

유색 수정의 발색 기구 및 성장

이 영 국

한국화학연구소 화학소재연구부

Coloration Mechanism and Growth of Synthetic Colored Quartz

Young Kuk Lee

Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical
Technology, Taejeon 305-600, Korea

요 약

천연에서 발견되는 유색수정은 자수정, 연수정, 황수정, 청수정, 녹수정, 장미수정 등 그 색의 종류에 따라 크게 6가지로 분류되며 발색 기구에 따라 색중심(color center), 전이금속 불순물(transition metal impurity), 산란(scattering), 전하이동(charge transfer) 등 4가지로 분류된다. 이들은 천연에서 고온고압의 열수가 냉각되면서 그 안에 녹아있던 광물질이 재결정하여 생성된 것이다. 이러한 유색수정은 실험실에서도 합성되며 그 방법은 천연 수정의 생성 과정과 유사하다. 그러나 천연수정 중의 일부는 실험실에서 성장하기가 거의 불가능하기 때문에 다른 방법을 이용하여 유사한 색을 가지게 한다. 본 논문에서는 불순물 원소의 종류 및 수정 격자내의 위치, 최외각 전자의 상태에 따라 색이 달라지는 것을 고찰하고 이러한 유색수정을 합성하는 원리에 대하여 논하고자 한다.

Abstract

Colored quartzes found in nature are categorized into 6 kinds such as amethyst, smoky quartz, citrine, blue quartz, green quartz, and rose quartz by their color. The coloration mechanisms of them comprise color center, transition metal impurity, scattering, and charge transfer. Natural colored quartzes were thought to be recrystallized from high temperature, high pressure hydrothermal solution in magma. Synthetic colored quartzes also can be grown artificially by similar growth process of natural quartz. However, some kind of colored quartzes are difficult to introduce coloring elements during growth. Similar color could be realized by introducing other elements. The effects of an impurity element, the site and the valence state of it on the color of synthetic colored quartz are discussed.

1. 서 론

지각 내부에 존재하는 마그마에는 많은 양의 수분이 포함되어 있으며 그 속에는 다양한 광물질들이 녹아 있다. 이 수분은 고온고압의 열수이므로 보통의 물과는 성질이 매우 다르다. 이 때 마그마가 서서히 냉각되면 열수도 따라 냉각되어 열수 내에 녹아있던 여러 광물질들이 결정으로 석출되며 천연에서 산출

되는 수정은 모두 이러한 과정을 거쳐 성장된 것이다. 수열 육성의 원리를 발견한 학자들은 18세기말의 지질학자들이었으며, 이 시기에 이미 수열 육성법의 기본 원리는 확립되었다. 그러나 당시에는 고온고압의 열수상태를 유지할 수 있는 반응 용기(autoclave)의 제조 기술이 없었기 때문에 이 분야가 큰 발전을 이루지는 못하였다. 수열 육성법이 본격적으로 발전하기 시작한 시기는 20세기 초반으로 고온고압용 반

Table 1. Mechanisms of color cause of the colored quartzes¹⁾

Color Cause	Minerals (silica varieties)	Formalism
transition metal compound	synthetic blue quartz	crystal field theory
transition metal impurities	citrine, green quartz, natural blue quartz (type II),	crystal field theory
color centers	amethyst, smoky quartz	crystal field theory
charge transfer	rose quartz	molecular orbital theory
scattering	natural blue quartz (type I)	physical optics

응 용기의 제조 기술의 발전과 때를 같이 한다.

그런데 수정은 573°C에서 알파-베타 상간의 파괴적 상전이가 존재하며, 용융점 근처에서도 점도가 매우 높고, 용액을 직접 고화할 경우 잘 알려진 바와 같이 유리화하는 경향이 있으므로 Czochralski 법이나 용제법, Bridgman법 등 용액을 직접 고화하는 결정 성장 방법으로는 성장이 불가능하다. 특히 정제하지 않은 천연 수정을 원료로 사용하기 때문에 고품위의 결정을 얻기가 매우 어렵다. 따라서 성장 방법이 연구되기 시작한 20세기초부터 수정은 수열법에 의해서만 성장되고 있다.

천연에서 산출되는 수정에는 여러 종류의 불순물이 함유되어 있으며, 이 불순물들은 전자소재나 광학소재로 응용될 경우에는 결합으로 작용하지만 특유의 색을 발함으로써 장신구 등에 응용이 가능하다. 천연에서 산출되는 유색수정은 색에 따라 자수정(amethyst), 황수정(citrine), 연수정(smoky quartz), 녹색수정(green quartz)으로 분류될 수 있으며, 그 외에도 소량으로 산출되는 청색수정, 장미수정(rose quartz), 진홍색수정 등이 있다. Nassau¹⁾의 분류에 의하면 유색수정의 발색에는 4종류가 있으며 Table 1에 나타내었다.

유색수정의 발색원리는 침입형 또는 치환형 자리에 존재하는 불순물들의 색중심, 전이금속 불순물, 전하 이동, 산란 등의 효과에 의한 것이며 성장원리는 성장 조건을 적당히 제어하여 불순물들을 적당한 위치에 혼입한 후 후처리를 통하여 발색 효과를 나타내도록 하는 것이다. 본 논문에서는 발색원소 및 발색기구, 발색원소 주입 방법 및 후처리 공정에 대한 고찰을 통해 각종 유색수정을 성장하는 방법에 대하여 고찰하였다.

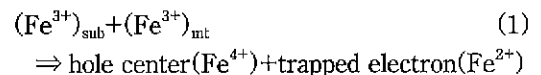
2. 발색원리

2-1. 색중심(color center)

색중심은 Si자리의 M^{3+} ($M=Fe, Al$) 이온이 감마선과 같은 에너지에 노출되어 M^{4+} 로 산화되거나 특별한 조건하에서 M^{2+} 로 환원되어 발색하는 기구이다. 감마선의 광자에너지는 M^{3+} 와 결합하는 전자의 에너지에 비해 매우 커서 M^{3+} 는 M^{4+} 로 환원되고 분리된 전자는 침입형 자리에 존재하는 M^{3+} 에 포획되어 M^{2+} 로 환원된다.

2-1-1. 자수정(amethyst)

Cohen과 Hassan²⁾은 S1자리의 치환형 Fe^{3+} 는 I6자리의 침입형 Fe^{3+} 에 의해 원자가가 보상되고 이들의 결합이 자수정 색중심의 선구체(precursor)이고 다음의 식에 의해 자수정 색중심이 형성된다고 제안하였다. 여기서 S1 자리란 치환형 Fe^{3+} 가 Si의 자리에 존재하며 이온 보상 원소인 H^+ 는 주위의 배위 산소중 결합거리가 2.52 Å인 산소와 결합하고 있는 상태이며 I6 자리란 변형된 팔면체(SiO_6) 대칭을 가지는 자리를 나타낸다.



그 후 Cohen³⁾은 자수정에 존재하는 소량의 Al은 연수정 색중심을 형성하나 Al의 함량이 Fe의 함량을 초과해도 수정이 자색을 띠는 사실을 인식하고 식 (1) 외에도 치환형 Al과 침입형 알칼리 이온이 색중심의 형성에 관여하는 일련의 과정을 아래와 같이 제안하였다.

1) $Al-O^- \Rightarrow Al-O^0 + e^-$ (치환형 Al위에 hole 중심 형성)

2) $Na^+ + e^- \Rightarrow Na^0$ (hole 중심을 형성하기 위한 알칼리 이온의 확산)

3) $Fe^{3+} \Rightarrow Fe^{4+} + e^-$ (침입형 Fe의 산화)

4) $Al-O^0 + e^- \Rightarrow Al-O^-$ (전자에 의한 hole의 소멸)
위의 색중심 형성모델은 Na 원자의 electron paramagnetic resonance(EPR) 스펙트럼을 구하기가 어렵기 때문에 검증되지 못하였다.

Fig. 1은 Valitsky²³⁾가 보고한 합성 자수정의 흡수 스펙트럼이다. 950, 545 및 357 nm에서 흡수대를 가지며 c 축에 평행인 경우와 수직인 경우의 스펙트럼이 다른 pleochroic 현상을 보인다.

2-1-2. 연수정(smoky quartz)

연수정은 황갈색에서 검은 색을 띠며 천연이나 인공적인 감마선 조사에 의해 알루미늄 중심(Al center)이 형성되어 발색된다. 알루미늄 중심을 형성하는 원소는 치환형 자리에 존재하는 Al이다. 현재까지도 흡수스펙트럼에 대한 명확한 해석이 이루어지지 않았지만 주 발색기구는 치환형 Al과 결합하고 있는 O 이온으로 추정된다.

연색중심(煙色中心, smoky center) 모델은 O'Brien과 Pryce⁴⁾가 처음으로 제안하였다. EPR 스펙트럼은 Al원자에 이웃한 산소 원자 위의 극부 궤도에 있는 홀전자가 연색중심을 형성하는 증거를 보인다.⁴⁾ 이 홀전자는 산소이온의 쌍전자에서 전자 하나가 제거됨으로써 형성된다. Mackey⁵⁾는 치환형 Al과 관련된 이온보상 원소를 정의하였고 연수정의 저온 EPR 연구결과 $[AlO_4/M]^0$ 중심(M=H, Li 또는 Na)이 형성됨을 확인하였다. 이온보상 양이온은 상온에서 확산에 의해 홀 중심(hole center)으로부

터 멀어진다.

EPR에서 발견되는 그 외의 다른 중심으로는 빈 자리 산소와 관련된 E 중심이 있다.⁶⁾

E'1 center: $[O_3Si \cdot SiO_3]^+$

E'2 center: $[O_3Si \cdot H^+O_3]$

E'4 center: $[O_3Si:H \cdot SiO_3]^0$

2-1-3. 녹수정(green quartz)

녹수정은 prasiolite 또는 greened-amethyst로도 명명되며 greened-amethyst라는 명칭에서 알 수 있듯이 자수정과 관계가 깊다. 천연 자수정을 300-600°C로 가열하면 자색을 잃고 녹색을 띠게 되는데 이는 Fe^{4+} 가 Fe^{3+} 를 거쳐 Fe^{2+} 로 환원되기 때문이다.

2-2. 전이금속 불순물(transition metal impurity)

2-2-1. 황수정

황수정은 황색, 오렌지색 및 짙은 갈색을 띠는 유색수정으로 Schmetzer⁷⁾는 황수정은 아래의 다섯 가지 분류기준중의 하나에 반드시 포함된다고 보고하였다.

1) 짙은 갈색을 띠는 철을 포함하는 천연수정

발색 원인은 치환형 Fe^{3+} 으로 알려져 있다. EPR 분석에 의하면 황수정에는 항상 Fe^{3+} 중심이 발견되지만 황수정의 발색에 큰 영향을 주지는 않는 것으로 Lehmann과 Moore⁸⁾에 의해 보고되었다. 그들은 이러한 황수정의 발색기구를 미세한 산화철 입자에 의한 것이라고 주장하였다.

2) 황색에서 짙은 갈색을 띠는 열처리된 자수정

자수정을 300-560°C의 범위에서 열처리하면 자색을 잃고 황색, 황갈색, 녹색 또는 무색으로 변한다. 열처리가 진행되면 완전히 투명해진 후 황색, 황갈색 또는 녹색으로 변하게 된다. 이러한 변화는 545 nm의 자수정밴드가 약해지면서 741 nm의 녹수정밴드 및 자외영역의 황수정 밴드가 증가하기 때문이다.

3) 황색에서 짙은 갈색을 띠는 철이 함유된 합성수정

황색에서 짙은 갈색을 띠는 합성수정은 철이 함유된 K_2CO_3 또는 NaCl/KCl 수용액에서 실리카를 원료로 수열법으로 성장되며 Fig. 2에 흡수 스펙트럼을 나타내었다. 흡수 스펙트럼은 이방성을 보이며 같은 파장대에서 광축(c축)에 평행한 방향의 광

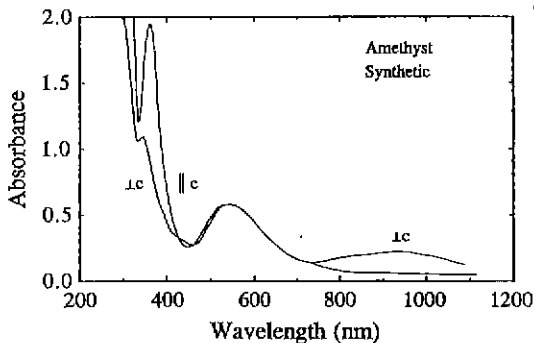


Fig. 1. The optical absorption spectrum of a synthetic amethyst.²³⁾

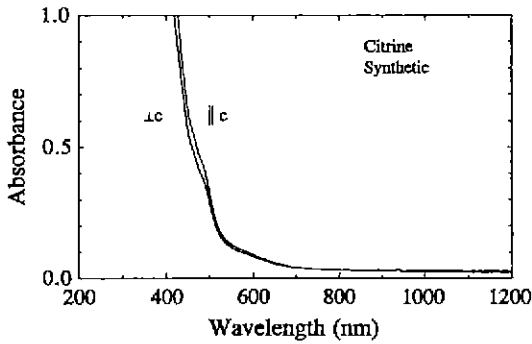


Fig. 2. Spectrum of synthetic iron-containing yellow-brown quartz.¹⁶⁾

흡수가 수직인 방향의 광흡수보다 약간 더 크다.

4) 옅은 황색을 띠는, 천연 방사선의 영향을 받은 천연수정 또는 열처리된 질은 연수정

5) 녹색을 띠는 방사선 처리된 천연 또는 합성된 투명수정

2-2-2. 합성 청수정

Wood와 Ballman⁹⁾에 의해 제시된 침입형 Co이온 효과가 합성 청수정의 발색원이다. 이것은 대형의 합성 청색수정에서 관찰되는 것으로 I4 자리(수정 격자 내에 존재하는 정사면체 모양의 interstitial site)에 존재하는 Co³⁺ 이온을 500°C에서 열처리하여 Co²⁺로 변화시켰을 때 청색을 띤다고 보고하였다. Fig. 3의 (a)에 나타난 광학 흡수스펙트럼을 보면 적색-황색대인 500-700 nm의 파장 대에서 많이 흡수되고 청색대인 400-500 nm의 파장 대에서는 흡수가 거의 없음을 관찰할 수 있다. 이러한 흡수 스펙트럼은 천연 청색수정에서는 발견되지 않고 있다.

2-3. 전하 이동(charge transfer)

2-3-1. 장미수정

장미수정의 발색은 490 nm에 중심을 둔 흡수 밴드가 후방 흡수(background absorption)와 겹쳐서 발생하는 것으로 Holden¹⁰⁾과 Vultée¹¹⁾ 등에 의해 보고되었다. 장미수정은 이색성(dichroic)을 가지며 광축에 수직인 방향에서는 분홍색으로, 광축에 평행한 방향에서는 무색을 띤다. Vultée¹¹⁾는 장미수정의 490 nm에서의 흡수를 Ti³⁺ 이온에 의한 것으로 결론을 내렸다.

그러나 Lehmann^{12,13)}은 발색의 원인을 c-채널에

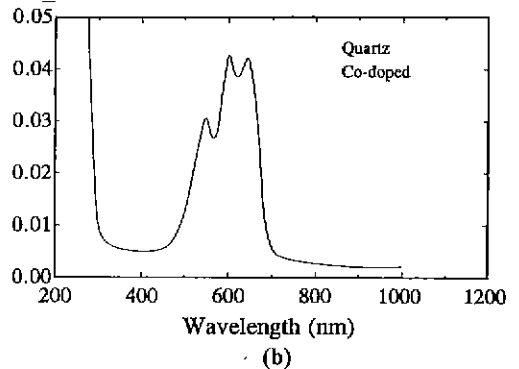
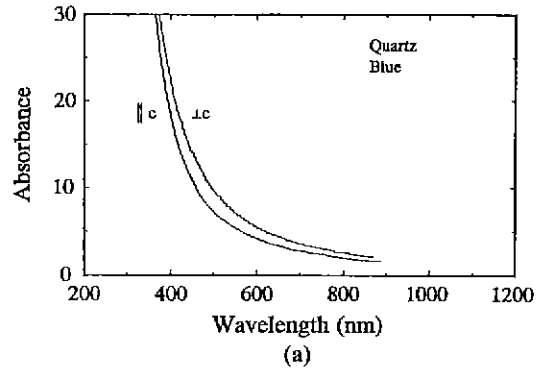


Fig. 3. Spectrum of natural²³⁾ (a) and synthetic⁹⁾ (b) Co-doped blue quartz.

존재하는 침입형 자리에 존재하는 Ti³⁺라고 보고하였고 장미수정의 색이 일광(日光)하에서 옅어지는 것에 대하여 radiation 효과를 제 3의 발색원인으로 제안하였다. Smith¹⁴⁾ 등은 Ti³⁺가 단독으로는 색을 발하지 못하다고 제안하였으며 장미수정의 발색원인으로 침입형 자리의 Fe²⁺ 이온과 치환형 자리의 Ti⁴⁺ 이온간의 전하이동에 의한 것으로 제안하였다.

2-4. 산란(scattering)

Jarayaman¹⁵⁾에 의해 제시된 작은 불순물 입자에 의한 빛의 산란효과로 천연 청색수정에서 주로 발견되고 있다. 청색수정의 박편에 빛을 반사시키면 시편은 청색을 띠게 되며 빛을 통과시키면 오렌지색을 띤다. 그는 청색수정에서 Rayleigh 산란을 일으키는 원인을 정렬된 침상형의 루틸 입자에 의한 빛의 산란이라고 보고하였다. Fig. 3의 (b)에 나타난 흡수스펙트럼을 보면 청색대의 400-500 nm 파장은 많이 흡수되고 적색대인 600-700 nm의 파장은 거의 흡수되지 않음을 관찰할 수 있다. 흡수스펙

트럼만을 고려하면 청색수정은 백색광이 투과되었을 때 적황색을 띠게 되지만 Rayleigh 산란에 의한 빛의 산란효과로 청색을 띠게 되는 것이다. 가지영역에서의 흡수 피크는 뚜렷이 관찰되지 않는 특성을 가지고 있다.

3. 성장 방법

3-1. Autoclave의 선택

Autoclave는 고온고압에 견디도록 특수강으로 제작되었으며 사용온도, 사용압력 및 광화제의 pH에 따라 재질이 결정된다. 광화제가 강알칼리성 또는 강산성일 경우 autoclave의 부식에 의하여 불순물의 함입이 증가하므로 autoclave를 귀금속 또는 테프론으로 내벽을 내장한다. 스테인레스 321강은 400°C에서 내압이 150 MPa이며 약알칼리성에서만 사용이 가능하다. 그러나 사용하지 않은 autoclave에서 NaOH를 광화제로 하여 SiO₂를 성장하면 autoclave의 벽면에 알칼리에 강한 acmite(NaFeSi₂O₆) 피막이 형성되어 autoclave의 내 알칼리성이 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. Fig. 4에 유색수정의 성장에 사용되는 autoclave를 도시하였다.

3-2. 광화제의 선택

수정은 NaOH, Na₂CO₃, NaCl, KOH, K₂CO₃, KCl 및 NH₄Cl 등 여러 광화제에 잘 용해된다. 그러나 수정 성장용 autoclave의 재질은 스테인레스 강이 대부분이며 이 재질은 Cl⁻ 이온과 K⁺ 이온에 쉽게 부식된다. 따라서 NaOH와 Na₂CO₃ 광화제만이 스테인레스 강 autoclave에서 사용할 수 있다. 그리고 Na⁺는 수열용액에서 Si⁴⁺ 및 Fe³⁺와 결합하여 acmite를 형성하여 autoclave 내벽의 내부식성을 증가시킨다.

그러나 유색수정을 성장할 때는 발색원소를 주입해야 하며 광화제는 수정뿐만 아니라 발색원소도 잘 용해하는 물질을 선택한다.

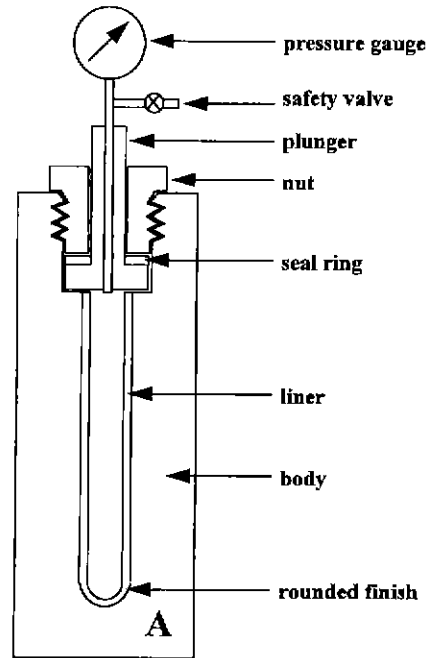


Fig. 4. Hydrothermal autoclave for colored quartz growing (volume of 0.2 L).

자수정, 황수정, 녹수정과 같이 발색원소가 Fe인 경우 KOH나 K₂CO₃를 광화제로 하여 성장한다. Fe는 NaOH나 Na₂CO₃에는 거의 용해되지 않지만 KOH나 K₂CO₃에는 매우 잘 용해한다. 그런데 KOH나 K₂CO₃는 Fe가 주성분인 autoclave의 내벽도 함께 용해하므로 autoclave를 부식하기 때문에 내벽을 필히 acmite처리하여 사용해야 한다. 원료의 형태는 금속 Fe와 Fe₂CO₃가 모두 사용되지만 Fe³⁺를 발색원으로 하는 자수정이나 황수정의 경우에는 Fe₂CO₃를, Fe²⁺를 발색원으로 하는 녹수정의 경우에는 Fe 금속을 사용하는 것이 일반적이다.

연수정은 발색원소가 Al이므로 Al에 대한 용해도가 큰 NaOH를 광화제로 사용한다. 원료의 형태는 Al(OH)₃나 Al 금속이 모두 사용되는데 Al(OH)₃는 분말상이어서 함유물로 혼입될 수가 있기 때문에 Al 금속을 주로 쓴다. Al 금속은 Fe 금속과는 달리 Al³⁺만이 안정하므로 원자의 차이에 따른 색의 변화는 없다.

청수정은 발색원소가 Co이므로 Co에 대한 용해도가 큰 Na₂CO₃를 광화제로 사용한다. 원료의 형태는 주로 Co₃O₄이며 분말상의 혼입을 피하기 위하여

소결체를 사용한다.

장미수정은 발색원소가 Ti-Fe이므로 Ti와 Fe에 대한 용해도가 비교적 높은 KCl, NH₄Cl 등을 광화제로 사용한다. Ti 원료의 형태는 TiCl₃가 사용된다.

3-3. 발색원소의 선택

자수정, 황수정, 녹수정은 Fe, 연수정은 Al, 청색수정은 Co, 장미수정은 Ti이며 Table 2에 나타나 있다.

3-4. 종자결정의 선택

종자결정의 방위 선택은 발색원소를 수정 결정 격자내의 어느 곳에 주입할 것인가에 달려있다.

자수정, 연수정, 녹수정, 장미수정과 같이 발색원소가 치환형 자리에 위치하는 경우는 r(0111) 방위의 종자결정을 사용한다. 이는 수정을 형성하는 SiO₄ 사면체가 정사면체가 아니라 c(0001)에 해당하는 밀면의 크기는 다른 세 개의 옆면에 비해 상대적으로 작기 때문에 밀면으로 구성된 (0001)면을 사용할 경우 Fe, Al, Ti 등이 치환형 불순물이 아닌 침입형 불순물로 함입되기 때문이다.

청수정, 황수정과 같이 발색이 전이금속 효과에 의한 경우는 c(0001)을 종자결정으로 사용한다. c(0001) 방향의 종자결정을 사용할 경우 수열용액내의 원소는 치환형 대신 침입형으로 존재하게 된다.

Fig. 5에 종자결정의 채취 방법을 도시하였다.

3-5. 성장조건 결정

자수정과 녹수정은 발색원소, 발색기구가 같지만 Fe의 산화상태에 따라서 색이 바뀐다. 그런데 수열 조건에서 원소의 산화상태는 온도에 전적으로 의존하며 Fe의 경우 저온에서는 Fe²⁺가 고온에서는 Fe³⁺

Table 2. Dopants for synthetic colored quartz

Colored quartz	Dopant	Post-treatment
Amethyst	Fe ³⁺	γ-ray irradiation
Citrine	Fe ³⁺	
Green quartz	Fe ²⁺	
Blue quartz	Co ³⁺	
Smoky quartz	Al ³⁺	γ-ray irradiation
Rose quartz	Ti ³⁺ - Fe ³⁺	Heat treatment

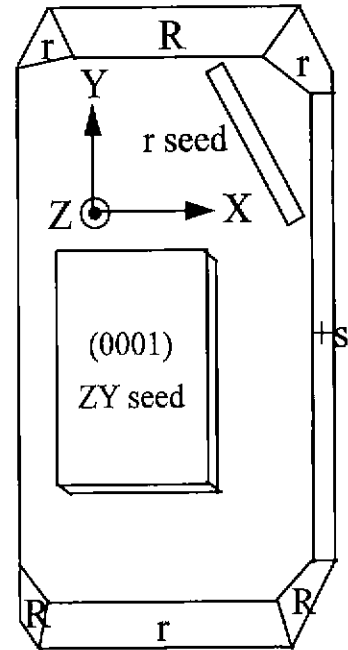


Fig. 5. Seed for the growth of colored quartz.

가 안정하다.

3-6. 후처리

자수정과 연수정은 색중심을 형성시키기 위해서 감마선과 같은 에너지의 조사가 필수적이다. 자수정과 연수정은 성장이 끝난 후 autoclave에서 회수하면 무색 투명한 결정이다.

4. 고 찰

4-1. 종자결정의 방위에 따른 불순물의 위치 변화

일반적으로 종자결정의 방위와 유색수정의 발색과는 상관관계가 없는 것으로 생각하기 쉬우나 실제로는 그렇지 않다. 유색수정의 성장에 사용되는 종자결정의 방위는 크게 두 종류이다. 하나는 c[(0001)]면이고 다른 하나는 r[(0111)]면이다.

수열상태에서 발색원소는 이온 또는 cluster(Si-M-OH) 상태로 존재한다. 이온 상태의 발색원소는 SiO₄ 사면체에서 Si를 치환하여 MO₄⁺ 사면체를 형성하고 이온 보상은 H⁺나 Li⁺와 같은 작은 양이온이 MO₄⁺ 근처에서 침입형 불순물로 존재하여 이루어진다. 그런데 저자^{16,17)} 등이 수행한 일련의 실험

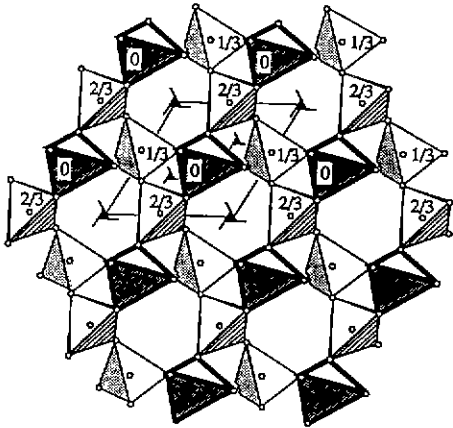


Fig. 6. Projection of the structure of left-handed α -quartz along with c-axis.²⁴⁾

에서 MO_4^{+} 의 형성은 발색 원소의 이온 반경과 관계 없이 종자결정의 방위에 의해 좌우된다는 사실이 관찰되었다.

Al^{3+} 의 이온반경은 0.57 Å, Fe^{3+} 의 이온반경은 0.67 Å으로 Si^{4+} 의 이온반경 0.39 Å에 비해 모두 크다. 그리고 Pauling의 비를 구하면(O^{2-} 의 이온 반경 = 1.36 Å) Al의 경우 0.42, Si의 경우 0.29, Fe의 경우 0.49이다. 따라서 Si의 경우는 사면체를 형성하는 범위(0.22-0.41)내에 포함되지만, Al과 Fe의 경우는 사면체와 육면체를 형성하는 중간 범위에 해당된다. 이는 Al 또는 Fe가 사면체를 형성할 경우 격자구조가 뒤틀려 있음을 의미한다. 그러나 연구 결과 Fe나 Al 모두 사면체의 기본 구조를 형성하는 사실이 확인되었으며 이것으로부터 Pauling의 비를 약간 초과한 경우에도 사면체를 형성하여 치환형의 불순물로 존재하는 것으로 판단된다.

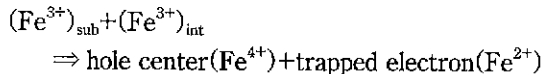
종자결정의 방위가 (0001)면 일 경우 결정의 표면은 사면체의 모서리가 위로 향한 구조를 갖는다(Fig. 6). 따라서 이미 존재하는 SiO_4 사면체의 Si를 치환할 수 있는 공간적인 여유가 없다. 즉 모서리를 형성하는 O-O 간의 결합 때문에 Al이나 Fe의 혼입이 불가능하다. 그러나 (0111) 방위의 경우 결정의 표면은 사면체를 이루는 삼각형이 위로 향하고 있어 Al이나 Fe와 같은 원소의 치환이 용이하게 되는 것이다.

4-2. Fe 이온의 수정 격자내 위치와 원자기에 따른 색의 변화

Fe 이온은 수정 격자 내에서 세 가지의 다른 산화 상태로 존재한다. 그리고 종자결정의 방위에 따라 치환형 혹은 침입형의 불순물로 존재한다.

치환형 불순물은 종자결정의 방위가 (0111)일 때 발생하며,¹⁷⁾ 침입형 불순물은 (0001)일 때 발생한다.¹⁸⁾ 치환형 불순물은 성장온도에 따라 산화 상태가 다르며 저온에서는 Fe^{2+} , 고온에서는 Fe^{3+} 로 존재한다. Fe^{2+} 의 경우에는 성장된 수정이 녹색을 띠며 Fe^{3+} 의 경우에는 연한 황색을 띤다. 이와 같은 산화 상태의 변화는 수열용액의 pH와 관계가 있으며 일반적으로 알칼리 수열용액은 저온에서는 환원력이 있고 고온에서는 산화력이 있다. 발표되지 않은 저자의 실험 결과로는 Fe^{2+} - Fe^{3+} 의 전이온도는 1-3M K_2CO_3 수열용액에서 약 310-320°C로 추정된다. 따라서 녹수정의 성장조건은 (0111)방위의 종자결정, K_2CO_3 광화제, 320°C 이하의 성장온도이다.

Fe^{3+} - Fe^{4+} 의 전이는 온도와는 무관하다. 이것은 식 (1)에 제안된 바와 같이



과정으로 발생하며 hole의 형성은 감마선과 같은 에너지에 의해서 이루어진다. 따라서 저수정의 발색에는 에너지 조사가 필수적이다. 실제로 감마선 조사를 하지 않은, Fe가 3가로 존재하는 수정은 Fe^{3+}_{int} 에 의해 연한 황색을 띤다. 따라서 저수정의 성장조건은 (0111) 방위의 종자결정, K_2CO_3 광화제, 320°C 이상의 성장온도와 감마선 조사이다.

(0001) 방위의 종자결정을 이용한 성장에서 형성되는 침입형 불순물은 치환형과는 달리 비교적 넓은 온도범위에서도 얻을 수 있다.¹⁸⁾ 단지 성장온도가 증가할수록 결정의 품질이 높아지는 반면 색이 얼어진다. 따라서 황수정의 성장조건은 (0001) 방위의 종자결정, K_2CO_3 광화제이며 성장온도는 수정이 성장하는 전체온도 범위이다.

4-3. Co 이온 함입량의 온도의존성

현재까지는 Wood와 Ballman⁹⁾에 의해 제시된 침입형 Co이온 효과가 합성 청수정의 발색원으로 알려져 있다. 이것은 대형의 합성 청색수정에서 관찰되는 것으로 I4 자리에 존재하는 Co^{3+} 이온을

500°C에서 열처리하여 Co^{2+} 로 변화시켰을 때 청색을 띠는다고 보고하였다. 그러나 저자 등¹⁹⁾의 연구 결과 합성 청수정의 발색원은 이들의 보고와 다르다는 실험 증거가 발견되었다.

첫째, I4 자리에 Co 이온을 주입하려면 (01 $\bar{1}1$) 방위의 종자결정을 사용해야 하지만 (0001) 방위의 종자결정을 사용할 경우에도 청수정이 얻어진다는 사실이다. 이는 청색의 발색과 관련된 Co 이온이 I4 와 같은 치환형 자리에 존재하는 것이 아니라 Si-Co-OH 형태의 클러스터를 형성하여 침입형 자리에 존재하거나 함유물의 형태로 함유되는 것을 의미한다. 저자 등¹⁹⁾이 성장한 청색수정을 TEM으로 관찰한 결과 수십 나노미터 크기의 Co가 함유된 비정질의 함유물이 많이 관찰되는 것이 이것을 뒷받침한다.

또한 열처리를 하지 않아도 성장이 끝난 후 바로 청색수정을 얻을 수 있는데 이것으로 보아 청색수정의 발색원리는 I4 자리와 같은 치환형 자리의 Co 이온에 의한 발색이 아니라 황수정과 같이 침입형 불순물 혹은 함유물에 의한 것으로 생각된다.

4.4. Al 이온의 함입과 연수정

Al 이온은 압전수정을 소자로 제조할 때 소자의 성능을 저해시키는 원소로 잘 알려져 있다. Al은 감마선과 같은 강한 에너지에 노출되면 Al 중심(smoky center)을 형성하여 압전 특성을 저해한다. 많은 연구자들이 Al의 혼입을 제어하기 위하여 많은 연구를 했으며²⁰⁻²²⁾ 연구 결과 혼입된 Al의 농도는 수정의 s 영역(Fig. 7 참조)에서 특히 높은 것이 관찰되었다. 그런데 Al은 압전수정에 있어서는 특성을 저해하는 불순물로 작용하지만 2-1-2에서 언

급한 바와 같이 연수정의 발색원으로도 작용하기 때문에 유색수정의 성장에도 응용이 가능하다.

연수정은 색중심에 의한 발색을 하기 때문에 자수정과 같이 (01 $\bar{1}1$) 방위의 종자결정을 사용해야 한다. 성장이 끝난 수정을 autoclave에서 회수하면 그 색은 투명하다. 성장된 수정을 자수정과 마찬가지로 감마선 처리를 해야 연수정을 얻을 수 있다. 만일 (0001) 방위의 종자결정으로 성장한 수정을 감마선 처리하면 Fig. 7의 +S와 -S 영역만이 연수정으로 변하고 나머지 부분은 투명한 수정을 얻게 될 것이다.

연수정의 발색원은 Al이므로 Al에 대한 용해도가 큰 NaOH를 광화제로 사용한다. 원료의 형태는 Al 금속이나 Al(OH)₃가 모두 가능하나 분말상의 Al(OH)₃를 사용할 경우 입자의 혼입이 있을 수 있으므로 Al 금속 조각이 적당하다. 종자결정의 방위는 언급한 바와 같이 (01 $\bar{1}1$)를 사용한다. Al 이온은 Fe 이온과는 달리 +3가의 안정한 산화상태만이 존재하므로 온도조절에 의한 pH의 조절이 필요없다.

5. 결 론

합성 유색 수정은 천연 유색 수정의 생성 원리를 그대로 응용하여 실험실에서 성장할 수 있었다. 주요 변수로는 종자결정의 방위, 불순물의 산화상태, 광화제의 종류, 성장온도 등이 있으며 이들의 변화에 따라 색이 다른 유색 수정의 성장이 가능하였다.

Fe는 산화상태 및 불순물의 위치에 따라 자수정, 황수정, 녹수정으로 분류되며 자수정은 Fe⁴⁺ 이온의 색중심에 의한 발색, 황수정은 Fe³⁺ 이온의 침입형 불순물 효과, 녹수정은 Fe²⁺ 이온의 치환형 불순물 효과에 의해 발색한다. 따라서 자수정은 (01 $\bar{1}1$) 종자 결정, 산화분위기(320°C 이상의 성장온도), 감마선 조사가 주요 변수이며, 황수정은 (0001) 종자 결정, 산화분위가 주요 변수이고, 녹수정은 (01 $\bar{1}1$) 종자결정, 환원분위기(310°C 이하의 성장온도)가 주요 변수였다.

연수정은 Al이 함입된 수정을 감마선 처리하여 얻으며 종자결정을 (0001) 방위를 사용하면 s 영역만이 연수정으로 변하고 (01 $\bar{1}1$) 방위를 사용하면 전체가 검은 연수정을 성장할 수 있었다.

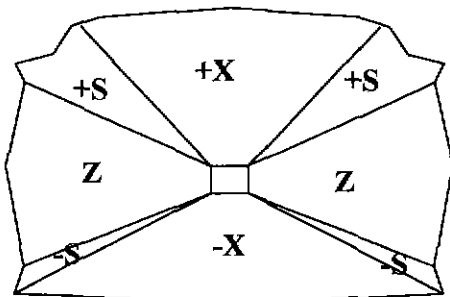


Fig. 7. Growth sectors of synthetic quartz.

청색 수정은 Co의 함유물 효과로 얻을 수 있으므로 중자결정의 방위는 (0001)을 사용하고 함유물의 혼입이 온도에 크게 영향을 받으므로 정밀한 온도 조절이 필요하였다.

참고문헌

- 1) K. Nassau, *Am. Mineralogist*, **63**, 219-229 (1978).
- 2) A. J. Cohen and F. Hassan, *Am. Mineralogist*, **59**, 719-728 (1974).
- 3) A. J. Cohen, *Am. Mineralogist*, **70**, 1180-1185 (1985).
- 4) M. O'Brien and M. Pryce, Report of the conference on defects in crystalline solids, Bristol, The Physical Society, London, pp. 88-91 (1955).
- 5) J. H. Mackey, *J. Chem. Phys.*, **39**, 74-83 (1963).
- 6) J. A. Wiel, A review of EPR spectroscopy of the point defect in α -quartz: the decade 1982-1992. In: C. R. Helms(Ed) Plenum Press, New York, pp. 131-144 (1993).
- 7) K. Schmetzer, *J. Gemology*, **21**, 368-391 (1989).
- 8) G. Lehmann and W. J. Moore, *J. Chem. Phys.*, **44**, 1741-1745 (1966).
- 9) D. L. Wood and A. A. Ballman, *Am. Mineralogist*, **51**, 216-220 (1966).
- 10) E. F. Holden, *Am. Mineralogist*, **9**, 75-88 (1924).
- 11) Jv. Vultée and J. Lietz, *N. Jb. Min. Monat.*, **3**, 49-58 (1956).
- 12) G. Lehmann, *N. Jb. Min. Monat.*, 1969, 222-225 (1969).
- 13) G. Lehmann and H. U. Bambauer, *Angew. Chem.*, **85**, 281-289 (1973).
- 14) G. Smith, E. R. Vance, Z. Hasan, A. Edgar and W. A. Runciman, *Phys. stat. sol. (a)*, **46**, pp. K135-K140.
- 15) N. Jarayaman, *Proc. Indian Acad. Sci.*, **A9**, 265-285 (1939).
- 16) Y. K. Lee *et al*, *Korean J. Cryst.*, **1**, 61-65 (1990).
- 17) Y. K. Lee *et al*, *Korean J. Cryst.*, **2**, 23-26 (1991).
- 18) Y. K. Lee *et al*, *Korean J. Cryst.*, **1**, 8-13 (1990).
- 19) Y. K. Lee *et al*, *J. Cryst. Growth*, in press (1998).
- 20) F. Iwasaki *et al*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **29**(6), 1139-1142 (1990).
- 21) C. K. Suzuki *et al*, *40th Ann. Freq. Cont. Sym.*, pp. 47-53 (1986).
- 22) A. F. Armington and J. J. Larkin, *J. Cryst. Growth*, **71**, 799-802 (1985).
- 23) V. S. Valitsky, *J. Cryst. Growth*, **41**, 100-102 (1977).
- 24) P. J. Heaney, *Reviews in Mineralogy*, **29**, 11 (1994).