

연수정 육성에 관한 연구

박로학·유영문·이영국·이강현·정석종

한국화학연구소 무기재료 제1연구실

A Study on Growth of Smoky Quartz

Ro-Hak Bak, Young-Moon Yu, Young-Kuk Lee, Kang-Hyeun Lee
, and Suk-Jong Jung

Korea Research Institute of Chemical Technology

요 약

수열육성법(Hydrothermal growth technique)으로 연수정을 육성하고 원료, 용제, 발색제, 종자결정 및 irradiation 등의 요소가 육성된 결정에 미치는 영향에 대하여 고찰하였다. UV-visible spectrum 분석에 의해 육성된 결정과 천연 연수정의 광학적 특성을 비교하였다. 본 연구결과로 결함이 적고 연색(煙色)이 선명한 길이 120mm, 폭 35mm, 두께 14mm (135 g)의 연수정 육성에 성공하였다.

Abstract

Smoky quartz was grown hydrothermally. For the establishment of the best growth condition, various growth factors, such as nutrients, seed orientations, mineralizers, colorants and irradiation times were studied. By the UV-visible spectrum analysis synthetic and natural smoky quartz were characterized. As a result, smoky quartz of 120mm L×35mm W×14mm T with clear color tone and minimum defect was grown.

서 론

수정은 무색수정과 자수정, 연수정, 황수정, 청수정, 녹수정, 장미수정 등 유색수정의 형태로 자연에 존재하고 있다. 유색수정은 Fe, Al, Co, Cr, Ti 등의 불순물이 무색수정의 특정한 site에 혼입된 후 γ -선, 고열 등의 작용을 받아 color center가 형성됨으로써 색을 나타낸다고 알려져 있다. 그러므로 수정의 수열육성시 위의 불순물을 doping하고 irradiation이나 annealing 등의 과정을 거치면 유색수정을 육성할 수 있다. 본 연구에서는 발색 mechanism이 확실하게 규명되어 있지 않고 육성 연구보고도 발표된 바 없는 연수정의 결정육성을 시도 하였다. 원료, 용제, 발색제, 종자결정, irradiation 등의 제반 육성조건이 수열 육성법으로 육성된 연수정에 미치는 영향을 조사하고 육성된 연수정의 광학적 특성을 천연 연수정과 비교하였다.

실 험

결정육성 장치인 autoclave의 단면도를 Fig. 1에 나타내었다.

결정육성조건 규명을 위한 실험에서는 용량 80cc

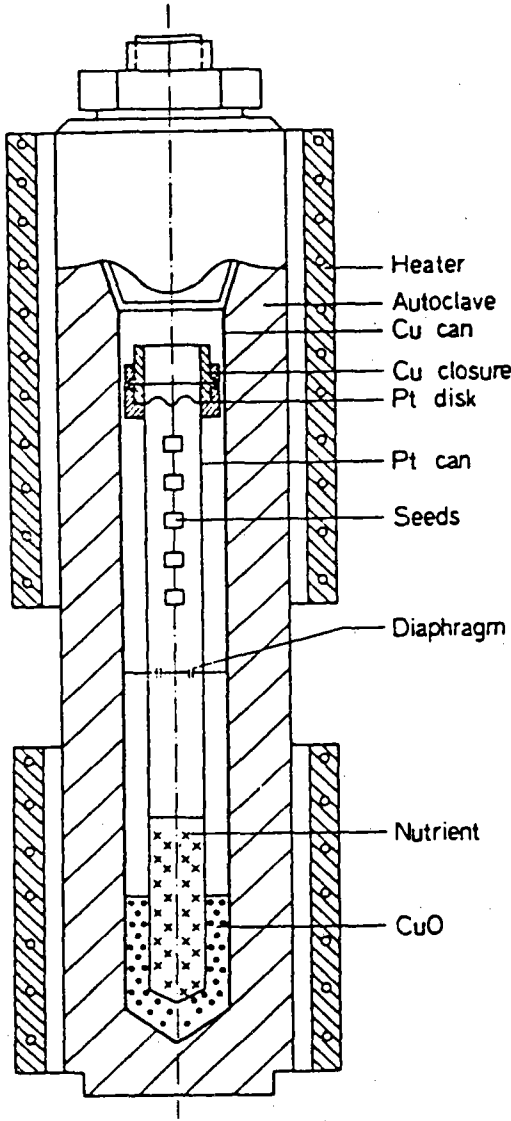


Fig. 1. A variant of hydrothermal apparatus

의 소형 autoclave를, 재현성 실험에서는 용량 23,000cc의 대형 autoclave를 사용하였다. 육성 원료로는 브라질산 규석과 국산 규석을 사용하였고 종자 결정은 Z-plate, X-cut, r-plate 및 Y-bar를 사용하였다. 발색제는 $Al(OH)_3$ 를 사용하였는데 용제가 NaOH일 경우 1-20 g/l, K_2CO_3 일 경우 5-10 g/l의 범위에서 변화시키며 실험하였다. 충전율은 80%로 고정시켰으며 육성온도는 원료용해부를 $380 \pm 5^\circ C$ 로 하였고 온도구배는 $30^\circ C$ 로 하였다. 방위별

로 육성 속도가 다르기 때문에 종자결정의 종류에 따라 14-30일 동안 육성기간을 달리 하였다. 육성이 끝난 후 autoclave에서 회수된 무색의 수정을 γ -선조사기에 넣고 irradiation source를 Co^{60} 으로 하여 10^6-10^7 dose 정도를 조사시켜 연수정으로 전환시켰다. Crystal form, hydrothermal etch pit 및 거시 결합등의 육안관찰과 UV-visible spectrum을 이용한 흡수파장의 분석 및 atomic absorption 분석을 통한 미량원소 분석등을 통해 연수정의 특성을 조사하였다.

결과 및 고찰

육성결과

Fig. 2는 천연 연수정 및 본 실험에서 얻어진 연수정 단결정의 사진이다. 소형 autoclave에서 얻어진 연수정의 최대 크기는 길이 50mm, 폭 15mm, 두께 7mm(무게 11 g)였으며 대형의 autoclave에서는 길이 120mm, 폭 35mm, 두께 14mm(무게 135 g)의 연수정이 육성되었다. 육성된 결정의 crystal form은 종자결정의 방위와 직접적인 관계가 있었다. 육성된 결정은 무색 투명하고 hydrothermal etch pit와 habit plane이 잘 발달하였다.

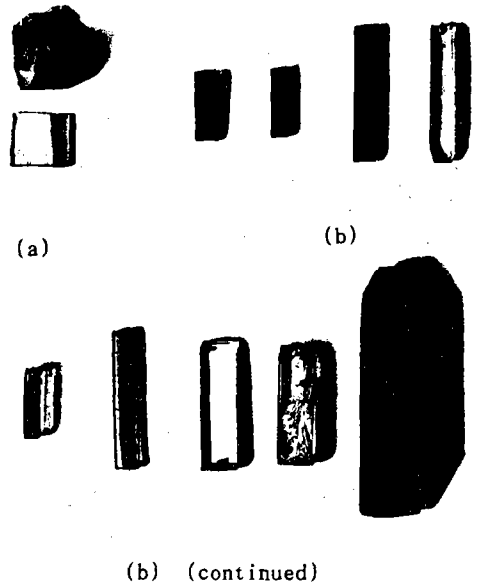


Fig. 2. Photographs of smoky quartz crystals
(a) natural smoky quartz
(b) synthetic smoky quartz

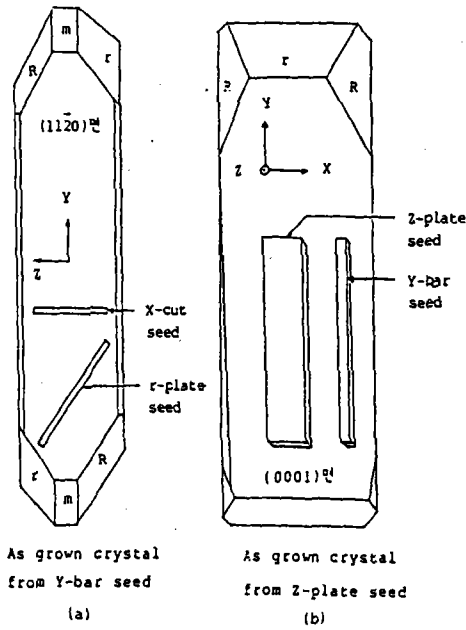


Fig. 3. Seeds for smoky quartz growth
(a) from Y-bar crystal
(b) from Z-plate crystal

종자결정의 영향

Fig. 3은 본 실험에서 사용된 종자결정의 채취방법을 설명한 그림이다. Z-plate 종자결정은 Z축에 수직인 면에서 채취하였다. Y-bar 종자결정은 Z-plate 종자결정을 Y축 방향으로 절단하여 채취하였다. X-cut는 Y축에 수직인 면에서, r-plate는 r면에서 채취하였다.

Fig. 4는 본 실험에서 사용한 4종류의 종자결정으로 부터 얻은 단결정의 morphology이다.

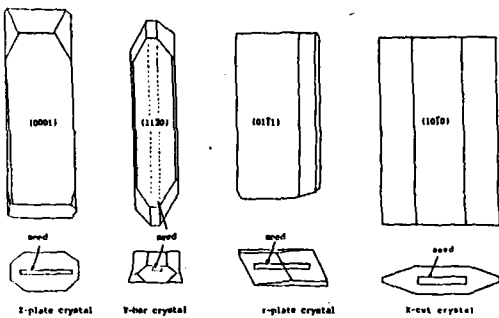


Fig. 4. Morphology of as grown quartz crystals from various seeds

종자결정의 방위에 따른 육성속도의 변화를 살펴 보면 Z-plate의 경우 Z축 방향으로의 성장속도는 0.260-0.361mm/day였고 Y-bar의 경우 Z축 방향으로의 성장속도는 0.384mm/day, +X축 방향으로의 성장속도는 0.284mm/day 였다. r-plate의 경우 r면에 수직인 방향으로의 성장속도는 0.068mm/day 였고 X-cut의 경우 Z축 방향으로의 성장속도는 0.358mm/day 였다. 종자결정의 방위에 따른 morphology의 변화는 각 방향별 성장속도의 차이에 기인하고 있다. 종자결정의 방위에 따른 착색도를 살펴보면 Y-bar나 Z-plate의 경우 전부분에 걸쳐 진하게 착색되었으나 투명성이 떨어졌고 r-plate의 경우 연색의 정도는 약했으나 투명성이 뛰어났다. X-cut의 경우는 위의 세가지 종자결정에 비해 투명성과 연색의 정도가 모두 떨어졌다.

용제 및 발색제의 영향

용제는 초기실험의 경우 NaOH와 K₂CO₃를 사용하였으나 후기실험에서는 NaOH만을 사용하였다. K₂CO₃를 사용한 경우 육성속도도 현저히 저하되었으며 육성된 결정에 여러가지 결함이 많았는데 이는 今野 弘¹⁾의 연구결과와도 일치한다. 그는 여러 종류의 천연 연수정을 분석하여 미량원소와 결합의 관계에 대해 고찰하였고 그 결과 K이온이 연수정의 결합과 관계가 있다고 보고한 바 있다. 연수정은 hexagonal system으로 무색수정과 같은 SiO₂의 결정구조를 가지며 발색 mechanism은 Al³⁺+M⁺(M=H, Na...)이온이 Si⁴⁺ 이온과 치환된 후 여기에 γ-선과 같은 에너지가 가해져서 발생한 hole에 의해 color center가 발생된다고 Nassau²⁾는 보고하고 있다. 그러나 hole에 의한 color center는 일반적으로 전이금속원소에서 나타나는 현상이며 전형원소에서는 거의 나타나지 않는 현상이다. 또한 Cohen³⁾등은 Al³⁺와 관련된 세개의 optical band인 A₁(1.85eV), A₂(2.55eV), A₃(2.90eV)가 연수정 발색 mechanism이라고 보고하였다. 이외에도 발색 mechanism에 관한 보고는 많이 있으나 Al³⁺ 이온이 연수정의 color center를 제공한다는 것에는 이견이 없다. 그러므로 본 연구에서는 Al³⁺ 이온을 doping하기 위하여 Al(OH)₃를 발색제로 선정하였다.

Z-plate를 종자결정으로 사용한 실험중 2M K_2CO_3 를 용제로 한 실험에서 $Al(OH)_3$ 의 농도가 10g/1인 경우 결정이 성장되지 않았고 5g/1인 경우 종자결정의 표면에 용질이 불규칙하게 석출하여 다결정이 되었다. 2M NaOH를 용제로 한 실험에서는 $Al(OH)_3$ 의 농도가 20g/1인 경우 결정이 성장되지 않았고 10g/1인 경우 단결정으로 육성되었으나 crack이 많이 존재하였다. $Al(OH)_3$ 의 농도가 5g/1이하인 경우에는 발색제의 농도가 crack등의 거시결함에 영향을 주지 않았다.

2M NaOH의 수용액에서 $Al(OH)_3$ 의 농도가 5g/1인 경우 육성속도는 0.260mm/day였고 2.5g/1인 경우 0.314mm/day였으며 1g/1인 경우 0.361mm/day로 발색제의 증가에 따라 육성속도가 감소함을 알 수 있었다.

그런데 $Al(OH)_3$ 의 양이 1g/1 이하일 경우 UV-visible spectrum 분석에서 특정 흡수 peak를 찾을 수 없을 정도로 연색이 약하였다. 본 연구 결과 2M NaOH를 용제로 한 실험에서 $Al(OH)_3$ 의 농도가 2.5-5.0g/1 일때 최적 성장 및 발색조건일 것으로 판단된다.

원료의 영향

원료는 브라질산 규석(Al:147ppm, Fe:7.5ppm)과 국산규석(Al:227ppm, Fe:73.28ppm) 모두 육성원료로서 충분하였는데 투명도면에서는 브라질산 규석이 좋았고 연색의 질은 국산규석을 사용한 것이 좋았다. 브라질산 규석은 불순물의 함량이 적어 국산규석보다 투명도가 높았으며 국산규석은 원료내에 원자상태의 Al이 많이 포함되어 있어 고른 발색에 유리하였을 것으로 생각된다.

Irradiation

γ -선 source로 Co^{60} 을 사용하였고 조사량은 $1.0 \times 10^6 - 1.0 \times 10^7$ dose 였다. 동일한 연수정에 γ -선을 1.0×10^6 dose로 조사한후 다시 1.0×10^7 dose를 조사하였으나 연색의 정도가 크게 달라지지는 않았다. 이것은 무색수정에서 연수정으로 전이할 때 γ -선의 조사량이 어느 한계값 이상이면 색변화와 무관함을 의미한다.

Atomic absorption analysis

본 연구에 육성된 연수정의 일부를 선택하여 atomic absorption 분석을 해본 결과 Si에 대한 Al 농도는 약 900-1100ppm으로 천연의 800ppm보다 컸으며 K의 농도는 12ppm 정도 였다. 본 실험에서 육성된 연수정내의 K이온의 농도는 今野 弘¹⁾의 보고에서 나타난 천연 연수정내 K이온의 농도인 14-349ppm 보다 훨씬 적은 값이므로 K이온의 농도가 연수정의 결함에 큰 영향을 주지 않았을 것으로 생각된다.

UV-visible spectrum

Fig. 5는 육성된 연수정과 천연 연수정의 UV-visible spectrum이다. 3,000Å에서 6,000Å에 이르는 넓은 파장 범위에 걸쳐 흡수가 일어나고 있다. spectrum의 유형은 유사하지만 최대 흡수 peak는 r-plate 연수정의 경우 약 5,000Å, Z-plate 연수정의 경우 약 4,000Å, 천연 연수정의 경우 약 4,400Å로 차이가 있었다.

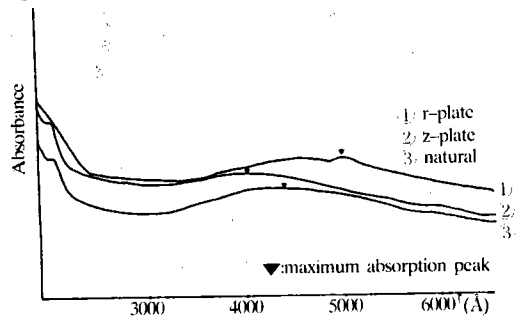


Fig. 5. UV-visible spectra of as grown and natural smoky quartz crystals

결 론

천연 연수정과 특성이 비슷한 연수정을 수열육성법으로 육성하였다. 최적 육성조건을 확립하기 위하여 원료, 용제, 발색제, 종자결정 및 irradiation 등의 요소가 육성된 결정에 미치는 영향을 고찰하였다. 종자결정은 Z-plate, Y-bar, X-cut 및 r-plate를 사용하였는데 Y-bar가 가장 빠른 육성속도를 보

였고 rplate가 가장 높은 투명도를 보였다. 용제는 2M의 NaOH를 사용한 경우 결함이 적고 habit plane도 잘 발달하였으며 육성속도도 빨랐다. 발색제는 $Al(OH)_3$ 를 2.5g/l 사용했을때 가장 좋은 결과가 나왔는데 최적의 발색을 낼 수 있는 양의 범위가 2.5-5.0g/l로 매우 좁았다. 국산원료를 사용했을 경우 연색이 강한 연수정을 얻을 수 있었고 브라질산 원료를 사용했을 경우 투명성이 높은 연수정을 얻을 수 있었다. γ -선 조사량은 1.0×10^6 dose면 충분하였다.

육성된 연수정의 morphology를 관찰하였고, UV-visible spectrum 및 atomic absorption 분석등의 방법으로 특성을 조사하여 천연 연수정과 비교하였다.

감사의 글

본 연구는 과학기술처에서 시행한 특정연구개발사업의 "합성석 단결정 연구"중 한국화학연구소에서 수행한 "연수정 육성에 관한 연구"의 일부임을 밝힙니다.

References

1. 今野 弘, 岩石鑛物鑛床學會誌, **69**, 324-31,(1974)
2. Kurt Nassau, *Am.Mineralogist*, **63**, 219-29(1978)
3. Gene Carleton Ulmer et al., *Hydrothermal Experimental Techniques*, John Wiley & sons(1987)
4. Cohen, A.J.et al., *Phys.Status Solidi A*, **73(2)**, 593-6, (1982)