

## 자수정 육성에 관한 연구

박로학 · 유영문 · 이영국 · 이강현 · 정석중

한국화학연구소 무기재료 제 1 연구실

### *A Study on Growth of Amethyst*

*Ro Hak Bak, Young Moon You, Young Kuk Lee, Kang Hyeun Lee*

*and Suk Jong Jung*

*Korea Research Institute of Chemical Technology*

#### 요 약

수열 육성법으로 육성하고 seed의 방향, dopant의 농도,  $\gamma$ -선 조사량 등의 조건 변화가 성장된 자수정의 품질에 미치는 영향에 대해 고찰하였다.  $K_2CO_3$  용액속에서 (10 $\bar{1}$ 1) 면과 관련된 major 및 (1 $\bar{1}$ 01)면과 관련된 minor seed가 자수정 육성에 적합한 seed임을 알 수 있었고 이들과 다른 방향을 seed로 하여 결정을 육성하였을 경우 crack과 색결함 등이 발견되었다. 자수정의 발색은 치환형 및 침입형 철이온의 상호작용에 의해 형성된 color center에 의한 것이며 자색(紫色)의 농담(濃淡)은 철이온의 농도 및  $\gamma$ -선 조사량에 의해 결정되었다.

동일한 육성조건으로 성장된 자수정에  $\gamma$ -선 조사량을 달리한 결과 자색의 농담이 연속적으로 변화함을 관찰할 수 있었고 시편을 visible spectrum으로 분석한 결과  $\gamma$ -선 조사량이 증가해도 개개의 color center의 특성은 변하지 않고 전체적으로 color center의 갯수가 증가하여 자색이 짙어짐을 알 수 있었다.

#### Abstract

Amethysts were grown hydrothermally. The origin of amethyst color is iron center, which is developed

by correlation between  $Fe^{3+}$ (substitutional) and  $Fe^{3+}$ (interstitial)<sup>1)</sup>. Crackless amethysts without smoky centers were grown only from major (10 $\bar{1}$ 1) and minor (1 $\bar{1}$ 01) seeds on  $K_2CO_3$  solutions. The violet color of amethyst depended on both iron concentration and amount of irradiation of  $\gamma$ -ray.

Increasing the iron concentration resulted in the deep violet color. Also amethysts color were changed from light to dark proportional to amount of irradiation. From visible spectra it was found that increasing the amount of irradiation affected not the character of individual iron center but the total number of iron centers.

#### 서 론

자수정은 5,500 Å의 가시영역에서 빛을 흡수하여 자연계에 존재하는 산화물중 드물게 보라색을 띠고 있다. 자수정의 발색원리에 대해 Lehmann<sup>1)</sup>은 수정내로  $Fe^{3+}$  이온이 함입될 때 침입형과 치환형의 두종류가 있으며 여기에  $\gamma$ -선과 같은 에너지가 가해질 때 침입형과 치환형 철이온의 상호작용에 의한 hole이 color center로 작용하여 자색을 발한다고 보고한 바 있다. 그러나 dopant가 모두 철이온이어도 seed의 방향에 따라 자수정, 황수정, 검은

색 수정 등 여러종류의 색을 띠 수 있기 때문에 자수정 육성시에는 seed의 방향에 특히 유의하여야 한다.

인공 자수정의 투명도 및 농도에 영향을 주는 인자는 수정내 철이온의 농도와  $\gamma$ -선 조사량이며 이들을 조절하여 열은색에서 짙은색에 이르는 다양한 색조의 자수정을 얻을 수 있다. 실제로 무색투명한 산화물 단결정을 유색색으로 응용하기 위해서는 dopant의 첨가 및 irradiation이 필수적인데 상업용 인공유색석의 가격을 결정하는 색도 및 투명도는 위의 두요소에 가장 큰 영향을 받는다.

본 연구에서는 수열육성법으로 자수정을 육성하고 dopant 및  $\gamma$ -선 조사량의 변화에 따른 자수정의 광학적 특성변화를 고찰하였다.

## 실 험

자수정을 육성하기 위해 사용한 결정육성 용기는 지름 12cm, 높이 200cm, 내압 3,000 기압의 수열 autoclave였다. Fig. 1에 본 연구에서 사용된 autoclave의 그림을 나타내었다. 육성원료는 브라질산 규석인 lasca를 사용하였고 seed는 major seed인 (1011), minor seed인 (1101) 및 R, r 면에 수직인 seed 등을 사용하였다. 용해도를 증가시키기 위한 mineralizer는 0.5N  $K_2CO_3$  였으며 dopant는  $Fe(OH)_3$ 로 하였다. dopant의 농도변화에 따른 자수정의 광학적 특성변화를 고찰하기 위하여 원료수정에 대한 철이온의 비를 원자비로 100~400 ppm이 되게  $Fe(OH)_3$ 의 양을 변화시키며 실험하였다.

육성방법은 먼저 원료수정인 lasca를 autoclave의 하단부에 채워 넣고 상단부에 seed를 매단 후 mineralizer와 dopant를 수용액으로 만들어 충진율을 80% 정도로 하여 autoclave를 채운 후 밀봉하였다. 밀봉 후 상단부와 하단부에 적당한 온도구배를 유지시키며 육성온도까지 승온시킨 후 1개월 정도 유지시켜 용해도차법에 의해 수정을 육성시켰다. 원료용해부의 온도는 약 400°C였고 온도구배는 60°C였으며 육성부의 압력은 약 1,400기압이었다. 육성이 끝나면 autoclave에서 수정을 회수하여  $\gamma$ -선 조사기로  $\gamma$ -선을 조사시켜 자수정을 얻었다.

$\gamma$ -선 조사량을 달리한 자수정 시편들의 visible spectra를 이용하여 광학적 특성변화를 고찰하였다.

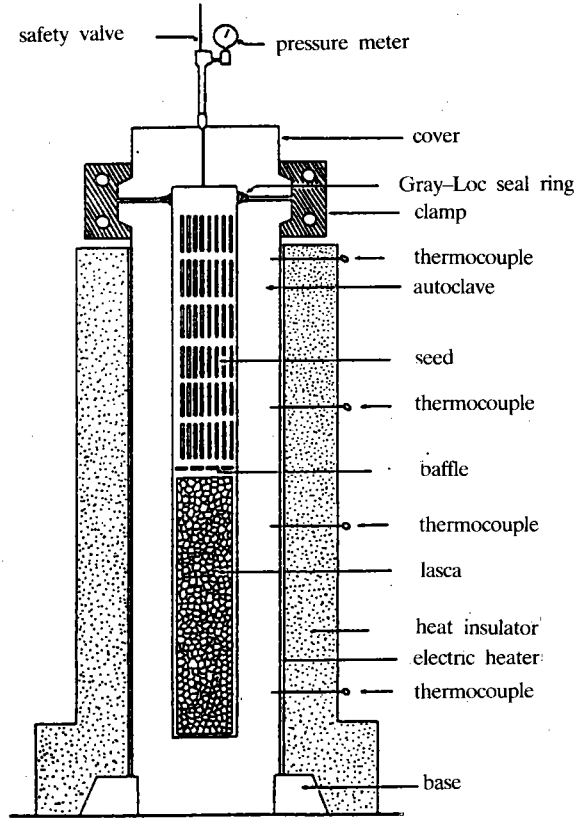


Fig. 1 Autoclave for hydrothermal growth.

## 결과 및 고찰

### seed의 영향

Fig. 2는 본 연구에서 사용된 seed의 채취방법을 설명한 그림이다. seed의 방위에 따른 육성속도의 변화를 살펴보면 (1011)과 (1101) seed의 경우 0.23 mm/day, R, r 면에 수직인 seed의 경우 0.45~0.46 mm/day였다. 그러나  $\gamma$ -선 조사기에 넣고 자수정으로 전환시킨 결과 (1011)과 (1101) seed의 경우 투명하고 crack이나 색반점 등 각종결함이 거의 발견되지 않았으며 R, r 면에 수직인 seed의 경우 육성속도는 2배가량 증가한데 반해 crack, 색반점, smoky center 등 각종결함이 발견되었다. seed의 방위에 따른 육성속도의 변화는 R. A. Laudise<sup>21</sup>의 연구결과와 잘 일치함을 알 수 있었다.

### $Fe(OH)_3$ 의 영향

수열용액내의 철이온 농도변화에 따른 자수정의

광학적 특성변화를 고찰하기 위하여 철이온의 농도를  $Fe^{3+}/Si^{4+}$  원자비로 100~400 ppm사이에서 변화시키며 결정을 육성하였다. 그 결과 철이온의 농도가 증가함에 따라 짙은 자색을 띠는 자수정을 얻을 수 있었고 색 반점도 증가함을 관찰할 수 있었다. 그런데 수정내의 철이온 농도가 달라도  $\gamma$ -선 조사량이 어느 정도를 넘어서면 모두 검은 자색으로 변함을 관찰할 수 있었다. 이것은  $\gamma$ -선 조사량이 증가할 때 개개의 color center의 특성이 변하는 것이 아니라 자수정의 내의 전체 color center의 갯수가 늘어남을 의미하며 이것으로 보아 일정량 이상의  $\gamma$ -선이 조사되면 대부분의 철이온이 color center로 전환됨을 추측할 수 있다.

### Irradiation의 영향

동일한 조건으로 육성시킨 수정을 6개로 절단한 후  $\gamma$ -선 조사량을 달리하여 얻은 visible spectrum을 이용하여 광학적 특성을 비교분석 하였다.  $\gamma$ -선 source는  $Co^{60}$ 이었고 조사량은  $1.5-9.0 \times 10^5$  dose였다.

Fig. 3에 나타난 바와 같이  $\gamma$ -선의 조사량이 증가함에 따라 5,000 Å 근처에서 빛의 흡수가 급격하게 증가하였다.  $\gamma$ -선의 조사량이 90만 dose였을 경우, 시편은 거의 검은 자색을 띠었다. 6개의 visible spectrum을 분석하면  $\gamma$ -선 조사량이 증가해도 spectrum의 pattern이 변하는 것이 아니라 5,500 Å에서 흡수량만 증가했음을 알 수 있다. 이것은  $\gamma$ -선 조사량이 개개의 color center의 특성이 변하는 것이 아니라 전체적으로 color center의 갯수가 증가함을 의미한다.

결국 자색의 농담을 결정하는 요소는 철이온의 농도와  $\gamma$ -선 조사량 등 2가지가 있으며 철이온의 농도를 조절하여 자색을 변화시킬 경우 다량의 철이온이 수정 격자내로 함입될 때 격자비틀림으로 인하여 crack 등의 결함발생 원인이 되었고 1회 실험이 30일 정도 소요되기 때문에 실험 결과 분석에 시간이 많이 소요되며 후자는 결함과 거의 무관하고 정확한 농담 조절을 할 수 있으므로 상업용 자수정의 색조절은 모두  $\gamma$ -선 조사량의 조절에 의해 이루어지고 있다.

본 실험에서 육성한 자수정중  $\gamma$ -선 조사량이  $1.5 \times 10^5$  dose 정도일 때 외국에서 시판되고 있는 상업용 자수정과 같은 spectrum을 갖는 자수정을 얻을 수 있었다.

### 결 론

자수정 육성에 적합한 seed는  $(10\bar{1}1)$ 과  $(1\bar{1}01)$ 면에 평행한 seed였으며 육성속도는 약 0.23 mm/day였다. 이들면에 수직인 seed의 경우 육성속도는 2배 정도 증가하였으나 crack이 발견되었고 색반점과 smoky center 등의 색결함이 나타났다.

철 이온 농도를 조절함으로써 농담을 조절할 수 있었으며 철 이온의 농도가 증가함에 따라 반점 등의 색결함이 발견되었다.

$\gamma$ -선 조사량을 조절하여 자색의 농담을 조절할 경우 다양한 색상의 자수정 시편을 비교적 쉽게 얻

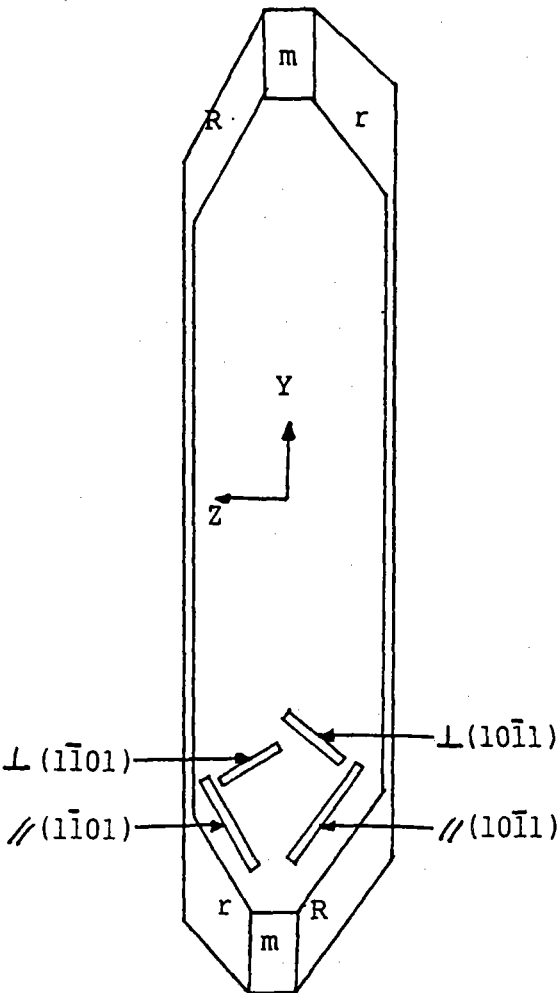


Fig. 2 Seeds for amethyst growth.

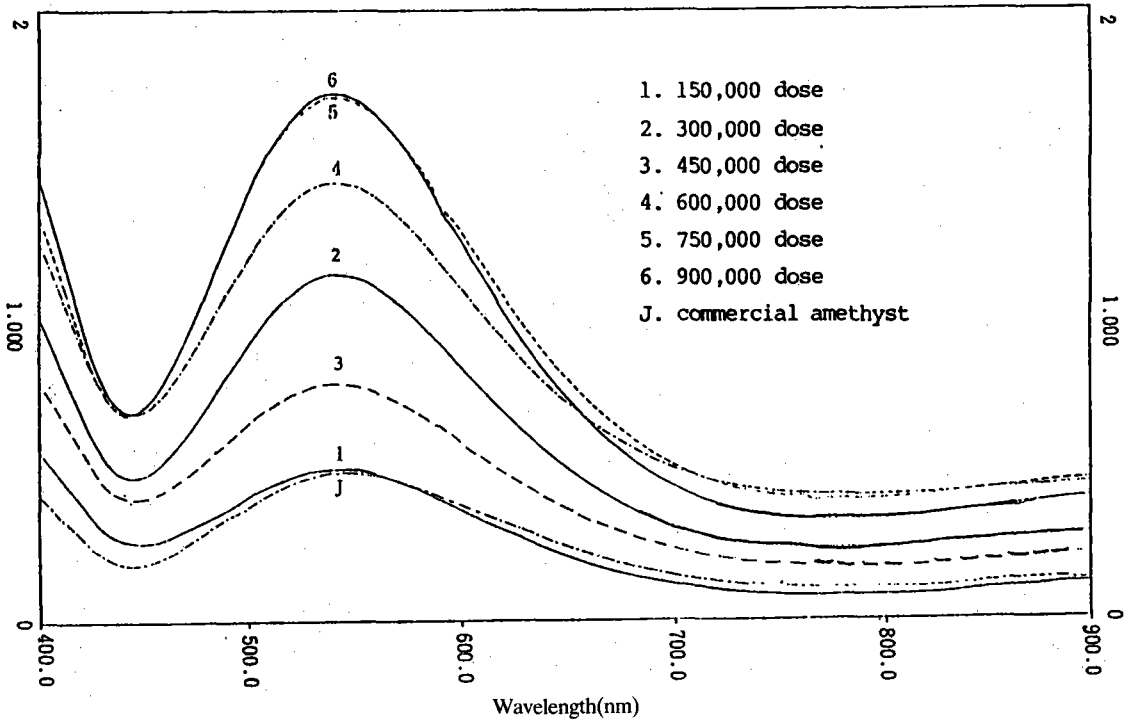


Fig. 3 Visible spectra of hydrothermal amethysts

을 수 있었으며  $\gamma$ -선 조사량이  $9.0 \times 10^5$  dose일 경우 거의 검은 자색을 띠었고  $1.5 \times 10^5$  dose일 경우 외국산 상업용 자수정과 visible spectrum이 거의 같은 자수정을 얻을 수 있었다.

### 감사의 글

본 연구는 과학기술처에서 시행한 특정연구 개발 사업의 “합성석 단결정 연구”중 한국 화학연구소에서 수행한 “자수정 육성에 관한 연구”의 일부임을 밝힙니다.

### REFERENCES

1. Gerhard Lehmann, *Am. Mineralogist*, **60**, 333-337(1975)
2. R. A. Laudise et al, The growth of single crystals pp 242-245(1970)
3. Farkhonda Hassan, *The Mineralogical Record*, Sep. -Oct., 221-225(1972)
4. William H. Dennen et al, *Canadian Mineralogist* **11**, 448-456(1972)
5. Khadzhi et al, *U.S. Pat.*, **4,021**, 294(1977)
6. McLaren, A. C. et al, *Phys. Chem. Miner* **8(3)**, 128-135(1982)
7. R.A Laudise, *C & EN*, Sep., 30-43(1987)