

A study on the growth of rutile single crystal by skull melting method

Jeong-Won Seok[†] and Jong-Koen Choi

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

(Received September 3, 2004)

(Accepted October 4, 2004)

Abstract Rutile single crystals were grown by the skull melting method. Ti metal ring was used for initial RF induction heating. The grown crystals were cut into wafer of 5.5 mm diameter and 1mm thickness. The wafers were annealed in air at 1300°C up to 15 hours and their transmittance spectra ($\lambda = 200\sim 25000$ nm) were obtained.

Key words Rutile single crystal, Skull melting method, RF induction heating, Ti metal ring

스컬법에 의한 루틸 단결정 성장에 관한 연구

석정원[†], 최종건

동신대학교 보석공학과, 나주, 520-714
세라믹공정연구센터, 서울, 133-791

(2004년 9월 3일 접수)

(2004년 10월 4일 심사완료)

요약 초기 RF 유도가열을 위해 Ti 금속링을 사용하여 스컬법에 의해 루틸 단결정을 성장시켰다. 성장시킨 단결정은 $\varnothing 5.5 \times 1.0$ mm의 wafer로 가공하였으며, 1300°C에서 15시간까지 대기중에서 열처리 하여 $\lambda = 200\sim 25000$ nm의 범위에서 투광도를 비교하였다.

1. 서론

Rutile상 TiO_2 단결정은 높은 굴절율($n_o = 2.616$, $n_e = 2.903$)로 인해 광학용으로 응용가치가 매우 큰 반면에 융점(1870°C)이 높고[1], 결정성장시 산소이온 결핍에 의한 공공 형성 및 자체침입형 원자의 생성에 의한 magné상[2] 및 low-angle grain boundary의 생성으로 인하여 우수한 광학적 성질을 갖는 최소결합의 단결정 성장이 어려운 것으로 알려져 있다. 현재까지 Verneuil법[3-4], CZ(Czochralski)법[5], EFG(Edge-defined film-fed growth)[6], FZ(Floating Zone)법[7-8] 등에 의한 rutile 단결정 성장에 관한 연구가 꾸준히 보고되고 있다. 또한 최근 Hokkaido 대학의 M. Higuchi 등에 의해 Micro-Pulling-Down(μ -PD)법을 응용한 Pulling-Down[9]법이 소개되기도 하였다.

Verneuil법은 성장속도가 빠르고 고용점 산화물의 대구

경 결정성장이 가능하나 흐름도가 양호한 powder 제작이 어렵고 단결정 성장 후 열충격에 의해 결정질 저하가 수반되며[10], CZ법은 큰 단결정 성장에 적합하나 rutile 단결정 성장에 있어서 일정크기로 성장 후 급격한 측면 과냉각이 발생되어 용액과의 계면 분리현상이 일어나 일정한 직경의 단결정을 성장시키기가 어려운 것으로 알려져 있다. 또한 Ir 도가니 사용으로 결정성장시 도가니에 의한 불순물 함입에 따른 결정질 저하가 수반되며, 도가니 산화방지를 위한 환원분위기 또는 중성 분위기는 단결정성장시 비화학양론적 조성을 야기시키게 된다. EFG법은 ribbon 형태의 rutile 단결정을 성장시키는데 사용된 보고가 있으나, 이 또한 CZ법과 유사한 현상이 일어나는 것으로 보고되고 있다. 이러한 여러 가지 문제 해결을 위해 현재 FZ법을 응용한 고품질의 루틸 단결정 성장에 관한 보고가 꾸준히 발표되고 있다. FZ법은 도가니를 사용하지 않으며 결정성장과 동시에 정제, dopant의 균일한 분포 등의 동시효과가 가능하며 성장분위기 조절이 가능하다. 하지만 결정성장시 추가적인 원료충진이 불가능하며 성장방법 특성상 단결정의 크기가 한정되어 있다. 또한 실험을 위해 소결봉 제작공정을 거

[†]Corresponding author
Tel: +82-61-330-3242
Fax: +82-61-330-3252
E-mail: seok3242@msn.com

쳐야 하며, 소결시 기공이 형성될 수 있으므로 이 방법 또한 비효율적인 방법이라 사료된다. 이상과 같은 단점들을 보완하기 위해 본 연구에서는 Skull법을 이용하여 rutile 단결정을 성장시켰다. Skull법은 금속의 용융 및 Titanium metal의 용융 및 합금에 적용[11]되고 있으며, 산화물인 rutile 단결정 성장실험이 가능하다는 보고[12]가 있으나 구체적인 보고서는 전무한 실정이다. 현재까지 Skull법이 고융점 및 높은 비저항 산화물의 단결정 실험에 적용된 대표적인 예는 cubic zirconia[13]로서 이는 상업적으로 많이 이용되고 있다. Skull법은 결정성장시 self 도가니를 형성하여 불순물 함입을 차단할 수 있고, 결정성장실험 전 여러 단계의 원료준비 공정단계를 거치지 않으며, 도가니 내부에 다량의 단결정들을 성장시킬 수 있으므로 효율적인 면에서 rutile 단결정의 대량 생산에 가장 적합한 방법이라 사료된다.

2. 실험 방법

R.F. generator는 Huth-Keon 발전방식으로써 1.6~3 MHz, 35 kW의 출력이 가능하게 자체 제작한 장비를 사용하였으며, 냉각도가니 내부는 $\varnothing 110 \times H140$ mm크기로 냉각수가 흐를 수 있는 동관을 finger 모양으로 제작하였다. 단결정성장실험에 있어서 주 원료는 99.9%의 anatase상 TiO_2 powder를 특별한 공정 없이 출발원료로 사용하였으며 3 kg을 준비하였다. 원료 충전부터 rutile 단결정 성장까지의 과정을 Fig. 1에 도식화 하였다. 원료를 냉각도가니 하부로부터 60 mm 높이까지 충전 후 초기 발열을 위해 Ti metal ring를 가운데 위치시키고 다시 원

료를 120 mm까지 충전 시켰다. 진공관 보호를 위해 power 인가 후 30분간 예열단계를 거치고 induction coil에 전력을 서서히 인가하여 Ebb(plate DC voltage)는 8.6 kV, Iadc(plate DC current)는 2.5 A까지 상승시켰으며, coupling은 전력 인가 후 15분 후에 이루어져 Ebb는 7.1 kV, Iadc는 3.8 A로 변화하였다. 원료가 완전히 용융 후 Fig. 1(b)와 같이 추가적으로 원료를 충전 하였다. 도가니 하강은 초기 양질의 핵생성을 위해 2 mm/h로 하강하였으며, 4 mm 하강 후 5 mm/h로 하강하여 단결정을 성장시켰다. 성장된 단결정은 광학소자로서의 가능성을 타진하기 위해 wafer로 가공 후 UV-VIS-IR 영역에서의 투광율 비교분석을 행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Rutile 단결정 성장

Anatase상 TiO_2 powder는 상온에서 비저항이 높기 때문에 고주파 인가에 의한 유도가열이 이뤄지지 않는다. 따라서 본 실험에서는 Ti metal ring을 사용하여 초기 발열을 유도하였다. induction coil에 전력을 인가하면 Ti metal ring은 고주파 유도에 의해 eddy current 손실이 발생하여 발열을 하게 된다. 이때 metal ring 주위에 있는 원료분말은 열전도에 의해 온도가 상승되고 고주파가 유도되어 eddy current 손실이 발생하게 된다. 온도가 상승하여 melting point에 가까워지면 비저항은 급격하게 하강하게 되어 coupling이 시작되고 finger의 가까운 부분과 상부 및 도가니 바닥을 제외한 분말 모두가 용융하게 된다. Ti metal ring 주위가 용융될 때 열전달에 의해 손실된 에너지보다 흡수된 에너지가 더 커야 하고 용액의 범위가 점점 커지게 되면,

$$vP > K(T_m - T_w)/D^2 \quad (1)$$

로 표현할 수 있다.

여기서 v : 용액방울의 부피, p : 단위 부피당 흡수된 전력, K : 용액으로부터 냉각수로 전달된 열전달 계수, T_m : 용액의 온도, T_w : 냉각수의 온도, D : 용액방울의 직경이다. Fig. 1(b)에 용액을 유지하고 있는 평형상태를 위해서는 용액으로부터 crust로 주어진 열량과 냉각수에 의한 crust를 통해서 손실된 열량은 같아야 하며 다음 식과 같이 쓸 수 있다.

$$\lambda/\sigma\alpha = (T_m - T)/(T - T_w) \quad (2)$$

여기서 λ : 열전도 계수, σ : crust의 두께, α : 열방출 계수, T : 용융온도이다.

$T_m - T = \Delta T$ (용액의 부과가열)는 용융 가열을 위한 특

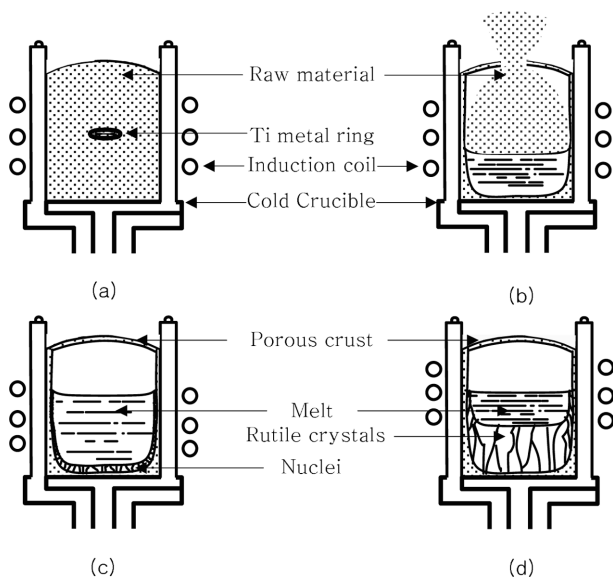


Fig. 1. Schematic diagram for the crystal growing procedure by skull melting method.

성을 나타낸 것으로써 만약 $\Delta T \rightarrow 0$ 으로 진행하면 crust 두께(σ)는 ∞ 로 진행하게 되어 용액은 냉각되며, λ , α , T_w 등이 crust에 영향을 미치므로 용액의 유지를 위해서는 무한한 부과가열이 필요하게 된다.

Fig. 1(c)에서 바닥과 finger 가까운 부분에 형성된 것은 powder의 coupling으로 초기 급격한 용융에 의해 crust까지 용융되었다가 냉각도가니 바닥부분과 finger 내부로 흐르는 냉각수에 의한 열전도에 의해 급격하게 과냉각된 다결정 및 도가니 하강 시 다결정질에서부터 형성된 핵들이다. Fig. 1(d)는 냉각도가니를 induction coil로부터 하강했을 때 도가니 내부에 단결정이 성장된 모양을 도식화 한 것으로써 성장성이 우월한 핵에서부터 단결정들이 성장하며 그 외의 핵들은 소멸하게 된다. 용융되지 않는 crust에 의한 self도가니는 상부로의 복사, 측면과 바닥면에서의 냉각수에 의한 열전도로 열손실이 이루어져 높은 비저항을 유지할 수 있어 고주파를 흡수하지 못하고 통과시키기 때문에 형성된 것이다. 이상의 원리에 의해 Skull법으로 rutile 단결정을 성장시켰으며 Fig. 2는 성장된 ingot를 반으로 쪼갬 사진으로 다량의 rutile 단결정이 성장된 모양을 볼 수 있다. 단결정의 색상은 흑색이며 불투명하였다. 이는 문헌에 보고된 바와 같이 낮은 산소분압에 의한 Ti^{3+} 나 Ti^{4+} interstitial 또는, 산소 vacancy에 의한 결함[14], 즉 TiO_{2-x} 의 비화학양론적 조성이 형성되었음이 사료된다. ingot 전체 크기는 높이 약 90 mm, 직경 약 105 mm이다. bottom crust는 평균적으로 약 5 mm 정도의 두께로 형성되었으며, polycrystal과 nuclei는 약 30 mm, 측면의 nuclei는 약 12 mm, 상부 polycrystal은 약 15 mm, 그 아래의 공동(cavity)부분은 약 5 mm 정도가 형성 되었다. single crystal 형성부분은 직경 약 81 mm, 높이 약 35 mm 정도였다. ingot

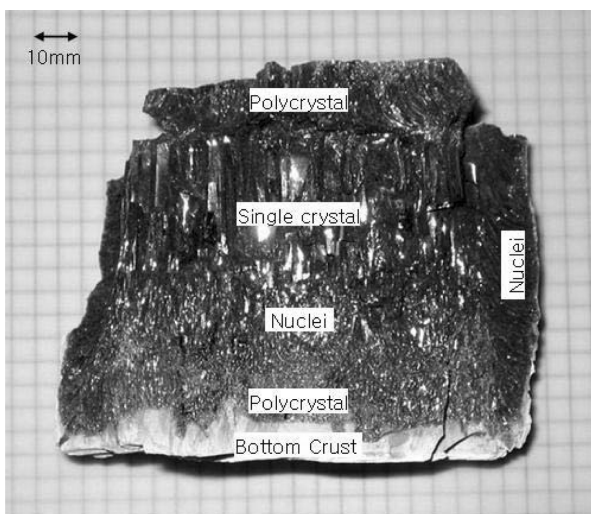


Fig. 2. Photograph of rutile single crystal ingot grown by skull melting method.

의 크기에 비해 single crystal 형성부분은 약 23%로 비교적 낮지만 polycrystal, nuclei, crust 부분은 다음 실험 시 충전 원료로 사용 가능하므로 장기적으로 봤을 때는 단결정 회수율이 100%에 가깝다고 할 수 있다. 단일실험에서 rutile 단결정의 회수율을 높이기 위한 방법 및 단결정 size를 크게 하는 방법으로 주과수 변화에 따른 침투 깊이 및 도가니 크기를 조정하는 방법이 있으나, 이는 수많은 실험적 데이터를 바탕으로 향후 계속되어야 할 연구과제라 사료된다.

3.2. Wafer 가공 및 annealing

Wafer는 성장방향과 수직방향으로 직경 5.5 mm, 두께 1 mm로 제작하였다. 가공은 diamond disk 판을 #180, #600, #1500순으로 3차 연마까지 행한 후 50,000 mesh의 diamond powder를 혼합하여 제작한 연마제를 사용하여 polishing하였다. 최종 연마된 wafer는 각각 3(b), 6(c), 9(d), 12(e), 15시간(f) 동안 1300°C에서 annealing 하였으며, 그 변화된 양상을 Fig. 3의 사진에 나타내었다. (a)는 annealing하기 전으로서 흑색 불투명하다. annealing시간이 길어짐에 따라 투명도 향상 및 청색에서 황색으로의 변화를 보였으며, 12시간 이상 annealing 함으로써 청색이 완전히 제거되고 투명한 열은 황색으로 변화되었다. 이 결과를 고려해 볼 때 투명도 향상 및 색의 변화는 이온 확산에 의한 것임을 알 수 있으며 시간에 의존함을 알 수 있다.

3.3. UV-VIS-NIR 측정

Fig. 4는 Fig. 3의 sample들을 UV-VIS-NIR 영역에서 투광도를 측정한 것으로써 sample 모두 UV 영역의 광 투과는 일어나지 않았으나 annealing한 sample 모두 411~2500 nm 영역에서 전반적으로 양호한 광 투과율을 보였다. electronic absorption edge는 411 nm(3.02 eV)에서 나타났으며, 유지시간의 변화에 따른 electronic absorption edge는 변화가 없었다. VIS 영역을 포함한 411~813 nm 영역에서는 매우 우수한 투과율을 보였으며, 411~570 nm 영역에서는 annealing시간이 길어짐에 따라

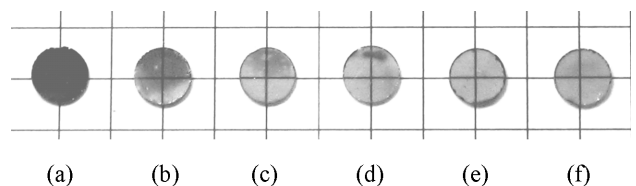


Fig. 3. Photograph of Rutile single crystal wafers before(a) and after annealing at 1300°C for (b) 3, (c) 6, (d) 9, (e) 12 and (f) 15 h, respectively.

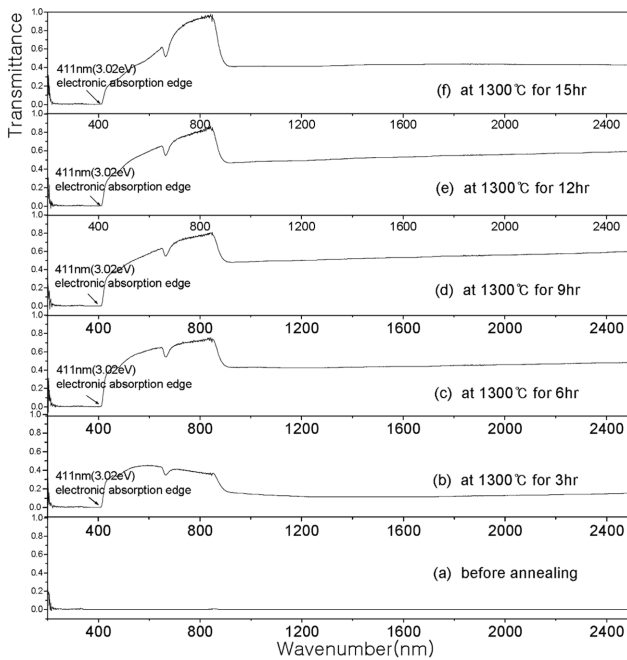


Fig. 4. UV-VIS-NIR optical transmittance spectra of rutile single crystal wafers before and after annealing at 1300°C for 3, 6, 9, 12 and 15 h, respectively.

광 투과율이 전반적으로 감소하는 양상을 보였다. 하지만 3시간 annealing한 sample은 15시간 annealing한 sample에 비해 높은 광 투과율을 보였으며 6, 9, 12시간 annealing한 sample에 비해 낮은 투과도를 보였다. 특히 467 nm(2.66 eV) 부분의 흡수 패턴은 annealing시간이 길어짐에 따라 점점 감소함을 보였으며, 15시간 annealing한 sample에서는 거의 사라짐을 보였다. 665 nm(1.86 eV) 부분의 흡수패턴은 annealing한 모든 sample에 보였다. 665~914 nm 영역은 annealing 시간이 증가함에 따라 투과율이 증가 양상을 보였으며, 15시간 annealing한 sample에서 762~856 nm 부분은 90% 이상의 광 투과율을 나타내었다. 투과율의 급격한 감소는 sample 모두 842 nm(1.47 eV)에서 보였으며 9, 12시간 annealing한 sample에서는 NIR 영역에서 50% 이상의 광 투과율을 보였다. 특히 1.55 μm 파장영역에서는 53%의 높은 광 투과율을 보였으며, 이는 우수한 광 isolator 특성이라 사료된다.

3.4. FT-IR 측정

Fig. 5는 annealing 전, 후 IR 영역에서의 투과도를 측정하는 것이다. 3600~1250 cm^{-1} 는 작용기 주파수 영역(group frequency region)으로써 annealing 시간이 길어짐에 따라 이 영역에서의 투과도는 전반적으로 증가하였다. 3279, 3327 cm^{-1} 에 나타난 OH-O bond에 의한 흡수 패턴은 1300°C에서 6시간 동안 annealing한 sample에서

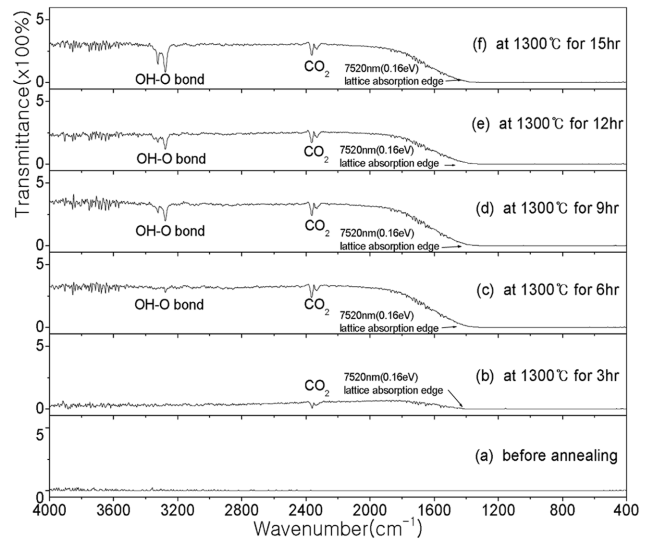


Fig. 5. FT-IR optical transmittance spectra of rutile single crystal wafers before and after annealing at 1300°C for 3, 6, 9, 12 and 15 h, respectively.

미약하게 나타나기 시작하여 유지시간이 길어짐에 따라 점차적으로 증가하였다. 침투된 수소이온은 $[\text{TiO}_6]^{8-}$ 팔면체의 O-O bond 사이에 위치하며 O-H bond 길이는 1.04 Å로 알려져 있다[15]. 2364, 2331 cm^{-1} 에 나타난 CO_2 에 의한 흡수패턴은 annealing한 sample에서 모두 나타났으며, 이 또한 annealing시간 증가에 따라 증가하였다. lattice absorption edge는 7520 nm(0.16 eV)에 나타났다.

4. 결론

Skull melting법을 이용하여 rutile 단결정의 대량생산을 가능케 하였으며, 사용 가능한 단결정의 회수율은 단일 실험에서 약 23%였지만 ingot는 다음 실험 시 충전 원료로 사용 가능함으로 장기적으로 봤을 때는 단결정 회수율이 100%에 가깝다 할 수 있다. 또한, 성장시킨 단결정은 광학소자로서의 가능성을 타진하기 위해 3, 6, 9, 12, 15시간 동안 annealing을 거쳐 UV-VIS-IR 영역에서 광투과율을 측정하였다. UV 영역에서는 annealing 전, 후 모두 광 투과가 일어나지 않았으며, annealing시간이 증가함에 따라 VIS-IR 영역의 광 투과율은 증가하였다. 특히 1300°C에서 15시간 동안 annealing한 sample의 762~856 nm 영역에서 90% 이상의 광 투과율을 나타내었으며, 3~15시간 annealing함으로써 1.55 μm 영역에서의 흡수패턴을 가지지 않아 광 isolator로서의 가능성을 보였다. annealing한 모든 sample에서 electronic absorption edge는 411 nm(3.02 eV)에서 나타났으며, lattice absorption edge는 7520 nm(0.16 eV)에 나타났다.

감사의 글

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

참 고 문 헌

- [1] C.G. Bergeron and S.H. Risbud, "Introduction to phase equilibria in ceramics", American Ceramic Society 12 (1984).
- [2] M. Higuchi and K. Kodaira, "Solid-liquid interface shapes in the floating zone growth of rutile single crystals", Materials Research Bulletin 29 (1994) 545.
- [3] H.J. Jun, "Synthesis of TiO₂ powders and growth of rutile single crystal by verneuil method", A Doctoral Dissertation, Chonbuk National University (1993) 1.
- [4] H.T. Jeon, B.H. Kim, S.K. Sohn and K.H. Auh, "Synthesis of TiO₂ powders and growth of rutile by verneuil method", J. of the Korean Crystal Growth and Crystal Technology 2(1) (1992) 60.
- [5] H. Machida and T. Fukuda, "Difficulties encountered during the czochralski growth of TiO₂ single crystals", J. of Crystal Growth 112 (1991) 835.
- [6] H. Machida, K. Hoshikawa and T. Fukuda, "Unstable forming of rutile crystal grown by EFG method", Pro. the 12th KACG tech. meeting and the 4th Korea-Japan EMGS (1997) 159.
- [7] M. Higuchi, K. Hatta, J. Takahashi, K. Kodaira, H. Kaneda and J. Saito, "Floating-zone growth of rutile single crystal inclined at 48° to the c-axis", J. of Crystal Growth 208 (2000) 501.
- [8] J.K. Park, K.H. Kim, I. Tanaka and K.B. Shim, "Characteristics of rutile single crystals grown under two different oxygen partial pressures", J. of Crystal Growth 268 (2004) 103.
- [9] M. Higuchi, T. Togi and K. Kodaira, "Growth of rutile single crystals by the pulling-down method", J. of Crystal Growth 230 (1999) 450.
- [10] J.K. Park, K.B. Shim, K.H. Auh and I. Tanaka, "Growth of TiO₂ (rutile) single crystal by FZ method under high oxygen pressure", J. of the Korean Crystal Growth and Crystal Technology 11(3) (2001) 85.
- [11] S. Yanqing, G. Jingjie, J. jun, L. Guizhong and L. Yuan, "Composition control of a TiAl melt during the induction skull melting (ISM) process", J. of Alloys and Compounds 334 (2002) 261.
- [12] V.I. Aleksandrov, V.V. Osiko and A.M. Prokhorov, "Synthesis and crystal growth of refractory materials by R.F. melting in a cold container", Current Topics in Materials Science 1 (1978) 432.
- [13] J.W. Seok and J.K. Choi, "A study on the alexandrite-like cubic zirconia single crystal by skull melting method", J. of the Korean Crystal Growth and Crystal Technology 13(5) (2003) 205.
- [14] 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.
- [15] T. Umebayashi, K. Asai, S. Yamamoto, A. Miyshita and M. Yoshikawa, "Effects of hydrogen impurities on photoelectrochemical properties of TiO₂", The Electrochemical Society, Inc. 204th (2003) abs. 26.