

Growth of TiO₂ (rutile) single crystals by FZ method under high oxygen pressure

Jong Kwan Park, Kwang Bo Shim[†], Keun Ho Auh and Isao Tanaka*

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

*Institute of Inorganic Synthesis, Yamanashi University, Yamanashi 400-8511, Japan

(Received May 20, 2001)

Abstract High oxygen pressure has been applied for a floating zone (FZ) crystal grower in order to grow high quality TiO₂ (rutile) single crystals suitable for optical application. The TiO₂ crystals, grown under 0.3, 0.4, 0.5, and 0.8 MPa oxygen pressure respectively, are all transparent and dark blue. The degree of the presence of sub-grain boundary in the crystal differs from the applied oxygen pressure. In particular, TiO₂ single crystals grown under 0.5 MPa showed sub-grain boundary-free and estimated good for optical devices.

고산소압의 적용에 따른 양질의 루틸상 TiO₂ 단결정 성장

박종관, 심광보[†], 오근호, Iso Tanaka*

한양대학교, 세라믹 공학과, 서울, 133-791

*Institute of Inorganic Synthesis, Yamanashi University, Yamanashi 400-8511, Japan

(2001년 5월 20일 접수)

초 록 광소자 응용에 적합한 고품질 TiO₂ 단결정을 성장 시키기 위하여 부유대용융법 성장장치에 고압의 산소를 인가하여 결정을 성장시켰다. 0.3, 0.4, 0.5, 와 0.8 MPa의 높은 산소압을 각각 인가하여 성장시킨 TiO₂ 단결정은 투명하고 어두운 청색을 띠었다. 성장된 결정의 내부구조를 평가한 결과 소경각경계의 존재는 성장 시 인가해준 산소압력에 따라 그 정도가 변화하였고, 특히, 0.5 MPa 산소압력 하에서 성장된 TiO₂ 단결정은 소경각경계가 존재하지 않으며 광학적 성질이 우수한 고품위 단결정으로 평가되어 광소자로서 응용이 적합하다고 사료된다.

1. 서 론

최근 광통신 분야의 중요성은 점점 더 높아지고 이에 관련된 소자개발 역시 많은 연구자들의 관심을 갖게 한다. 이러한 관점에서 우수한 광학적 성질을 갖는 루틸상 TiO₂ 단결정 소재는 광통신의 핵심역할을 할 수 있는 단축성 결정소재로서 높은 굴절율과 복굴절율, 그리고 화학적 내구성을 가지고 있어 극한 환경에서도 성능을 최대한 발휘할 수 있기 때문에, 현재 널리 사용되고 있는 CaCO₃ 재료를 잇는 차세대 광통신 핵심소재로서 매우 기대된다[1-3]. 그러나, 루틸상 TiO₂는 용융점(1900°C)이 높아 단결정 성장이 어려울 뿐 아니라, 성장 도중에 산소이온이 빠져나와 산소

공공의 형성 및, 자체침입형 원자의 생성으로 magnel 상이 출현하기 때문에 광학적 응용이 가능한 고순도의 TiO₂ 단결정 성장이 매우 어렵다[4-6].

현재 Verneuil 방법을 이용한 대구경 TiO₂ 단결정의 대량생산은 가능하지만, 결정 성장법 특성상에서 발생하는 큰 열충격에 의한 결정질의 저하, 소경각경계의 존재 등, 아직까지 위에서 언급한 기술적인 문제가 풀리지 않고 있다. 따라서 고품위 TiO₂ 단결정을 육성하고자 하는 연구로 부유대용융법(FZ, floating zone)을 이용한 성장을 기본으로 삼고 있다. 용융점이 높은 산화물의 고순도 결정을 성장하기에 적합한 FZ 성장법을 응용하는 연구로서 낮은 산소 분압에서의 성장이나 doping 원소의 첨가에 의한 성장 등, 어느 정도 결함이 없는 단결정 성장을 하려는 시도와 이에 따른 소기의 결과가 꾸준히 보고되고 있다[7, 8].

본 실험에서는 이와 같이 고온 용융재료의 단결정을 성장시키는데 적합한 FZ법을 이용, 성장 중에 고압의 산소를

[†]Corresponding author

Tel: 82-2-2290-0501

Fax: 82-5-2291-7395

E-mail: kbshim@hanyang.ac.kr

걸어주어 고순도의 결정이 없는 루틸상 TiO_2 단결정을 성장하고자 하였다. 루틸상 TiO_2 는 FZ법을 적용하여 결정 성장을 하는 중에 산소 공공에 의한 비화학양론적인 반응으로 인해 Magnéli 상을 형성하기 쉬우며, 고액 계면에서의 낮은 열 전도도등이 결정 내부에 결함을 유도하기 쉽다. 즉, 산소공공에 의해 결정적으로 형성되는 소경각경계는 광학적인 응용에 큰 걸림돌이 되고 있고, 이 산소공공 형성을 제어하기 위하여 결정 성장 도중에 높은 산소압력을 걸어줌으로써 용액에서 빠져 나오는 산소를 억제하고 산소의 빈자리를 물리적으로 채워 넣음으로써 결과적으로 소경각경계가 없는 완전한 루틸 TiO_2 단결정을 성장하고자 하였다.

2. 실험 과정

출발 원료로 루틸상 TiO_2 분말(99.9%, 일본 고순도 화학)을 사용하였다. TiO_2 분말은 마노유발을 이용하여 장시간 연마한 후에 고무 밴드 안으로 유리막대를 이용하여 공기가 들어가지 않게 조심하면서 장입을 했다. 이를 진공장치를 사용하여 잘 밀봉한 후 30000 psi의 압력으로 CIP 공정을 행하여 치밀한 조직과 일정한 형태를 갖도록 성형했다. 이렇게 성형된 feed rod를 매달 수 있게 윗부분에 구멍을 뚫고 백금선을 이용하여 원통형의 수직으로 매달아 1600°C 에서 8시간 동안 산소분위기 하에서 소결을 하였다. 소결된 feed rod는 결정 성장 중에 집열이 잘 되도록 끝부분을 연필 모양으로 깎아 내었고, 그 끝 부분은 seed와 거의 같은 직경을 갖도록 가공하였다. 단결정 성장 장치로는 적외선 집광 가열식 단결정 육성장치(model FZ-T-1000-H-III-VPS-YT)를 사용하였으며, 이 장치의 특징은 gas 압력을 최대 1 MPa까지 인가하면서 결정성장이 가능하고, 온도 구배가 작고 hot zone이 안정한 4 mirror type으로서 1.5 KW 용량의 4개의 halogen lamp를 열원으로 사용하며, 최고 가열 온도는 2100°C 정도이다. 단결정 성장 실험은 0.3, 0.4, 0.5 및 0.8 MPa 산소압 하에서 행하였으며 성장 조건으로 상부축은 10~20 rpm, 하부축은 30~50 rpm의 회전 속도로, 결정 성장속도는 3 mm/hr로 고정하여 진행하였다.

성장된 루틸형 TiO_2 단결정은 육안으로 평가하였고, X-선 Laue 사진을 바탕으로 결정 성장 방향에 수직으로 면을 선택한 후 고화물 g 값에 따라 결정을 $500\ \mu\text{m}$ 두께로 절단하고 양면 연마를 한 후 편광현미경을 이용하여 관찰하였다. 양면을 경면 연마한 TiO_2 단결정 웨이퍼는 $(\text{NH}_3)_2\text{SO}_4$ 와 H_2SO_4 를 혼합한 용액을 300°C 이상의 온도로 가열한 후 화학적으로 부식[8]시킨 후 미세결함을 평가하였다. 한편, 각 시편을 850°C 에서 90시간 동안 산소분위기에서 어닐링

[9]을 한 후 미세구조적 변화를 관찰하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

FZ 결정 성장 장치 내에서 산소로 flushing을 한 후에 각각 0.3, 0.4, 0.5 및 0.8 MPa의 산소압력을 가하고 성장시킨 루틸형 TiO_2 단결정을 Fig. 1에 나타내었다. 각각

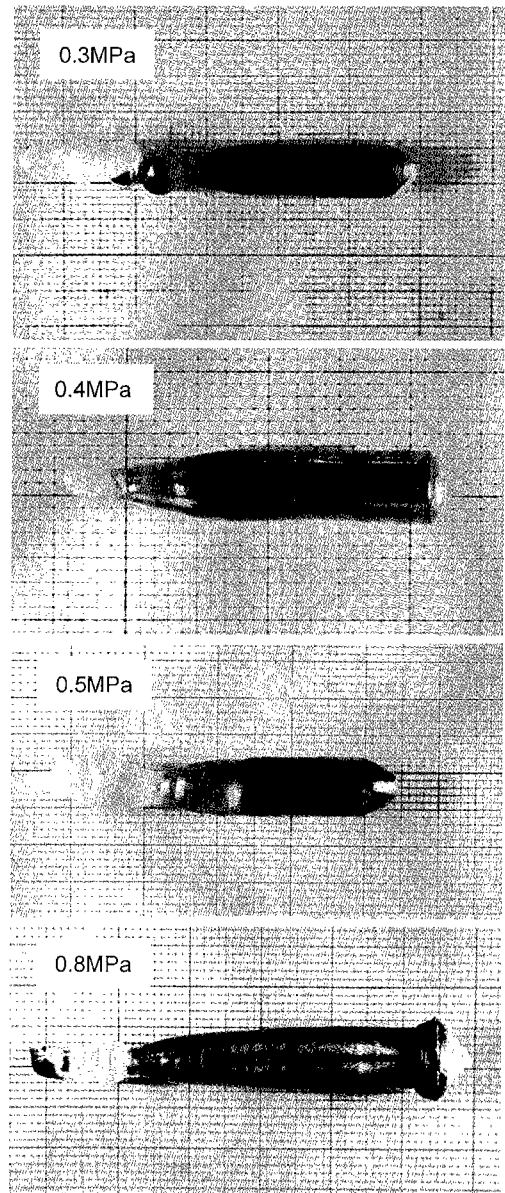


Fig. 1. Rutile single crystals grown under different oxygen pressures.

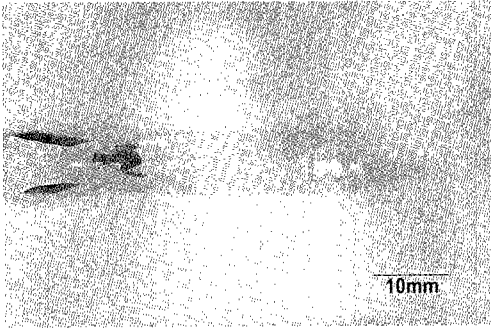


Fig. 2. Crack-propagated rutile single crystals grown under 0.5 MPa oxygen pressure.

의 조건에서 성장된 결정은 육안으로 관찰한 결과, 공통적으로 투명하지만 어두운 청색을 띄고 있었다. 성장된 ingot의 모양은 대체적으로 둥근 원기둥의 모양을 가졌고, 결정의 어깨 부분은 상대적으로 투명하였으며 점차 어두워지는 경향을 가졌다. 결정성장 중 seeding 공정 시에는 feed rod 끝부분에서 불균일한 용융이 가끔 관찰되었고, 균일한 용융을 유도하기 위하여 열원의 출력을 높이는 것이 필요했으나 안정한 용융액유지-불균일한 용융양상개선과 관련한 열적 균형이 확보되지 않을 정도의 급격한 온도상승 시에는 용융액의 점도가 급격히 떨어지는 현상을 초래하여 고액 계면의 dropping을 야기시켜, 결과적으로 seeding에 실패하는 결과가 종종 발생하였다. 더욱이 seeding 과정에서 crack이 생성되면 결정 성장 전 범위에서 전파되는 경향을 보였는데, crack과 함께 성장된 결정은 crack에 의한 전위 응력 해소로 인해 Fig. 2에서 보이는 바와 같이 본래의 루틸상 TiO₂ 단결정색인 호박색 투명 결정이 얻어짐을 확인하였다.

성장된 단결정은 Laue X-ray 분석결과 결정 성장 방향이 [001]임을 확인하였고, c축에 수직인 면을 갖도록 고풍율(g) 값이 0.1, 0.5, 0.9되는 부분에서 절단하여 얻어진 wafers를 경면 연마한 후 결정질을 평가하였다. Fig. 3는 각 조건에서 성장되어진 시편의 as grown 시편과 850°C, 산소 분위기 하에서 90시간 annealing을 한 시편의 wafer

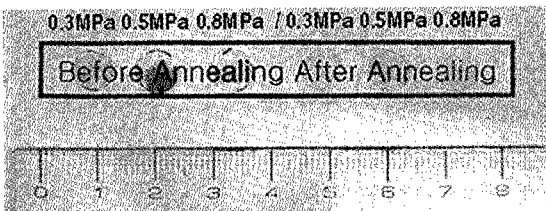


Fig. 3. Rutile single crystal wafers under different oxygen pressures and annealed wafers at 850°C for 90 hrs.

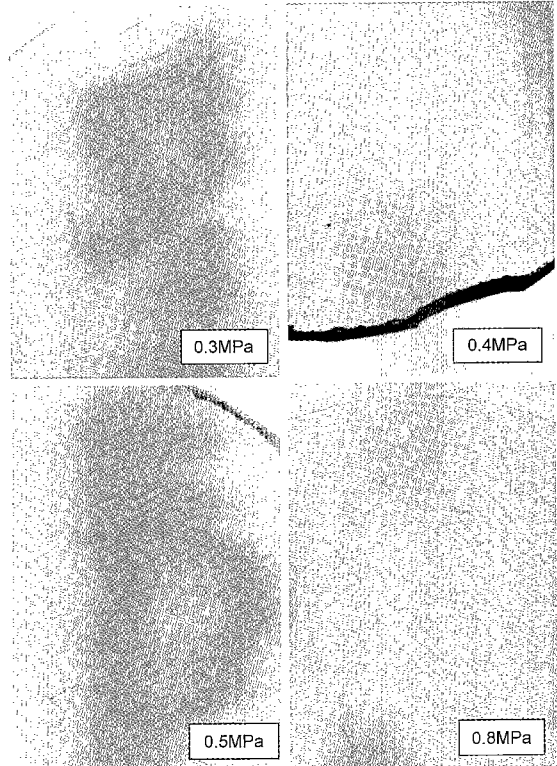


Fig. 4. Low-angle grain boundaries in the TiO₂ single crystals grown under different oxygen pressures.

사진이다. 특히, 산소분위기 하에서 어닐링 함으로써, 고온에서 형성된 산소의 공공을 확산에 의해 채워줌으로써 광투과도를 높이는 결과와 본래의 색인 호박색으로 변화됨을 관찰할 수 있었다. Fig. 4은 (001)면을 가지는 wafers에서 관찰한 소경각경계의 편광현미경 사진이다. 0.3 MPa 산소압 하에서 성장시킨 결정에는 많은 소경각경계가 존재하고 있으며, 결정 성장 변수인 산소압력이 높아질수록 그 빈도가 적어짐을 알 수 있었다. 그러나 0.8 MPa에서 성장

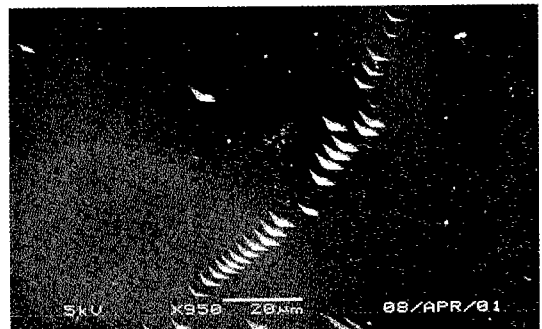


Fig. 5. Dislocation etch pits pattern in (001) plane.

시킨 결정에서는 소경각경계가 다시 생기는 반면 0.4 및 0.5 MPa 산소압 하에서 성장된 결정은 소경각경계가 전혀 관찰 되지 않았기 때문에 산소 고압을 걸어 성장 시킨 시편 중에서 가장 좋은 결정질을 보여주었다. 특히, Fig. 5에서 보여지는 것처럼 (001)면에서 얻어진 etch pits의 모양은 왜곡된 사각형의 형태를 띠고 있었고 그 크기가 4 μm 정도였다. 0.5 MPa하에서 성장시킨 $g = 0.9$ 지점에서 etch pits density(ρ)는 웨이퍼의 가장자리에서 $2.2 \times 10^5/\text{cm}^2$, 중심부에서 다소 높은 $3.7 \times 10^5/\text{cm}^2$ 을 보여주었다. 이러한 data는 결정성장시 shaft의 회전 속도가 빨라 고액계면이 오목한 모양을 형성함으로써 defect가 소용돌이 되어 결정 중심에 많이 남아 있기 때문이라고 사료된다. 실험 결과에 의해서 성장 중 걸어진 산소의 압력에 따라, 고화율에 따라, 또한 결정의 내부인지 외부인지에 따라 소경각 경계와 etch pits 수에 변화를 알 수 있었다. 가장 결정질이 우수한 것으로 평가된 0.5 MPa 하에서 성장시킨 루틸형 TiO_2 단결정의 굴절율을 VESA-200 ellipsometer를 사용하여 측정된 결과, 633 nm(He-Ne 레이저기준)의 파장 영역에서 2.58의 높은 굴절율을 가짐을 확인하였다. 또한 Scinco S-3100 UV spectrometer를 사용하여 투과율을 측정된 결과, UV 파장영역에서는 투과가 거의 없었지만, 가시광선 이상의 영역에서는 40%에 가까운 투과율을 확인 할 수 있었다.

결과적으로 산소의 고압을 걸어준 상태로 rutile 단결정의 성장은 0.5 MPa하에서 성장시킬 때 가장 양질의 결정을 얻을 수 있어 0.5 MPa이 최적의 성장 조건으로 사료되었고, 이는 고압의 산소압을 걸어준 TiO_2 성장에서 나쁜 결정질을 얻을 수 있다는 종전의 보고[10]와는 상반된 결과를 확인하였다.

4. 결 론

Floating zone 법을 이용하여 고압의 산소 분위기 하에

서 TiO_2 (rutile) 단결정 성장을 시도한 결과, 각각의 산소 분위기에 따라 소경각경계의 분포가 변함을 관찰하였고, 특히, 0.5 MPa 산소 압력 하에서 성장된 TiO_2 단결정을 소경각경계가 없는 양질의 단결정임을 확인하여 광통신 소자의 적용에 적합한 것으로 평가 되었다.

감사의 글

본 연구는 한국과학기술원 지원 '2000년 한·일 공동 연구과제'로 수행 되었으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- [1] V.A. Grant, Rev. Modern Phys. 11 (1959) 646.
- [2] L. Egerton, J. Thomson, Ceram. Bull. 50 (1972) 924.
- [3] M. Shirasaki and K. Asama, Appl. Opt. 21 (1982) 4296.
- [4] M. Higuchi and K. Kodaira, Mat. Res. Bull. 29 (1994) 545.
- [5] H. Machide and T. Fukuda, J. Crystal Growth 112 (1991) 835.
- [6] N. Nakazumi, K. Suzuki and T. Yazima, J. Phys. Soc. Japan. 17 (1962) 1806.
- [7] D.A. Bryan, R. Gerson and H.E. Tomaschke, Appl. Phys. Lett. 44 (1984) 847.
- [8] M. Higuchi, T. Hosokawa and S. Kimura, J. Crystal Growth 112 (1991) 354.
- [9] J.H. Shin and K.H. Orr, J. Korean Assoc. Crystal Growth 5 (1995) 250.
- [10] M. Higuchi and K. Kodaira, J. Crystal Growth 123 (1992) 459.