

Floating Zone 법에 의한 LiF 단결정 성장

오 원 석 · 신 건 철

강원대학교 공과대학 재료공학과

(1989년 10월 20일 접수)

Growth of LiF Single Crystal by Floating Zone Method

Weon-Suk Oh and Kun-Chul Shin

Dept. of Material Science & Engineering, Kangwon National University

(Received October 20, 1989)

요 약

적외선 집중식의 FZ 법을 이용하여 도가니로부터 불순물혼입이 없는 LiF 단결정을 육성시켰다. 성장된 LiF 단결정은 길이가 5cm 이고 직경이 5-6mm 이었으며, 광학현미경, XRD, Laue Camera, Vickers Hardness Tester 와 FTIR 등을 이용하여 성장된 LiF 단결정의 결정성 및 물성등을 조사하였다.

ABSTRACT

Lithium fluoride single crystals were grown by a floating zone method, with infrared radiation convergence type heater, which is free of contamination from the crucible wall. The crystals grown by this apparatus are 5cm in length and 5-6mm in diameter. The grown crystal was examined by an optical microscope, XRD, Laue camera, Vickers hardness tester, and FTIR.

1. 서 론

lithium fluoride (LiF) 단결정은 근적외선 영역에서 고분산을 나타내며, 1000 Å 가까이 까지의 자외선을 투과하므로 적외 및 극단자외용 광학재료로서 대단히 중요시 되고 있다^{1,2)}.

또한 이온결정에 대한 고체물리학상의 연구로서 그 구성이온이 간단한 전자배치를 갖고 있으며, 더구나 다른 alkali halides 와는 다른 결정학적 특성을 나타내므로 LiF 단결정에 관한 연구가 많이 이루어져 왔다³⁻⁵⁾.

그러나 LiF 는 천연상태로는 존재하지 않으므로 합성하거나 결정화 하여 사용해야 하는데 이때 출발원료와 결정

성장시에 도입되는 불순물에 의하여 LiF 단결정의 특성에 많은 영향을 미치므로 그 순도를 높일 필요가 있다.

LiF 단결정 성장에는 Czochralski 법⁶⁾과 Bridgman-Stockbarger 법⁷⁾ 등이 주로 연구되어져 왔다.

그러나 이와 같은 결정 성장법에 의하여 성장된 LiF 단결정들은 근본적으로 도가니를 사용하여 단결정을 성장하므로 용융시 도가니로부터 도입되는 불순물에 의하여 그 순도가 저하되는 결점이 있다.

본 연구에서는 이와 같은 단점을 제거하고 결정성장시 발생하는 열응력에 의한 결함을 최소화 할 수 있는 적외선 집중 가열식 floating zone 법으로 LiF 단결정을 성장시켰으며, 결정 성장속도 변화에 따라 LiF 결정의 결정화

에 미치는 영향과 성장된 단결정의 물성을 조사 하였다.

2. 실험방법

2.1. 결정성장장치

본 실험에서 사용한 결정 성장장치는 NEC 사 제작 적외선 가열 단결정 제조장치(Model SC-3)로써 Xe-arc lamp에 의하여 가열 melting zone 이 형성 되도록 장치되어 있다.

결정성장은 상측에 원료봉, 하측에 seed crystal을 장착한 후 Xe-arc lamp의 출력을 서서히 올려 melt zone을 형성한 뒤 두축을 하강시켜 결정을 성장시킨다. 이때 상측과 하측은 회전과 상하운동을 자유로이 조절할 수 있으며 결정 성장속도는 하측의 하강속도로 조절되고 1~20 mm/hr로 조절 가능하도록 되어있다.

또한 N₂ gas 분위기에서 결정성장이 가능하도록 석영관으로 밀폐되어 있으며, gas의 flow rate은 0~5ml/min로 조절하도록 되어있다.

온도조절은 Xe-arc lamp의 출력을 조절하여 행하였으며, 온도측정은 optical pyrometer에 의하거나 보정표에 의하였고, 온도조절 범위는 0°C~1800°C까지 가능하다.

2.2. 원료봉 준비

출발원료는 LiF powder(Fluka Co. extra)를 사용하였다

FZ법에 의하여 단결정을 제조하려면 원료의 형태가 봉상이어야 하나 LiF분말은 가소성이 좋지 않아 좌우 분리형 수평식 mould를 사용하였으며 hydrostatic press로 200~300kg/cm²의 압력을 가하여 길이 70mm 직경 8mm 크기의 봉을 형성하였다.

성형한 분말체를 관상로에서 750°C로 3시간 소결하였다. 소결 중에는 산화를 방지하기 위하여 N₂ gas를 blowing시켜 주었다.

2.3. 결정성장

본 실험에서 실시한 FZ법에 의한 LiF 단결정 성장 과정을 Fig 1에 나타내었다.

결정 성장시 원료봉은 한쪽 끝 부분에 구멍을 뚫고 Pt/Rh 20% wire로 매달아 seed와 중심을 잘 맞도록 설치하였으며, seed는 소결시킨 원료봉을 길이 약 3cm 길이로 잘라 alumina로 제작되어 하측에 장착된 seed holder에 Pt-wire로 묶어 고정시켰다.

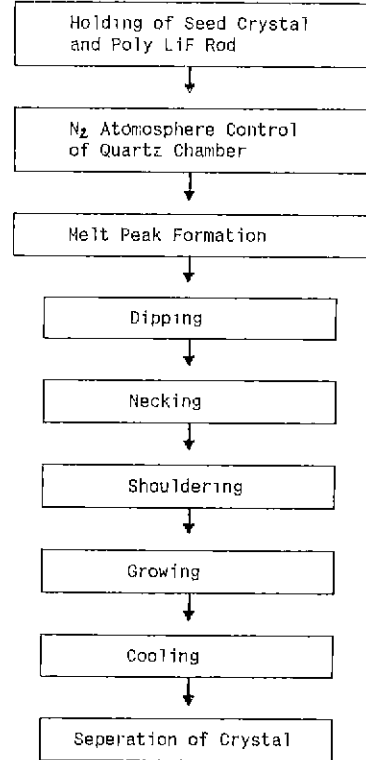


Fig.1. Schematic diagram of single crystal growing procedure.

결정 성장은 먼저 원료봉의 하단을 결정 성장장치내의 초점에 위치시키고 seed의 상단을 초점 바로 아래 위치시킨 후 원료봉과 seed를 서로 반대 방향으로 30rpm의 속도로 회전 시키면서 서서히 전압을 증가시켰다. melt되어 원료봉과 seed의 접합이 이루어지면 melt zone의 형상이 일정해 질때 까지 유지시킨 후 원하는 속도로 원료봉과 seed를 동시에 하강시켜 결정을 성장시켰다.

또한 결정 성장시의 산화를 방지하기 위하여 밀폐된 석영관 내로 N₂ gas를 blowing하였다.

2.4. 결정의 특성 및 물성 측정

성장된 결정의 결정성 평가는 X-ray diffractometer와 Laue back reflection camera 그리고 편광 및 반사 현미경을 사용하였다. 이때 시편은 결정 성장방향에 수직으로 2mm 두께의 slice로 잘라 polishing 한 후 사용하였다.

결정의 결함조사에는 광학현미경을 사용하였으며 etchant로는 hydrofluoric acid(HF)100, glacial acetic acid 100, nitric acid(HNO₃)160, liquid bromine 2의 조

성으로 제조하여 사용하였다.

한편 물성조사로서는 IR 투과성과 microhardness 를 측정하였다. IR 투과성 조사에는 FT-IR-5로, 미세경도 측정에는 Vickers hardness tester 를 사용하였다.

3 실험결과 및 고찰

3.1. 결정성장 및 결정성 평가

본 실험에서의 결정성장조건을 Table 1에 나타내었다. 성장된 결정은 모두 무색 투명하였으며 결정 성장속도가 4mm/hr 와 6mm/hr 일 경우 성장된 결정의 외형이 일정치 못하고 매우 불규칙 하였으나 결정 성장속도가 11mm/hr 일 경우에는 Fig.2에 나타낸 바와 같이 굴곡없이 잘 성장되었다.

단결정을 성장시킬시 일반적으로 성장속도가 느린 경우 더 완전한 결정을 성장시킬 수 있다고 알려져 있다⁷⁾. 이와 같은 것은 원래 결정성장시 고-액 계면이 plane front 로 성장하기 위한조건⁸⁾ 즉,

$$\frac{G_L}{R} \geq \frac{mC_0}{D_L k} \frac{1-k}{k}$$

- 여기에서 G_L : 용액층의 온도구배
- R : 성장속도
- m : 액상선 구배
- C_0 : 용액의 조성
- D_L : 용액의 확산계수
- k : 분배계수

에서 나온 것으로 이 조건은 일단 melt 가 안정된 이후의 상태에서 적용된다. 즉 melt zone 이 안정된 이후에 보다 나은 단결정 성장을 위한 최적 성장속도는 느리면 느릴수록 줄된다.

그러나 FZ 법에 의한 양질의 단결정을 육성하기 위해서는 고-액 계면이 plane front 로 성장해야 할 필요가 있으나 이 조건은 충분조건이 되지 못하며 보다 중요한 조건은 안정된 melt zone 을 형성시킬 수 있는 성장속도가 가장 문제가 된다. 본 실험의 경우 성장속도 4mm/hr, 6 mm/hr 에서는 결정성장 동안 안정한 melt zone 을 유지할 수 없었기 때문에 성장외형이 불규칙 하였으며, 본 실험범위 내에서는 11mm/hr 의 성장속도에서 안정한 melt zone 을 유지하여 굴곡이 없는 결정을 성장시킬 수 있었다.

각 결정의 결정성을 조사하기 위하여 성장속도 변화에 따라 성장된 결정을 XRD 로 조사하였고, 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 이때 11mm/hr 경우만은 slice 시편 외에 powder 로 만들어 조사한 경우도 같이 제시하였다.

나타난 회절 peak 를 JCPDS file 과 비교하여 본 결과

Table 1. Condition and Results of Crystal Growth by Change of Growth Rate.

Sample No	Growth Rate (mm/h)	Rot. Rate (rpm)	Voltage (V)	Current (A)	Diameter (mm)	Length (mm)	Results
1	4	30	29	6	3~5	30	Poly Crystal
2	6	30	30	6.5	4~5	40	Poly Crystal
3	11	30	30	6	5~6	50	Single Crystal

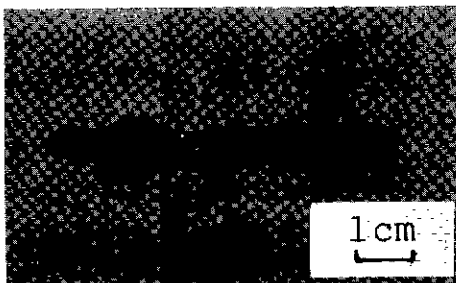


Fig. 2. Photograph of the asgrown LiF single crystal. (growth rate : 11mm/hr)

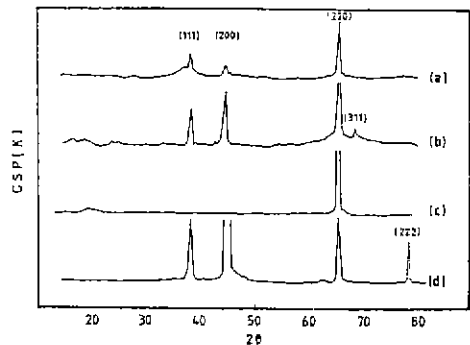


Fig. 3. X-ray diffraction pattern of LiF single crystal by change of growth rate. (a)4mm/hr, (b)6mm/hr (c)11mm/hr, (d) power of grown crystal at 11mm/hr

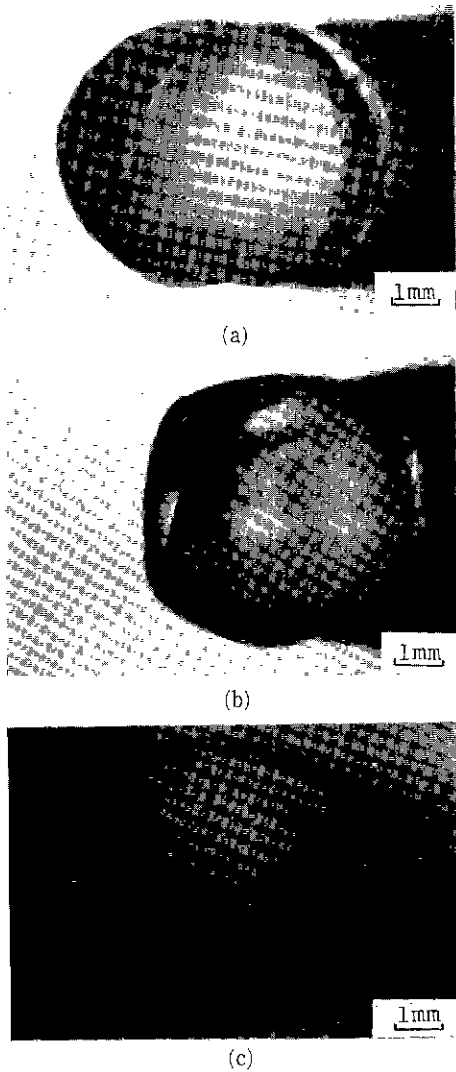


Fig 4 Cross section of LiF crystal by change of growth rate. (a)4mm/hr, (b)6mm/hr, (c)11mm/h.

4mm/hr 와 6mm/hr 의 성장속도인 경우(Fig.3 a, b)에는(111), (200), (311), (220)면에서 회절 peak 가 나타났으나, 결정 성장속도가 11mm/hr 의 경우(Fig.4 c)는 LiF 다결정(powder)의 XRD peak 인 Fig 3 d 의(111), (200), (220), (222)에 반하여(220)면의 회절 peak 만 나타났다. 이것은 11mm/hr 의 성장속도인 경우 단결정이 제조 되었음을 일차 시사하고 있다. 그러나 시료의 orientation 에 의한 우연일 수도 있으므로 그 가능성을 배



Fig 5. Cross section of LiF crystal grown on a polycrystalline seed (near the seed : Parallel to the growth direction).

제하고 단결정임을 확인하기 위하여 Laue 사진을 찍었다(Fig.6). 사진분석 결과 반질의 대칭성으로 보아 단결정임을 확인하였고, 이 Laue 사진을 해석하여 그 성장 방향도 결정하였는데 이 결과는 후술하였다.

또한 단결정 유무확인인 이상의 조사 외에도 편광현미경과 금속 반사현미경을 사용하여 재확인하였다. 편광현미경 조사에서는 11mm/hr 의 성장속도로 성장 시킨 경우의 시편을 편광 현미경으로 관찰하였으며, 그 결과 직교 nicol 하에서 완전 소광현상이 일어났다. 그리고 금속 반사현미경 조사에서는 XRD 분석에 사용한 slice 시편을 etching 한 후 그 표면의 grain boundary 유무 확인을 하였다. 그결과 Fig.4에서와 같이 결정 성장속도가 4mm/hr (Fig 4a)와 6mm/hr(Fig.4b)인 경우 각 결정면의 etching 차이에 의하여 많은 수의 grain 이 mosaic 식으로 나타났고, 11mm/hr(Fig.4c)의 결정 성장속도인 경우에는 grain boundary 가 나타나지 않았다

단결정 성장에 사용한 seed crystal 은 소결된 LiF 봉을 약 30mm 정도로 질라서 사용하였으므로 결정성장 초기에는 다결정으로 성장되다가 necking 과정에서 우선성장 방향을 갖는 방향으로 결정이 성장되어 seed 와 성장결정 interface 에서 10mm 이후 부터 단결정으로 성장되었음을 일 수 있었다. 이를 Fig.5에 나타내었다. Fig.5는 결정성장시 necking 한 부분을 결정 성장방향에 평행하게 절단한 후 etching 한 결정면이고, seed crystal 로 부터 약 10mm 정도 성장한 곳을 결정 성장방향에 수직으로 절단한 후 etching 한 결정면은 Fig.4 c 에 나타내었다. Fig.5에서 알 수 있듯이 결정성장면 중앙에 결정 성장방향과 거의 평행하게 grain 이 성장하다가 중지하였고, 그 주변의 결정

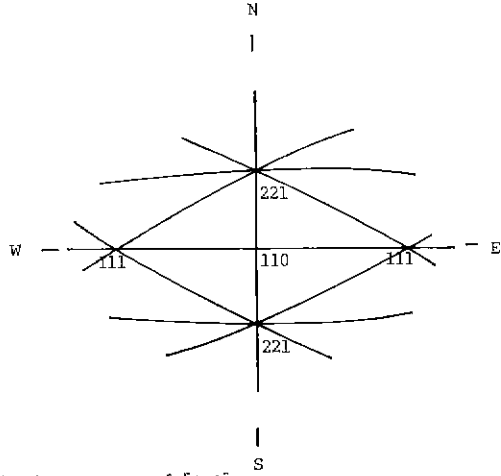
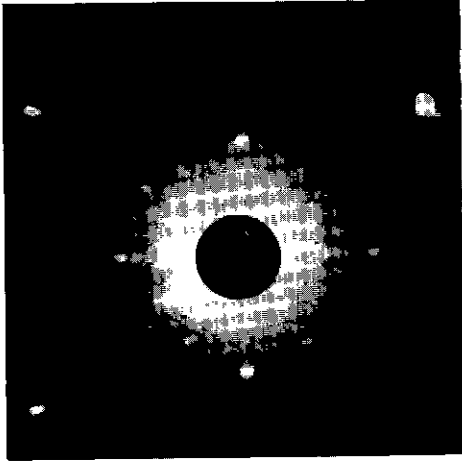


Fig. 6. Laue back reflection pattern of [110].

면이 다른 grain 이 미세하게 결정성장을 계속 진행하여 단결정으로 성장하였다. 이것은 핵생성시 용액을 향하여 성장하는 미세 결정중에서 성장방향이 성장계면에 수직될 때 결정이 계속 성장하고 나머지 결정들은 이미 성장한 결정에 의하여 성장이 중단되어 소멸되었기 때문이다⁹⁾.

이와 같이 성장된 단결정의 성장방위를 결정하기 위해 Laue back reflection 한 결과를 Fig. 6에 나타내었으며, 결정 성장방위는 <110> 이었다.

성장된 단결정의 결함 조사는 단결정을 성장방향에 수직으로 절단하고 표면연마 한후 금속현미경으로 관찰하였다. Fig. 7에서 알 수 있듯이 단결정의 side wall 근처에서만 inclusion 및 pore 가 밀집되어 있고 단결정의 중심부에는 결함이 거의 존재하지 않았다. 적외선 집중가열식 FZ 법으로 성장된 결정에서의 기공침투는 성장결정의 diameter, 성장속도, 결정 성장시의 분위기, 원료봉의 소

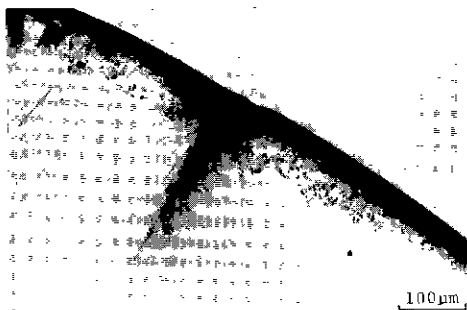


Fig. 7. Voids at the perpendicular plane to the growth direction.

결정도 등에 의하여 많은 영향을 받는데^{10,11)} 본 실험의 경우에는 소결봉내의 잔류 pore 가 melt 내에 분포되어 있다 가 고·액 계면의 형태와 melt 의 대류 양상에 의하여 결정의 외부로 밀려 나왔으며^{12,13)}, 이때의 고·액 계면의 형태는 결정 성장방향으로 불룩하게 성장 되었고, melt zone 의 전체 flow 는 비틀린 S 자형으로 나타났으며, melt 의 표면장력 차이에 의하여 발생하는 Merangoni convection¹⁴⁾보다는 상, 하 축의 회전에 의한 forced convection 이 지배적이었을 것으로 사료된다, 따라서 이들 두 흐름의 교차점이 성장결정의 side wall 쪽에 형성되고 이 지점에서 turbulent flow 가 발생하여 결정의 결함이 side wall 쪽에 주로 발생한 것으로 사료된다. 이러한 모식도를 Fig. 8에 나타내었다.

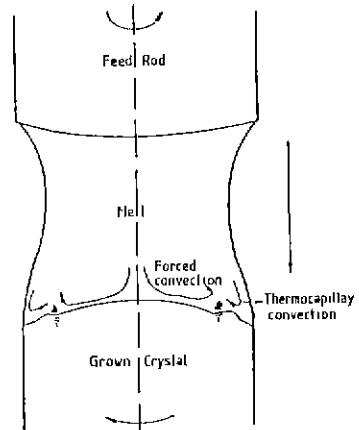


Fig. 8. Melt flow pattern of melt zone.

3.2. 성장된 단결정의 물성조사

단결정의 단결정도는 전위밀도로 알 수 있으므로 성장된 단결정의 (110)면에 대하여 전위밀도를 ASTM (F 47-70)법¹⁵⁾에 준하여 측정하였다. 측정된 평균전위밀도 값은 $4.3 \times 10^3/\text{cm}^2$ 이었으며, Washburn 과 Nadeau⁶⁾가 Czochalski 법으로 LiF 단결정을 성장하여 측정된 전위밀도 값($5 \times 10^4/\text{cm}^2$)보다 낮았다. 이러한 사실은 본 실험에서 사용한 적외선 집중가열식 FZ 법에 의한 LiF 단결정 성장이 온도조절이 더 용이한 안정한 단결정 성장법이라고 사료되며 이에 관한 문제는 앞으로 계속 연구해야 할 필요가 있을 것 같다.

LiF 단결정은 alkali halide 결정 중 가장 단단하므로 성장된 단결정의 (110)면에 대하여 미세경도를 측정하였고 이를 이미 보고¹⁾ 되어진 경도값과 비교하였다. 본 실험에서 성장시킨 LiF 단결정의 경도값은 $HV=95.5$ 이었으며 이러한 경도값은 이미 보고된 LiF 단결정의 Knoop 경도값과 거의 유사한 경도값을 나타내고 있다.

또한 LiF 단결정은 광학용 재료로서 많이 이용되고 있으므로 근적외선 영역에서의 광투과율을 FTIR 로 측정하였고 그 결과를 Fig.9에 나타내었다.

근적외선 파장 영역인 1000cm^{-1} 와 400cm^{-1} 사이에서 입사광이 완전히 흡수함을 알 수 있다. 이것은 이 파장 범위의 입사 광량의 에너지가 LiF 결정격자의 진동 에너지와 거의 일치하여 입사광의 완전흡수가 일어난 것이다. 이와 같은 LiF의 광학적 특성 때문에 적외분광도계의 작동시, 미광검사용 slit 으로 많이 사용되고 있다. 그리고 적외선 투과율은 2000cm^{-1} 에서 1500cm^{-1} 의 파장 범위에

서 약 90% 정도의 높은 투과율을 나타내고 4000cm^{-1} 의 파장 범위에서도 70% 정도의 투과율을 나타내고 있으므로 본 실험에서 성장시킨 LiF 단결정은 특정파장 영역에서 입사광을 완전흡수 및 양호한 투과율을 나타내고 있다.

4.결론

LiF 단결정을 성장시키고 그 물성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 결정 성장속도가 11mm/hr 일 때 무색 투명하고 길이 5cm , 직경 $5\sim 6\text{mm}$ 크기의 단결정이 성장되었다.
- 2) X-선 실험결과 성장된 단결정은 cubic 구조를 갖는 LiF 결정이었다.
- 3) 단결정 성장은 초기에는 다결정으로 성장되다가 차츰 단결정으로 성장되었으며, 결정성장 방향은 $\langle 110 \rangle$ 이었다.
- 4) 성장된 단결정의 side wall 부근에 기공이 밀집되었으며 이는 melt의 대류양상에 기인한 것으로 사료된다.
- 5) (110)면의 전위밀도를 측정된 결과 전위밀도는 $4.3 \times 10^3/\text{cm}^2$ 이었다.
- 6) 성장된 단결정의 미세경도는 (110)면에서 $HV=95.5$ 이었다.
- 7) 성장된 단결정의 IR 투과성을 조사한 결과 1000cm^{-1} 와 400cm^{-1} 사이의 파장에서 입사광의 완전 흡수가 일어났으며, 4000cm^{-1} 와 1500cm^{-1} 의 파장범위에서는 양호한 투과율을 나타내었다.

[감사의 글]

본 연구는 한국과학재단 연구비로 이루어진 것으로 한국과학재단에 감사를 드린다.

REFERENCES

1. Michael B. Bever, "Encyclopedia of Materials Science & Engineering," Pergamon Press, 129 (1986).
2. Donald C. Stockbarger, "The Production of Large Single Crystal of Lithium Fluoride," *Rev. Sci. Instrument*, 7, 133 (1936).
3. J.J. Gilman, W.G. Jonston and G.W. Sears,

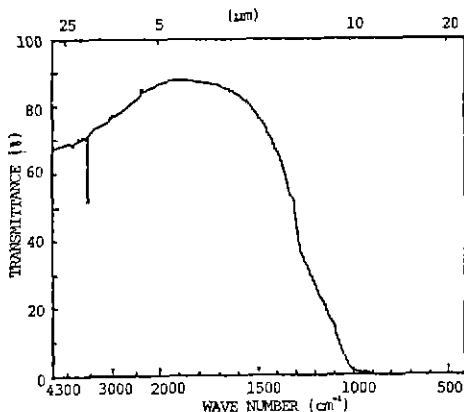


Fig.9. Transmittance curve of LiF crystal in the Infrared region.

- "Dislocation Etch Pit Formation in Lithium Fluoride," *J. Appl. Phys.*, **29** (5), 747 (1958).
4. Yu S. Boyarskaya, M.S. Kats, E.I. Purich, "Some Features of Indentation Creep of LiF Single Crystals," *J. Mat. Sci.*, **1237** (1986).
 5. Charles J. Delbecq and Peter Pringsheim, "Absorption Band and Line in Irradiated LiF," *J. Chem. Phys.*, **21** (5), 794(1953).
 6. Kuniya Fukuda, Akizo Okuda and Yoich Uchida, "A New Method for Crystal Growth and Optical Property of LiF Crystal," *Japanese J Appl. Phys.*, **27** (9), 535 (1958).
 7. J.S. Shah, "Crystal Growth," 2nd Ed. Edited by Brian R. Pamplin, (Pergamon Press), pp. 330 (1980).
 8. 大川章哉, "結晶成長," 日本金屬學會編, 金屬物性 基礎講座, **17**, p.52, (1975).
 9. A.A. Chernov, "Morden Crystallography ; Crystal Growth," Springer-Verlag Berlin Heidelberg, pp. 283 (1980).
 10. M. Saito, "Gas-Bubble Formation of Ruby Single Crystals by Floating Zone Method with an Infrared Radiation Convergence Type Heater," *J. crystal Growth*, **71**, 664(1985).
 11. Abid, "Growth Process of Gas-Bubble in Ruby Single Crystal by Formation Zone Method," **74**, 385(1986).
 12. S. Miyazawa, "Fluid-Flow Effect on Gas-Bubble Entrapment in Czochralski Grown Oxide Crystals," *J. Crystal Growth*, **49**, 515 (1980).
 13. K. Kitamura, N. Ii, I. Shindo and S. Kimura, "Interface Shape and Horizontal Variations of Al and Ga Contents in Substituted YIG Single Crystal Grown by the Floating Zone Method," *J. Crystal Growth*, **46**, 277 (1979).
 14. C.H. Chun, "Marangoni Convection in a Floating Zone under Reduced Gravity," *J. Crystal Growth*, **48**, 660 (1980).
 15. Standard Test Method for Crystallographic Perfection of Silicon by Etching Techniques, ANSI/ASTM, F-47-70.
 16. J. Washburn and J. Nadeau, "On the Formation of Dislocation Substructure During Growth of a Crystal from Its Melt," *Acta Metallurgica*, **6**, 665 (1958)