

水熱 溫度差法에 의한 水晶의 育成

김문영* · 장영남* · 신흥자* · 배인국*

Growth of Quartz Crystals by Hydrothermal Temperature Difference Method

Moon-Young Kim*, Young-Nam Jang*, Hong-Ja Shin* and In-Kuk Bae*

ABSTRACT: High quality quartz crystals are grown in 0.5N NaOH + LiOH solution on the seed crystal at 370-395°C and 1200-1300 kg/cm² condition. Growth rates are determined by the crystal thickness grown on the seed crystals with Z(0001) and X(1120) direction. Relatively high growth rate of Z(0001) direction gradually changes as the temperature difference (ΔT) between growth and dissolution zones from 25 to 10 °C. The X axis direction is affected by ΔT , and +X(1120) direction shows a high growth rate than -X(1120) direction. According to the variation with kinds of solutions used, the crystal growth that in NaOH solution is found to be slower than that in Na₂CO₃ solution. However, for the case in the NaOH solution mixed with LiOH, it shows a favorable growth rate in terms of grown crystal quality.

序 言

水熱反應은 일반적으로 高溫·高壓下에서 행하는 장치에 의존하는 경우가 많고 그 反應容器(autoclave)의製作에 있어서는 耐熱, 耐壓, 耐蝕의 3요소를 만족 시킬 수 있는 素材가 바람직하다. 최근에는 金屬材料의 開發에 의해 高溫에 있어서도 강한 抗張力を 가진 耐蝕性의 合金을 만들수 있게 되어, 보다 高溫·高壓의 反應條件下에서의 實驗이 가능하게 되었다.

筆者 等은 지금까지 水熱育成法에 의한 SiO₂ 單結晶研究를 試圖하였으며 技術的改良도 實施하였다(김문영 외, 1986, 1988, 1991). 그 중에 가장 중요한 改良點은 結晶의 成長速度 및 高純度結晶에 가장 큰 영향을 미치는 autoclave 内部 즉 溶解帶의 溶解溫度 또는 溫度差의 직접 測定에 있으며 人工水晶의 量產技術에 관하여 Kunitomi (1976) 育成條件의 여러 파라메터에 대해서 검토하였다.

本 研究에서는 高附加의 高純度結晶을 育成하기 위해 溫度差 및 溶液의 性質에 의한 成長速度를 考察하였다.

水熱 溫度差法의 概要

水晶은 573°C에서 低溫型→高溫型으로 相轉移하므로 結晶의 育成은 水熱法(hydrothermal method)에 의하지 않으면 안된다. 水熱育成法에 의해서는 室溫에서 물에 거의 溶解되지 않는 物質도 高溫·高壓下에서는 溶解되기 때문에 結晶 育成이 가능하고 育成된 單結晶도 다른 育成法에 비교해 비교적 缺陷이 적은 大型 結晶을 育成할 수 있는 長點이 있다.

人工水晶의 育成法은 高溫·高壓下에서 알칼리溶液에 대한 水晶의 溶解度가 溫度의 高低에 의한 差가 있다는 것을 이용한다. 壓力容器(autoclave)內에서는 對流制御板(baffle)을 중심으로 高溫部와 低溫部로 나뉘어 있고 高溫部에서는 原料가 溶解되고 低溫部에서는 種子上에 結晶이 析出된다. 이 方法을 水熱溫度差法이라고 하며 autoclave 斷面을 Fig. 1에 模式化하였다.

Fig. 1에 나타난 바와 같이 耐熱·耐壓 反應

*韓國動力資源研究所(Korea Institute of Energy and Resources 71-2, Jangdong, Daejeon 305-343, Korea)

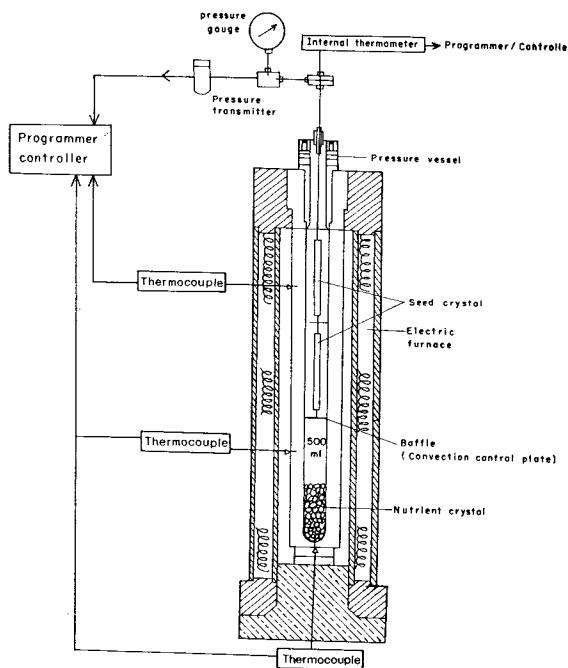


Fig. 1. Arrangement of an autoclave specially designed to determine the temperature and pressure of growth solution.

autoclave 내에 原料, 對流制御板, 種子結晶을 소정 위치에 고정시킨 후 알칼리溶液 또는 鹽類溶液의 種類와 濃度를 決定하면 充填率을 파라메타로 한 溫度와 壓力條件에 對應된 溶液의 充填量이 決定된다. Autoclave 를 密封할 후 成長溫度까지 autoclave를 加熱하여 平衡狀態를 유지한다. 이때 autoclave 内部에는 育成域(低溫帶)과 溶解帶(高溫帶)의 溫度差에 의해 溶液이 循環된다. Autoclave 内部는 高溫·高壓下에서 알칼리 solution에 의해 原料 硅石이 溶解되어 SiO_2 의 飽和solution이 형성되고 autoclave 上下的 溫度差에 起因하여 對流에 의해 上昇하여 成長域에 이르면 溫度가 낮기 때문에 water solution은 過飽和狀態로 되어 溫度差에 相應되는 溶解度差의 SiO_2 를 種子結晶上에 析出하여 成長이 계속된다. 育成期間은 autoclave의 규모에 따라 다르며 장기간에 걸쳐 지속된다. 人工水晶은 電氣材料로서 많이 쓰이기 때문에 이에 가장 育效한 形狀 즉 種子形狀이 Y-bar crystal 또는 Z-plate crystal로 育成되는 것이 일반적이며, Y-bar

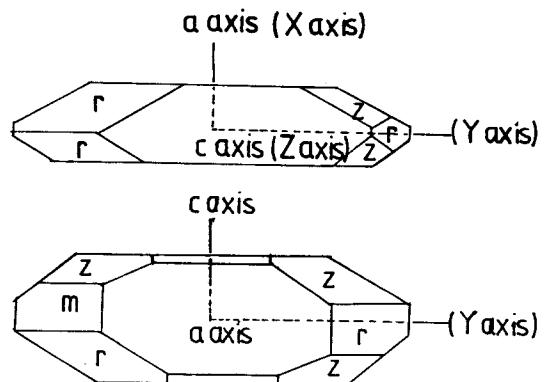


Fig. 2. Crystallographic orientation of synthetic quartz crystals.

crystal과 結晶軸과의 관계를 나타내면 Fig. 2와 같다.

實驗方法

本研究에 使用한 水熱裝置는 350ml 및 500ml autoclave 2基 및 그 加熱部로 이루어져 있다. 이 裝置의 概略圖는 Fig. 3과 같으며, Fig. 4는 本 育成實驗에 사용한 裝置의 寫眞이다.

育成에 필요한 電源은 育成溫度 條件에 따라 調節할 수 있게 프로그램 動作調節計를 設置하였으며 目的溫度도 指示調節計를 通해 制御할 수 있다.

壓力은 strain gauge에서 檢出하여 프로그램 調節計의 電子回路를 通해 digital panel meter에서 確認 할 수 있으며, 制御도 容易하다.

水熱育成에는 溫度勾配를 設置하여 原料의 溶解 - 析出이 될 수 있도록 가열선을 上部와 下部로 나눈 二段加熱方式을 採하였다 (Fig. 1). Autoclave 本體의 素材는 Co-Ni-Mo鋼으로 600°C까지 抗張力의 低下는 없으며 內容積은 內半徑 r_1 과 外半徑 r_2 의 比 ($K_r = r_2/r_1$)는 2.26이다. 密閉方式은 Bridgeman seal 式으로 内部는 알칼리 solution에 의한 腐蝕을 방지하기 위해 Pt-라이너를 設置하였다.

原料는 國產 硅石을 사용하였으며 種子結晶은 Y-bar crystal (Fig. 2)을 利用하였다. 溶媒로는 주로 0.5N NaOH+LiOH solution을 使用하였으며 壓力 1200-1300

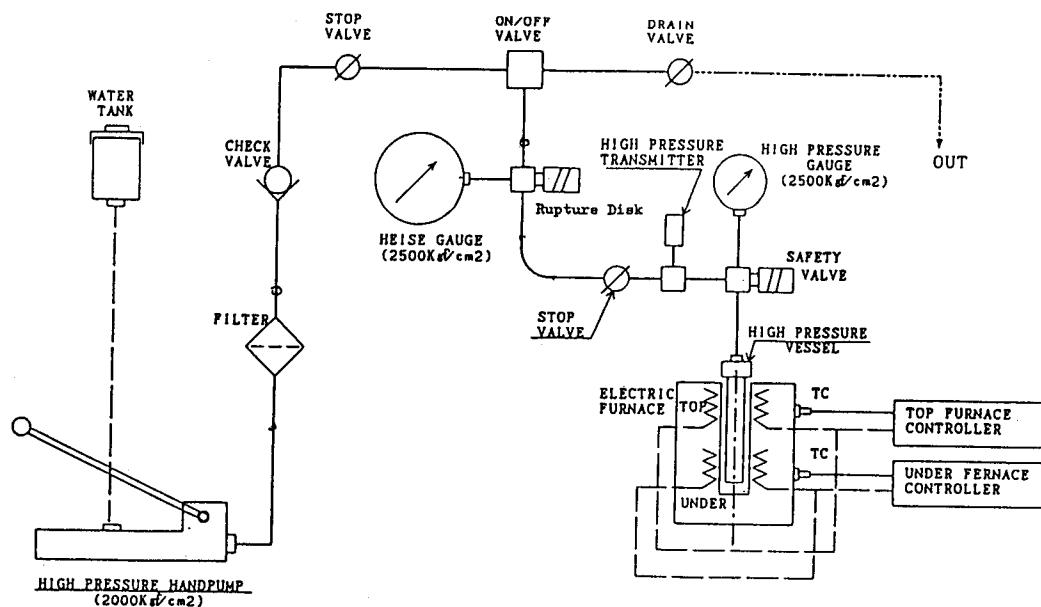


Fig. 3. Diagrammatic representation of the apparatus for hydrothermal temperature difference system.

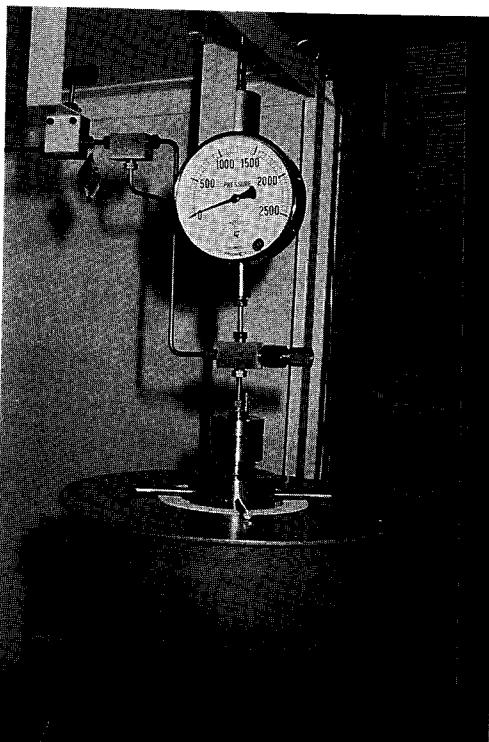


Fig. 4. Photograph of the hydrothermal apparatus used in this study.

kg/cm^2 , 溶解溫度 $370\text{-}395^\circ\text{C}$ 의 條件下에서 4-15日間 育成하였다. 育成된 結晶은 成長速度를 파악하기 위해 Z 및 X 軸 方向 길이를 마이크로미터기로 测定하였다. 또한 赤外分光光度計에 의한 赤外吸收스펙트럼을 测定하였으며 育成後의 單結晶을 走査電子顯微鏡 (SEM)으로 觀察하였다.

結果 및 考察

成長速度

이 育成 條件에서 育成域의 溫度 分布와 正常狀態를 이루기 까지의 P-T 曲線의 例를 Figs. 5 및 6에 표시하였으며, 育成된 結晶은 Fig. 7과 같다.

Fig. 5 에서는 下部(高溫帶)에서 溶解된 原料 硅石이 溫度 370°C 壓力 $1200\text{kg}/\text{cm}^2$ 에서 점차 饱和溶液으로 되어 baffle(對流制御板)를 통해 溫度差에 의해 上部(低溫帶)로 移動하게 되면 過飽和狀態로 변하게 됨으로서 過飽和된 量만큼의 溶解된 SiO_2 가 析出되며 溫度差 (ΔT)에 의한 對流 現狀에 의해 SiO_2 의 移動反應으로 要約할 수 있다. Fig. 6의 P-T 曲線은 固相, 液相, 氣相

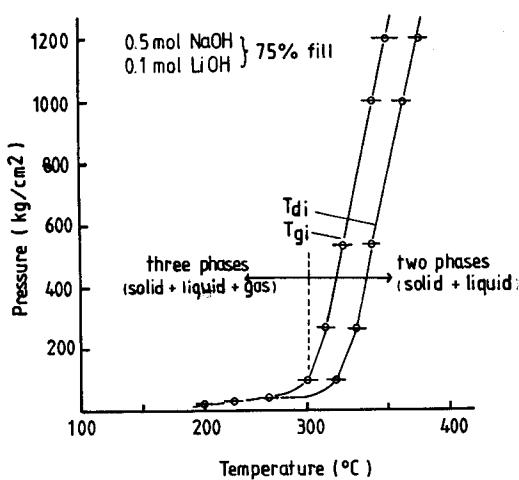


Fig. 5. Pressure-temperature curve. The dotted line shows the boundary between the three-phase region of solid, liquid and gas, and the two-phases region of solid and liquid. Temperature difference between dissolution and growth zones is very apparent beyond this boundary.

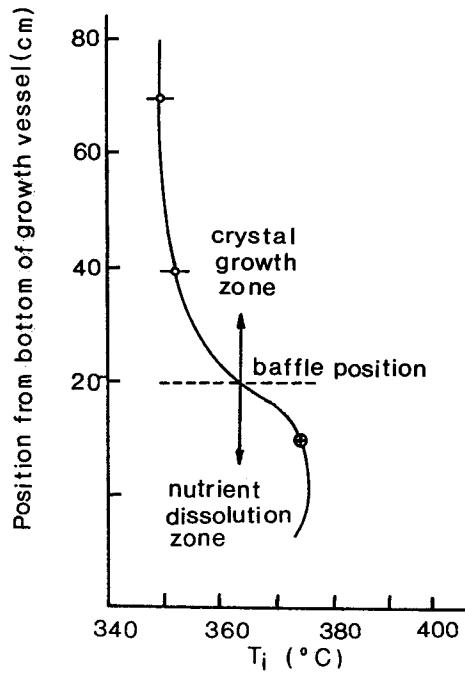


Fig. 6. Temperature distribution in the vessel obtained using internal thermometers.



Fig. 7. Photograph of quartz crystal grown in NaOH+LiOH solution.

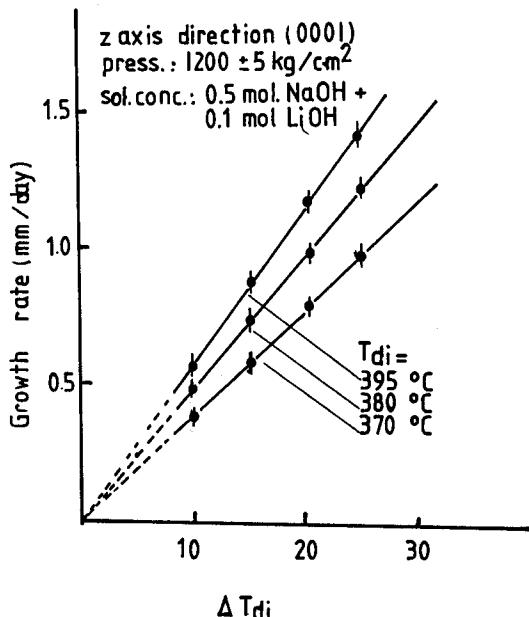
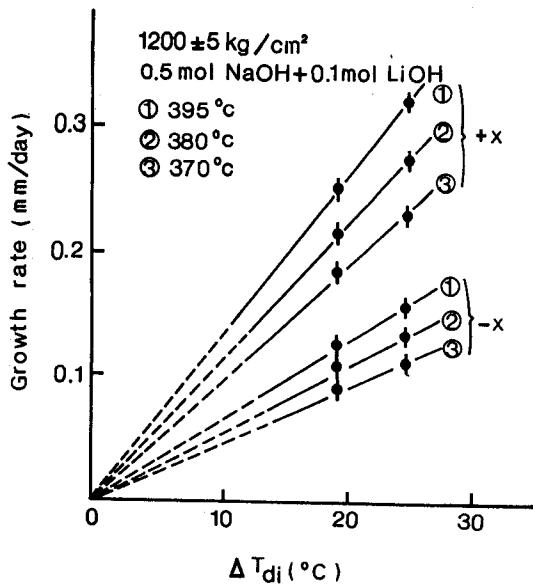


Fig. 8. Growth rate of the Z-axis direction vs. ΔT_{di} .

의 3相領域에서 固相, 液相의 二相으로 변하는 遷移點이 나타나 있으며 温度差 $\Delta T_i = T_{di} - T_{gi}$ 도 이 點 이상의 温度에서는 커지며 相關係의 變化와 對應되고 있다.

成長速度는 Z(0001) 方向과 X(1120) 方向에서 求하였다. X軸 方向의 成長速度는 異方性이 있으며 +X

Fig. 9. Growth rate of the X-axis direction vs. ΔT_{di} .

(11̄20) 와 -X(1̄120)로 区分된다(Figs. 8 및 9).

Z軸 및 -X, +X軸 方向의 成長速度를 溶解溫度(T_{di})와 비교하면 Z軸 方向의 成長速度는 溫度差 $\Delta T_i=15^{\circ}\text{C}$ 의 경우 370°C 條件下에서는 0.55mm/day, 380°C에서는 0.70mm/day, 395°C에서는 0.85mm/day이며, $\Delta T_i=20^{\circ}\text{C}$ 의 경우 370°C에서는 0.70mm/day, 380°C에서는 0.95mm/day, 395°C에서는 1.1mm/day이다.

成長率은 溫度差에 의하여 영향을 받으며 成長速度는 比例關係를 나타낸다. 반면에 +X軸 方向의 成長은 -X軸 方向의 2倍를 나타낸다. 溫度差 $\Delta T_i=20^{\circ}\text{C}$ 의 경우, 370°C 條件에서는 +X軸 方向이 0.18mm/day, -X軸이 0.09mm/day이며, 380°C에서는 +X軸 方向이 0.25mm/day, -X軸 方向이 0.12mm/day이다. Z軸 方向의 成長速度는 X軸 方向에 比하여 3倍 정도 크다.

溶媒의 性質

水熱狀態下에서 SiO_2 를 쉽게 溶解하는 것은 알칼리溶液이다. 또한 Kunitomi(1976)에 의해 알칼리溶液의種類 및 濃度에 대한 data가 提示되고 있으며, 本研究에서는 0.5-2.0mole NaOH 및 $\text{NaOH}+\text{LiOH}$ solution을

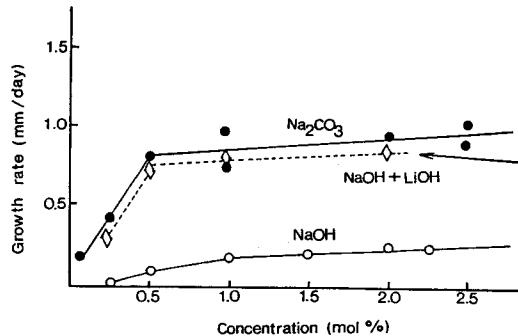


Fig. 10. Relationship between growth rate and the concentration of solutions. NaOH and Na_2CO_3 solution was made based on the data given in Kunitomi(1976).



Fig. 11. Scanning electron micrograph of nutrient crystals after hydrothermal growth(390°C , 1300Kg/cm^2 14d).

使用하여 成長速度에 미치는 영향을 檢討하였다. 그 結果를 Kunitomi(1976)에 의한 成長速度와 濃度와의 關係를 對比하여 Fig. 10에 나타냈다.

$\text{NaOH} + \text{LiOH}$ 의 경우 濃度가 0.2 mole에서는 0.3mm/day, 0.5 mole에서는 0.7mm/day, 1.0-2.0 mole에서는 0.8 mm/day의 成長速度를 나타낸다. NaOH 와 Na_2CO_3 solution의 경우 Na_2CO_3 가 NaOH 보다 成長速度가 크며, 全般的으로 濃度가 增加함에 따라 成長速度도 크다. 工業用 製造에서 주로 Na_2CO_3 solution을 사용하는 것은 成長速度가 크기 때문이다. 育成 後의

原料는 SEM에 의해 硅酸 나토륨만 確認되었으며 알바이트(albite)는 析出되지 않았다(Fig. 11).

育成 後의 原料는 濃度가 1.0 mole % 以上의 경우는 autoclave 內壁에 단단하게 密着하는 現象이 보인다. 이러한 것은 濃度가 클 때 原料 硅石이 粘度가 높은 液相에 包圍되어 heavy cake를 만들고, 이 heavy cake란 液相은 高溫·高壓下의 $\text{Na}_2\text{O}\text{-H}_2\text{O}\text{-SiO}_2$ 系에 있어서 알칼리溶液에 SiO_2 가 飽和한 粘度가 생겨 이것이 下部에 循環하여 原料 硅石을 包圍한 것이다.

育成上의 諸要素

水晶의 育成은 그동안 量的보다 質的 즉 電氣 및 光學材料로서의 高品質 育成에 대해 檢討되어 왔으며 (Asahara et al., 1982; Nagai, 1986; Taki and Hosaka, 1986), 成長速度는 高品質 育成上에 가장 영향을 미치는 因子가 된다. Fig. 12는 Z 軸 方向의 成長率과 Q 値의 相關係를 나타낸 것이다 (Asahara et al., 1982). Q 値은 電氣的 性質과 品質을 나타내는 것으로서 Q 値이 높고(1.8×10^6 이상), 缺陷密度가 적으며, 不純物이 없는 結晶이 가장 이상적인 高品質 結晶이다. Fig. 12에서는 成長速度가 0.8mm/day 以下가 Q 値이 높다. 本研究 결과에서는 溫度差(ΔT_i)가 적을수록 成長速度가 작아지며 溫度差 $\Delta T_i = 10 - 20^\circ\text{C}$ 에

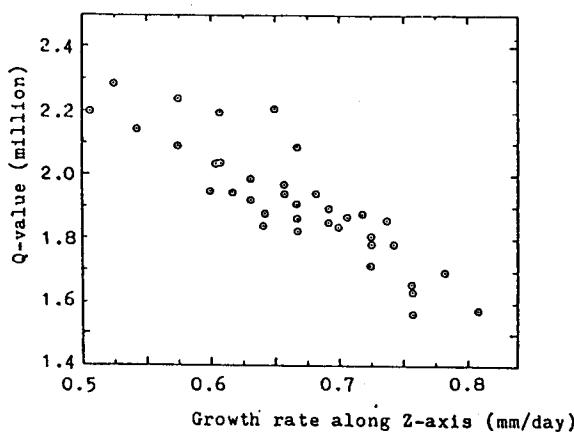


Fig. 12. Some distribution of Q-values corresponding to the growth rate along Z-axis(after Asahara et al., 1982).

의한 育成 條件이 가장 적합한 條件임을 알 수 있다.

水晶 中의 不純物(OH, Al, Na, Fe 등) 含量도 結晶格子面 間隙의 變化量을 나타내는 strain 量($\Delta d/d$)과의 관계도 확인되고 있다(Asahara and Taki, 1972; Brice and Cole, 1978). 특히 水素 結合한 OH 不純物이나 Si를 置換한 Al 不純物과 밀접한 관계가 있기 때문에 赤外吸收法에 의해 확인할 수 있다.

Fig. 13은 天然產 및 人工水晶을 赤外分光光度計에 의해 赤外吸收 스펙트럼을 測定한 것이다. 이 赤外吸收스펙트럼은 4개의 대표적인 吸收帶가 觀察된다. 그 외에도 이 스펙트럼은 天然水晶과 차이를 나타낸다. 즉, 人工水晶에서는 OH는 起因하는 吸收帶인 波數 3400cm^{-1} 에서 broad 한 peak가 나타나는 반면에 天然水晶에서는 2-3 개의 吸收 peak로 분리되어 있다. 또한 人工水晶의 波數 3585 cm^{-1} 의 吸收는 天然水晶에서 약간 短波長측에서 벗어나 3595cm^{-1} 에 對應한 吸收가 보인다. Nagai

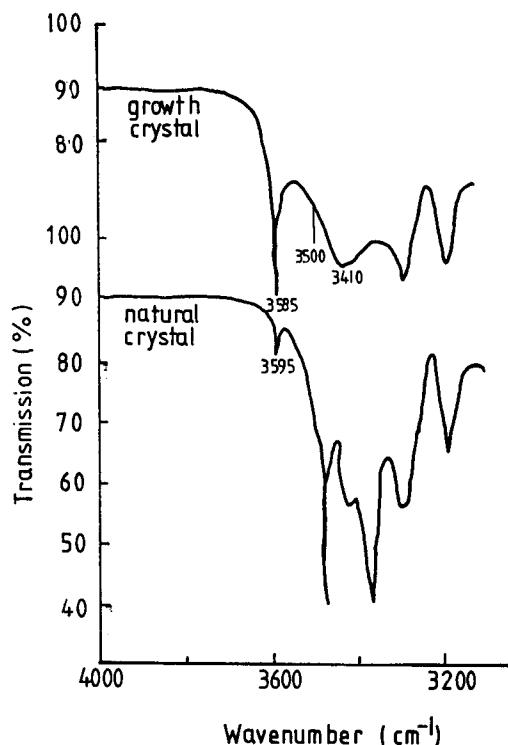


Fig. 13. Absorption spectra as comparing with natural quartz and synthetic crystals in NaOH solution.

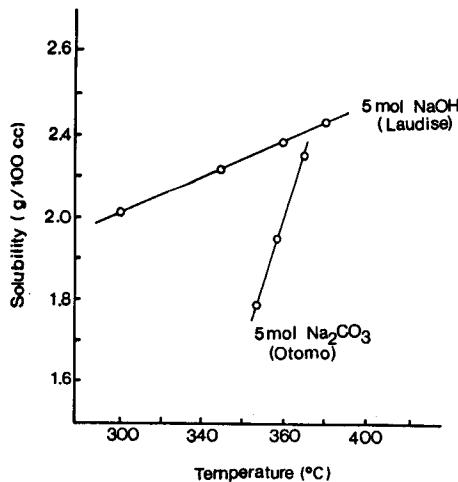


Fig. 14. Solubility of quartz in NaOH and Na₂CO₃ solutions.

(1986)에 의한 알칼리溶液에서의 吸收스펙트럼의 特性研究에서 3410, 3585 cm⁻¹의 吸收帶는 OH結合에 因되는 波數로서 人工水晶의 경우 3410cm⁻¹吸收는 존재하지 않고 3585cm⁻¹吸收帶는 3410cm⁻¹附近에 존재하는 background吸收量을 示唆하는 유일한吸收peak라고 지적하는 점과 잘 일치된다.

石英의 알칼리溶液에 대한 溶解度는 水晶의 育成을 실제로 制御할수 있는 파라메터로 생각된다. Laudise (1963)는 水晶의 育成에서 5mole NaOH溶液에 의한 石英의 溶解度를 測定하였고, Otomo(1968)는 5 mole Na₂CO₃ solution에 의한 石英의 溶解度를 測定하였으며, 이 결과를 綜合한 것이 Fig. 14이다.

NaOH溶液이 Na₂CO₃溶液보다 石英의 溶解度가 크나 溫度 및 壓力의 條件差는 없지만 溶解度의 溫度에 대한 變化量은 Na₂CO₃溶液이 크다.

水熱溫度差法에 의한 水晶의 育成은 溫度의 變化量에 대한 溶解度差가 클수록 成長速度가 크다는 사실을 Fig. 11에서도 알 수 있다.

특히 본 연구에서는 NaOH에 LiOH溶液을 混合할 경우 NaOH溶液보다 成長率이 크고 또한 品質向上을 위한 成長速度로 적당하다는 것을 알 수 있다

結 言

1. 水晶의 成長率은 溫度差에 의하여 영향을 받으며, 成長速度는 溫度差에 比例한다.
2. Z(0001)軸 方向의 成長速度는 溫度差 $\Delta T = 15 - 20^{\circ}\text{C}$, 成長 溫度 $350 - 360^{\circ}\text{C}$ 가 品質面에서 가장 적당하다.
3. Z 軸 方向의 成長速度는 X 軸 方向보다 3倍 정도 크며 +X 軸 (1120) 方向은 -X 軸 (1120) 方向의 2倍의 speed를 나타낸다.
4. 溶液에 의한 成長速度는 NaOH溶液이 Na₂CO₃溶液보다 1/2 정도 낮으나 LiOH溶液을 混合시킬 경우 NaOH溶液보다 成長率이 크고 品質向上을 위한 成長速度로서 적당하다.
5. 赤外吸收스펙트럼은 4개의 吸收帶를 나타내지만 水素結合에 起因하는 吸收帶는 人工水晶에서는 존재하지 않는다.

謝 辭

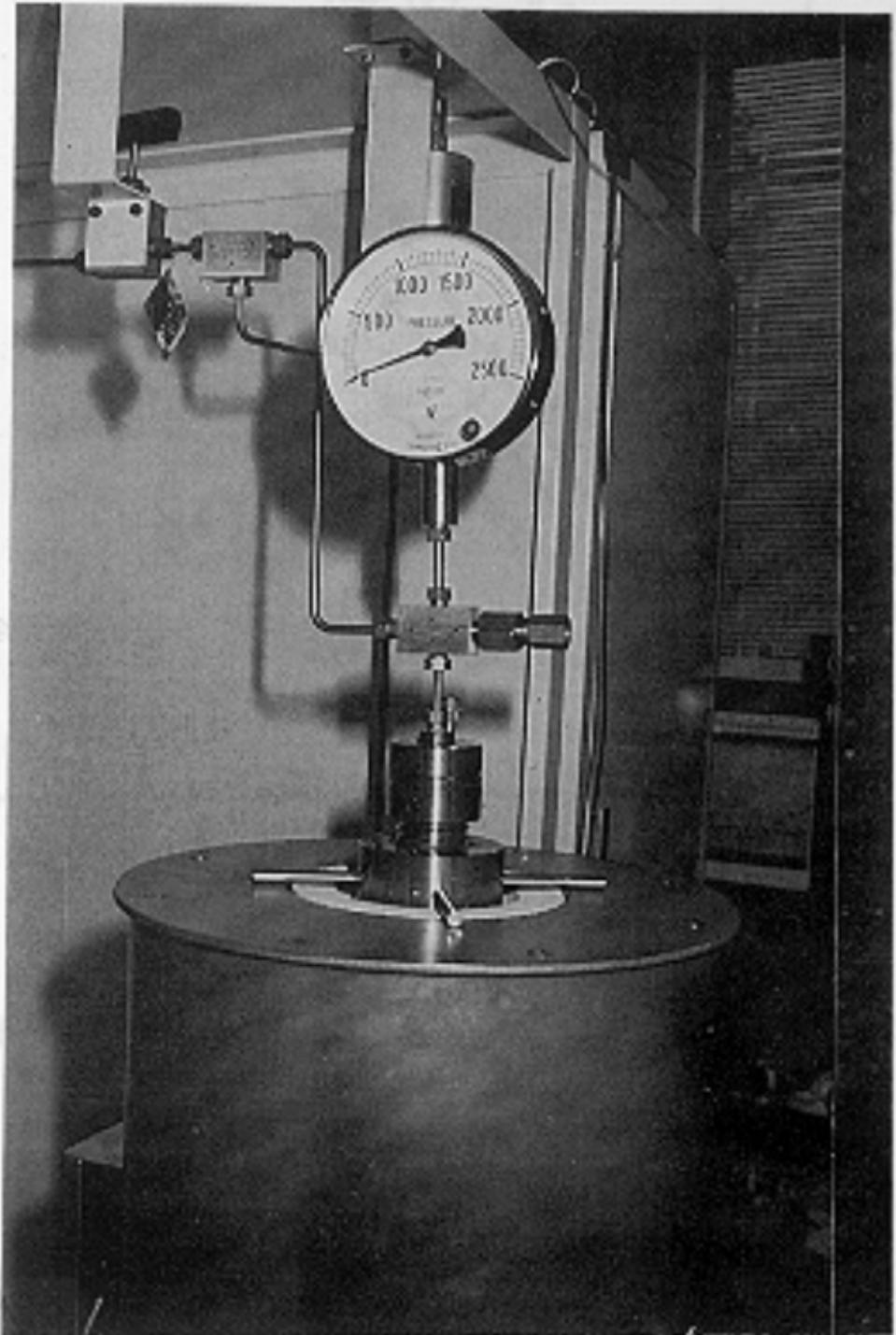
본研究를 수행하는데 있어 育成裝置 改良을 검토해 주신 東洋通信의 永井邦彦博士, 種子結晶製作에 지원을 해주신 東亞精工 李德鎬課長, 金淳會主任에게 깊은 감사를 드리며, 또한 본論文을 작성하는데 편의와 배려를 해주신 韓國動力資原研究所 吳正茂所長에게 感謝를 드린다.

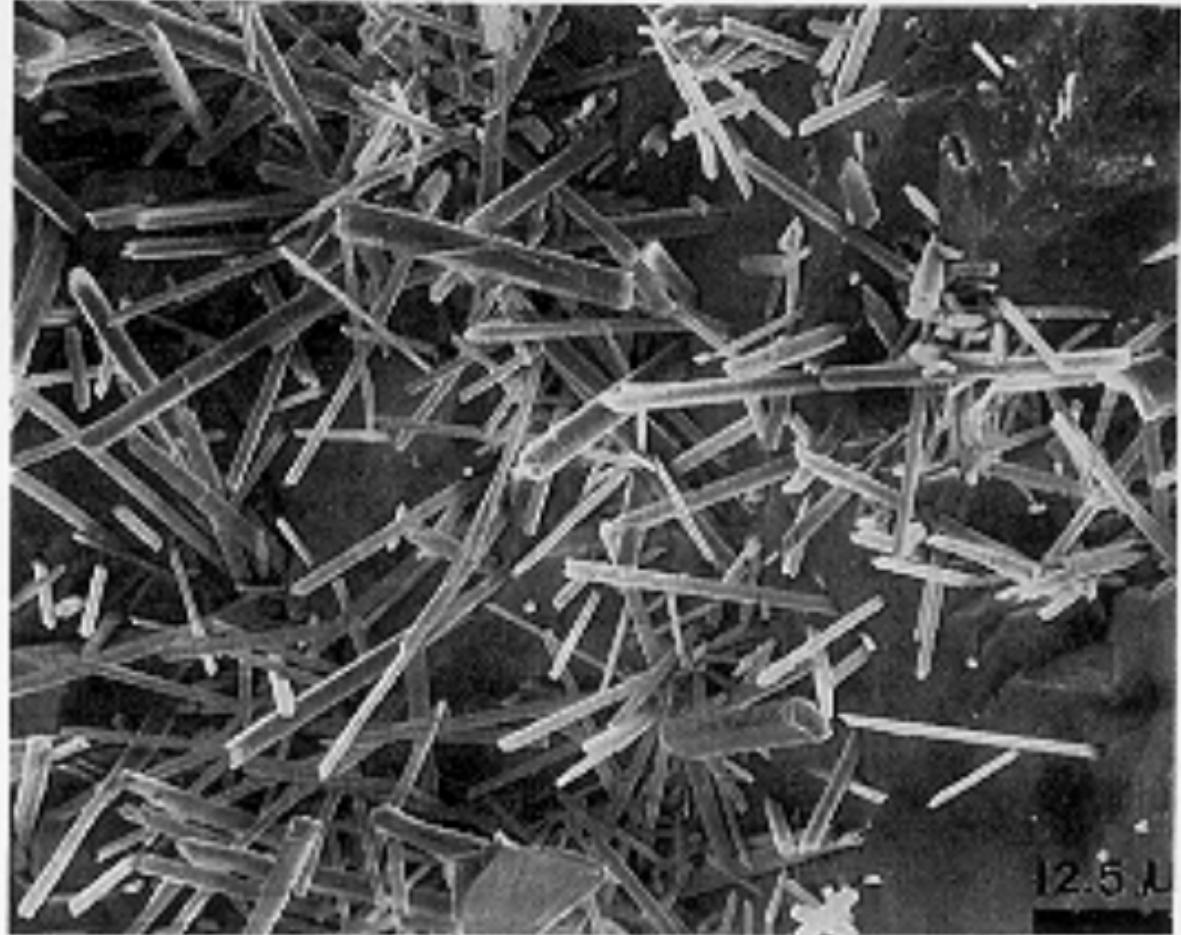
參 考 文 獻

- 김문영(1986) 合成礦物學, 第1回 韓國礦物學會 심포지움, p.40-63.
- 김문영, 장영남, 배인국(1988) 矿物合成研究, 動資研, KR-87(B)-5, p.75.
- 김문영, 장영남, 신흥자, 배인국(1991) 高純度 SiO₂單結晶育成研究, 動資研 KR-90-IC-2, p.38.
- Asahara, J., and Taki, S. (1972) Physical properties of synthetic quartz and its electrical characteristic, Pro. 24th Annual Symp. on Freq. Control, p. 93-103
- Asahara, J., Nagai, K., and Harada, S. (1982) Synthetic quartz crystals by large autoclave. These quartz and characterization-Proc. 1st International

- symp. on Hydrothermal Reactions, p. 430-441.
- Brice, J.C., and Cole, A.M. (1978) The characterization of synthetic quartz by using infrared absorption, Proc. 32nd Annual symp. on Freq. Control, p. 34-42.
- Kunitomo, M. (1976) The handbook of crystal engineering, Kyoritsu Press(in Japanese), p. 915-951.
- Laudise, R.A. (1963) The art and science of growing crystal; ed. Gilman, J.J., p. 252-273. John Wiley and Sons, New York.
- Nagai, K. (1986) Growth of synthetic quartz crystal and their characteristics, hydrothermal reaction. v. 3, p. 31-41 (in Japanese)
- Otomo, J. (1968) Hydrothermal crystal growth with special reference of the cultured quartz crystal, J. Miner, Soc. Japan, v. 8, p. 383-396 (in Japanese).
- Taki, S., and Hosaka, M. (1986) The effect of aluminum impurity on the growth of quartz crystals under hydrothermal conditions, hydrothermal reaction, v. 1, p. 15-21 (in Japanese).

1991년 7월 11일 원고접수





12.5 μ

