

고상 NMR을 이용한 비정질 알루미나의 상전이 연구: 마그마 바다 구성 용융체의 결정화 과정의 의의

A Solid-State NMR Study of Coordination Transformation in Amorphous Aluminum Oxide: Implication for Crystallization of Magma Ocean

류 새 봄(Saebom Ryu)* · 이 성 근(Sung Keun Lee)

서울대학교 지구환경과학부

(School of Earth and Environmental Sciences, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea)

요약 : 지구가 마그마 바다 상태에서 현재의 층상화된 내부 구조로 분화되는 진화과정의 체계적인 이해를 위하여 규산염 용융체와 같은 비정질 산화물의 결정화과정 메커니즘 규명이 필요하다. 이를 위하여 결정화 과정에서 수반하는 용융체의 원자구조 변화를 실험적으로 측정하여 결정화 과정을 정량적으로 정립할 수 있다. 본 연구에서는 고상 핵자기 공명 분광분석(NMR)을 이용하여 졸겔법으로 합성한 비정질 알루미나(Al_2O_3)의 온도-가열 시간 변화에 따른 원자구조 변화로부터, 비정질-결정질 상전이 과정을 원자 단위에서 규명하였다. 비정질 Al_2O_3 의 ^{27}Al 3QMAS NMR 실험 결과 다량의 배위수 4, 5의 알루미늄($^{4,5}\text{Al}$)과 소량의 배위수 6인 알루미늄(^{6}Al)이 명확히 구분되어 관찰되었고, 973 K와 1,073 K에서 각각 가열시간을 증가시킬수록 배위수 5인 알루미늄(^{5}Al)이 감소하였다. 본 연구에서는 ^{5}Al 의 분율을 결정화의 지표로 이용하여 ^{27}Al 3QMAS NMR 결과를 정량 분석하였다. 분석을 통해 점진적인 원자구조의 변화로 관찰되는 비정질 산화물의 상전이 과정이 결정화 혹은 비정질 내 구조적 무질서도의 변화와 같은 복합적인 단계로 구성될 수 있음을 확인하였다. 이러한 연구 결과는 다양한 자연계의 다성분계 규산염 용융체 결정화 과정 및 마그마 바다의 분화와 지구의 화학적 진화에 대한 원자 단위의 이해증진에 도움을 줄 것이다.

주요어 : 비정질 Al_2O_3 , 고상 핵자기 공명 분광분석, 결정화 반응속도론, 마그마 바다

ABSTRACT : In order to have better insights into the chemical differentiation of Earth from its magma ocean phase to the current stratified structure, detailed information of crystallization kinetics of silicate melts consisting of the magma ocean is essential. The structural transitions in oxide glasses and melts upon crystallization provide improved prospects for a systematic and quantitative understanding of the crystallization processes. Here, we report the ^{27}Al 3QMAS NMR spectra for sol-gel synthesized Al_2O_3 glass with varying temperature and annealing time. The NMR spectra for the amorphous Al_2O_3 show well-resolved Al coordination environments, characterized with mostly $^{4,5}\text{Al}$ and a minor fraction of ^{6}Al . The fraction of ^{5}Al in the alumina phase decreases with increasing annealing time at constant temperature. The NMR results of Al_2O_3 phases also imply that multiple processes (e.g., crystallization

*Corresponding author: +82-2-877-3072, E-mail: ryusaeb@snu.ac.kr

and/or changes in structural disorder within glasses) could involve upon its phase transition. The current results and method can be useful to understand crystallization kinetics of diverse natural and multi-component silicate glasses and melts. The potential result may yield atomic-level understanding of Earth's chemical evolution and differentiation from the magma ocean.

Key words : amorphous Al_2O_3 , Solid-state NMR, crystallization kinetics, magma ocean

서 론

지구형성 초기의 마그마 바다에서 현재 증상화된 지구로의 분화과정에 관한 정량적-체계적 이해는 현대 지구과학이 밝혀야 할 난제 중 하나이다. 특히 마그마 바다의 결정화 과정은 액체와 부분 용융된 고체 내의 대류, 결정의 분화 등과 같은 다양한 물리·화학 작용들이 관여하는 복잡한 과정이면서(Solomatov, 2007) 동시에 지구의 진화를 연구하는 데에 기본이 되는 단계이다. 지구를 구성하는 주요 산화물 용융체의 구조 전이에 관한 연구를 통해 결정화 과정에서 수반되는 원자구조 변화로부터 지구가 마그마 바다 상태에서 현재 모습을 갖추기까지의 진화과정을 유추할 수 있다.

이러한 중요성에도 불구하고 마그마 바다를 구성한 다성분계 용융체(비정질 산화물)의 원자구조는 잘 알려져 있지 않으며, 단성분계 비정질 산화물의 자세한 원자구조도 시료 합성 및 적합한 분광분석 방법론의 부재로 인하여 실험적으로 규명하지 못하고 있다. 특히, 비정질 알루미늄(Al_2O_3)은 비정질 규산염(SiO_2)과 더불어 지구시스템에서 중요한 단성분계 산화물이며, 마그마 바다를 구성하는 중요한 성분임에도 불구하고, 유리질 형성능력이 현저히 떨어져 일반적인 용융체의 급속-냉각을 통한 비정질 시료 합성이 불가능하다(Rosenflanz *et al.*, 2004). 하지만 최근 비정질 Al_2O_3 박막 연구(Lee *et al.*, 2009)를 통하여 유리질 Al_2O_3 의 원자구조를 최초로 규명하였고, 이를 토대로 물리적 혹은 화학적으로 증착된 다양한 합성조건 하의 비정질 Al_2O_3 의 원자구조에 관한 연구가 시도되고 있다(Lee *et al.*, 2010). 증착방법 외에 알루미늄 유기 리간드의 수화를 이용한 졸겔법(Sol-gel method, e.g., Zhang *et al.*, 2007)을 통해 이전의 박막 증착으로는 얻을 수 없었던 다량의 비정질 Al_2O_3 합성이 가능해지면서 온도에 따른 비정질 알루미늄의 구조 전이를 자세히 관찰할 수 있게 되었다.

본 연구의 목적은 비정질 알루미늄의 결정화 과

정에서 발생하는 원자구조 변화를 관찰함으로써 결정화 과정의 반응속도론적 정보를 제공하는 것이다. 본 실험에서는 비정질 알루미늄에서 무질서도의 척도로 제시된 배위수가 5인 알루미늄(^{27}Al)의 상대적인 양을(Lee *et al.*, 2009) 측정하여 반응속도론의 변수(온도와 시간)에 따른 비정질-결정질의 상전이 과정을 정량적으로 규명하고자 하였다. 이는 마그마 용융체의 결정화작용을 포함한 지구 내의 화성작용과 같은 다양한 지질학적 현상들을 이해하고 예측하는 데에 도움이 될 것이다. 본 연구에서는 결정화 과정의 기본 메커니즘인 핵형성(nucleation)과 결정성장(crystal growth) 과정을 원자 구조의 변화로 기술하는 새로운 미시적 연구결과를 제시하며, 따라서 실험 결과를 제시하기 전에 결정화 과정을 연구하는 방법론과 결정화 반응속도에 관한 이론을 간략히 설명하였다. 또한 비정질 지구물질의 결정화 과정 연구의 지질학적 중요성에 대하여 아래에 따로 기술하였다.

이론과 배경

결정화과정 연구방법론과 핵자기공명분광분석법

결정의 핵형성에 관한 대부분의 연구는 조성이 간단한 시스템에서 진행되었고, 재료과학 분야에서는 산업적으로 많이 이용되는 유리나 세라믹의 결정화에 대하여 많은 연구 결과가 보고되어 왔다(Hammer, 2008). 이렇게 재료과학 분야에서 연구된 $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ 나 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ 와 같은 간단한 비정질 규산염의 결정화 과정 연구로부터 지구 시스템을 구성하는 마그마의 결정화 작용에 대한 설명들이 시도되었다(e.g., James, 1974; Kelton and Greer, 1988; Davis and Ihinger, 2002).

결정화 과정의 반응속도를 정립하기 위하여, 광학현미경이나 주사전자현미경(Scanning electron microscope, SEM) 이미지를 관찰하여 직접 형성된 결정의 개수를 세는(modal counting) 분석법이

이용되기도 하였고(e.g., James, 1974), 시차주사 열량측정법(Differential scanning calorimetry, DSC)이나 시차열분석법(Differential thermal analysis, DTA)으로 결정화 반응 시 발생하는 열량변화를 통해 결정화 온도나 속도를 규명하였다(e.g., Kissinger, 1957; Gibson and Delamore, 1987). 또한 투과전자현미경(Transmission electron microscope, TEM)의 전자회절패턴이나 X선 회절분석(X-ray diffraction)을 통해서 결정의 형성여부를 파악하여 결정화 속도에 대한 정보를 획득하기도 하였다(e.g., Zhang and Banfield, 2002). 이와 같이 다양한 방법론들이 결정화 과정 연구에 이용되고 있지만 비정질과 결정질이 공존할 때 결정화 정도를 정량적으로 분석할 수 있는 방법론은 많지 않다. 광학현미경 및 전자현미경 이미지를 통한 modal 분석법은 3차원의 결정 성장을 2차원 이미지 상에서 관찰한다는 것과 선택된 영역의 대표성 문제로 정량 분석에 어려움이 있고, X선 회절분석법의 경우 결정질의 정량분석뿐 아니라, 결정질과 비정질 간의 상대적인 분율을 구하는 것이 용이하지 않다. 열분석법은 거시적인 성질(macroscopic properties) 변화를 통해 정확한 반응속도론적 정보를 제공하지만 원자단위의 정량적인 정보는 제공하지 못한다. 고상 핵자기 공명 분광분석(Nuclear magnetic resonance, NMR)은 bulk sensitive하게 특정원자의 주변 환경을 제시하고, 또한 비정질-결정질을 정량적으로 분석할 수 있는 장점이 있다. NMR 분석은 거시적 성질 변화가 나타나는 원인을 원자 단위의 미시적 관점에서 제공할 뿐만 아니라 3QMAS (triple quantum magic angle spinning) NMR과 같은 고분해능 분석기술을 통해 지구물질의 사중극자핵종(핵스핀양자수가 1/2보다 큰 ^{27}Al , ^{17}O , ^{23}Na 와 같은 핵종) 주변의 원자 환경에 관한 정량적인 정보를 제공한다(Lee, 2005).

3QMAS NMR 분광분석은 빠른 시료의 회전속도와 다중 양자 결맞음(multiple quantum coherences)을 이용하여 사중극자 상호작용의 2차 섭동항(second-order quadrupolar broadening)에 의한 해상도 저하를 억제하는 기술이다(Frydman and Harwood, 1995; Baltisberger *et al.*, 1996). 분석 시 여러 개의 라디오파주파수 펄스로 구성된 펄스시퀀스를 이용하고 펄스들 간의 간격(interval, t_1)을 변화시키며 실험을 진행하여, 기존의 MAS NMR 분석에서 얻어지는 시간변수(data acquisition, t_2) 외에 하나의 추가적인 시간변수 t_1 가 존재하게 된다

(Levitt, 2001). 분석결과는 이 두 시간 변수를 푸리에 변환하여 t_2 에 의한 MAS 차원(dimension)과 t_1 에 의한 isotropic 차원의 2차원 스펙트럼으로 표현되고, 사중극자 효과에 의한 피크 겹침 현상(quadrupolar broadening)이 개선된 isotropic 차원을 이용하여 피크들의 정량적인 분석이 가능하다(Lee and Stebbins, 2000).

결정화 반응속도론에 관한 이론

비정질의 결정화는 크게 핵형성(nucleation)과 결정성장(crystal growth)의 두 가지 단계로 진행된다. 핵형성을 위해서는 두 가지 장벽을 넘어야 하는데, 첫 번째는 핵이 형성될 때 시스템 내의 자유에너지 변화와 관련된 열역학적 장벽(thermodynamic barrier)이고 두 번째는 액체에서 결정이 성장하는 과정에 수반되는 원자의 이동과 재배치에 관련된 동역학적 장벽(kinetic barrier)이다(Shelby, 1997). 이를 고려하여 핵형성 속도(nucleation rate, I , 단위 시간당 단위 부피 내에 형성되는 핵의 개수)는 아래와 같이 표현할 수 있다(James, 1985):

$$I = A \exp[-(\Delta G^* + \Delta G_D)/k_B T] \quad (\text{식 1})$$

A 는 상수, k_B 는 볼츠만 상수, T 는 온도일 때, ΔG^* 와 ΔG_D 는 각각 핵형성을 위한 열역학적, 동역학적 자유에너지 장벽이다. 이 식을 액체상의 열용량이 고체상의 열용량과 동일하다고 가정하고, Stokes-Einstein approximation을 이용하여(Ree and Eyring, 1958; Dingwell and Webb, 1989) 구한 균질 핵형성(homogeneous crystal nucleation) 속도 I ($\text{mm}^{-3}\text{s}^{-1}$)는 아래와 같다(Hammer, 2008):

$$I = \frac{A_c}{\eta} T \exp\left(\frac{-16\pi\sigma^3 T_L^2}{3\Delta H^2 \Delta T^2 k_B T}\right) \quad (\text{식 2})$$

A_c 는 상수($=n_v k_B/3\pi\lambda^3$), η 는 액체의 점성도, T 는 온도, σ 는 계면에너지, T_L 은 액상온도, ΔH 는 용해엔탈피, $\Delta T = T_L - T$, k_B 는 볼츠만상수이다.

결정성장은 계면 조절 성장(interface controlled growth)과 확산 조절 성장(diffusion controlled growth)의 두 가지로 분류할 수 있다. 성장하는 결정면에 원자의 부착(attachment) 속도가 주변 매질을 통해 이동하는 원자의 속도보다 느린 경우를 계면 조절

성장이라고 하며, 이때 성장속도 G 는 다음과 같다 (Turnbull and Cohen, 1960; Kirkpatrick, 1981):

$$G = f a_0 \nu \exp\left(\frac{-\Delta G'}{RT}\right) \quad (\text{식 3})$$

f 는 결정 표면 중 부착이 가능한 면적의 분율, a_0 는 성장층(growth layer)의 두께, ν 는 원자 부착 시도 빈도, R 은 기체상수, T 는 온도, $\Delta G'$ 은 부착에 대한 활성화 에너지 장벽을 의미한다. 성장속도는 액상 온도에서 0이며 과냉각이 증가할수록 증가한다. 한편, 원자의 이동속도가 부착 속도보다 훨씬 느린 경우 확산 조절 성장이라고 하며, 이때 성장속도 $G = k(D/t)^{1/2}$ 를 따른다. k 는 상수, D 는 용융체 내 속도 결정 종(rate-controlling species)의 확산계수, t 는 시간이다. k 와 D 값은 과냉각에 따라 달라지며 결정상의 성장 형태(growth morphology)를 좌우한다(Hammer, 2008).

핵형성과 결정성장이 동시에 일어나는 상황에서 전반적인 결정화 속도에 관한 식은 Johnson and Mehl (1939)과 Avrami (1940)에 의해 제시되었다. 핵형성이 균일한 상에서 무작위로 발생하고 결정 성장이 구형으로 진행된다는 가정 하에, 시간에 따른 결정화 분율(crystallization fraction, X)은 다음과 같은 Johnson-Mehl-Avrami (JMA) 식을 따른다(식에 대해서는 Kirkpatrick (1981)에 자세히 설명되어 있음).

$$X = 1 - \exp\left[-\frac{4\pi}{3} \int_{\tau=0}^{\tau=t} I_{\tau} \left(\int_{\tau}^t G_t dt\right)^3 d\tau\right] \quad (\text{식 4})$$

일반화된 JMA식은 다음과 같다.

$$X = 1 - \exp[-kt^n] \quad (\text{식 5})$$

t 는 시간, n 은 Avrami 지수, 상수 $k = k_0 \exp(-E_a/k_B T)$ 이다. k_0 는 핵이 결정화 에너지 장벽을 극복하려는 시도의 빈도와 관련되며 E_a 는 결정화의 활성화 에너지이다. Avrami 지수는 핵형성속도의 시간의존도 n_n ($0 \leq n_n \leq 1$)와 결정성장속도의 시간의존도 n_g ($1.5 \leq n_g \leq 4$)로 $n = n_n + n_g$ 와 같이 표현될 수 있다(Scott, 1983).

결정화 과정 연구의 중요성

전 지구적으로 발생하는 상전이 현상의 하나인 결정화작용은 다양한 온도와 압력 및 시간 범위에 걸쳐 관찰되며, 결정화 과정의 반응속도론에 관한 연구는 다양한 지질학적 현상들을 이해하는 데에 도움이 된다. 일반적으로 지구 내부의 마그마는 다 성분계이고, 따라서 일정 범위의 녹는점을 갖기 때문에 냉각과정에서 정출된 결정과 비정질의 용융체가 공존하며, 용융체-결정질 전이의 반응속도론 연구가 복잡한 결정화 과정의 이해 고양에 필수적이다. 중앙해령이나 섭입대에 분포하는 광상의 특성과 화산분출 시 형성되는 화산구조(Parfitt and Wilson, 2008)를 이해하고, 판의 경계에서 발생하는 재결정화 및 변성작용 등을 이해하는 데에도 결정화 연구가 기초가 된다. 또한 운석충돌의 경우 짧은 시간에 발생하는 유리질 내의 구조전이나 결정화과정과 같은 다양한 상전이현상(Reynard *et al.*, 1999; Lee *et al.*, 2012)의 이해에도 결정화 연구가 도움이 된다.

무엇보다 비정질 물질의 결정화 과정 연구는 초기 지구 마그마 바다의 용융체가 결정화되어 현재의 지구까지 진화하는 과정을 이해하고, 현재 지구 내부 마그마의 물성과 움직임을 이해하는 데에 도움이 된다. 하데안 마그마 바다(Hadean magma ocean)가 현재 모습의 지구가 되기까지 지구의 진화과정은 잘 알려져 있지 않으며 이에 관한 다양한 연구가 수행 중이다(Tonks and Melosh, 1993; Ohtani, 1985; Labrosse *et al.*, 2007; Stixrude and Karki, 2005). 마그마 바다가 냉각되며 지구 내부의 분화가 진행될 때 그 과정을 좌우하는 중요한 성질이 용융체의 점성도이며 마그마 바다의 대류 및 냉각 속도를 조절하는 점성도에 가장 큰 영향을 미치는 것은 결정의 상대적인 양이기 때문에(Solomatov, 2007), 마그마의 결정화 과정에 관한 연구는 마그마의 점성도 변화를 예측하여 지구의 진화과정을 이해하는 데에 도움이 된다. 이러한 마그마 바다의 지속기간을 알고, 더불어 현재 지구 내부 마그마의 물성을 이해하고 앞으로 지구가 진화해 가는 방향을 예측하기 위해 비정질 물질의 결정화 과정에 관한 연구는 필요하다.

지질학에서뿐만 아니라 재료과학에 있어서도 결정화 연구는 중요성을 갖는다. 결정화작용의 반응속도론적 이해는 전통적으로 균질한 유리를 제작하기 위해서 이용되어 왔고, 최근 산업분야에서 중

요한 재료로 분류되는 글라스 세라믹(glass-ceramic)의 제작에도 이용되고 있다. 글라스 세라믹은 유리질 바탕에 결정입자가 적절한 비율로 존재하여 높은 기계적 강도, 높은 전기저항, 낮은 열팽창계수와 같은 바람직한 특성을 갖는 다결정 세라믹으로(Kingery *et al.*, 2006; Richerson, 1992), 제작을 위해 빠른 핵형성과 일정한 결정성장속도 유지가 필요하기 때문에 결정화작용의 반응속도론적 이해가 중요하다. 더불어 결정화 과정에 대한 이해는 비정질과 결정질 간의 상전이 현상을 이용한 광학 정보저장매체(optical rewritable data storage media)의 연구와 개발에도 도움이 된다(Wuttig and Yamada, 2007).

연구방법

시료준비

본 연구에서는 졸겔법(Sol-gel process)을 통해 비정질 알루미늄 시료를 합성하였다(Zhang *et al.*, 2007). 먼저 알루미늄 락테이트(Aluminum L-lactate, Sigma Aldrich) 1.18 g (0.004 mol)을 증류수 40 mL에 용융시켜 투명한 수용액을 만들었다. 이 용액의 pH는 3.48로 Zhang *et al.* (2007)이 제시한 비정질 알루미늄 합성에 이상적인 pH 범위(1.8~4.0)에 속한다. 한편 Zhang *et al.* (2007)은 1.18 g의 알루미늄 락테이트를 10 mL의 증류수에 녹여 시료를 합성하였는데, 본 연구에서는 더 많은 양의 증류수를 사용함으로써 가수분해에 뒤따르는 응축 과정에서 유기물의 제거가 용이하게 하였다. 응축 과정은 5일 간의 상온건조 이후, 시료를 상온에서 150°C까지 약 3시간 20분 동안 온도를 증가시키며 가열(37.5°C/h)하고 150°C에서 6시간 유지한 후, 150°C에서 450°C까지 16시간 동안 온도를 높이며 가열(18.75°C/h)하는 방법을 이용하였고 이를 통해 물과 유기물을 제거하였다. 이렇게 합성된 비정질 Al₂O₃를 다양한 온도와 시간 조건(973, 1,073 K에서 1, 3, 5, 10, 30, 60, 120분 등)으로 고온용해로(furnace)에서 가열하여 구조 이완(relaxation)을 거친 결정화 단계별 시료를 준비하였다(Al₂O₃의 녹는점은 2,327 K임(Ansell *et al.*, 1997)).

²⁷Al MAS 및 3QMAS NMR 분광분석

²⁷Al MAS 및 3QMAS NMR 실험은 Varian 400

MHz 고상 NMR (9.4 T)과 3.2 mm의 프로브를 이용하여 진행되었으며, 104.23 MHz의 라모어 진동수에서 18 kHz의 시료 회전속도로 알루미늄 주변 원자 환경을 상온에서 측정하였다(in-situ 실험이 아님). ²⁷Al MAS NMR 실험에서는 0.3 μs의 단일 라디오 진동수 펄스가 0.5 s의 펄스반복 대기시간(relaxation delay)을 가지고 주어졌다. ²⁷Al 3QMAS NMR 실험의 펄스시퀀스는 3.0, 0.6, 15 μs로 이루어졌으며 펄스반복 대기시간은 MAS NMR과 같이 0.5 s를 주었다. 스펙트럼의 기준은 AlCl₃의 원자 환경을 0 ppm으로 하였다.

투과 전자현미경(TEM) 분광분석

투과전자현미경(Transmission electron microscope, TEM) 장비로는 FEI Tecnai F20 모델을 사용하여 200 kV 가속전압 조건에서 분석을 수행하였다. 전자 회절(Selected area electron diffraction, SAED) 패턴 분석을 통해 결정화 여부를 확인하였다.

결과 및 토의

²⁷Al 3QMAS NMR 실험 결과 및 토론

그림 1은 졸겔법으로 합성된 Al₂O₃의 ²⁷Al 3QMAS NMR 스펙트럼으로, 배위수 4, 5, 6의 알루미늄(⁴Al, ⁵Al, ⁶Al) 피크들이 확실히 구분되어 나타나며 isotropic 차원(dimension)의 분해능이 MAS 차원보다 크다. 결정질 Al₂O₃ 상들에서는 관찰되지 않는 ⁵Al이 다량 나타나며, 이로부터 졸겔법으로 합성된 Al₂O₃가 비정질임을 확인할 수 있다. 또한 이 스펙트럼은 Lee *et al.* (2010)이 제시한 물리적, 화학적 증착법으로 제작된 비정질 알루미늄 박막들의 스펙트럼과 거의 일치하며, 유사한 알루미늄 환경을 가진다.

한편 분해능이 좋은 isotropic 차원을 이용하여 각 피크들을 정량분석하였다. isotropic 차원에 투영(projection)된 스펙트럼에서 Al 피크들이 대칭적인 가우시안 함수(Gaussian functions)로 표현되지 않고 비대칭성을 보이는데, 이러한 비대칭성은 사중극자 핵종의 비등방성과 무관하게 다양한 원자 환경(configuration)이 존재하는 것을 의미한다. 이러한 피크의 비대칭성으로 인하여 서로 다른 Al의 정량적인 정보를 구하기가 쉽지 않다. 그림 2는 피크의 대칭성을 높이기 위해 그림 1의 스펙트럼을

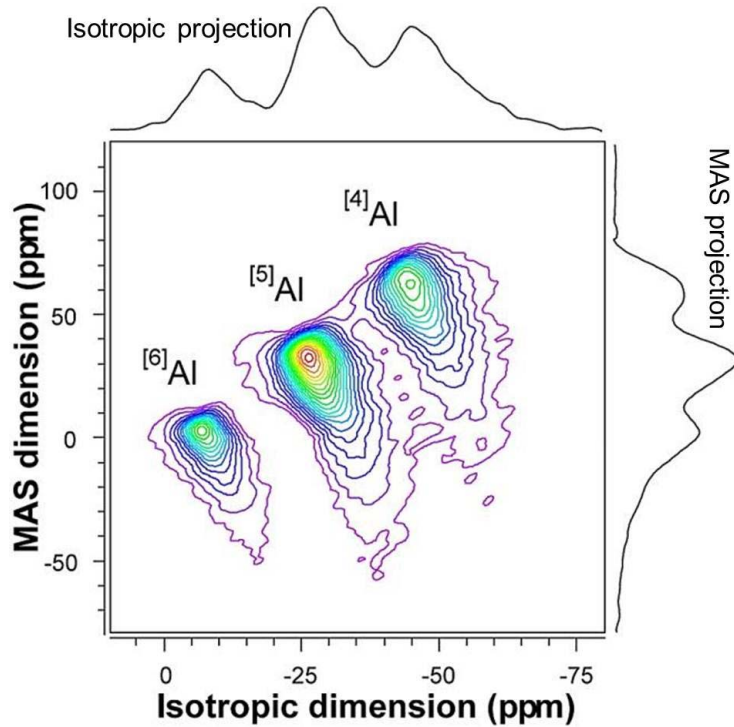


Fig. 1. ^{27}Al 3QMAS NMR spectra for sol-gel synthesized Al_2O_3 . Projections on the isotropic and MAS dimension are also shown. Contour lines are drawn at 5% intervals from relative intensities of 8% to 98% with added lines at 4%.

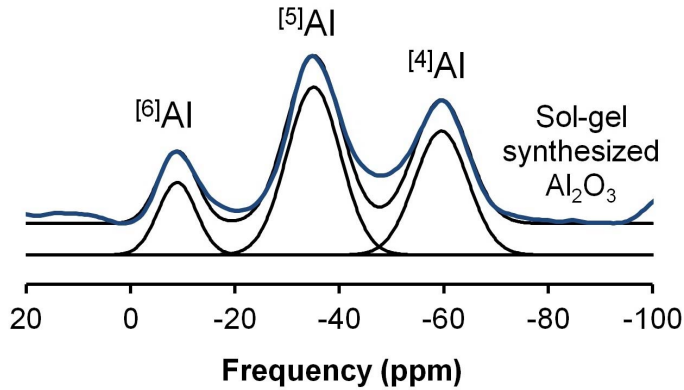


Fig. 2. Total isotropic projection of ^{27}Al 3QMAS NMR spectra for sol-gel synthesized Al_2O_3 (blue) with the simulated peaks of ^{4}Al , ^{5}Al and ^{6}Al (black). The isotropic projection has shearing value 12 μsec to make spectra more fitted in 3 Gaussian functions.

시계방향으로 약 30° 기울여 isotropic 차원에 투영한 스펙트럼이다. 이는 각각의 피크를 단일 가우시안 함수로 모델링할 수 있어 각 피크의 분율 계산을 용이하게 한다. 각 분율의 보정은 Lee *et al.*

(2010)이 계산한 사중극자 커플링 계수(quadrupolar coupling constant, C_q)를 이용하여 수행하였다 (^{4}Al , ^{5}Al , ^{6}Al 의 C_q 값은 7.9, 9.3, 10.8). 스펙트럼 시뮬레이션 결과 계산된 비정질 알루미늄의

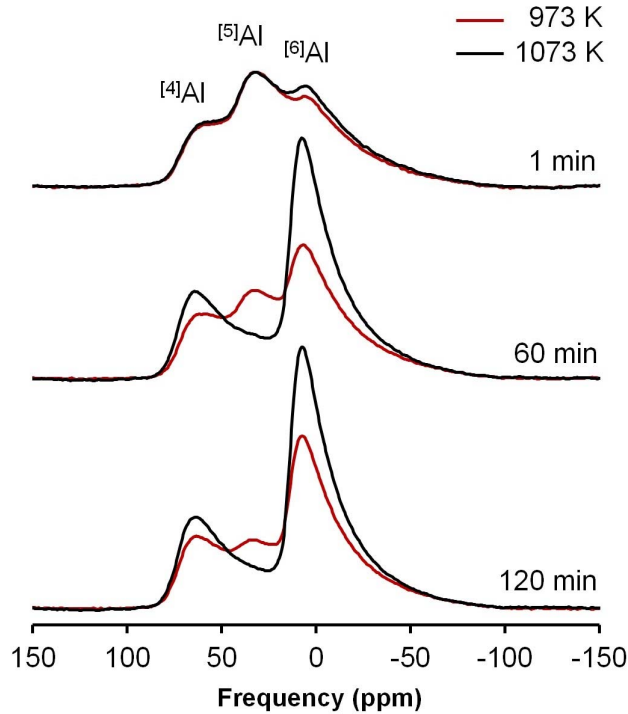


Fig. 3. ^{27}Al MAS NMR spectra for Al_2O_3 annealed for 1, 60 and 120 min at 973 K and 1,073 K.

^{4}Al , ^{5}Al , ^{6}Al 분율은 각각 $42 \pm 8\%$, $46 \pm 8\%$, $12 \pm 8\%$ 이다.

비정질 알루미늄의 결정화 연구: ^{27}Al MAS NMR과 TEM 실험 결과 및 토론

그림 3은 각 온도별 가열시간에 따른 Al_2O_3 의 ^{27}Al MAS NMR 스펙트럼이다. 60, 35, 0 ppm 주변에서 각각 뚜렷하게 구분된 ^{4}Al , ^{5}Al , ^{6}Al 피크가 관찰되었다. 온도를 높이고 시간을 늘려 가열할수록 ^{5}Al 이 줄어들고 ^{4}Al , ^{6}Al 의 양이 점차 증가하였고, 이 과정은 ^{5}Al 분율이 무질서도의 지표가 된다는 이전의 연구결과에 비추어 볼 때(Lee *et al.*, 2009), 구조가 이완될수록 무질서도가 감소하며 비정질 Al_2O_3 가 안정한 상태의 결정질 구조로 전이되는 과정으로 해석된다. 일정 시간(120 min)동안 가열 온도가 증가함에 따라 ^{5}Al 분율은 973, 1,073 K에서 각각 $18 \pm 8\%$ (따라서 ^{4}Al 은 약 80%), 0%로 감소하였다(이러한 정량분석에는 여러 원인에 의한 오차가 있을 수 있다). 특히 1,073 K에서 30분 이상 가열한 시료들에서는 ^{5}Al 피크

가 무시할 수 있을 정도의 수준이 되어 ^{4}Al , ^{6}Al 피크만 관찰되었다. 이는 결정질 알루미늄인 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 배위수 환경과 같은 모습이며(e.g., Huggins and Ellis, 1992), ^{5}Al 의 분율을 결정화의 지시자로 이용할 수 있음을 의미한다.

결정화의 시작은 투과전자현미경(TEM) 회절패턴으로도 확인할 수 있다. 그림 4a는 1,073 K에서 5분간 가열한 Al_2O_3 의 TEM 이미지와 전자회절패턴으로, 1~3 nm 단위 밀도의 요동(density fluctuation)이 관찰되며 이를 통해 시료가 다공성인 것으로 추정된다. SAED 패턴은 전형적인 비정질의 모습을 보인다. 그림 4b는 1,073 K에서 60분간 가열한 Al_2O_3 의 TEM 분석 결과로 검게 뭉쳐져서 나타나는 부분이 결정화된 상으로 추정되며, 검은 부분의 전자회절패턴은 비정질 혹은 구조적 무질서도가 큰 결정질의 존재를 의미하는 산란 링(scattering ring)과 회절 점의 패턴을 보인다. 이는 구조적 무질서도가 큰 결정질 알루미늄의 특징을 보여주며 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 에 대한 이전의 결과와 일치한다(Chou *et al.*, 1991).

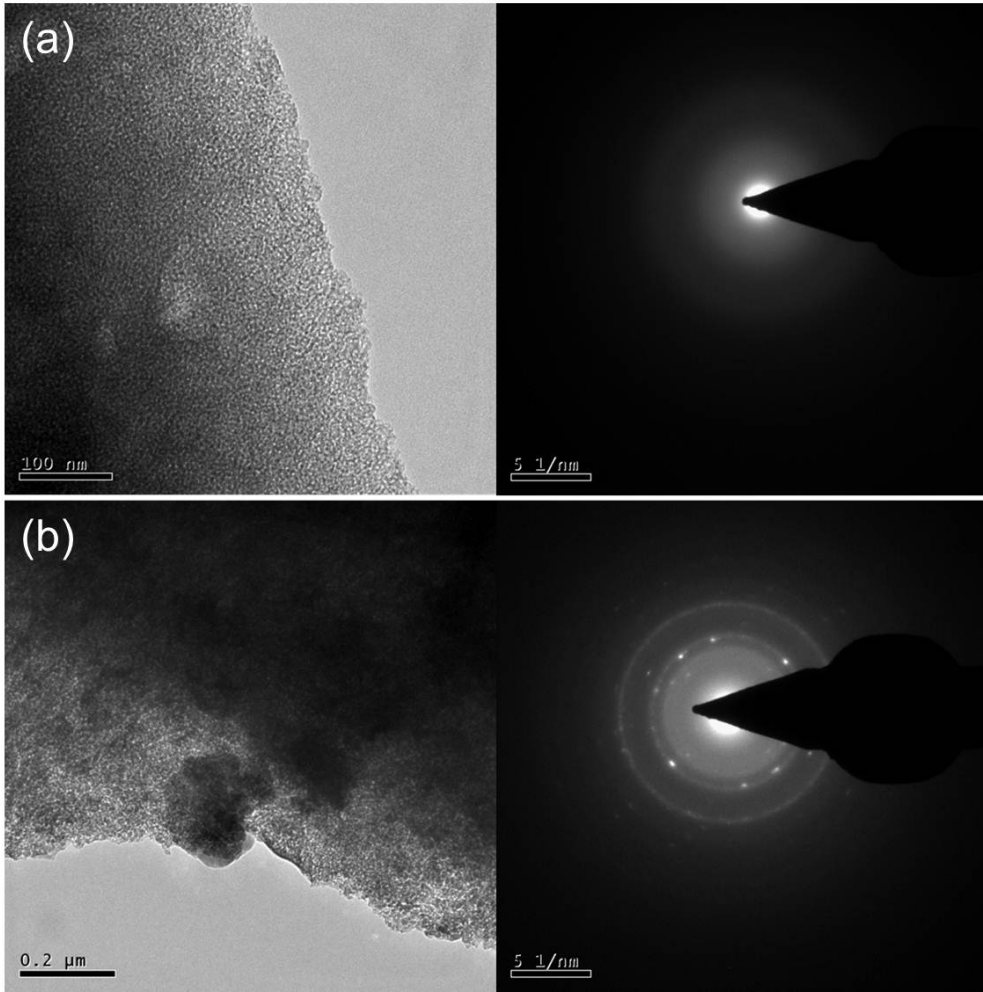


Fig. 4. TEM images of amorphous and crystallized Al_2O_3 .

결정화과정 시뮬레이션 결과 및 토론

그림 5는 973, 1,073 K에서 가열시간의 증가에 따른 ^{51}Al 의 분율 변화를 보여주는 그래프이다. 앞서 토의한 바와 같이, ^{51}Al 은 결정화가 진행될수록 그 양이 줄어들기 때문에 그 감소율을 결정화의 지표로 이용할 수 있고, 본 시뮬레이션에서는 시료 내 ^{51}Al 의 분율을 열처리 전 초기 비정질 Al_2O_3 의 ^{51}Al 분율($46 \pm 8\%$)로 나누어 표준화시킨 값을 식 (5)에서 $1-x$ 항으로 이용하였다. 감소율은 각 온도에서 크게 두 구간(붉은 영역, 푸른 영역)으로 나뉜다. 우선 1,073 K에서의 분율 변화를 살펴보면, 가열시간이 약 7분 이상인 후반부(푸른 영역)

는 ^{51}Al 감소가 $\exp(-kt^4)$ 꼴의 함수를 따른다(이 구간의 반응식은 붉은 영역의 감소율곡선과 교점인 가열시간 7분이 반응의 시작점으로 간주되어 이때의 표준화된 ^{51}Al 분율(0.7)이 반응의 시작 분율로서 전체 함수에 곱해졌다). 이는 결정화 과정을 표현하는 JMA 반응식에서 $n=4$ 인 경우로, 결정성장이 우세한 과정을 의미한다(growth dominant). 반면 가열시간이 7분 미만인 상전이 과정의 초반부(붉은 영역)는 시간에 따른 ^{51}Al 감소가 단일지수 함수 $[\exp(-kt)]$ 를 따른다. 이는 통상적인 JMA 법칙에 따르지 않는 감소율로, 비정질 내에서 ^{51}Al 이 감소하는 구간으로 보이며, 이 구간 시료들의 TEM 분석에서 결정이 관찰되지 않는 것을

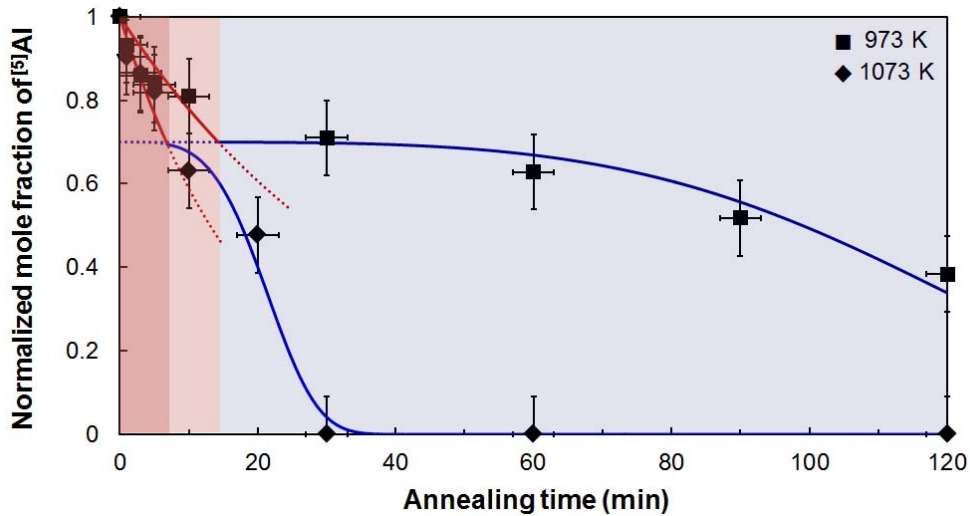


Fig. 5. Fractions of ^{51}Al in Al_2O_3 with varying annealing time at 973 K and 1,073 K. Red and blue lines refer to simulated mole fractions of ^{51}Al using an exponential function and Eq. 5, respectively (see text for details).

확인하였다(그림 4a). 973 K에서 가열한 비정질 Al_2O_3 의 ^{51}Al 분율 변화는 가열시간 약 14분을 기준으로 비정질 내에서의 ^{51}Al 이 감소하는 전반부와 결정화가 진행되는 후반부로 나뉜다. 이와 같은 결과는 결정화 과정에서 결정이 형성되기 전 비정질 내에서의 원자구조의 변화를 실험적으로 관찰한 최초의 연구 성과이며, 정량적이고 심화된 반응 속도론적 분석은 Ryu and Lee (in preparation)에 수록될 예정이다.

결정화 과정에서 서로 다른 속도로 설명되는 두 과정이 존재한다는 것은 마그마 바다의 지속시간을 예측하는 새로운 관점을 제시한다. 결정이 형성되기 전 용융체 내에서의 구조전이에 소요되는 시간이 마그마 바다의 지속시간 계산에 포함되어야 하며, 기존의 열분석법으로 얻어지는 하나의 결정화 반응속도론 상수만으로는 정확한 예측에 어려움이 있음을 지시한다. 또한 마그마 바다의 대류모델을 연구할 때, 단순히 결정의 분율만을 고려하여 점성도의 변화를 적용할 것이 아니라 비정질 내에서의 구조전이에 의한 점성도의 변화도 고려해야 함을 의미한다. 이와 같은 해석은 마그마 바다를 이해하기 위해 모델시스템을 비정질 알루미늄으로 설정하고 결정화 과정을 원자 단위에서 관찰하여 이룬 첫 실험적 성과이다. 본 연구 성과를 마그마 바다에 정확히 적용하기 위해서는 실제 지구 내부와 같은 고압-고온 환경에서 다성분계 비정질 용융체

(마그마)의 결정화 과정에 수반되는 원자구조 변화 연구가 진행되어야 한다(e.g., Lee *et al.*, 2008; Murakami and Bass, 2011).

결론

본 연구에서는 ^{27}Al MAS 및 ^{27}Al 3QMAS NMR 분광분석을 이용하여 비정질 알루미늄의 온도증가에 따른 원자구조 변화를 살펴보았다. 이를 통해 비정질 산화물의 결정화가 1차 상전이가 아닌 점진적인 원자구조의 변화(local atomistic structural change)과정임을 밝혔고, 결정화 과정에서 서로 다른 속도를 갖는 두 단계가 존재함을 보였다. 이는 마그마 바다의 결정화를 비롯한 지구물질의 결정화 과정에서 원자 구조의 변화에 의한 물질의 거시적인 성질 변화가 결정화가 시작되기 전에도 발생할 수 있음을 시사하며, 전체 반응속도에 결정 형성 이전 용융체 내에서의 구조전이 단계가 영향을 줄 수 있음을 지시한다. 본 연구의 결과와 방법론을 이용하여, 실제 지구시스템을 구성하며 마그마 바다를 구성하였던 것으로 추정되는 다성분계 알루미늄규산염 용융체의 결정화 과정에 관한 체계적 이해 고양이가 가능하며, 궁극적으로는 지구시스템의 화학적 분화 및 진화 과정을 미시적으로 정립할 수 있을 것으로 예상된다.

사 사

본 연구는 기상청 기상지진기술개발사업(CATER 2012-8030)의 지원을 받아 수행되었습니다. TEM 분석은 서울대학교 신소재 공동연구소 재료분석센터에서 이루어졌습니다. 김영규 편집장님을 비롯한 편집위원분들과 사독을 해주신 익명의 심사위원분들께 깊이 감사 드립니다.

참고문헌

- Ansell, S., Krishnan, S., Weber, J.K.R., Felten, J.J., Nordine, P.C., Beno, M.A., Price, D.L., and Saboungi, M. (1997) Structure of liquid aluminum oxide. *Physical Review Letters*, 78, 464-466.
- Avrami, M. (1940) Kinetics of phase change. II. Transformation-time relations for random distribution of nuclei. *Journal of Chemical Physics*, 8, 212-224.
- Baltisberger, J.H., Xu, Z., Stebbins, J.F., Wang, S.H. and Pines, A. (1996) Triple-quantum two-dimensional ²⁷Al magic-angle spinning nuclear magnetic resonance spectroscopic study of aluminosilicate and aluminate crystals and glasses. *Journal of the American Chemical Society*, 118, 7209-7214.
- Chou, T.C., Adamson, D., Mardinly, J. and Nieh, T.G. (1991) Microstructural evolution and properties of nanocrystalline alumina made by reactive sputtering deposition. *Thin Solid Films*, 205, 131-139.
- Davis, M.J. and Ihinger, P.D. (2002) Effects of thermal history on crystal nucleation in silicate melt: Numerical simulations. *Journal of Geophysical Research*, 107, 2284.
- Dingwell, D.B. and Webb, S.L. (1989) Structural relaxation in silicate melts and non-Newtonian melt rheology in geologic processes. *Physics and Chemistry of Minerals*, 16, 508-516.
- Frydman, L. and Harwood, J.S. (1995) Isotropic spectra of half-integer quadrupolar spins from bidimensional magic-angle spinning NMR. *Journal of the American Chemical Society*, 117, 5367-5368.
- Gibson, M.A. and Delamore, G.W. (1987) Crystallization kinetics of some iron-based metallic glasses. *Journal of Materials Science*, 22, 4550-4557
- Hammer, J.E. (2008) Experimental studies of the kinetics and energetics of magma crystallization. In: Putirka, K.D. and Tepley, F.J. (eds.), *Minerals, Inclusions and Volcanic Processes*, Review in *Mineralogy & Geochemistry*, Vol. 69, Mineralogical Society of America, 9-59.
- Huggins, B.A. and Ellis, P.D. (1992) Aluminum-27 nuclear magnetic resonance study of aluminas and their surfaces. *Journal of the American Chemical Society*, 114, 2098-2108.
- James, P.F. (1974) Kinetics of crystal nucleation in lithium silicate glasses. *Physics and Chemistry of Glasses*, 15, 95-105.
- James, P.F. (1985) Kinetics of crystal nucleation in silicate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 73, 517-540.
- Johnson, W.A. and Mehl, R.F. (1939) Reaction kinetics in processes of nucleation and growth. *Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers*, 135, 416-442.
- Kelton, K.F. and Greer, A.L. (1988) Test of classical nucleation theory in a condensed system. *Physical Review B*, 38, 10089-10092.
- Kingery, W.D., Bowen, H.K., and Uhlmann, D.R. (2006) *Introduction to Ceramics* (2nd ed). John Wiley & Sons, New York.
- Kirkpatrick, R.J. (1981) Kinetics of crystallization of igneous rocks. In: Lasaga, A.C. and Kirkpatrick, R.J. (eds.), *Kinetics of geochemical processes*, Reviews in Mineralogy and Geochemistry, Vol 8, Mineralogical Society of America, 321-397.
- Kissinger, H.E. (1957) Reaction kinetics in differential thermal analysis. *Analytical Chemistry*, 29, 1702-1706.
- Labrosse, S., Hernlund, J.W., and Coltice, N. (2007) A crystallizing dense magma ocean at the base of the Earth's mantle. *Nature*, 450, 866-869.
- Lee, S.K. and Stebbins, J.F. (2000) The structure of aluminosilicate glasses: High-resolution O-17 and Al-27 MAS and 3QMAS. *Journal of Physical Chemistry B*, 104, 4091-4100.
- Lee, S.K. (2005) On the structure and the extent of disorder in non-crystalline silicates at high pressure: 2 dimensional solid-state NMR study. *Journal of Mineralogical Society of Korea*, 18, 45-52.
- Lee, S.K., Lin, J.F., Cai, Y.Q., Hiraoka, N., Eng, P.J., Okuchi, T., Mao, H., Meng, Y., Hu, M.Y., Chow, P., Shu, J., Li, B., Fukui, H., Lee, B.H., Kim, H.N., Yoo, C. (2008) X-ray Raman scattering study of MgSiO₃ glass at high pressure: Implication for triclustered MgSiO₃ melt in Earth's mantle. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 105, 7925-7929.
- Lee, S.K., Lee, S.B., Park, S.Y., Yi, Y.S., and Ahn, C.W. (2009) Structure of amorphous aluminum oxide. *Physical Review Letters*, 103, 095501.
- Lee, S.K., Park, S.Y., Yi, Y.S., and Moon, J. (2010) Structure and disorder in amorphous alumina thin films: Insights from high-resolution solid-state NMR. *Journal of Physical Chemistry C*, 114, 13890-13894.
- Lee, S.K., Park, S.Y., Kim, H.I., Tschauner, O., Asimow, P., Bai, L., Xiao, Y., and Chow, P. (2012)

- Structure of shock compressed model basaltic glass: Insights from O K-edge X-ray Raman scattering and high-resolution ^{27}Al NMR spectroscopy. *Geophysical Research Letters*, 39, L5306.
- Levitt, M.H. (2008) Spin dynamics : Basic of Nuclear Magnetic Resonance (2nd ed). John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 92-93.
- Murakami, M. and Bass, J.D. (2011) Evidence of denser MgSiO_3 glass above 133 gigapascal (GPa) and implications for remnants of ultradense silicate melt from a deep magma ocean. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 108, 17286-17289.
- Ohtani, E. (1985) The primordial terrestrial magma ocean and its implication for stratification of the mantle. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 38, 70-80.
- Parfitt, E.A. and Wilson, L. (2008) *Fundamentals of Physical Volcanology*, Blackwell Publishing.
- Ree, T. and Eyring, H. (1958) The relaxation theory of transport phenomena. In: Eirich, F.R. (ed), *Rheology: Theory and Applications*, 2, Academic Press, New York.
- Reynard, B., Okuno, M., Shimada, Y., Syono, Y. and Willaime, C. (1999) A Raman spectroscopic study of shock-wave densification of anorthite ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) glass, *Physics and Chemistry of Minerals*, 26, 432-436.
- Richerson, D.W. (1992) *Modern Ceramic Engineering* (2nd ed). Marcel Dekker Inc.
- Rosenflanz, A., Frey, M., Endres, B., Anderson, T., Richards, E., and Schardt, C. (2004) Bulk glasses and ultrahard nanoceramics based on alumina and rare-earth oxides. *Nature*, 430, 761-764.
- Ryu, S. and Lee, S.K. (2012) Crystallization Kinetics of Amorphous Alumina: Insight from Al-27 3QMAS NMR Study. in preparation.
- Scott, M.G. (1983) Crystallization. In: Luborsky, F.E. (ed), *Amorphous Metallic Alloys*, Butterworths, London, 144-168.
- Shelby, J.E. (1997) *Introduction to glass science and technology*. The Royal Society of Chemistry.
- Solomatov, V. (2007) Magma oceans and primordial mantle differentiation. In: Schubert, G. (ed), *Treatise on Geophysics*, Elsevier, Amsterdam, 91-119.
- Stixrude, L. and Karki, B. (2005) Structure and freezing of MgSiO_3 liquid in Earth's lower mantle. *Science*, 310, 297-299.
- Tonks, W.B. and Melosh, H.J. (1993) Magma Ocean formation due to giant impacts. *Journal of Geophysical Research*, 98, 5319-5333.
- Turnbull, D. and Cohen, M. (1960) Crystallization kinetics and glass formation. In: MacKenzie, J.D. (ed), *Modern Aspects of the Vitreous State*, Butterworth and Co., London, 38-62.
- Wuttig, M. and Yamada, N. (2007) Phase-change materials for rewritable data storage. *Nature Materials*, 6, 824-832.
- Zhang, H. and Banfield, J.F. (2002) Kinetics of crystallization and crystal growth of nanocrystalline anatase in nanometer-sized amorphous titania. *Chemistry of Materials*, 14, 4145-4154.
- Zhang, L., de Araujo, C.C., Eckert, H. (2007) Aluminum lactate - An attractive precursor for sol-gel synthesis of alumina-based glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 353, 1255-1260.

접수일(2012년 12월 14일), 수정일(1차 : 2012년 12월 27일),
게재확정일(2012년 12월 27일), 책임편집위원 : 김영규