

## Analysis of rutile single crystals grown by skull melting method

Jeong-Won Seok<sup>†</sup> and Jong-Koen Choi

Department of Gemological Engineering, dongshin university, Naju 520-714, Korea  
Ceramic Processing Research Center (CPRC), Seoul 133-791, Korea

(Received July 3, 2006)

(Accepted August 8, 2006)

**Abstract** Rutile single crystals grown by skull melting method were cut parallel and perpendicular to growth axis, and both sides of the cut wafers ( $\varnothing 5.5 \text{ mm} \times 1.0 \text{ mm}$ ) were then polished to be mirror surfaces. The black wafers were changed into pale yellow color by annealing in air at 1200 and 1300°C for 3~15 and 10~50 hours, respectively. After annealing, structural and optical properties were examined by specific gravity (S.G.), SEM-electron backscattered pattern (SEM-EBSP), X-ray diffraction (XRD), FT-IR transmittance spectra, laser Raman spectroscopy (LRS), photoluminescence (PL) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). These results are analyzed increase of weight in air, decrease of weight in water and specific gravity, shown secondary phase of needle shape, diffusion of oxygen ion and increase of  $\text{Ti}^{3+}$ . From the above results, we suggest that the skull melting method grown rutile single crystals contain defect centers such as  $\text{O}_v$ ,  $\text{Ti}^{3+}$ ,  $\text{O}_v$ - $\text{Ti}^{3+}$  interstitials and  $\text{F}^-$ - $\text{H}^+$ .

**Key words** Rutile,  $\text{O}_v$ - $\text{Ti}^{3+}$ ,  $\text{O}_v$ - $\text{Ti}^{3+}$  interstitial,  $\text{F}^-$ - $\text{H}^+$

## Skull melting법에 의해 성장된 rutile 단결정 분석

석정원<sup>†</sup>, 최종건

동신대학교 보석공학과, 나주, 520-714

세라믹공정연구센터, 서울, 133-791

(2006년 7월 3일 접수)

(2006년 8월 8일 심사완료)

**요약** 스킴용융법에 의해 성장시킨 rutile 단결정을 성장 축과 수평 또는 수직으로 절단한 후  $\varnothing 5.5 \text{ mm} \times 1.0 \text{ mm}$  크기의 웨이퍼로 양면연마 하였다. 연마한 흑색 웨이퍼들은 1200°C에서 3~15시간, 1300°C에서 10~50시간 annealing을 행함에 의해 열은 황색으로 변화되었다. Annealing 후 구조적 및 광학적 특성은 비중, SEM-EBSP, XRD, FT-IR, laser Raman, PL 그리고 XPS 등으로 분석하였고, 이들 결과들은 공기중의 무게 증가, 수중의 무게 및 비중의 감소, 침상의 2차상, 산소이온 확산 및  $\text{Ti}^{3+}$  이온이 감소되는 것으로 분석되었다. 이는 스킴용융법에 의해 성장된 rutile 단결정에  $\text{O}_v$ ,  $\text{Ti}^{3+}$ ,  $\text{O}_v$ - $\text{Ti}^{3+}$  interstitial 그리고  $\text{F}^-$ - $\text{H}^+$ 와 같은 결함의 존재를 의미한다.

### 1. 서론

Rutile 단결정의 결함에 대한 주장들은 현재까지 다소 다른 견해를 보이고 있다. 그 중 하나는 안정화 산소 동위원소(stable oxygen isotope)  $^{18}\text{O}$ 을 이용한 열중량 분석법을 통해 주 결함이  $\text{O}_v$ (oxygen vacancy)라는 이론이며[1, 2], 동일한 실험방법을 통해 주 결함이  $\text{Ti}_{\text{int}}$ ( $\text{Ti}$  interstitial)과  $\text{O}_v$ 라는[3, 4] 서로 다른 주장들이 보고되고 있다. 그리고, rutile 단결정의 산화 및 환원 열처리 후 UV-VIS 영역의 흡수패턴을 측정함으로써  $\text{O}_v$ - $\text{Ti}^{3+}$ 의 존재

가 보고되기도 하였다[5]. 이와 같이 여러 학자들이 rutile의 결함구조에 대해 서로 다른 견해를 보이고 있다.

본 연구에서는 skull melting 법으로 성장시킨 rutile 단결정을[6] air 분위기의 전기로 내에서 서로 다른 시간과 온도조건하에 annealing하여 비중측정, SEM-EBSP, XRD, FT-IR, Raman spectroscopy, PL, XPS 등의 분석을 통해 기존 rutile의 결함에 대한 검증과 skull melting법으로 성장시킨 rutile 단결정 특성을 분석하고자 하였다.

### 2. 실험 방법

Skull melting법으로 성장시킨 rutile ingot에서 단결정을 분리하여 wafer 형태로 가공하였다. wafer는 결정성

<sup>†</sup>Corresponding author

Tel: +82-61-330-3243

Fax: +82-61-330-3252

E-mail: jwseok@dsu.ac.kr

장방향과 수직방향 및 수평방향으로 절단하여 diamond disk판을 이용해 #180, #600, #1500순으로 3차 연마까지 행한 후 5만mesh의 diamond 분말을 혼합하여 제작한 마광제를 사용하여 polishing하였으며, 크기는 직경 5.5 mm, 두께 1.0 mm이다. 연마된 wafer들은 1300°C에서 3~15시간 및 1200°C에서 10~50시간 annealing하여 증량 및 비중 변화, SEM(scanning electron microscope)-EBSP(electron back-scattered pattern, JSM-6330F, Japan) 법을 이용한 성장방위분석, XRD(D/Max-2400, Rigaku, Japan) 측정을 통한 결정성 검사 및  $Ti_2O_3$ ,  $Ti_3O_5$ ,  $Ti_6O_{11}$ ,  $Ti_8O_{15}$ ,  $Ti_9O_{17}$ 의 변화양상, FT-IR spectrophotometer (DA-8, Bomem, America) 측정을  ${}^6Ti^{3+}$ -OH,  ${}^4Ti^{4+}$ -OH의 변화양상 비교분석, laser Raman spectrophotometer (Invia raman spectrophotometer, Renishaw, England) 측정을 통한  $E_g$  및  $A_{1g}$  vibration mode 변화 및 oxygen 이온의 확산여부, PL 측정을 통한 oxygen vacancy에 self-trap된 exciton 및 그에 따른 Franck-Condon 효과에 의한 emission 특성, XPS(MS 257, Oriel, America)분석을 통한 O 1s, Ti 2p orbital 에너지 분석 및  $Ti^{4+}$  및  $Ti^{3+}$ 의 변화량 등을 분석하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. Annealing 시간에 따른 투명도 변화

Fig. 1은 1300°C에서 3~15시간(b~f), Fig. 2는 1200°C에서 10~50시간(b~f) 동안 annealing한 rutile wafer들이며, (a)는 annealing하기 전의 것으로 흑색 불투명하다. 3시간 동안 annealing한 Fig. 1(b) sample의 경우 불투명한 흑색 부분이 모두 제거되었고 전반적으로 투명한 청색을 나타내었으며 가장자리에는 황색을 포함하고 있다. 6시간 동안 annealing한 Fig. 1(c) sample은 (b) sample에 비해 청색영역이 감소되었으며 황색영역이 증가함을 보였다. 9시간 동안 annealing한 Fig. 1(d) sample은 청색영역이 모두 제거 되었으며, 전반적인 황색과 부분적으로 짙은 황색을 보였다. 부분적으로 짙은 황색부분은 12시간 또는 15시간 동안 annealing한 wafer에서는 나타나지 않았다. 이들의 변화 패턴들은 1200°C에서 10~

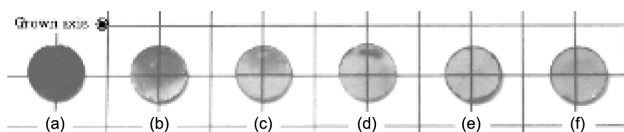


Fig. 1. Photograph of rutile single crystal wafers (a) before annealing, and after annealing at 1300°C for (b) 3, (c) 6, (d) 9, (e) 12 and (f) 15 hrs.

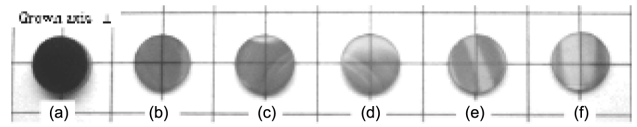


Fig. 2. Photograph of rutile single crystal wafers (a) before annealing, and after annealing at 1200°C for (b) 10, (c) 20, (d) 30, (e) 40 and (f) 50 hrs.

50시간 annealing한 wafer들에서도 유사한 양상을 보였다. 변화의 정도는 annealing 온도가 높을수록, 시간이 길어질수록 황색으로 더 많이 변화되는 양상을 보였다.

#### 3.2. 비중 측정

Fig. 2 sample들의 annealing 후 증량과 비중 변화율을 Fig. 3에 나타내었다. 공기 중의 무게는 annealing하기 전의 무게에 비해 0.131~0.601 % 증가율, 수중의 무게는 0.092~0.512 % 감소율, 비중은 0.971~2.470 % 감소율을 보였다. 이 변화율들은 annealing 시간에 따른 규칙적인 양상을 보이지 않았는데 이는 동일한 ingot의 단결정이지만 서로 다른 부분의 단결정에서 sample들을 제작했기 때문에 자체결합들이 다소 차이가 있었기 때문이라 사료된다. 하지만 전체적 증가 또는 감소양상을 보이므로 이들 변화를 통해 rutile 단결정에서의 구조적 변화를 예측할 수 있다. 공기중의 무게 증가와 수중의 무게 감소는 산소이온의 확산, 비중의 감소는 산소이온 확산에 의해 찌그러져 있던 open channel이 퍼지면서 체적에 따른 증량의 감소 때문이라 사료된다. 산소이온은 반경 1.46 Å이며 연쇄상으로 형성되어 있는 0.25 Å 정도의 open channel 공간들을 통해 확산되기는 힘들기 때문에 산소이온들의 확산은 방향성과 관계없이 확산되었을 것이라 사료된다.

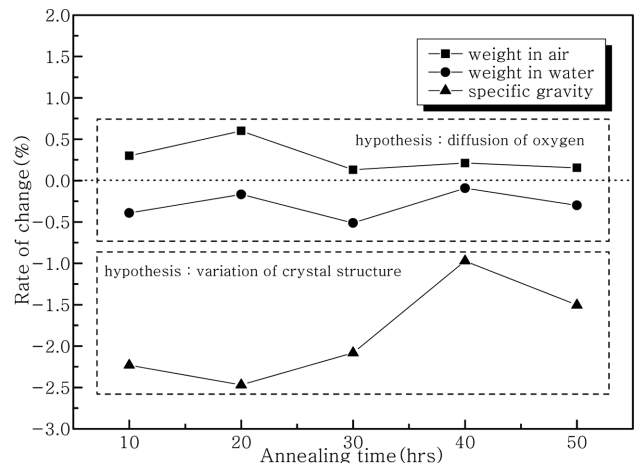


Fig. 3. Change of specific gravity (S.G.) and weight with annealing time.

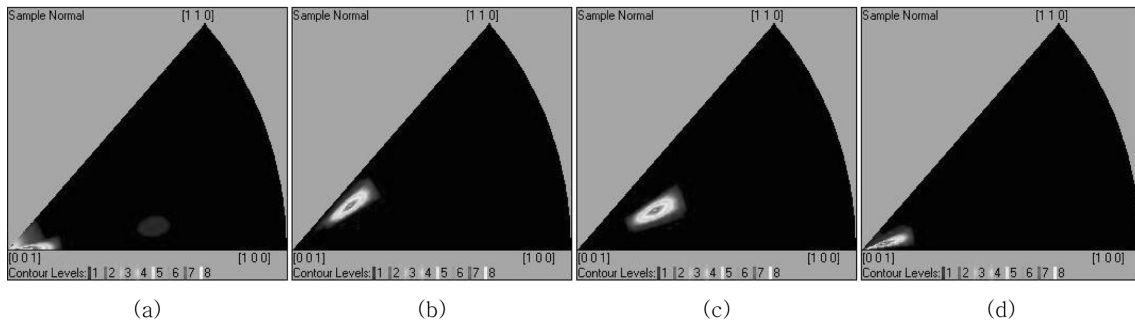


Fig. 4. Inverse pole figures by SEM-EBSP after annealing at 1300°C for (a) 6, (b) 9, (c) 12 and (d) 15 hrs.

### 3.3. SEM-EBSP 분석

성장방위 측정을 위해 성장방향으로 연마한 Fig. 1의 sample들을 SEM-EBSP를 통해 Fig. 4와 같이 분석하였다. 이는 소결체의 임의의 면을 SEM-EBSP를 통해 inverse pole figure로 나타낼 때 입자(grain)들의 방위 분석이 가능한 원리를 응용해 단결정의 성장방위를 분석하고자 하였다. Annealing하기 전(Fig. 1(a))과 3시간 annealing한 sample(Fig. 1(b))은 inverse pole figure 분석을 통해 분석할 수 없었는데, 이는 O<sub>i</sub> 및 Ti interstitial 등에 의한 결함 때문이라 사료된다. 그 외 6~15시간 동안 annealing한 sample들은 분석이 가능하였으며 이들 모두는 배향이 (001)면에 가까운 곳에 나타남을 알 수 있다. (001)면과 다소 떨어진 부분에서 배향이 나타나는 이유는 연마면이 결정성장 방향과 정확히 수평으로 연마되지 않았기 때문이라 사료된다. 따라서 본 연구에서 성장시킨 단결정의 성장방향은 (001)면임을 알 수 있다.

### 3.4. 광학현미경 분석

Fig. 5는 Fig. 2(f)의 wafer에서 황색 투명한 부분의 내부(a)와 외부(b)를 광학현미경을 사용하여 500배율로 촬영한 사진들이다. wafer의 내부에는 일정한 방향으로 배열된 약 100 μm 내외의 침상들이 존재하였으며, 침상들은 청색부분보다는 황색부분에 더 많이 존재하였다. 이들 침상들은 표면에서는 잘 보이지 않았지만 내부로 갈수록 전체적 분포를 관찰할 수 있었으며, 이러한 양상은 서로 다른 처리조건에서 annealing한 wafer들에서도 동일하게 관찰되었다. 즉 annealing온도가 높거나 시간이 길어질수록 침상의 수가 많이 형성되었음을 알 수 있다. 이는 사용원료의 순도(3N) 및 성장방법을 고려할 때 다른 불순물에 의해 기인한 것이 아니라 annealing에 따른 산소화산에 의해 TiO<sub>2</sub>(rutile phase)이외의 결정상이 형성된 것이라 사료된다. 즉 침상들의 형성은 Ti<sup>4+</sup>에 의한 것이 아니라 Ti<sup>3+</sup>에 의해 형성된 것이라 사료되며, 이들의 확인을 위해 XRD를 측정하였다.

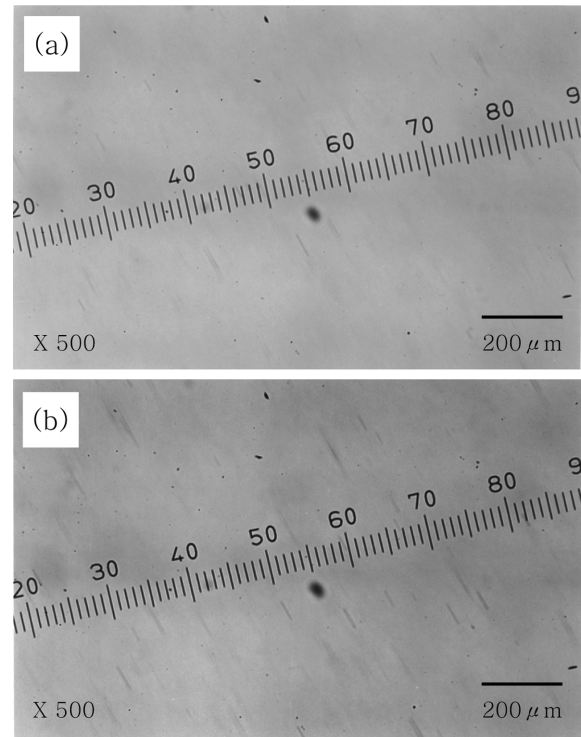


Fig. 5. Photographs showing secondary phase of needle shape in (a) inner and (b) outer area of annealed wafer of rutile single crystal.

### 3.5. XRD 분석

Fig. 2의 sample들과 동일한 ingot에서 단결정을 분리하여 annealing 하기 전 또는 1200°C에서 10~40시간 동안 annealing한 후 알루미늄아 유발에서 미분쇄 하여 XRD를 측정하였으며 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다. Annealing하기전의 sample은 JCPDS 데이터와 비교했을 때 전형적인 합성 rutile(TiO<sub>2</sub>)과 Ti<sup>3+</sup>에 의한 미약한 peak를 볼 수 있었으며, 10시간 annealing한 sample에서부터 Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub>, Ti<sub>6</sub>O<sub>11</sub>, Ti<sub>8</sub>O<sub>15</sub>, Ti<sub>9</sub>O<sub>17</sub>에 의한 peak가 현저히 나타나거나 intensity가 증가함을 보였다. 즉 Ti<sup>3+</sup>에 의한 결함이 증가함을 보였다. 이를 통해 2가지 추론이 가능하다. 첫째, annealing하기 전 sample에서 Ti<sup>3+</sup>에

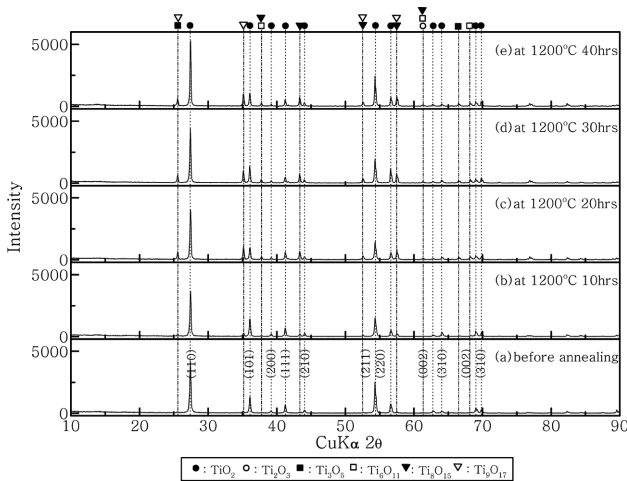


Fig. 6. Change of XRD spectra with annealing time.

의한 peak가 나타난다는 것은  $O_v$ 의 존재를 의미하며, 둘째, 만약 비화학양론적 rutile 단결정을 annealing할 때 산소이온이 결정내부로 침투된다면  $Ti^{3+}$ 에 의한 결합이 줄어들어야 하나  $Ti^{3+}$ 에 의한 peak들이 annealing 한 후에 증가하거나 새로운 peak가 나타난 것으로 보아 Ti interstitial의 존재를 의미한다고 할 수 있다. 이는 annealing에 의해 Ti interstitial site에 있던 Ti 이온이 전형적인 octahedral site의  $Ti_v$  자리를 채움으로써  $Ti^{3+}-O_v$ 의 결합이 증가되었으며 광학현미경을 통해 내·외부를 촬영한 Fig. 5에서와 같이 침상의 형태로 형성되었을 것이라 사료된다.

3.6. FT-IR 분석

Fig. 7과 8은 annealing 조건에 따른 OH 변화를 분석하기 위해 FT-IR을 측정하여 비교한 것이다. 투과율 범위는 서로 다른 영역에 나타나므로 상대적인 비교를 위해 각각의 영역을 모두 25%로 동일하게 두었다. Fig. 7에 1300°C에서 6~15시간 동안 annealing한 sample들은  $6Ti^{3+}-OH$  및  $4Ti^{4+}-OH$ 에 의한 흡수패턴들이 annealing하기 전 또는 3시간 annealing한 sample들에 비해 확연히 증가되었음을 알 수 있다. 하지만 1200°C에서 10~50시간 annealing한 sample들에서는 Fig. 8에서와 같이  $6Ti^{3+}-OH$  및  $4Ti^{4+}-OH$ 에 의한 흡수패턴들이 부분적으로 미약하거나 나타나지 않는 것을 볼 수 있다. 이 결과로 추정할 수 있는 것은  $H^+$  이온이 결정성장 시 rutile 단결정에 침입형 원자로 존재한 것이 아니라 annealing에 의해 침입했을 가능성이 크다는 것이다.  $H^+$  이온의 침투가능 위치는  $[TiO_6]^{8-}$  팔면체의 O-O bond 사이에 위치하며 O-H bond 길이는 1.04 Å으로[7]보고되어 있다.  $H^+$  이온의 반경은 0.37 Å으로써 0.25 Å의 공간을 갖는 open channel을 통해 확산되었을 가능성이 희박하며, 이 또한

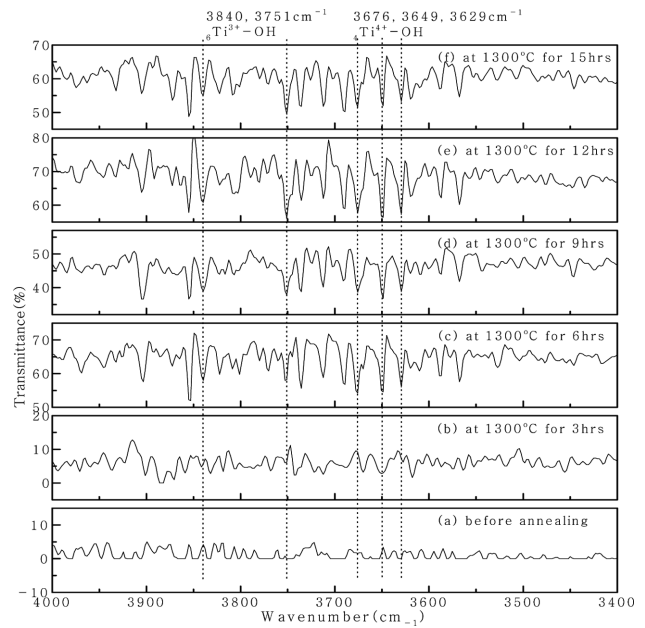


Fig. 7. FT-IR optical transmittance spectra of rutile single crystal wafers before and after annealing at 1300°C for 3, 6, 9, 12 and 15 hrs in 4000~3400  $cm^{-1}$  region.

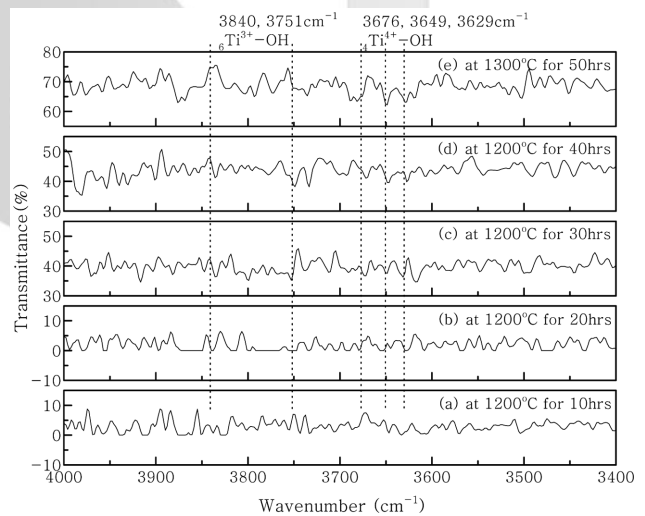


Fig. 8. FT-IR optical transmittance spectra of rutile single crystal wafers before and after annealing at 1200°C for 10, 20, 30, 40 and 50 hrs in 4000~3400  $cm^{-1}$  region.

산소이온과 마찬가지로 방향성 없이 침투했을 가능성이 크다고 사료된다.

3.7 Laser Raman 분석

Fig. 9와 10은 레이저 라만 분광분석기(laser Raman spectrometer, LRS)로 stokes 산란영역을 측정된 스펙트럼이다. 608~612, 135~146, 820~837, 443~448  $cm^{-1}$ 에 각각  $A_{1g}$ ,  $B_{1g}$ ,  $B_{2g}$ ,  $E_g$  진동모드, 226~239  $cm^{-1}$ 에서 multi-phonon process[8]와 관련된 패턴이 측정되었다.

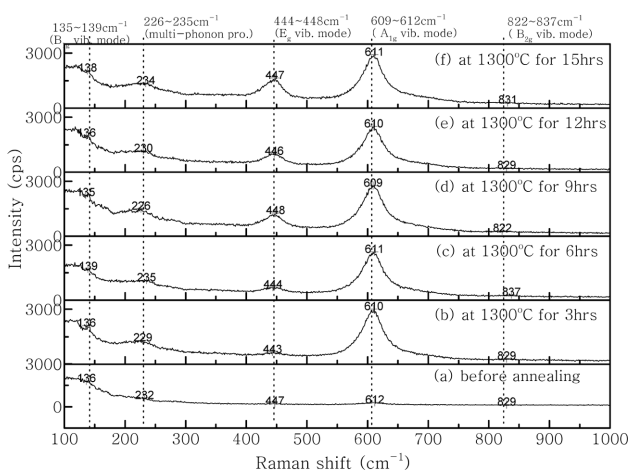


Fig. 9. Raman spectra of rutile single crystal wafers before and after annealing at 1300°C for 3, 6, 9, 12 and 15 hrs.

Annealing 후 모든 sample에서  $A_{1g}$ ,  $E_g$  진동모드, 그리고 multi-phonon process 관련된 peak들의 intensity가 증가되었다. 특히 (001)면은 Fig. 9에서와 같이 annealing 시간이 증가할수록  $E_g$  진동모드, (001)에 수직한 면은 Fig. 10에서와 같이  $A_{1g}$  진동모드에 해당하는 peak의 intensity가 증가하였다.

$A_{1g}$  및  $E_g$  진동모드의 intensity는 산소이온의 확산 정도에 의존한다. Fig. 11은  $E_g$ (b) 및  $A_{1g}$ (c) 진동모드와 관련된 산소이온의 진동패턴과  $Ti_{16}O_{32}$ 의 전형적인 rutile 구조(a)로서 C축 방향에서 볼 때  $TiO_6$  팔면체로 된 open channel을 형성하고 있으며  $Ti_2O_4$  unit cell에서  $O_v$ 의 존재가능 위치와 이에 따른  $Ti^{4+}(3d^2)$ ,  $Ti^{3+}(3d^1)$  이온의 위치변화를 나타낸 것이다.  $O_v$  형성에 의해  $Ti^{4+} \rightarrow Ti^{3+}$ 가 되며  $Ti^{3+}$  이온의 위치는  $O_v$ 가 형성된 위치와 반

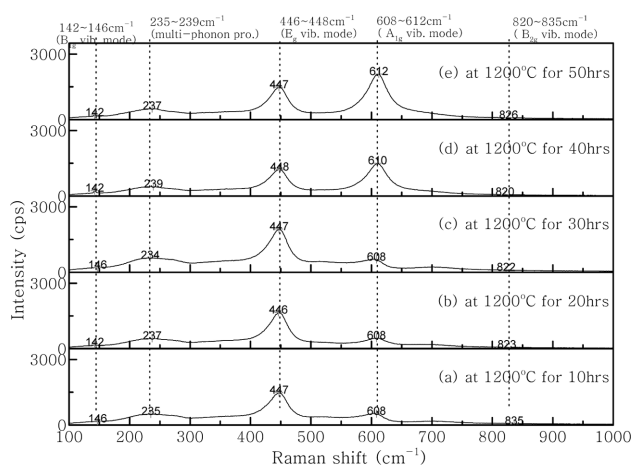


Fig. 10. Raman spectra of rutile single crystal wafers before and after annealing at 1200°C for 10, 20, 30, 40 and 50 hrs.

대방향으로 이동하게 되며  $O^{2-}(2p^4)$  이온은  $O_v$  방향으로 이동하게 된다.

이온의 위치변화 및 원자가의 변화에 따른 이온반경의 커짐은 격자 뒤틀림을 유발시키며 그 정도가 심할 경우에는 rutile 단결정이 흑색 불투명해지는 요인 중에 하나로 작용할 것이라 사료된다. 흑색 불투명해진 rutile 단결정은 annealing함으로써 흑색 불투명→청색→황색으로 색변화 및 투명도 향상의 결과를 보이는데, 이는 annealing에 따른 산소이온 확산에 의해  $O_v$  자리에 산소이온이 채워지면서  $Ti^{3+} \rightarrow Ti^{4+}$ 가 되고 화학양론적 조성에 가까운 결정구조가 형성되어 뒤틀어져 있던 open channel이 정상적인 모양으로 변화되기 때문이라 사료된다. 따라서 C축과 수직인 방향  $(\bar{1}10)$  또는  $(1\bar{1}0)$  방향에서 4개의 산소이온의 진동과 관련된  $A_{1g}$ (Fig. 11(c)), C축과

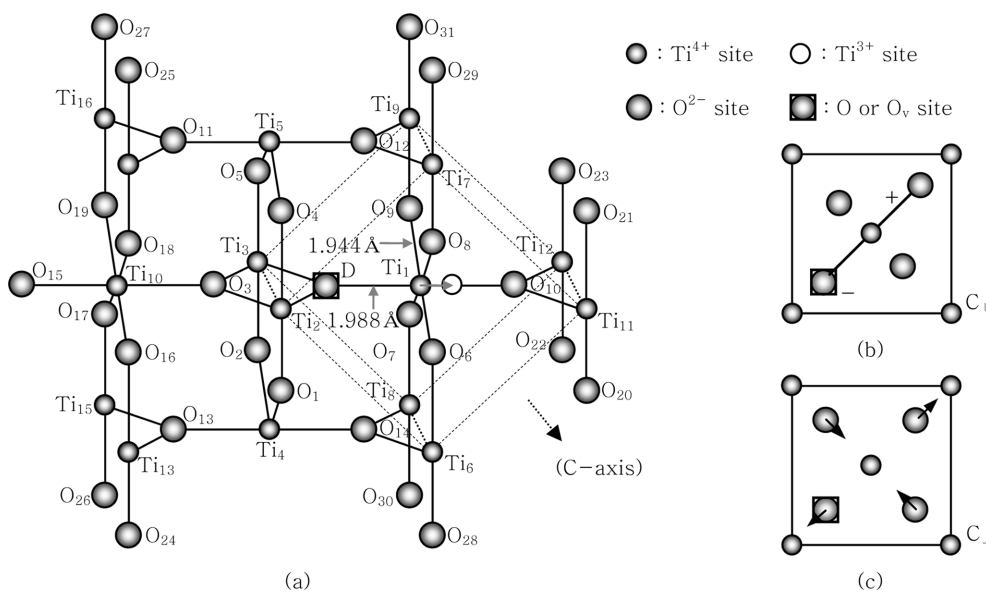


Fig. 11. Schematic diagram of rutile structure; (a)  $Ti_{16}O_{32}$  cluster, (b)  $E_g$  vibration mode of Raman shift parallel to the c-axis and (c)  $A_{1g}$  vibration mode of Raman shift perpendicular to the c-axis with  $Ti^{4+}$ ,  $O^{2-}$  and  $O_v$ .

평행한 (001) 방향에서 2개의 산소이온의 진동과 관련된  $E_g$ (Fig. 11(b)) 진동모드 peak 패턴은 annealing하기 전의 비화학양론적 조성을 갖는 rutile 단결정에서  $O_v$  때문에 나타나지 않거나 미약하게 나타났으나 annealing 시간에 따른 산소이온 확산량의 증가에 따라 O-O에 의한 진동이 증가하여 이들의 진동모드에 의해 흡수패턴이 증가하게 되었을 것이라 사료된다.

3.8. PL 분석

Rutile 단결정의 점결함에 관련된 분석을 위해 He-Cd laser(325 nm)를 이용해 300~700 nm 영역에서 Fig. 12 및 13과 같이 emission 특성을 측정하였으며, 이들 두

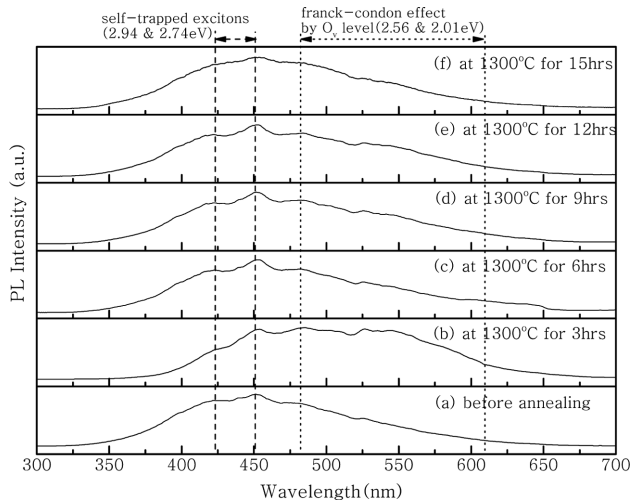


Fig. 12. Photoluminescence spectra of rutile single crystal wafers before and after annealing at 1300°C for 3, 6, 9, 12 and 15 hrs.

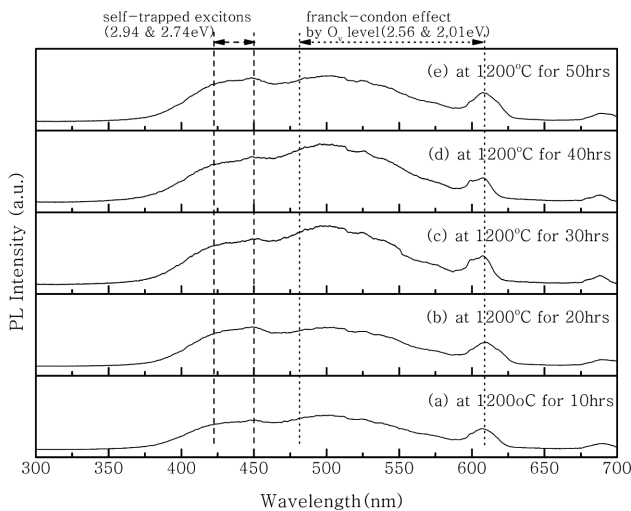


Fig. 13. Photoluminescence spectra of rutile single crystal wafers before and after annealing at 1200°C for 10, 20, 30, 40 and 50 hrs.

데이터는 거의 유사한 패턴을 보였다. 422 nm(2.94 eV)와 453 nm(2.74 eV)에 나타난 emission은 높은 에너지인 He-Cd laser 조사에 의한  $O_v$ 에서 self-trap된 exciton에[9]의한 특성들이며 485 nm(2.56 eV), 617 nm(2.01 eV)에 나타난 emission은 self-trap된 exciton에 의한 핵의 Frank-Condon 효과[10] 때문에 나타나는 특성이다.

Rutile 단결정이 산소부족상태, 즉 비화학양론적 조성을 가지면  $TiO_{2-x}$ 를 이루게 되어 Ti 이온은  $3d^2 \rightarrow 3d^1$ 가 되고  $O_v$  자리에 전자 하나가 남게 된다. 이 전자는 He-Cd laser에 의해 여기(exciting)되며, 따라서 분자 안의 새로운 영역에 급격한 전하 비중이 형성되고, 본래의 정지하고 있던 핵들이 새로운 힘을 받아 급속한 전자 들뜸이 일어나는 동안에 차지하였던 위치에서 진동, 즉 Frank-Condon 효과를 나타낸다.

422 nm(2.94 eV)와 453 nm(2.74 eV)에 나타난  $O_v$ 에서의 emission 특성은 rutile 단결정에서 확실한  $O_v$ 의 존재를 증명할 수 있다.

3.9. XPS 분석

XPS를 이용해 Fig. 1 sample들의 Ti 2p, O 1s 오비탈(orbital) binding energy를 측정하였다. Fig. 14는 Ar laser를 이용해 30초간 약 7.5 Å 정도 깊이로 etching 후 측정된 것이다. XPS 측정 시 peak들은 X축의 좌·우로 shift되는데 이를 보정하는 기준으로 284.6 eV의 C 1s 오비탈 binding energy가 사용된다. 하지만 표면을 etching 시 C 1s 오비탈 binding energy는 아주 미약하거나 측정되지 않아 보정 기준데이터가 필요한데 이는 Fig. 15와 같이 etching전 데이터를 사용하게 된다. 이런 과정을 거쳐 측정된 O 1s와 Ti 2p 오비탈의 binding energy

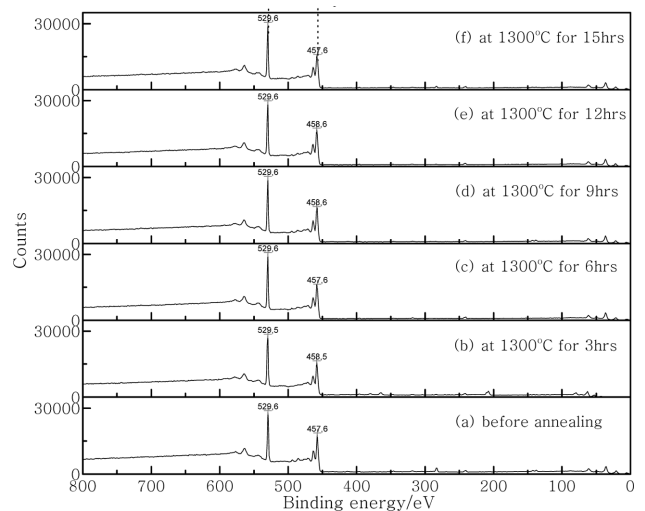


Fig. 14. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) spectra of rutile single crystal wafers before and after annealing at 1300°C for 3, 6, 9, 12 and 15 hrs (after etching by Ar-laser).

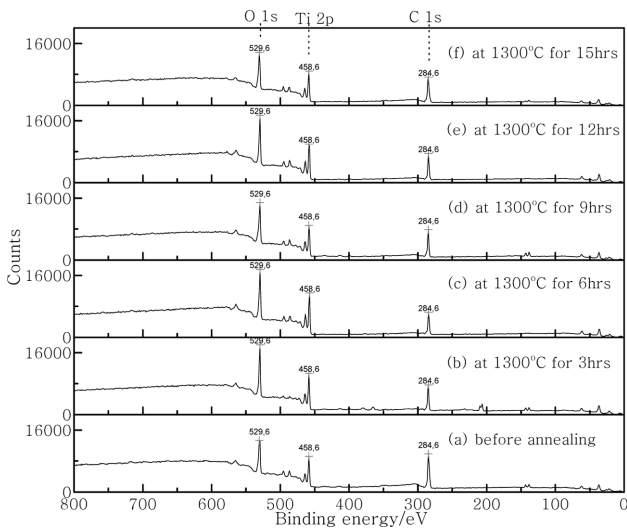


Fig. 15. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) spectra of rutile single crystal wafers before and after annealing at 1300°C for 3, 6, 9, 12 and 15 hrs (before etching by Ar laser).

는 각각 529.6 eV와 458.6 eV에 측정되었다. TiO<sub>2</sub>와 Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 비는 Ti<sup>4+</sup> 2P<sub>1/2</sub>, Ti<sup>3+</sup> 2P<sub>1/2</sub>, Ti<sup>2+</sup> 2P<sub>1/2</sub>, Ti<sup>4+</sup> 2P<sub>3/2</sub>, Ti<sup>3+</sup> 2P<sub>3/2</sub>, Ti<sup>2+</sup> 2P<sub>3/2</sub> binding energy의 세부적 분석을 통해 가능하다. Fig. 16은 Ti<sup>4+</sup> 2P<sub>3/2</sub>, Ti<sup>3+</sup> 2P<sub>3/2</sub>, Ti<sup>2+</sup> 2P<sub>3/2</sub>의 binding energy를 각각 fitting한 것이다. 이 분석을 통해 Table 1의 결과를 얻었으며, Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 1에 대한 TiO<sub>2</sub>의 상대 비를 고찰해 볼 때 Ti<sup>3+</sup>의 증가했음을 알 수 있으며 이는 Fig. 6의 XRD 측정결과와 일치한다.

#### 4. 결 론

Skull melting법으로 성장시킨 rutile 단결정들을 서로 다른 조건에서 annealing한 결과 온도가 높아지거나 시간이 길어질수록 흑색 불투명에서 청색의 투명, 그리고 황색의 투명으로의 변화가 있었다. 단결정의 성장방위는 SEM-EBSP를 이용해 inverse pole figure 분석으로 (001)면임을 알았다. 비중은 정수법을 이용하여 측정하였다. 대기 중의 무게는 annealing 후 증가, 수중의 무게는 감소를 보였으며 이는 산소이온의 확산에 의한 것이라 사료된다. 또한 비중은 감소를 보였으며 이는 산소이온 확산에 의해 찌그러져 있던 open channel이 퍼지면서 체적에 따른 중량의 감소에 기인했으리라 사료된다.

추가적인 물리 광학적 특성평가를 위해 광학현미경, XRD, FT-IR, Raman, PL, XPS 등의 기기분석을 행하였다. 광학현미경을 통한 관찰 결과 100 μm 내외의 침상들이 형성되어 있었으며, 이는 불순물에 의한 것이 아니라 산소이온 확산에 의해 자체적으로 형성된 것으로서 Ti<sup>3+</sup>에 기인한 것이라 사료되어 XRD 분석을 행한 결과 TiO<sub>2</sub> 이외에 Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub>, Ti<sub>6</sub>O<sub>11</sub>, Ti<sub>8</sub>O<sub>15</sub>, Ti<sub>9</sub>O<sub>17</sub>에 의한 peak를 확인할 수 있었다. 즉 annealing 후 Ti interstitial site에 있던 Ti 이온이 전형적인 octahedral site의 Ti<sub>v</sub> 자리를 채움으로써 Ti<sup>3+</sup>-O<sub>v</sub>의 결합이 증가되었으며, 이는 확대검사에서 관찰된 침상의 형태로 형성되었을 것이라 사료된다. 산소이온의 확산 증거는 Raman 측정을 통해 분석하였으며 annealing 시간이 길어질수록 (001)면은

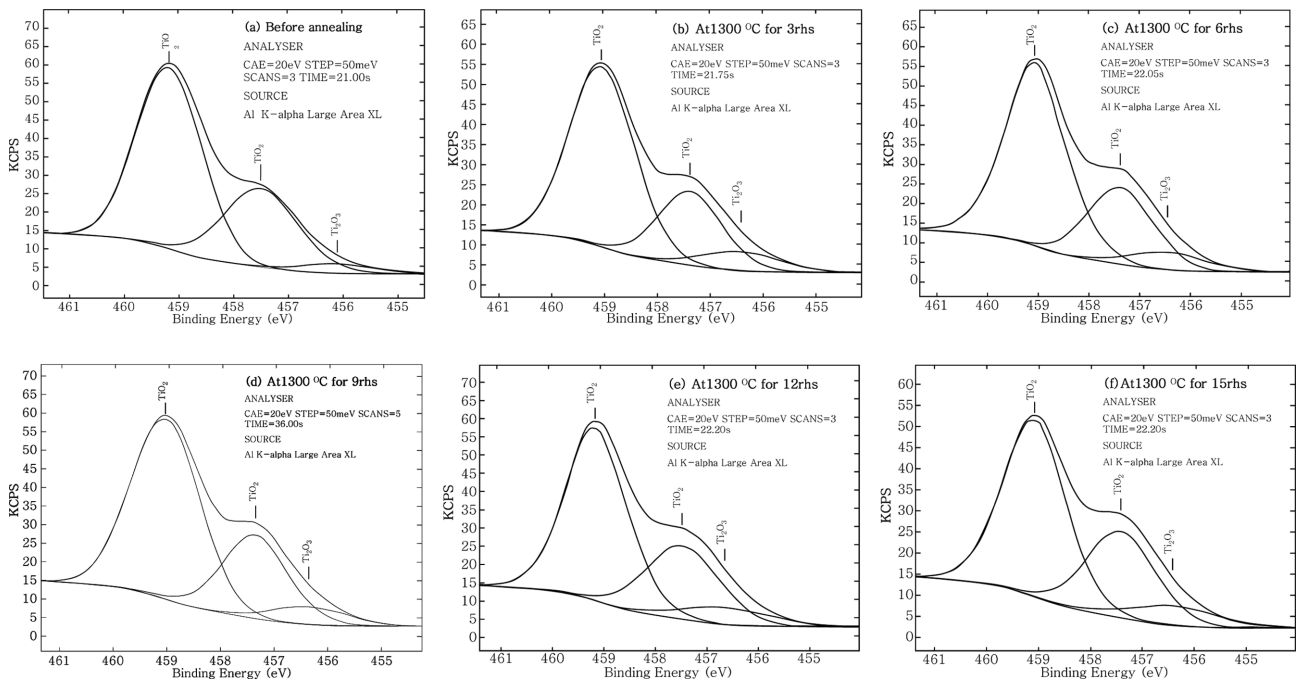


Fig. 16. Ti 2p XPS spectra of rutile single crystal wafer (a) before annealing, and after annealing at 1300°C for (b) 3, (c) 6, (d) 9, (e) 12 and (f) 15 hrs.

Table 1  
Analytical data of Fig. 16

	peak	area	area ratio	centre	hgt	hgt ratio	FWHM	G/L%	
Before	TiO <sub>2</sub>	74557.80	21.45	31.95	459.17	7382.47	20.59	1.43	0.62
	TiO <sub>2</sub>	36525.70	10.51		457.50	3177.06	8.86	1.66	20.03
	Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3476.35	1.00		456.14	358.46	1.00	1.48	0.00
3 hrs	TiO <sub>2</sub>	70543.50	8.38	11.74	459.03	6757.80	9.86	1.51	24.17
	TiO <sub>2</sub>	28349.90	3.37		457.38	2733.46	3.99	1.49	34.35
	Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8421.65	1.00		456.41	685.05	1.00	1.77	0.17
6 hrs	TiO <sub>2</sub>	73045.20	8.77	12.63	459.05	7047.54	10.78	1.48	52.06
	TiO <sub>2</sub>	32156.60	3.86		457.39	2890.78	4.42	1.57	0.51
	Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8331.10	1.00		456.46	653.78	1.00	1.83	2.08
9 hrs	TiO <sub>2</sub>	78433.10	9.78	14.13	459.06	12088.44	10.44	1.55	8.96
	TiO <sub>2</sub>	34903.80	4.35		457.38	5551.63	4.79	1.50	40.24
	Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8019.74	1.00		456.36	1157.98	1.00	1.68	4.00
12 hrs	TiO <sub>2</sub>	72460.80	7.32	11.05	459.11	7137.69	10.27	1.46	43.00
	TiO <sub>2</sub>	36912.10	3.73		457.46	3004.93	4.32	1.77	22.63
	Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9900.25	1.00		456.63	695.31	1.00	2.12	21.17
15 hrs	TiO <sub>2</sub>	65109.40	7.02	10.78	459.09	6251.15	9.12	1.50	41.24
	TiO <sub>2</sub>	34778.80	3.75		457.43	3056.99	4.46	1.64	24.65
	Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9270.04	1.00		456.43	685.33	1.00	2.06	33.38

$E_g$ , (001)면과 수직인 면은  $A_{1g}$  진동모드의 intensity가 증가하였다. 이는 annealing 시간에 따른 산소이온 확산 증가에 따른 O-O에 의한 진동이 증가했기 때문이라 사료된다. 산소이온의 확산은  $O_v$ 의 존재를 추론할 수 있으며 이는 PL 측정을 통해 확인하였다.

이상과 같은 실험결과를 통해 알 수 있는 것은 rutile 단결정에는  $Ti_i$ ,  $O_v$ ,  $H^+$ , Ti interstitial 등이 존재하며, 이들은 octahedral site에 있는  $Ti^{3+}$ 에 의한  $O_v$ - $Ti^{3+}$ ,  $O_v$ - $Ti^{3+}$  interstitial 그리고  $F^-$ - $H^+$  결합형태로 존재한다는 것이다.

## 감사의 글

본 연구 논문은 <과학기술부·한국과학재단 지정 세라믹공정연구센터의 연구비 지원에 의해 수행되었음>.

## 참고 문헌

- [1] M.A. Henderson, "A surface perspective on self-diffusion in rutile TiO<sub>2</sub>", *Surface Science* 419 (1999) 174.
- [2] P. Kofstad, "Thermogravimetric studies of the defect structure of rutile (TiO<sub>2</sub>)", *J. Physics and Chemistry of Solids* 23(11) (1962) 1579.
- [3] J.F. Marucco, J. Gautron and P. Lemasson, "Thermogravimetric and electrical study of non-stoichiometric titanium dioxide TiO<sub>2-x</sub>, between 800 and 1100°C", *J. Physics and Chemistry of Solids* 42(5) (1981) 363.
- [4] F. Millot, M.-G. Blanchin, R. Tétot, J.-F. Marucco, B. Poumellec, C. Picard and B. Touzelin, "High temperature nonstoichiometric rutile TiO<sub>2-x</sub>", *Progress in Solid State Chemistry* 17(4) (1987) 263.
- [5] T.C. Lu, S.Y. Wu, L.B. Lin and W.C. Zheng, "Defects in the reduced rutile single crystal", *Physica B* 304 (2001) 147.
- [6] J.W. Seok and J.K. Choi, "A study on the growth mechanism of rutile single crystal by skull melting method and conditions of RF generator", *J. Korean Crystal Growth & Crystal Technology* 15(5) (2005) 175.
- [7] T. Umebayashi, K. Asai, S. Yamamoto, A. Miyshita and M. Yoshikawa, "Effects of hydrogen impurities on photoelectrochemical properties of TiO<sub>2</sub>", *Abs. 26, 204th Meeting* (2003).
- [8] T.C. Lu, L.B. Lin, X.T. Zu, S. Zhu and L.M. Wang, "Influence of high-fluence neutron and/or proton irradiation on the optical properties and microstructure of rutile", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 218 (2004) 113.
- [9] P.M. Kumar, S. Badrinarayanan and M. Sastry, "Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> studied by optical, FTIR and X-ray photoelectron spectroscopy: correlation to presence of surface states", *Thin Solid Films* 358 (2000) 126.
- [10] M.M. Rahman, K.M. Krishna, T. Soga, T. Jimbo and M. Umeno, "Optical preoperties and X-ray photoelectron spectroscopic study of pure and Pb-doped TiO<sub>2</sub> thin films", *J. Physics and Chemistry of Solids* 60 (1999) 205.