

CaF₂ 결정의 annealing시 내부 bubbles의 거동

심광보, 박대출*, 주 경, 오근호
한양대학교 세라믹공학과, 서울, 133-791
* 영도기술연구소, 서울, 134-012

The behaviour of the internal bubbles in CaF₂ crystals during the annealing process

Kwang Bo Shim, Dai Chul Park*, Kyoung Joo and Keun Ho Auh
Department of Ceramic Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea
** Youngdo Research Institute, Seoul 134-012, Korea*

요 약 결정입계를 갖는 CaF₂ 결정을 annealing할 때, 내부에 존재하는 bubbles의 거동을 결정학적으로 분석하였다. 이들 bubbles는 결정 내에서 일어나는 slip 현상처럼 CaF₂ 결정구조에 의존하여 특정한 방향으로 배향되어 있음이 확인되었다. 또한, AFM(atomic force microscope)으로 분석한 결과, 이들의 움직임은 negative grain growth에 의한 S-surface를 형성하고 있음이 관찰되었다.

Abstract The behaviour of the internal bubbles present in CaF₂ crystals was characterized crystallographically using a variety of the microscopical technique. The bubble defects were found to be aligned on the characteristic planes and directions depending on the crystal structure of the CaF₂. The AFM analysis revealed that these behaviors are related to the S-surface formation by the negative grain growth mechanism.

1. 서 론

CaF₂ 단결정은 자외선 영역에서 적외선 영역까지 광범위한 파장범위에서 lens, pri-

sm, window 등에 사용되고 있으며, 투과범위 0.125-9 μm 범위에서 약 98 %의 높은 투과성을 보이며, 물에 대한 낮은 용해도 (약 0.0016), 자외선 영역에서 높은 분산율 그리

고 가시광선 영역에서 낮은 분산율 및 화학적 안정성 때문에 archromatism 렌즈(현미경, 대형망원경, TV zoom) 및 원적외선 filter로 사용된다[1]. 또한, CaF_2 는 1147°C (sublattice의 용화온도) 이상에서 결정내의 F이온이 정상적인 위치에서 벗어나 유체처럼 결정 속을 움직이기 때문에 이온전도를 나타내는 고체 전해질로서 사용된다[2].

일반적으로 용액으로부터 단결정을 육성하고자 할 때, 급격한 온도 상승이나 너무 느린 온도상승으로 인한 용융원료의 산화 및 기포 발생으로 인해서 결정내에 오염을, 혹은 로내 온도의 비대칭성, 온도구배의 급격한 변화 및 급격한 냉각온도에 의하여 결정내에 열응력이 발생하여 cracking을 유발할 수 있다. 또한, 성장속도가 최적성장 속도보다 빠르면, 새로운 핵형성으로 다결정을 얻게 된다. 한편, 결정성장시 고액계면의 형태가 결정의 질과 밀접한 관계를 갖는데, 고액계면의 형태가 오목한 경우 기포(voids) 및 inclusions 함입이 쉬우나, 편평한 경우에는 이들의 함입을 억제할 수 있다고 보고하고 있다[3]. 결정내부에 형성되는 internal bubbles는 그 수와 크기에 있어서 초기원료의 순도, 성장과정중의 HF의 사용, 용융물의 점도 및 결정성장 속도에 의존하는데, 이들의 특징은 1) 훌뿌리고, 2) 베일을 형성하며, 3) 결정학적으로 (111)면에 배향되었다는 것이다[4]. 이는 용융상태에서 고체와 액체의 계면 사이에 존재하는 기체상(gaseous phase)이 결정성장과정 동안 빠져나갈 수 있는 충분한 시간을 갖지 못하는 것이 그 원인이 될 수도 있다[1,5-7].

본 연구는 Bridgman법에 의하여 육성된 결정입계를 포함하는 CaF_2 결정을 annealing할 때, 내부결함(internal defects)중 특히, 기체상 혹은 void의 움직임에 대해서 결

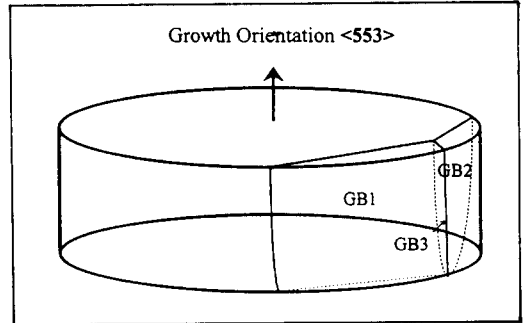


Fig. 1. The sliced section of the CaF_2 crystal grown.

정기화학적으로 분석하여, 단결정 육성시 용융물내에 존재하고 있던 내부 bubbles의 이동기구(mechanism)를 규명하고자 한다.

2. 실험 방법

실험에 사용된 CaF_2 결정은 영도기술연구소에서 Bridgman 단결정 성장장치를 이용하여 흑연 도가니내에서 육성되었다. 결정성장은 아르곤 분위기에서 행해졌으며, 결정성장 속도는 대체적으로 2 mm/hr 이었다. 육성된 결정은 Fig. 1에서처럼 3개의 결정입계면(A, B, C)를 형성하고 있으며, 주결정성장방향이 $\langle 553 \rangle$ 으로 X-선 Laue 분석으로 확인되었다. 이러한 결정입계면을 갖는 결정은 graphite felt를 이용하여 800°C 에서 10시간 동안 annealing하였다. Annealing후에 이전에는 확인되지 않았던 결정입계면에서 반짝거리는 내부 scattering 현상을 관찰할 수 있었다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. V-shaped internal bubbles



Fig. 2. Optical micrograph of the needle-shaped internal scattering defects (on the growth direction).



Fig. 3. Optical micrograph of the V-shaped scattering defects (on the GB planes).

성장된 결정을 성장방향에 수직으로 절단한 후, 0.25 μm diamond paste까지 경면연마를 하였다. Fig. 2는 광학현미경(반사 및 투과)의 in-focus 및 out-focus법(sample의 표면으로부터 아래쪽으로 focusing을 이동하면서)으로 관찰된 내부결함의 모습을 보여준다. 그림에서 보는 바와 같이 이런 내부결함은 결정입계의 3중점(grain boundary triple junction)으로부터 그 입계면을 따라 바늘(needles) 형상으로 면을 이루면서 배열하고 있고, 결정입계면에서 그 밀도가 조밀하고, 입계면으로부터 거리가 멀어짐에 따라 희박해짐을 알 수 있다.

이 시편을 각 결정입계면에 수평한 면이

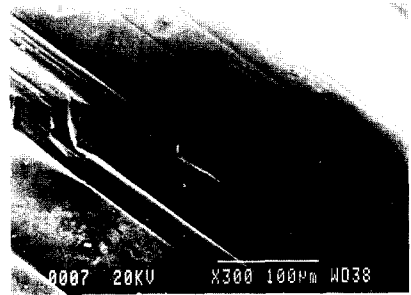


Fig. 4. SEM of the scattering defects showing the V-shaped hollow feature.

되도록 약 2 mm 두께로 절단한 후, 경면연마하여 광학현미경으로 관찰한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에서 확인된 이 결함들의 결정입계면에서의 특징들은 다음과 같다.

- 1) 이 결함은 needle 모양이 아닌 V(브이)자 모양을 갖고 있음.
- 2) 이 V자 모양의 꼭지점은 그 결정입계면의 교차점인 3중점(triple junction)의 반대쪽을 향하고 있음.
- 3) 이 V자형 결함은 그 크기가 약 50 μm 정도임.
- 4) 이 V자형의 내부각도는 약 120° 정도로 특이한 배향을 하고 있음.

이러한 결정입계면에 수평으로 절단된 결정시편을 X-선 radiography로 관찰한 결과(X-선 분석은 40 kV-30 mA의 출력에서 1분, 2분, 4분 그리고 8분 동안 행함.), 8분 동안 조사한 radiography상에는 내부결함에 의한 확실한 contrast를 확인할 수 있었으나, 이것이 어떤 불순물에 의한 침전물인지 혹은 void에 의한 것인지는 확인할 수 없었다. 이것은 아마도 그 결함의 크기와 굵기(dimension) 상대적으로 너무 작기 때문에 상기한 X-ray 조사조건에 의해서 분해(resolve)되지 않았기 때문이라고 사료된다.

시편의 결정입계면에서 결함의 안쪽이 드러나도록 조심스럽게 절개하였다. 준비된 파 단면을 진공증착기로 금막을 입힌 후, JEOL-840 SEM으로 관찰하였다. SEM을 이용하여 관찰한 결정입계면내의 결함은 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4에서 이들 결함은 광학현미경에서 관찰된 그 특징을 더욱 자세히 보여주는데, 특히 음푹파인 V자형의 모양을 형성하고 있음을 알 수 있다. 또한, 이 음푹파인 부분에 대한 EDS화학분석 결과 Ca원소 이외의 아무런 peaks가 없는 것으로 보아 이 결함은 불순물에 의한 침전이라기 보다는 void에 의한 내부결함일거라는 결과를 얻어냈다. 따라서, 이들 결함들은 결정성장시 빠른 성장 속도 혹은 충분히 안정되지 않은 용

용상태에서 단결정성장을 시작함으로써 용융물에 존재하고 있던 micropores들이 결정내에서 거동하다가 결정입계면으로 void형태로 축적되어 있고, annealing후에는 특정한 면에 특정한 방향으로 이동하려는 경향을 보이는 것으로 사료된다.

3.2. The orientation of the internal bubbles

이들 결함의 결정학적 배향을 결정입계면을 기준으로 결정하고자 X-선 Laue 분석을 행하였다. 결정성장방향은 <553>방향이었고, 결정입계면의 Laue patterns를 indexing해 본 결과 이 결정입계면은 <111>plane과 평행한 면이었고, 이 결함들은 120° 간격

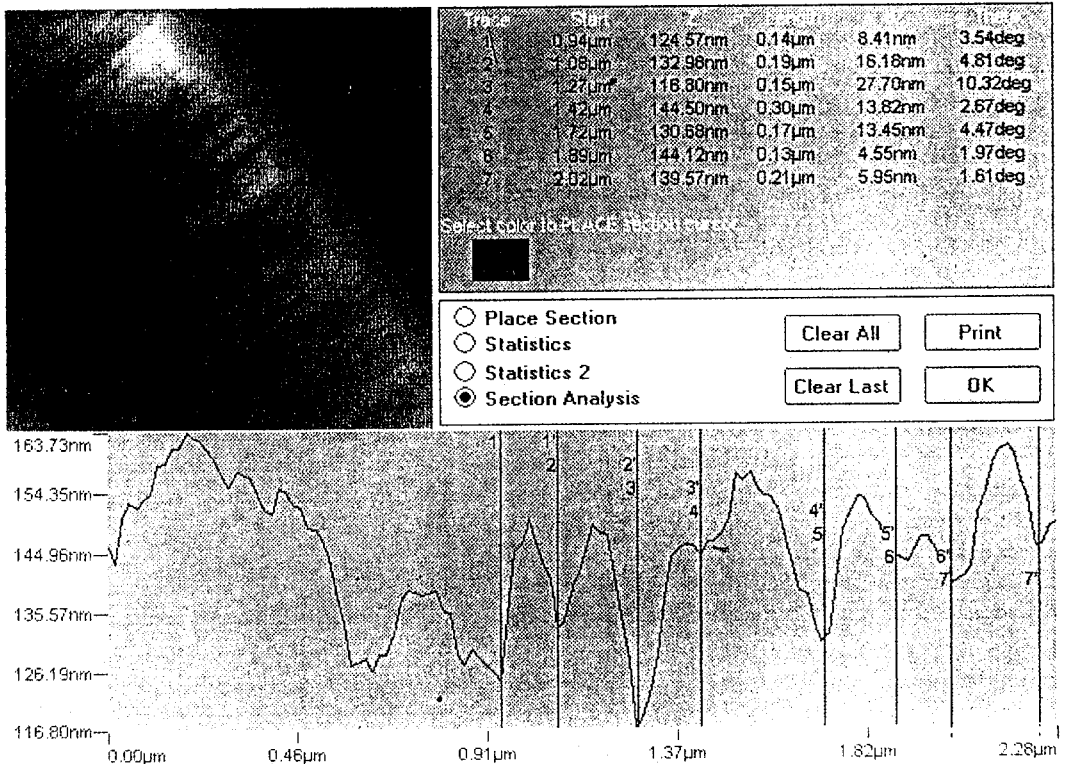


Fig. 5. AFM of the scattering defects showing the feature of the directionally wrinkled and concave lines.

으로 <110>방향으로 배위되어 있음을 확인할 수 있었다. 이러한 X-선 Laue 분석결과는 perovskite 구조를 갖는 CaF₂ 결정내에서 결합들이 closed packing plane인 {111}면에 주로 축적되어있고 결정입체를 형성하는데 역할을 하면서 easy moving direction인 <110>방향으로 거동한다는 사실을 확인할 수 있었다. 즉, 결정이 성장될 때 불순물이던지 bubbles나 voids 등은 결정구조내의 방위(orientation)에 의존하는 slip 현상과 같이 거동한다는 사실을 알게 되었다.

3.3. S-surface formation

SEM 분석을 위해서 준비된 시편을 금박을 입히지 않고 내부의 형상을 정량적으로 분석하고자 AFM(Atomic Force Microscopy, Burleigh Instrument Inc.)으로 분석하였다. Fig. 5에서 AFM을 이용하여 분석한 결합의 안쪽 내벽에 대한 사진이다. 그림에서 보는 바와 같이 이 결합의 안쪽 내벽에 주름진 형태의 오목한 선들로 구성되어 있는 것으로 확인되었는데, 이는 앞서 SEM에서 예측한 voids에 대한 결과를 뒷받침한다. 즉, 초기의 voids가 빠져나갈 때 driving force와 activation barrier와 충돌로 매끄럽지 않은 진행으로 빠져나가고 있음을 단적으로 보여준다. 이런 현상은 결정성장시 S-surface에 의한 negative grain growth mechanism[8]으로 설명될 수 있다.

4. 결 론

CaF₂ 결정내에 존재하는 void 결합들은 결

정성장 과정에서 perovskite 결정구조의 closed-packing {111}면에 축적되며, annealing 과정 동안 이면에서 easy moving direction인 <110>방향으로 이동하려는 경향을 갖는 것으로 확인되었다. 따라서, 이러한 현상은 결정내에 존재하는 불순물이나 voids 결합들의 거동은 재료내의 slip 현상처럼 그 결정의 결정기하학적 방향에 의존한다고 결론지을 수 있다.

참 고 문 헌

- [1] A. Horowitz, S. Biderman, G. Ben Amar, U. Laor, M. Weiss and A. Stern, J. Crystal Growth 85 (1987) 215.
- [2] S. Pal Choudhuri and G.K. Bichile, Solid State Communication 64 (1987) 993.
- [3] E.I. Raikel's, I.V. Smushkov and V.M. Trembach, Soviet Physics-Solid State 9 (1967) 1176.
- [4] D.C. Stockbarger, J. of the Optical Society of America 39 (1949) 731.
- [5] Y.A. Borodenko, N.P. Karitch and B. L. Timan, Soviet Phys. Crystallography 30 (1985) 235.
- [6] M.I. Musatov, Soviet J. Opt. Tech. 41 (1974) 217.
- [7] C. Korber, G. Rau, M.D. Cosman and E.G. Cravalho, J. Crystal Growth 72 (1985) 649.
- [8] D. Hahn and D. Taube, Z. Angew. Phys. 15 (1963) 130.