

Xenon-arc type floating zone법에 의한 루비 단결정 성장

정일형, 임창성*, 오근호

한양대학교 세라믹공학과, 서울, 133-791

*한양대학교 세라믹공정연구센터, 서울, 133-791

Ruby single crystal growth by the xenon-arc type floating zone method

Il Hyong Jung, Chang-Sung Lim* and Keun Ho Auh

Department of Ceramic Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

**Ceramic Processing Research Center (CPRC), Hanyang University, Seoul 133-791, Korea*

요 약 직경 6-7 mm, 길이 20-25 mm인 루비 단결정을 자체 제작한 FZHY1을 이용하여 xenon-arc type floating zone법으로 성장시켰다. 결정성장을 위한 하소 및 소결조건에 대해 조사했으며, 성장시에 성장속도와 회전속도 및 냉각속도를 제어 함으로써 최적 성장조건을 확립하였다. 측정된 투과율 데이터에서 Cr^{3+} 의 available energy를 계산하였고, Laue 사진으로부터 결정의 성장방향이 $[10\bar{1}0]$ 방향임을 확인하였다. 성장된 결정의 wafer의 굴절율은 1.714, $\Delta n \leq 0.003$ 으로써 광학적으로 균일하였다. 이 결정들은 693 nm의 파장과 중간상태의 에너지 준위를 갖는 레이저 재료로 사용될 수 있었다.

Abstract Ruby single crystals of 6-7 mm in diameter and 20-25 mm in length were grown by the xenon-arc type floating zone method using a self-designed FZHY1. Calcination and sintering conditions were investigated and optimum growth conditions were established for controlling the factors such as growth rates, rotation speeds and cooling rates. Also the available energy levels of Cr^{3+} were calculated from transmission data. The growth direction of the crystals was $[10\bar{1}0]$ direction identified by Laue back reflection pattern. The distribution of refractive indices on the wafer of the grown crystals was ho-

mogeneous except for the edges of the wafer. The crystals could be used as a laser material with a wavelength of 693 nm and a metastate level.

1. 서 론

루비는 corundum구조로서 산소는 ABAB A... 층상구조의 hexagonal closed packing으로 이루어져 있다. 또한 산소층과 층사이에 Al^{3+} 가 6개의 산소로 둘러싸인 interstitial에 위치하고 있고 이중 몇 개의 Al^{3+} 자리에 전이원소인 Cr^{3+} 가 대치형 이온으로 치환되어 있다[1]. Verneuil교수에 의해 최초로 성장된 루비 단결정은 그동안 인조보석과 레이저 발진소자로 널리 이용되어 왔다. 693 nm(적색광)의 파장을 갖는 루비 레이저는 3준위 레이저로서 Q스윗치일때는 10-20 nsec 지속시간의 단일 자이언트 펄스에서 10-50 MW의 전력을 내며, 레이저 입체사진술과 거리측정 실험등 과학적인 응용에 많이 사용되고 있다[2].

이러한 루비의 광학적인 응용 측면에서 Cr^{3+} 가 조성적으로 균일하게 분포되어 있어야만 하는 특성때문에 종전의 Verneuil, Czochralski, Stepanov등의 결정성장 방법으로는 양질의 광학적 물성을 지닌 단결정을 생산할 수가 없었다. 그러나, 1952년에 Pfann에 의해 제시된 zone melting의 원리를 응용한 floating zone법은 Czochralski법과는 달리 도가니를 사용하지 않기 때문에 도가니로부터의 불순물 유입을 막을 수 있고 동시에 zone refining으로 정제효과를 가져올 수 있으며, 고융점의 산화물 단결정을 고순도 분위기하에서 성장시킬 수 있다[3-5].

따라서 본 연구에서는 광학용으로 사용되는 루비 단결정의 조성적 균일성과 불순물 혼입을 제어할수 있는 자체 제작한 xenon

-arc type floating zone법을 사용하여 결정 성장을 위한 하소 및 소결조건과 결정성장의 제반특성에 영향을 미치는 회전속도, 성장속도 및 냉각속도등을 제어하여 최적조건을 확립하였고, 또한 성장된 결정의 방위를 Laue back reflection으로 해석하였으며 투과율 및 굴절율 측정을 통해 광학적 물성을 평가하였다.

2. 실험 방법

2.1. 단결정 성장장치

Floating zone system에서는 열원에 따라 rf-induction, laser, electron beam, infrared light, halogen lamp 및 xenon-arc등으로 분류될 수 있다[6-8]. 본 연구에서는 5.4 kW의 전력량을 갖는 한 개의 xenon lamp를 사용하여 arc에서 방사되는 적외선을 한 초점에 집중시켜 3000°C까지 가열 가능한 floating zone장치를 사용하였다. Fig. 1에서 볼 수 있듯이 타원체 주위의 water jacket은 가열에 의해 타원체 표면이 손상되는 것을 방지하기 위해 수냉식으로 냉각을 하게되어 있고, 렌즈를 통해 성장되는 결정의 양상을 확인 할 수 있게 스크린이 설치되어 있다. 이 xenon-arc type floating zone system은 자체 제작한 FZHY1으로 제어 시스템을 통한 전력조절을 최소 0.0 %부터 최대 99.9 % (190A)까지 사용할 수 있는 eurotherm 818P controller를 사용하였다. Xenon-arc에서 방사되는 적외선은 imaging furnace의

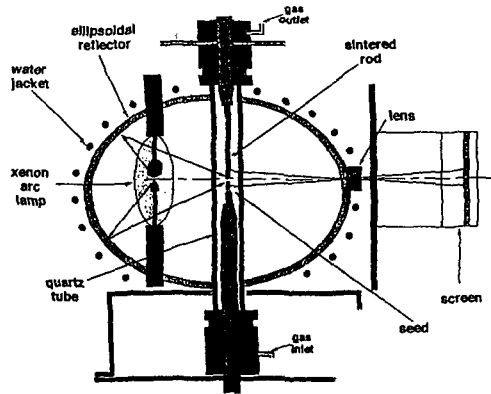


Fig. 1. Configuration of xenon-arc type FZ.

초점에 집중되어 원료봉을 용융시키게 되고 단결정 성장부위는 외부로부터의 불순물 유입을 방지하고 분위기를 조절할 수 있게 quartz tube로 밀폐시켰다(Fig. 2).

또한 용융대의 온도와 조성의 균일성 및 성장속도의 제어를 위해 상부축과 하부축을 각각 single rotation, counter rotation을 할 수 있게 하였으며 성장되는 결정의 직경 및 용융대의 모양을 조절하기 위해 성장속도를 0-25 mm/h까지 변화시킬 수 있게 하였다. Fig. 3에서는 xenon-arc type FZ의 power와 current에 따른 온도의 변화형태를 볼 수 있다. 본 장치에서는 2000°C 이상의 고온으로 thermocouple을 사용할 수 없기 때문에 input 전력량과 current를 power에 따라 체크함으로써 물질의 녹는점 부근에서의 온도를 알 수 있다. Fig. 3에 나타낸 것처럼 본 연구에서 루비의 녹는점인 2050°C는 power가 49%, current는 89 A가 된다.

2.2. 원료봉 제작 및 결정성장

순도 99.99%의 Al₂O₃분말(Shinyo pure chemical Co.)에 Cr₂O₃분말(Avondale Labo-

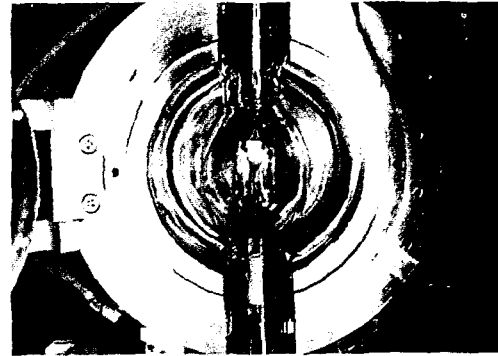


Fig. 2. The shape of quartz tube.

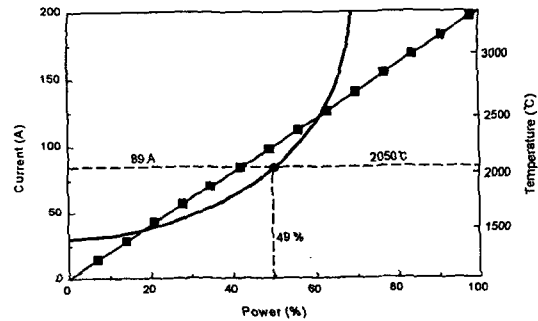


Fig. 3. Power vs current in the xenon-arc type FZ showing the temperatures dependent upon the input powers.

ratories) 0.05 wt%를 첨가하여 혼합한 출발원료를 지르코니아 불을 사용하여 12시간 불밀을 한 후 건조된 합성분말을 직경 15 mm 길이 140 mm의 고무관에 충전하고 내부공기를 유압식 회전 진공 펌프를 사용해 빼낸 후 봉합하였다. 봉합한 고무관은 2000 Kg/cm²의 압력으로 CIP를 했고, 성형된 원료봉의 크기는 직경 12 mm 길이 90 mm이었다. 성형된 원료봉의 윗쪽에 직경 1.5 mm의 구멍을 드릴로 뚫어 백금선에 매단 후 고온용 칸탈로에서 1600°C, 10시간 동안 대기 중에서 소결하였다. 이렇게 만들어진 원료봉을 백금선에 묶어 상부축에 매달고 [1010] 방향을 갖는 종자결정은 하부축에 장착하였

다. 원료봉과 종자결정의 장착 완료 후 xenon-arc lamp의 power를 51 %까지 증가시킴으로써 원료봉의 끝부분을 소량 용융시켰다. 원료를 용융시킨 후 원료봉과 종자결정을 회전시키면서 접합시킨 후 아랫방향으로 성장시켰다. 이때 성장속도는 1.5 mm/h부터 10 mm/h까지 변화를 시켰으며 원료봉의 회전속도를 5-12 rpm, 종자결정의 회전속도를 10-20 rpm의 범위에서 조절하였다.

2.3. Laue back reflection

성장된 단결정의 성장 방향을 조사하기 위해 배면반사 Laue pattern을 분석하였다. Laue 카메라는 30 kV, 30 mA의 X-ray power로 고정시키고, 노출시간은 5, 7, 10 min으로 변화시켰다.

2.4. 투과율 측정

Al_2O_3 내에서 Cr^{3+} 가 흡수하는 에너지 영역을 조사하기 위해 optical spectra multi-channel analyzer를 이용하여 광투과율을 측정하였다. 먼저 결정을 2 mm의 두께로 low speed cutter를 사용하여 절단하였다. 절단된 시편을 SiC powder로 # 400, # 800, # 1000, # 2000, # 4000의 순서로 유리판 위에서 연마한 후 1 μ m의 diamond sus-

pension을 사용해 표면의 흠을 완전히 제거하였다. 준비된 시편을 halogen lamp를 발광시켜 300-700 nm의 가시광 영역에서 단결정 웨이퍼에서 투과되는 파장대역을 측정하였다.

2.5. 굴절율 측정

성장된 결정의 광학적 균일성을 조사하기 위해 PLASMOS사의 SD1000모델을 이용해 굴절율을 측정하였다. 2 mm 두께로 절단한 웨이퍼의 한쪽 면만을 # 400, # 800, # 1000, # 2000, 1 μ m diamond suspension 순서로 lapping을 하였다. 준비된 시편은 ellipsometer의 stage에 올려놓은 후 623.8 nm 파장을 갖는 He-Ne 레이저를 사용하여 웨이퍼와 70° 각도를 유지하면서 굴절율을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 결정성장

결정성장을 위한 원료봉의 하소조건은 1100°C, 3시간이었고, 소결은 1600°C에서 10시간이었다. Table 1에는 같은 소결조건에서 원료봉의 직경과 소결밀도 및 그에 따른

Table 1

Properties of the feed rod and the power fluctuation during ruby single crystal growth

Properties of the feed rod		Power fluctuation	
Diameter(mm)	Sintering density(%)	Stable power(%)	Melting power(%)
4	94	38	36.5
8	92.5	40	38.2
10	89	43	40
12	83	55	51

power의 변동량을 보여준다. 직경이 10 mm 이상이 될 경우 녹기 시작하는 power가 40 %에서 51 %로 급격히 증가함을 볼 수 있다. 이는 직경이 증가함에 따라 상대적으로 내부의 기공 함유량이 증가하고, 불균일 정도가 증가했다. 이 결과 FZ에서 원료봉이 녹기 시작하는 power를 변동시키고 계면의 convexity에 변화를 가져왔다. 따라서 원료봉의 직경을 상대적으로 증가시킬 때 소결온도를 더 높여야함을 알 수 있었다. 기공율이 클 경우 용융대의 용액이 모세관 현상에 의해 원료봉 내의 pore tunnel로 빨려 들어와 원료봉의 끝부분이 벌어지거나 부풀어 오르게 되고, 원료봉과 용액 사이에 계면의 형태가 변화된다. 이런 계면의 형태변화가 심할 경우에는 용융대의 불안정성이 유발되었다. 이는 소결시 밀도 불균일에 따른 원료봉의 원주에서 내부까지 입자크기의 차이에 의해 결정성장시 성장계면이 내부로 갈수록 옴해져 계면의 불안으로 인해 성장이 원활히 되지않기 때문이다. 따라서 원료봉의 소결밀도는 92.5 %, 직경은 8 mm가 이상적이었다.

원료봉과 종자 결정을 접합시킬 때 다음 두가지 방법을 택하여 실험하였다. 첫 번째 방법으로 종자결정을 0.07 mm/min의 속도로 원료봉에 접근을 시켰을 경우, 접촉하는 순간 종자결정과 용액의 큰 온도차에 의해 접촉점에서 순간적으로 고화가 일어났고 나중에 냉각시 crack발생의 큰 원인을 제공하였다. 두 번째 방법인 원료봉과 종자결정을 가까이 근접시켜 종자결정을 조금씩 녹이면서 자연스럽게 접촉을 시켰을 경우에는, 접촉시 용액의 계면이 불안하거나 갑작스런 고화는 일어나지 않았고, 냉각시 처음 접촉면에서 발생하는 crack은 발견되지 않았다. 냉각시 발생하는 결정의 crack은 결정축이

$a_1=a_2=a_3$ 는 같으나 c축과는 차이가 있어 [9] 결정방향에 따라 물리적 성질이 현저하게 차이가 나고, (0001)결정면은 가장 밀도가 높은 원자배열을 가지고 있기 때문에 결정이 성장되는 방향과 (0001)결정면과의 각도에 따라 성장속도와 열팽창계수의 차이에 의해 결정성장시 crack 발생의 원인이 되었다. 위와 같은 모든 상황을 고려한 xenon-arc type FZ 장치에서의 루비 단결정 성장에서 성장계면과 용융계면의 안정성 유지를 위한 최적 성장조건은 성장속도 4-5 mm/h, 회전속도는 상축이 10-12 rpm, 하축이 18-20 rpm이었다.

3.2. 결정의 방위

Fig. 5는 성장된 결정의 배면반사 Laue사진으로 결정의 방위가 $[10\bar{1}0]$ 방향이었다. 이 분석으로부터 처음 종자결정의 방향이었



Fig. 4. Laue back reflection pattern of the grown ruby single crystal in $[10\bar{1}0]$ direction.

던 hexagonal구조의 전형적인 A축 방향인 $[10\bar{1}0]$ 방향으로 결정이 성장되었음을 확인하였다.

3.3. 광학적 특성

레이저 물질로 사용하기 위해서는 최소한 세 개의 에너지 준위와 중간상태(형광준위)의 특성이 중요한데 높은 에너지 준위에 여기된 Cr^{3+} (레이저 이온)의 형광준위의 점유율을 기저상태의 점유율보다 높일 필요가 있다[10]. 결정 성장시 불순물 형태로 첨가된 Cr^{3+} 의 도핑효과가 결정전체에 걸쳐 균일하게 분포되어 있어야만 한다. 또한 Cr^{3+} 가 레이저 펌핑을 하기 위한 에너지 흡수가 비복사 천이 후 중간상태의 에너지 준위에서 바닥상태의 에너지 준위로 떨어질 때 양자효율이 결정질을 좌우한다. Fig. 4에는 성장된 루비 단결정의 투과율 데이터를 보여주는데, 처음 318 nm에서 50%의 투과를 보이다가 406.8 nm에서는 완전한 흡수가 일어났다. 690 nm이상의 파장대역에서는 80% 이상의 투과를 보이면서, 두 번째 Cr^{3+} 의 흡수밴드가 나타났다. 이 두 번째 흡수밴드에 속하는 694 nm에서는 루비 레이저의 파장대역인 693.6 nm에서 조금 오른쪽으로 shift된 것을 볼 수 있었다. 이에 기초해 Cr^{3+} 가 펌핑되기 위해 흡수하는 available energy는 $E=h\nu=hc/\lambda=1245 \text{ nm eV}/\lambda$ 식에 따라 λ 가 406.8 nm 일 때 E 는 3.06 eV였고, λ 가 694 nm 일 때 E 는 1.794 eV였다. 따라서 693.6 nm의 파장과 중간상태의 에너지 준위를 갖는 레이저 재료로 사용될 수 있다. 곡선이 완만한 부분은 똑같은 Cr^{3+} 가 몇몇 다른 자리에 들어가 energy level set을 이뤄 superimposed absorption band를 이루기 때문이라 사료된다.

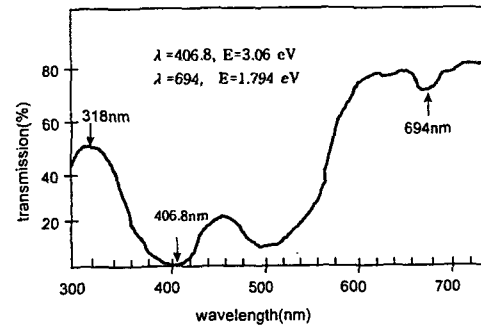


Fig. 5. Transmission curve of the grown ruby single crystals in a visible spectrum range showing the available energy of 3.06 eV at $\lambda=406.8 \text{ nm}$ and 1.795 eV at $\lambda=693.6 \text{ nm}$.

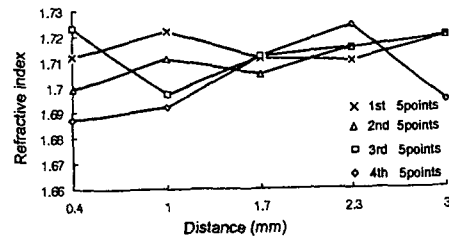


Fig. 6. Refractive indices of the ruby single crystals using He-Ne lasers(mean = 1.714, sigma = 0.003).

Fig. 6에서는 결정의 광학적인 균일성을 조사하기 위한 굴절율 데이터를 나타냈다. 측정의 신뢰성을 확보하기 위해 웨이퍼에 25개의 점을 0.6, 0.7 mm의 간격으로 표시해 측정한 값은 $\Delta n \leq 0.03$ 이내의 범위이었다. 따라서 결정전반에 걸쳐 굴절율 분포가 균일한 것으로 나타나 광학적으로는 양질의 단결정임을 확인하였다.

4. 결 론

직경 6-7 mm, 길이 20-25 mm 정도의 루비 단결정을 자체 제작한 xenon-arc type floating zone법으로 성장시켰다. 결정 성장에 필요한 하소 및 소결조건은 각각 1100°C에서 3시간, 1600°C에서 10시간 이었다. 최적 성장속도는 4-5 mm/h였고, 성장계면의 안정성 유지를 위한 회전속도는 상부축이 10~12, 하부축이 18~20 rpm이었다. 성장된 결정의 방위는 $[10\bar{1}0]$ 이었으며, 투과율은 690 nm 이상의 파장에서는 80 % 이상의 투과를 보였고, Cr^{3+} 의 available energy는 λ 가 406.8 nm 일 때 3.06 eV였고, 694 nm 일 때는 1.794 eV이었다. 성장된 결정의 웨이퍼의 굴절율은 평균값이 1.714, $\Delta n \leq 0.03$ 으로 광학적으로 균일하였다.

참 고 문 헌

- [1] Eugene Hecht, Optics, 2nd ed, Addison-Wesley Publishing Co. (1987) 580.
- [2] Orazio Svelto, Principles of lasers, Plenum Press New York 2nd ed, (1982) 212.
- [3] 전병식, 조현, 오근호, 한국결정성장학회지 5 (1995) 215.
- [4] J.H. Ryu, C.S. Lim and K.H. Auh, Proceedings of the 12th KACG technical meeting and the 4th Korea-Japan Electronic Materials Growth Symposium, edited by K.H. Auh, K. C. Shin, C.S. Lim and D.H. Yoon, Seoul (1997) p.171.
- [5] J.H. Ryu, C.S. Lim and K.H. Auh, Proceedings of the 3rd Okinaga Symposium on Materials Science and Engineering Society, Chiba (1997) p. 104.
- [6] K. Kitazawa, K. Nagashima, T. Mizutani, K. Fueki and T. Mukaibo, Journal of Crystal Growth 39 (1977) 211.
- [7] Nai-ben Ming, Journal of Crystal Growth 128 (1993) 104.
- [8] C.W. Lan and Sindo Kou, Journal of Crystal Growth 118 (1992) 151.
- [9] Kenji Kitamura and Shigeyuki Kimura, Journal of Crystal Growth 57 (1982) 475.
- [10] W.D. Kingery, H.K. Bowen and D.R. Uhlmann, Introduction to Ceramics, 2nd ed, A Wiley-Interscience Publication, (1976) 690.