 2.0~3.0mm의 박편을 만든 다음 Z영역과 +X 영역에서 각각 X 축 길이 30 mm, Y 축 길이 50 mm가 되도록 직사각형으로 절단하였다. 절단시 휠이 정지하면 칼날이 멈춘 부분에 변형전위(dislocation induced by mechanical deformation)가 발생하여 전체적인 전위밀도가 증가함이 관찰되어 절단중 칼날이 정지하지 않도록 하였다.

절단된 종자결정을 70°C의 포화 NH₄HF₂ 용액

에서 1~2시간 에칭한 다음 증류수로 여러번 세정한 후 30~50배율의 광학현미경을 이용하여 에치 피트(etch pit)의 수를 센 후 기록하고 연필로 종자 결정의 표면에 Y 축 및 +X 축 방향과 고유번호를 표시하였다.

종자결정은 (0001)면이 autoclave내에 수평으로 배치되는 수평 종자결정법(horizontal seeded method)과 수직으로 배치되는 수직 종자결정법(vertical seeded method)을 각각 사용하였다. 수직법은 수정 성장 연구가 시작된 초기부터 사용해 온 방법으로 대부분의 상업용 압전수정 생산공장 및 연구실에서 사용하고 있는 방법이다. 이 방법은 제한된 autoclave의 공간내에 많은 종자결정을 배치할 수 있어 생산성이 높은 장점이 있다. 특히 초기 상업용 압전수정의 주종인 Y bar 압전수정은 주로 이 방법에 의해서 생산되어 왔다. Y bar 종자결정은 길이 20~25 mm, 폭 3~5 mm의 가늘고 긴 막대형이므로 종자결정 래크에 양쪽을 고정하지 않고 위쪽에 매단 후 아래쪽은 자체의 무게에 의해서 늘어뜨려 성장한다. Autoclave의 지름방향에 X 축이 놓이므로 이 방향으로 성장되는 길이(일반적으로 Z 성장길이의 60~70% 정도)를 고려하여 종자결정의 X 축의 규격을 정하였다. 성장도중 절정이 autoclave의 벽면과 맞닿으면 결정에 균열이 발생하여 소자에 응용할 수 없게 된다.

방해석. Autoclave는 SS 321강을 사용하였으며 내부를 2 mm 두께의 테프론으로 내장하였다. 종자결정 지지대 및 원료 바스켓도 테프론으로 제작하였으며 테프론은 열에 약해 200°C 이상의 온도에서 쉽게 변형하는 특성이 있으므로 250°C에서 미리 열처리하여 사용하였다. 원료가 용해되는 부분과 결정이 성장되는 부분 중간에 확실한 온도구배가 발생하도록 개공도가 비교적 작은 3% 정도의 baffle을 autoclave의 중앙에 설치하였다. 원료는 천연 방해석 단결정을 5~10 mm 크기로 파쇄하여 사용하였으며, 광화제는 NH_4Cl , 첨가제는 HCl , NaCl , CH_3COOH 등을 사용하였다. 종자결정은 천연 방해석단결정을 (10 $\bar{1}$ 1)면에 평행하게 절단한 후 연마하여 사용하였다. 방해석은 열충격에 매우 약해 약간의 온도변화에도 균열이 발생하므로 절단과정시 접촉제는 저온용 레진을 사용

하였고 60°C 이하에서 작업하였다. 종자결정 표면의 결함은 육성된 결정에 그대로 전파되므로 표면 가공시 세심한 주의가 요구되는데, 본 연구에서는 연마제로 고순도 알루미늄 분말을 사용하였고, 연마 후 묽은 염산(5%) 수용액에서 수 초간 에칭한 후 종자결정으로 사용하였다.

결정을 성장시키는 순서는 먼저 테프론 내장용기를 autoclave에 장착시킨 후 원료 바스켓에 적당한량의 방해석 조각을 넣고 이것을 autoclave의 하단부에 넣는다. 바스켓 위에 baffle을 얹고 1~2개의 종자결정을 매단 지지대를 autoclave 상단부에 얹은 후 내부 공간의 부피를 계산한다. 이 부피에 충전율을 곱해서 얻은 부피만큼을 미리 조제한 수열용액에서 채취하여 autoclave에 붓는다. Autoclave를 닫은 후 설정된 온도(최대 260°C)에서 단결정을 성장한다. 방해석은 NH_4Cl 에 쉽게 용해되므로 온도구배를 1, 5, 10°C 매우 작게 하였다. 성장이 끝난 후 autoclave를 열고 방해석을 회수하였다.

산화아연. 사용된 autoclave는 SS 321강 재질이며 광화제가 강알칼리이므로 내부를 2 mm 두께의 은(Ag) 튜브로 내장하였다. Autoclave 내부는 하단의 원료 용해부와 상단의 결정 육성부로 구분되며 온도구배의 유지를 위하여 개공도 5%의 원판형 baffle을 설치하였다. Autoclave에 소결된 산화아연 덩어리를 충전할 때 내벽에 직접 충전시키면 결석 현상이 일어나 재사용이 어렵다. 이것을 해결하기 위해 은 재질의 바스켓을 사용하여 결석현상에 수반되는 문제점을 해결하였다. Autoclave의 상단부에 종자결정을 매달기 위해 KOH계 용제에 내식성이 강한 은 재질의 종자결정 홀더를 사용하였다. Baffle은 원료 용해부와 결정 육성부의 중간에 위치하는 개공도 5% 정도의 은으로 제작된 원판으로 그 기능은 수열용액의 대류를 조절하여 하단부와 상단부간에 온도구배가 발생하도록 하는 것이다. Baffle의 가장 중요한 요소는 개공도 및 구멍의 크기인데 개공도가 작으면 온도구배는 커지나 원료의 이동이 자유롭지 못하여 수열용액의 균질성이 떨어져서 성장된 결정에 결함이 발생하기 쉬워진다. 반면 개공도가 커지면 온도구배가 작아져서 육성속도가 작아진다. 원료는 Aldrich 사제 순도 99%의 산화아연 분말을 산

소분위기에서 900~1000°C에서 20시간 소결하여 사용하였다. 원료의 크기는 6~8 mm의 덩어리였고 사용 전에 증류수로 세척한 후 실험하였다. (0001)방향의 산화아연 단결정을 종자결정으로 사용하였다. 크기는 가로 15 mm, 세로 15 mm, 두께는 2.0 mm의 판상형과 가로 2 mm, 세로 2 mm, 높이 30 mm의 침상형이었으며 묽은 HCl 용액에 수분간 에칭하여 사용하였다. 종자결정은 용제법으로 제조하거나 육성된 단결정을 박편으로 절단하여 사용하는데 본 연구에서 사용된 종자결정을 제조하려면 1년 정도가 소요된다. 본 연구에서는 러시아 광물합성연구소에서 구입한 수열법으로 성장된 단결정의 박편을 사용하였다.

소결된 산화아연 덩어리를 6~8 mm 크기로 분쇄한 후 증류수로 세척하였다. 세척한 원료의 무게를 잰 후 바스켓에 80% 정도 채워 autoclave의 하단부에 설치하였다. 바스켓 윗부분에 앞에서 언급한 개공도 5% 정도의 원판을 설치하였다. 산화아연 단결정 중 (0001)면에 평행한 면을 채취하여 적당한 크기로 가공하여 종자결정 홀더에 1~2개 매단 후 autoclave 상단에 설치하였다. 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 성장하였다. 성장이 끝난 후 50°C/hr의 냉각속도로 상온까지 서냉한 후 결정을 회수하였다.

3.3. 결함관찰

적외선 흡수에 의한 품질지수(알파, Q factor).

알파값은 압전수정의 품질을 표시하는 지표로 주파수 3410 cm⁻¹(혹은 3500 cm⁻¹, 3585 cm⁻¹)에서 얻은 적외선 흡수도와 3800 cm⁻¹에서의 흡수도와의 차이를 시편의 두께로 나눈 값이다. Fraser 등⁷⁹⁾은 압전수정의 Q 값(internal friction의 역수)이 알파값과 관계가 있음을 실험적으로 확인하였고, 이 알파값은 3410, 3500, 3585 cm⁻¹에서의 적외선 흡수량에 의해 결정된다고 보고한 바 있다. 1987년

이전에는 압전수정의 품질지표로 5 MHz 공진자의 내부 손실치를 사용하였으나 소자를 제조하는 공정이 복잡하여 1987년 이후에는 알파값으로 대체되었다.

함유물(inclusion) 밀도측정. 함유물은 30배율의 쌍안 현미경을 사용하여 측정하였다. 단위는 cm³ 당 개수이며 현미경은 함유물의 크기를 육안으로 쉽게 판별하기 위하여 할로겐램프와 같은 강한 램프가 장착되어 있고 0.01 mm 정도의 눈금이 붙어 있는 것이다. 측정부위의 개수는 통계학적인 신뢰도를 위해 최소 6지점 이상을 선택하였다. 1개의 bar내에 측정부위들의 위치는 함유물의 밀도가 X, Y, Z축에 따른 변화특성을 가지도록 하였다. 눈금이 그어져 있는 원형(혹은 사각형)의 관찰구(viewer)로 수정 결정의 X축을 따라 렌즈를 이동시키며 관찰하였다. 시작은 -X 면 표면의 약간 내부에서 하며(표면에 있는 함유물은 세지 않음) 모든 관찰 가능한 함유물을 측정하여 표시된 눈금을 이용하여 측정한 함유물의 크기를 10~30 μm, 30~70 μm, 70~100 μm, 100 μm 이상의 4등급으로 분류하여 기록하였다.

알파값 측정. 가공후 5~10 mm가 되게 Y bar를 자른다. 알파값이 높은 경우 5 mm가 적당하고 알파값이 낮은 경우 10 mm가 적당하다. 자른 Y bar를 경면연마 하였다. 처음은 25 μm 연마제로 하고 나중은 3 μm 연마제로 연마하였다. 준비된 시편을 IR spectrometer를 이용하여 3800 cm⁻¹의 기본주파수와 3410 cm⁻¹(혹은 3500 cm⁻¹, 3585 cm⁻¹)의 측정주파수에서의 투과율을 측정한 후 아래의 변환식을 이용하여 알파값을 구하였다.

$$\alpha = (A^{**} - A^*) / \text{thickness of specimen in cm}$$

여기서 A* 값은 3800 cm⁻¹에서의 흡수율, A** : 3410 cm⁻¹, 3500 cm⁻¹, 3585 cm⁻¹ 중 선택한 값의 흡수율이다.

에치 채널 밀도 측정. 수정을 AT-cut 각도(35.25° ± 1°)로 두께 6.4 mm ± 0.5 mm가 되게 절단하였다. 슬라이스는 종자결정을 완전히 포함해야 하며 다이아몬드 펜으로 -X 면위에 시편번호를 기재하였다. 절단과 시편번호 표시가 끝난 후 양면을 경면연마 하였다. 처음은 25 μm의 연마제로, 그 다음

은 3 μm 의 연마제로 하며 1차 (25 μm)연마에서는 최소 0.25 mm, 2차 연마 (3 μm)에서는 최소 0.10 mm가 연마되도록 하였다. 연마된 시편을 $75^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ 의 온도에서 탈이온화수에 포화된 NH_4HF_2 용액에서 에칭하였다. 에칭시간은 4시간이고 이 시간은 ① 용액의 교반, ② 슬라이스 시편의 개수와 관계가 있으며 총 에칭두께(양면)는 0.10~0.12 mm가 되게 하였다. 에칭이 끝난 후 슬라이스들을 꺼낸 후 더운 물 (85°C)과 아세톤으로 세척하였다. 처리된 시편 표면에 0.25 cm \times 0.25 cm 크기의 사각형 눈금을 측정하고자 하는 부위에 표시하였다. 시편은 -X축 방향으로부터 강한 빛을 비추면서 30배율의 쌍안 현미경으로 관찰하였고, 현미경의 초점을 시편의 위쪽 표면에 정확하게 맞추어 아래쪽 표면과 만나는 에칭 채널을 이중으로 새지 않도록 하였다. 각 정방형의 눈금내에 있는 에칭 채널을 모두 센 후 그들의 평균을 내고 cm^2 당의 개수로 환산하였다.

전위밀도 측정. 전위밀도는 수열 에칭법을 이용하여 측정하였다. 성장실험이 종료된 후 autoclave를 열기 전에 성장부의 온도를 용해부의 온도보다 30°C 높게 하고 4~8시간 유지하여 성장된 단결정의 표면 일부가 용해되면서 etch pit가 생성되도록 하였다. 종자결정이나 성장이 이미 완료된 수정의 경우는 3 wt%의 NaOH 용액에서 온도구배 없이 autoclave의 온도를 350°C 에서 24시간 유지하여 etch pit를 생성하였다. Etch pit의 측정은 30배율의 쌍안 현미경을 사용하며 1개 측정 부위의 범위는 0.5 cm \times 0.5 cm로 하였고 전체 측정대상면적의 약 10~20%를 임의의 선택하여 측정한 후 평균치를 구하였다.

4. 결정성장 결과 및 고찰

4.1. 압전수정

Fig. 2는 12°C 와 17°C 의 온도구배에서 성장온도를 달리하며 성장한 수정의 성장속도와 기계적 품질계수 값의 분포를 나타낸 그림이다. Laudise 등⁸⁾은 성장온도가 증가함에 따라 성장속도가 증가하고 이에 따라 기계적 품질 계수값이 감소한다고 보고하였다. 성장온도가 385°C 에 이를 때까지

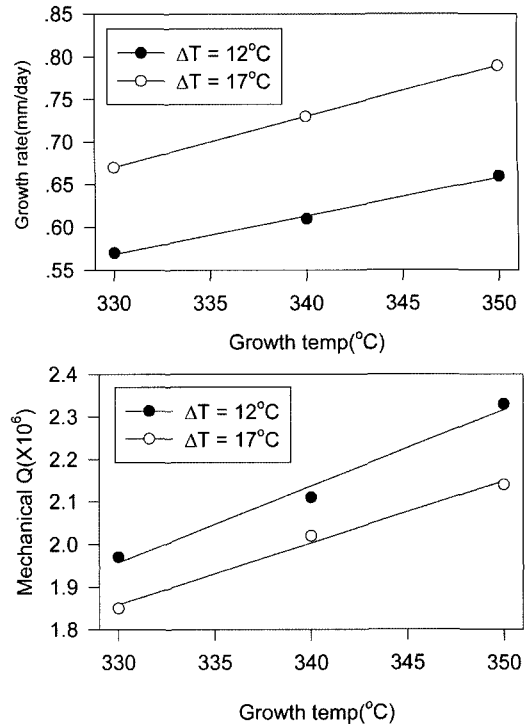


Fig. 2. Growth rate and mechanical Q as a function of growth temperature.

지 성장속도가 증가하였으며 이 온도에서 성장한 결정의 품질도 양질인 것으로 보고하였다. 그러나 실험결과 성장온도가 355°C 를 초과하면 결정의 표면에서 내부로 침상형의 결함 발생이 관찰되어 이 온도이상에서 성장하면 양질의 단결정을 얻을 수가 없었다. Laudise의 보고는 외부에서 측정한 온도를 실제 내부온도로 간주하여 얻은 결론으로 판단된다. 그러나 앞에서 고찰한 바와 같이 내용적 0.2 리터의 autoclave에서 측정한 385°C 근처의 내·외부 온도차는 15°C 에 이르며 autoclave의 크기가 커지면 온도차는 더욱 벌어질 것으로 예측할 수 있다. 결국 Laudise의 결과는 실제 내부온도를 정확하게 측정하지 않은데 기인한 실험오차로 해석할 수 있으며 본 실험에서 침상형 결함이 없는 양질의 압전수정을 성장할 수 있는 최대온도는 355°C 였다. 성장온도의 상승에 따른 성장속도의 증가는 용해도의 증가에 기인한 것으로 해석된다. NaOH에 대한 수정의 용해도는 온도가 증가함에 따라 지수함수적으로 증가하며 온도구배

가 같아도 성장온도가 따르면 용해도차 (원료용해부의 용해도 - 결정성장부의 용해도)가 다르기 때문에 성장속도가 다르게 된다. 온도구배가 커질수록 용해도차가 증가하여 성장속도가 증가하였다. 또한 온도구배가 12°C에서 17°C로 증가하면 성장온도가 330°C일 경우 0.10 mm/day, 340°C일 경우 0.11 mm/day, 350°C일 경우 0.12 mm/day로 성장속도의 증가폭이 커지는 경향을 보였다.

기계적 품질계수와 알파. Fraser와 Rudd⁷⁹⁾는 압전수정의 기계적품질계수가 알파값과 관계가 있음을 실험적으로 확인하였고, 이 알파값은 3410, 3500, 3585 cm⁻¹에서의 적외선 흡수량에 의해 결정된다고 보고하였으며 이들의 관계를 아래의 식으로 표시하였다.

$$Q^{-1} = 10^{-6}(A \cdot a^2 + B \cdot a + C)$$

여기서 Q 는 기계적 품질계수값이며 a 는 3410 cm⁻¹ (또는 3500 cm⁻¹, 3585 cm⁻¹)에서의 흡수도, A , B , C 는 실험상수이다. 그런데 이 실험상수 값들은 Fraser와 Rudd⁷⁹⁾가 처음 보고한 값, IEC(국제전자규격), EIA(미국전자규격), JIS(일본공업규격)에 기재된 값들이 서로 다르기 때문에 1987년부터 알파값으로 통일하여 사용하고 있다. 3개 주파수 대에서의 적외선 흡수는 불순물로 함유된 H⁺로부터 생성된 OH⁻ 분자 ($H_{interstitial} - O_{lattice}$)의 진동에 의한 흡수이므로 알파값은 수정에 함유된 OH⁻ 양에 의해 결정된다. 그런데 OH⁻는 다른 불순물 (Al, Mg, Ca)과는 달리 원료나 종자결정으로부터 파생되는 것이 아니라 성장매체 (H₂O)로부터 발생하기 때문에 불순물을 제어하는 방법으로는 감소시킬 수가 없다. H⁺는 수정내에서 c 채널 (c축 방향으로 배열된 4 Å 크기의 구조채널)에 존재하며 성장속도가 증가하면 함유되는 H⁺의 양도 증가한다고 해석할 수 있다.

원료에 따른 결합농도의 변화. 천연수정은 총 불순물의 농도가 0.1% 이하인 양질의 것이 많기 때문에 천연원료를 정제하지 않고 그대로 사용한다. 따라서 성장된 수정에는 항상 불순물이 존재하며 특히 Al과 수십 μm에 달하는 함유물은 압전소자의 성능을 저해하는 주요 화학적 결함이다. 합성수정에서 발견되는 함유물은 유체 함유물,

Fe₂O₃, Fe₃O₄, NaFeSi₂O₆, Na₅FeSi₄O₁₂과 몇 종류의 미확인상 등으로 분류된다.⁴²⁾ NaFeSi₂O₆(acmite)는 수정에 존재하는 가장 일반적인 고체 함유물이며 종자결정 베일과 성장된 결정의 내부 및 autoclave의 벽면 등에서 발견된다. 이것은 수열용액의 Fe 농도와 무관하게 발견되므로 넓은 범위의 [Fe]에서 안정할 것으로 예상된다. 또한 이들은 하나의 고립된 상으로 존재하기 때문에 성장결정 표면에서의 핵생성에 의한 형성보다는 원료자체에 함유된 것이나 autoclave의 벽면에서 형성되어 수열용액을 떠다니다가 성장결정의 표면에 흡착되는 것으로 추정된다.

성장온도, 성장속도 등 다른 성장변수를 고정시키고 원료만을 달리하며 성장한 수정의 함유물 농도는 원료내 불순물의 농도에 영향을 받음을 확인하였다. 함유물은 IEC 758 규격에 따라 크기 10 μm 이상의 것들만 세었다. 성장된 수정에서 발견되는 함유물이 대부분 원료나 autoclave에서 생성된 acmite이고 이것이 광화제에 불용성이라는 점을 감안하면 함유물들은 수열용액내를 떠다니다가 성장표면에 흡착된 후 결정에 포획 (entrapped) 되는 것으로 판단되며 따라서 함유물의 흡착은 함유물 자체의 무게에 영향을 받을 것으로 추정된다.

전위밀도와 결합. 종자결정에 존재하는 전이중 그 방향이 성장방향과 일치하거나 비슷한 것들은 모두 성장영역으로 전파하게 된다. 종자결정의 전위는 상업용 압전수정의 생산에 사용되는 것 (1000 개/cm² 이상)에서 10개/cm²의 저전위밀도 종자결정 등 다양하였다.

수정에서 관찰되는 전위의 근원은 두 가지로 분류할 수 있다. 하나는 종자결정에 존재하는 전위가 성장된 결정으로 전파되는 것이며 다른 하나는 성장도중 흡착된 불순물에 의한 것이다. 그런데 실험결과 성장된 수정의 전위밀도는 종자결정의 전위밀도와는 관계가 없음을 확인하였다. 함유물외에도 Al이나 Fe 이온 등이 함유될 때 전위가 발생할 것으로 추측되지만 이들 이온을 개별적으로 검출할 수가 없어 이에 대한 정량적인 연구는 현재까지 보고된 바 없다. 한 번 성장될 때마다 일정한 수만큼의 전위가 증가하므로 결정의 전위

밀도는 성장과정을 거칠수록 증가하게 된다. 상업용 압전수정의 종자결정은 성장된 압전수정을 절단하여 제조하므로 1회 성장된 수정의 전위밀도는 원래의 종자결정에 비해 30~40개/cm²만큼 높아지게 된다. 이 수는 불순물(함유물이나 Al, Fe)을 완벽하게 제어하지 않는 한 감소시킬 수 없으며 따라서 종자결정의 전위를 낮은 상태로 유지하려면 성장된 결정에서 원래의 종자결정을 채취하여 재사용하고 특별히 관리하여 성장으로 인한 추가 전위의 발생을 최대한 억제해야 할 것이다.

종자결정의 위치와 결함밀도. 상업용 압전수정은 수직종자배열법으로 성장한다. 수정을 수열에칭(또는 화학적 에칭)하면 성장면 위에 에치피트(etch pit)가 나타나며 이것으로 전위의 수를 측정할 수 있다. 에칭된 수정을 자세히 관찰하면 결정학적으로 같은 면에서도 전위의 밀도가 다른 것을 관찰할 수 있다. Klapper⁸⁹⁾와 Alter 등⁹⁰⁾은 수정에서 성장 섹터를 통과하는 전위는 굴절하며 그 원인을 표면에너지의 최소화에 기인한다고 보고하였다. 이들의 보고와 전위의 방향이 성장방향과 일치하는 사실을 고려하면 +X 영역에서 채취한(0001) 종자결정에는 면에 평행한 전위만 존재하고 면에 수직인 전위는 존재하지 않기 때문에 성장도중 흡착되는 함유물만 제어할 수 있다면 전위가 없는 수정을 성장할 수 있게 된다. 함유물의 근원은 주로 원료와 autoclave의 벽면이며 완벽하게 제거하기가 어렵기 때문에 성장도중 결정에 많이 흡착되며 이로부터 파생된 전위는 성장면을 에칭하면 관찰할 수 있다. 무전위영역(dislocation free region)은 항상 +X 영역중에서도 아래부분에서만 관찰되는데 비록 종자결정에서 전파되는 전위는 없어도(혹은 극히 적어도) 앞에서 고찰한 바와 같이 함유물의 흡착으로 발생된 전위가 성장면에 존재하며 이것이 중력의 영향을 받아 아래 쪽에만 주로 분포하기 때문인 것으로 생각된다.

전위의 크기가 수 Å으로 아주 작는데 비해 에치 채널은 수 내지 수십 μm로 크기 때문에 소자의 특성 및 수명에 영향을 준다. 모든 수정은 압전판으로 가공된 후 표면의 잔류응력과 요철형 결함 등을 제거하기 위해 불화물에서 에칭하며 이 과정에서 전위의 일부가 에치 채널로 된다. 에

치 채널의 밀도는 전체 전위밀도와 전위에서 에치 채널로 변환하는 비의 함수가 되며 에치 채널의 밀도를 낮추기 위해서는 두변수를 동시에 제어해야 한다. 전위중에서 에치 채널로 변환하는 것을 잠재 에치 채널(latent etch channel)이라고 하며 전위 부근에 Al과 같은 불순물이 많이 존재할 때 이 값이 증가하는 것으로 보고되어 있다.²⁾ 그러나 Al의 함량이 극히 적은 광학수정을 원료로 한 경우 K값은 0.250으로 현저하게 감소함을 알 수 있다.

4.2. 방해석

방해석 성장에 관하여 보고된 광화제는 NH₄Cl,⁷⁴⁾ NaCl,⁷⁴⁾ K₂CO₃,⁷⁵⁾ NH₄NO₃,⁷⁸⁾ NaNO₃,⁷⁸⁾ KNO₃⁷⁸⁾ 및 Ca(NO₃)₂⁷⁸⁾ 등 여러 가지가 있다. 최초의 연구자는 1960년대 초 러시아의 Ikornikova였으나 자세한 육성조건 및 결과는 보고되지 않았다. Balascio 등¹¹⁾과 Kinloch 등¹²⁾은 각기 독자적으로 350~400°C의 성장조건에서 K₂CO₃ 등을 방해석 성장에 효과적인 광화제로 보고한 바 있으나, 광화제의 강한 부식성 때문에 고가의 백금 내장용기를 사용하였다. 백금 용기는 내부식성, 내열성이 우수한 내장 용기이지만 고가이며 쉽게 파손된다. 또한 NH₄Cl 등과 같은 chloride계 광화제의 경우 성장온도는 낮지만 자발 핵생성 경향이 강하여 종자결정위에서의 성장이 어려우며 성장속도가 낮은 것으로 알려져 있다.

본 연구에서는 NH₄Cl 광화제를 선택한 이유는 저온성장이 가능하여 테프론으로 내장된 autoclave를 이용하여 결함이 적은 단결정을 성장할 수 있기 때문이다. 그러나 자발핵생성에 의한 성장경향이 강하여 이것을 제어하지 못한다면 종자결정위에서의 성장이 불가능하기 때문에 이것을 제어하는 것에 주안점을 두고 실험하였다.

테프론의 내열온도 이하에서 방해석 단결정을 성장하였다. 육성온도가 몇 회의 실험결과를 고찰하면 온도구배가 2°C까지 낮아져도 자발핵생성에 의한 종자결정위에서의 성장이 우세하여 원료의 대부분이 autoclave 최상부에 다결정으로 석출함을 확인하였다. NH₄Cl에 CH₃COONa 또는 CH₃COOH 등을 첨가한 광화제를 사용한 경우 온도구배가

8°C 이상이면 자발핵생성에 의해 autoclave 벽면 위에 다결정 성장이 우세하였고 6°C 이하이면 종자결정위에서 방해석 단결정이 성장함을 확인하였다. NH_4Cl 광화제로 종자결정위에 방해석을 성장하려면 NaCl 또는 CH_3COOH 등을 첨가하고 온도구배를 6°C 이하로 유지해야함을 확인하였다. 특히 CH_3COOH 를 첨가한 경우 0.15 mm/day 이상의 성장속도를 보였다.

자발핵생성의 제어. NH_4Cl 광화제가 방해석에 대하여 높은 용해도를 보임에도 불구하고 단결정 성장에 응용되지 않았던 것은 자발핵생성에 의한 성장이 우세하여 종자결정위에서의 성장이 어렵기 때문이었다. Ikornikova⁷⁴⁾에 의해 최초로 성장된 이후 많은 연구보고^{11-12,74-78)}가 있었지만 자발핵생성을 완벽하게 제어할 수 있는 광화제를 개발하였다는 보고는 없었다.

현재까지 보고된 문헌자료를 분석한 결과 단일 성분의 광화제중에 자발핵생성을 완전히 제어하며 방해석에 대한 용해도가 충분한 것은 없었다. 본 연구에서는 광화제는 이미 보고⁷⁶⁾된 것을 택하고 첨가제를 넣거나 다른 성장변수를 변화시키므로써 자발핵생성을 억제하고자 하였다.

앞에서 고찰한 바와 같이 소량 첨가된 CH_3COOH 나 CH_3COONa 는 자발핵생성에 의한 성장을 제어하는 효과가 있었다. 방해석 단결정의 에칭용액은 CH_3COOH 또는 lactic acid($\text{CH}_3\text{-CH(OH)-COOH}$)이므로 자발핵생성 제어제나 에칭용액 모두 CH_3COO^- 기를 가지고 있다. 이 라디칼이 핵생성을 제어하는 물질로 생각되며 핵생성과 관련된 활성화에너지를 높이는 것으로 추측된다.

4.3. 산화아연

산화아연은 KOH를 광화제로 성장한다. 성장기간은 15일이고 광화제의 농도는 3.0 M과 6.0 M이었으며 성장온도를 350~390°C에서 변화시키며 실험한 결과, 광화제의 농도가 일정할 경우 성장속도는 온도구배에 비례하였다. 또한 성장온도가 같을 때 성장속도는 광화제의 농도에 비례함을 관찰하였다. 성장이 끝난 후 autoclave의 상단에는 자발핵생성에 의한 결석이 발견되는데 결석 현상의 원인은 두 가지의 해석이 가능하다. 첫째는 온

도분포인데 본 실험에서 사용된 autoclave의 가열 부위는 바닥에서 cover 바로 밑부분까지 이며 cover는 가열되지 않기 때문에 autoclave 최상단부의 온도는 결정성장부의 중앙보다 10°C 정도 낮아 이 부근에서 다량의 자발 핵성장된 산화아연 석출되었다. 실험기간이 15일로 비교적 짧아 결석현상이 결과에 미치는 영향이 미소했지만 대형 산화아연 단결정을 성장할 경우 성장기간은 50~100일 정도이며 이 경우 종자결정위에서 성장되어야 할 원료마저 모두 결석화할 수 있기 때문에 덮개 부위도 가열하여 전체적으로 고른 온도분포를 유지시켜야 할 것으로 판단된다. 둘째는 자유에너지의 차를 들 수 있는데 수열육성시 결정성장속도는 아래와 같이 주어진다.

$$r = g \exp(\Delta G/RT)$$

여기서 g 는 성장방위와 관련된 상수이고 ΔG 는 계면간 자유에너지의 차, R 은 기체상수이다. 위의 식에서 성장속도 R 에 가장 큰 영향을 주는 것은 ΔG 이며 KOH의 경우 autoclave 벽면-산화아연간의 자유에너지차(ΔG_{Hetero})보다는 seed(ZnO)-ZnO간의 자유에너지차 (ΔG_{Homo})가 상대적으로 높기 때문에 autoclave 벽면에서 쉽게 결정화가 발생한다.

KOH만을 광화제로 하여 성장된 단결정의 경우 표면에 요철형 결함이 많이 발생하였다. 요철형 결함은 내부 균열의 원인이 되므로 결정의 품질을 떨어지는 원인이 된다. 순수한 KOH만을 광화제로 하였을 경우 성장된 단결정의 (0001)면상에 존재하는 요철형 결함의 밀도는 9.1개/cm²였으나 1.0~2.0 M LiOH를 첨가하였을 경우 요철형 결함의 밀도는 1.6~2.0개/cm²였다. 요철형 결함 발생하는 원인에 Kolb 등¹⁷⁾은 step의 nucleation과 movement로 설명하였다. KOH 용액내에서 산화아연이 성장할 때 주 성장면인 (0001)면의 경우 step nucleation이 step movement보다 우세하기 때문에 요철형 결함이 발생한다고 설명할 수 있으며 본 실험에서도 이것을 확인하였다. 또한 Laudise 등¹⁶⁾은 H나 Li 이온과 같이 +1가의 작은 양이온은 알칼리 수열용액에서 step movement를 증가시키는 효과가 있다고 보고한 바 있다.

산화아연은 c축을 따라 O-Zn과 Zn-O의 거리차

가 1:1.2이므로 극성을 가진다. c축방향의 압축응력이 제거되면 Zn 원자층은 양(+)의 압전성을 O 원자층은 음(-)의 압전성을 나타내어 산화아연의 극성은 Zn 원자층이 $+c(0001)$ 로 O 원자층은 $-c(000\bar{1})$ 로 정의된다. 이러한 극성은 물리적인 성질의 차이뿐만 아니라 성장특성의 차이를 나타내며 부식이나 화학적 에칭으로 그 차이를 관찰할 수 있다. Sakagami 등⁸³⁾은 포화 인산용액에서 에칭한 산화아연의 에치 피트를 관찰한 결과 $+c(0001)$ 면의 에치피트는 외형이 잘 발달한 6각형을 보이는 반면 $-c(000\bar{1})$ 면의 에치 피트는 둥근 육각형이라고 보고하였다. 인산용액에서 에칭을 하지 않아도 $+c(0001)$ 면에는 선이 잘 발달한 6각형의 피트(pit)가 보이며 $-c(000\bar{1})$ 면에는 둥근 육각형 형태의 피트가 관찰된다.

성장속도 이방성의 제어. 산화아연의 단결정은 천연에서 드물게 산출되므로 최초로 종자결정을 성장할 때는 비교적 큰 단결정을 얻기 쉬운 용제법을 이용하거나 이미 성장된 대형 단결정을 절단하여 사용한다. 그런데 용제법으로 성장된 단결정의 외형은 각형비가 큰 육각주상이므로 a축 방향으로 충분히 성장하지 않는다면 KOH 광화제로 등방형의 산화아연 단결정을 성장할 수 없다. 결정축별 성장이방성은 온도, 압력 및 광화제의 종류 및 농도에 따라 변화하나 온도와 압력은 사용된 autoclave의 재질에 제한을 받기 때문에 이들을 제어해서 결정축의 성장속도를 조절하기는 매우 어렵다. 그래서 광화제에 보조용제를 첨가하여 성장속도의 이방성을 제어하는 방향으로 연구를 수행하게 된다.

5. 결 론

수열법으로 압전수정, 유색수정, 방해석 및 산화아연의 단결정을 종자결정법으로 성장하였다. 종자결정은 (0001)과 rhombohedral면이 사용되었으며 (0001)면의 경우는 성장속도의 이방성이 없었으나 rhombohedral면의 경우에는 이방성이 관찰되었다.

자발핵생성에 의한 성장은 종자결정위에서의 성장을 제한하였으며 방해석의 경우에는 이것을

제어하지 못하면 종자결정위에서는 단결정을 성장할 수가 없었다. 그러나 소량 첨가된 CH_3COOH 에 의하여 자발핵생성은 완전히 제어가 가능하였다. 산화아연의 경우 성장자체가 불가능하지는 않았지만 자발핵생성에 의한 성장으로 인해 원료의 상당부분이 손실되었다. 대형 산화아연 단결정을 성장하려면 방해석의 성장의 CH_3COOH 처럼 핵생성 제어물질의 개발이 선결과제이며 이 분야에 대한 앞으로의 연구가 기대된다. 압전수정이나 유색수정의 성장에서도 자발핵생성이 어느 정도 관찰되었으나 성장자체의 제한요소는 아니었다.

압전수정에서 품질에 영향을 주는 결함은 OH^- , 전위 및 함유물이며 이들 결함에 영향을 주는 인자로는 성장온도, 온도구배, 종자결정의 전위밀도, 원료의 순도 및 종자결정의 배치방법 등이 있다. OH^- 는 성장온도와 온도구배를 낮출 때 농도가 감소하였다.

전위는 종자결정의 전위와 함유물의 함유를 제어함으로써 발생하는 수를 억제할 수 있었다. 종자결정에 존재하는 전위는 대부분 성장된 결정으로 전파되었으며 함유된 함유물마다 전위다발이 생성되었다.

함유물은 원료의 순도 및 종자결정의 배치방법에 의해 제어가 가능하였으며 수평법으로 성장된 결정은 수직법에 비해 함유물의 농도가 낮았다. 이것으로부터 성장전위와 함유물은 서로 관계가 있고 함유물을 줄임으로써 성장전위의 수를 감소시킬 수 있었다. X-선 토포그래피를 관찰하면 위의 사실을 확인할 수 있다. 수직법의 경우 X 영역의 성장섹터 경계면이 기울어져 있어 함유물 흡착의 이방성이 발생하며 이것이 전위분포 이방성의 원인이 됨을 알 수 있다. 수평법의 경우 이러한 현상은 더욱 강하게 관찰된다. 중력방향과 일치하는 성장영역은 함유물의 흡착이 거의 없어 성장전위가 발견되지 않지만 중력방향의 반대로 성장하는 영역에는 많은 함유물의 흡착과 이로 인한 성장전위의 발생을 확인하였다.

방해석은 NH_4Cl 에 소량의 CH_3COOH 를 첨가함으로써 자발핵생성 없이 종자결정위에서만 성장이 가능한 조건을 확립하였다. CH_3COOH 는 온도구배가 6°C 이하일 때 방해석의 자발핵생성을 억

제하고 종자결정위에서만 결정이 성장하도록 하는 효과가 있었다. NH₄Cl을 광화제로 사용하였기 때문에 테프론이 내장된 autoclave에서 성장이 가능하였다. 테프론을 사용하면 autoclave 벽면에서 생성하는 Fe계의 불순물을 완벽하게 제어할 수 있는 장점이 있다. 그러나 CH₃COOH이 첨가된 수열용액에서도 6°C 이하의 온도구배에서만 양질의 방해석을 종자결정위에서 성장할 수 있었으며 온도구배가 8°C를 초과하면 자발핵생성에 의한 결정성장이 우세하게 되므로 종자결정위에서만 결정이 성장되도록 하기 위해서는 정밀한 온도조절이 필요하였다.

산화아연은 KOH 광화제에서 성장되었다. KOH 수열용액에 대해 큰 용해도를 가지나 KOH만을 광화제로 하였을 경우 step movement보다는 step nucleation 효과가 우수하여 성장된 단결정의 표면에 많은 요철형 결함이 발생하였으나 LiOH를 첨가하여 요철형 결함의 밀도를 5분의 1로 제어하였다. 또한 NH₄OH를 첨가함으로써 c축 방향의 성장속도는 유지하며 a₁, a₂방향의 성장속도를 4배 이상 증가시켜 각형비가 1.5인 등방주상형의 산화아연 단결정을 성장하였다.

이상과 같이 수열법은 다른 성장법으로 성장이 어려운 여러 가지 산화물 단결정을 성장할 수 있는 장점이 있다. 그러나 반응제로부터 얻을 수 있는 정보가 극히 적어 정확한 성장조건을 규명하기 어려우며 이것은 재료의 물리화학적 특성의 정확한 이해, 수열용액 pH의 측정, 대류의 측정 등 여러 가지 정보를 얻을 수 있는 장치개선을 통해 가능할 것으로 기대된다. 이것을 바탕으로 현재까지 규명되지 않은 불순물과 함유물의 함입원리를 밝힘으로써 결함이 제어된 저결함의 단결정을 성장할 수 있을 것으로 기대된다.

참고문헌

- 1) K. Byrappa, "Hydrothermal Growth of Crystals", pp. 466-470 in *Handbook of Crystal Growth*, Ed. by D. T. J. Hirle, Elsevier Science B. V., Amsterdam, Netherlands (1994).
- 2) R. A. Laudise *et al.*, "High performance quartz", in Proc. of the 42nd Annual Freq. Cont. Symp., pp. 116-126 (1988).
- 3) R. J. Baughman, *J. Cryst. Growth*, **112**, 753-757 (1991).
- 4) D. F. Croxall *et al.*, "Growth and characterization of high purity quartz", in Proc. of the 36th Annual Freq. Cont. Symp., pp. 62-65 (1982).
- 5) M. T. Harris *et al.*, "Process of making high quality quartz single crystal using silica glass nutrient", U. S. Pat. 4,956,047, Sep. 11 (1990).
- 6) A. F. Armington *et al.*, "The growth of high purity, low dislocation quartz", in Proc. of the 38th Annual Freq. Cont. Symp., pp. 3-7 (1984).
- 7) H. G. Lipson and A. F. Armington, *J. Cryst. Growth*, **80**, 51-59 (1987).
- 8) A. F. Armington and J. J. Larkin, *J. Cryst. Growth*, **71**, 799-802 (1985).
- 9) J. F. Balascio and A. F. Armington, "Developmental results for the production of high quality quartz", in Proc. of the 40th Annual Freq. Cont. Symp., pp. 70-75 (1986).
- 10) G. R. Rossman, "Colored Varieties of Silica Minerals", pp. 343-345 in *Reviews in Mineralogy*, Ed. by P. J. Heaney, C. T. Prewitt and G. V. Gibbs Vol. 29, Mineralogical Society of America, Washington, D.C, USA (1994).
- 11) J.F. Balascio and W.B. White, *Mat. Res. Bull.*, **7**, 1461-1472 (1972).
- 12) D. R. Kinloch, R. F. Belt and R. C. Puttback, *J. Cryst. Growth*, **24**, 610-3 (1974).
- 13) H. Hashimoto, F. Hayashi, S. Nakajima, T. Mizuno and T. Uematsu, *J. of Cryst. Growth*, **60**, 159-162 (1982).
- 14) H. Hashimoto, F. Hayashi, H. Kosuge and T. Uematsu, *J. of Cryst. Growth*, **60**, 207-211 (1982).
- 15) D. F. Croxall, R. C. C. Ward, C. A. Wallace and R. C. Kell, *J. of Cryst. Growth*, **22**, 117-124 (1974).
- 16) R. A. Laudise, E. D. Kolb and A. J. Caporaso, *J. of Am. Ceram. Soc.*, **47**(1), 9-12 (1964).
- 17) E. D. Kolb and R. A. Laudise, *J. of Am. Ceram. Soc.*, **48**(7), 342-345 (1965).
- 18) N. Sakagami, *J. of Cryst. Growth*, **99**, 905-909 (1990).
- 19) R. A. Laudise and A. A. Ballman, *J. of Am. Ceram. Soc.*, **64**, 688-691 (1960).
- 20) K. Matsumoto, *J. of Cryst. Growth*, **102**, 137-140 (1990).
- 21) H. Iwanaga *et al.*, *J. of Cryst. Growth*, **134**, 275-280 (1993).

- 22) N. Sakagami and K. Shimayama, *Jpn. J. of App. Phys.*, **20**, 201-205 (1981).
- 23) E. U. Franck, *Phys. Chem. Earth*, **13&14**, 65 (1981).
- 24) *Handbook of Physics and Chemistry*, 64th Ed., Ed. by R.C. Weast, CRC Press Boca Raton, D261 (1983).
- 25) J. B. Hasted, D. M. Ritson and C. H. Collie, *J. Chem. Phys.*, **16**, 1 (1948).
- 26) M. Uematsu, W. Harder and E. U. Franck, "The Dielectric Constant of Water", Technical Paper p.38 (WLKg. Gp. 3), Int. Assoc. for Prop. of Stern. Inter. Mtg. Kyoto Mtg. Japan (1976).
- 27) Landolt-Bornstein, "Numerical Data and Functional Relationships, Gr. IV, Vol.4, p.91 High Pressure Properties of Matter, eds. G. Beggerow and K. L. Schafer, Springer, Berlin (1980).
- 28) C. Klein and C. S. Hurlbut, *Manual of Mineralogy*, 21st edn., p. 527: John Wiley & Sons (1993).
- 29) P. J. Heaney, "Low Pressure Silica Polymorphs", pp.7-14 in Reviews in Mineralogy, Ed. by P. J. Heaney, C. T. Prewitt and G. V. Gibbs Vol. 29, Mineralogical Society of America, Washington, D.C, USA (1994).
- 30) A. F. Wright and M. S. Lehmann, *J. Sol. State Chem.*, **36**, 371-380 (1981).
- 31) G. Will, M. Bellotto, W. Parrish and M. Hart, *J. Appl. Cryst.*, **21**, 182-191 (1988).
- 32) C. A. McLaren, J. A. Retchfold, D. T. Griggs and J. M. Christie, *Phys. Status Solidi*, **19**, 631-644 (1967).
- 33) C. Frondel, *The System of Mineralogy*, 7th edn. vol.3, Wiley, New York (1962).
- 34) K. Schmetzer, *Neues. Jahrb. Min. Mon.*, **1**, 8-15 (1987).
- 35) A. C. McLaren and P. P. Phakey, *Phys. Status Solidi*, **13**, 413-422 (1966).
- 36) L. Taijing and I. Sunagawa, *Phys. Chem. Min.*, **17**, 207-211 (1990).
- 37) A. R. Lang, *Appl. Phys. Lett.*, **7**, 168-170 (1965).
- 38) A. C. McLaren and P. P. Phakey, *Phys. Status Solidi*, **31**, 723-737 (1969).
- 39) M. B. Walker, *Phys. Rev. B*, **28**, 6407-6410 (1983).
- 40) N. Yamamoto, K. Tsuda and K. Yagi, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **57**, 1352-1364 (1988).
- 41) J. W. Laughner, T. W. Cline, R. E. Newnham and L. E. Cross, *Phys. Chem. Min.*, **4**, 129-137 (1979).
- 42) D. E. Voigt and S. L. Brantley, *J. Cryst. Growth*, **113**, 527-539 (1991).
- 43) D. R. Hitton, *Phys. Letters*, **12**, 310-311 (1964).
- 44) T. I. Barry, P. McNamara and W. J. Moore, *J. Chem. Phys.*, **42**, 2599-2606 (1965).
- 45) P. Stegger and G. Lehmann, *Phys. Chem. Min.*, **16**, 401-407 (1989).
- 46) J. Minge, J. A. Wiel and D. G. McGavin, *Phys. Rev.*, **B40**, 33-36 (1989).
- 47) G. Lehmann, *Zeit Naturforsch*, **22(a)**, 2080-2086 (1967).
- 48) J. Minge, M. J. Mombourquette and J. A. Wiel, *Phys. Rev.*, **B42**, 6523-6528 (1989).
- 49) L. M. Matarrese, J. S. Wells and R. L. Petorson, *Bull. Am. Phys. Soc.*, **9**, 502 (1964).
- 50) G. Lehmann and W. J. Moore, *J. Chem. Phys.*, **44**, 1741-1745 (1966).
- 51) L. M. Matarrese, J. S. Wells and R. L. Petorson, *J. Chem. Phys.*, **50**, 2350-2360 (1969).
- 52) G. Lehmann, *Phys. Kondens Materie*, **13**, 297-306 (1971).
- 53) G. Lehmann, *Phys. Stat. Sol.(b)*, **48**, K65-K67 (1971).
- 54) C. M. Scala and D. R. Hutton, *Phys. Stat. Sol.(b)*, **73**, K115-K117 (1976).
- 55) M. J. Mombourquette, W. C. Tennant and J. A. Wiel, *J. Chem. Phys.*, **85**, 68-79 (1986).
- 56) R. T. Cox, *J. Phys. C.: Solid State Phys.*, **9**, 3355-3361 (1976).
- 57) R. T. Cox, *J. Phys. C.: Solid State Phys.*, **10**, 4631-4643 (1977).
- 58) A. J. Cohen, *Am. Min.*, **70**, 1180-1185 (1985).
- 59) G. Lehmann and H. U. Bambauer, *Angew. Chem. Int'l. Edn.*, **85**, 281-289 (1973).
- 60) K. Schmetzer, *J. Gemmology*, **21**, 368-391 (1989).
- 61) A. J. Cohen and F. Hassan, *Am. Min.*, **59**, 719-728 (1974).
- 62) M. C. M. O'Brien and M. H. L. Pryce, "Paramagnetic Resonance in Irradiated Diamond and Quartz: Defects in Crystalline Solids", Report of the conference on defects in crystalline solids, Bristol, The Physical Society, London, pp. 88-91 (1955).
- 63) J. H. Mackey, *J. Chem. Phys.*, **39**, 74-83 (1963).
- 64) J. A. Wiel, "A Review of EPR Spectroscopy of the Points Defects in a-Quartz", the decade

- 1982-1992. In : C. R. Helms and B. E. Deal (eds), *The Physics and Chemistry of SiO₂ and the Si-SiO₂ Interface*. 2. Plenum Press, New York, pp. 131-44 (1993).
- 65) V. S. Balitsky, *J. Cryst. Growth*, **41**, 100-102 (1977).
- 66) N. Jayaraman, *Proc. Indian Acad. Sci.*, **A9**, 265-285 (1939).
- 67) D. L. Wood and A. A. Ballman, *Am. Min.*, **51**, 216-220 (1966).
- 68) K. Nassau and B. E. Prescott, *Min. Mag.*, **41**, 301-312 (1977).
- 69) Jv. Vultée and J. Lietz, *N. Jb Min. Monat.*, **3**, 49-58 (1956).
- 70) B. Sawyer, *Trans. Sonics and Ultrasonics*, **19**, 41 (1972).
- 71) R. A. Laudise, A. A. Ballman and J. C. King, *J. Phys. Chem. Solids*, **26**, 1305 (1965).
- 72) IEC 758 standard, 2nd edition (1993).
- 73) J. G. Gualtieri, "The influence of temperature and electric field on the etch-channel density in swept cultured quartz", in Proc. of the 39th Annual Freq. Cont. Symp., pp. 247-254 (1985).
- 74) N. Yu. Ikonnikova, *Soviet Physics Crystallography*, **5**, 726 (1961).
- 75) Y. Pogodin *et al.*, Abstracts for the Seventh International Crystallography Congress and Symposium on Crystal Growth, Nauka, Moscow, 266 (1966).
- 76) V. Khadzhi *et al.*, *Dokl. AN SSSR*, **130**, 105 (1985).
- 77) M. Higuchi *et al.*, *J. Cryst. Growth*, **92**, 341 (1988).
- 78) S. Hirano *et al.*, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **101**, 113 (1993).
- 79) D. B. Fraser and D. W. Rudd, "Method of Testing the Internal Friction of Synthetic Quartz Crystal by the Use of Two Different Frequencies of the Infrared", U. S. Pat. 3,351,757 (1965).
- 80) 정수진, *결정학개론* (반도출판사, 1997), p.276.
- 81) R. A. Laudise and J. W. Nielsen, *Solid State Phys.*, **12**, 149 (1961).
- 82) H. Klapper, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **14**(99), 443 (1972).
- 83) N. Sakagami and K. Shibayama, "Hydrothermal Growth and Characterization of ZnO Single Crystals", Proc. 3rd Meeting on Ferroelectric Materials and Their Applications Kyoto, pp.201-205 (1981).
- 84) N. Neumann and K. Schmetzer, *N. Jb. Min. Mh.*, **6**, 272 (1984).