

Floating Zone 법에 의한 Rutile(TiO_2) 단결정 육성

신재혁 · 강승민 · 오근호

한양대학교 무기재료공학과

(1990년 8월 31일 접수)

Growth of Rutile Single Crystal by Floating Zone Method

J.H. Shin, S.M. Kahng and K.K. Orr

Department of Inorganic Materials Engineering Hanyang University

(Received August 31, 1990)

요 약

FZ법에 의하여 Rutile(TiO_2) 단결정을 육성시켰다. 워트봉은 수직관상로에서 1350°C 에서 12시간 sintering 하였으며 육성속도 5-8mm/hr, 회전속도 30-40rpm의 조건으로 결정을 육성시켰다. 육성시 산화분위기를 사용하였으며 육성시킨 단결정은 1100°C 에서 12시간 동안 annealing 시켰다

육성된 결정의 성장 방위는 [001]이었으며, 성장시 분위기에 따른 oxygen vacancy 농도에 의해 결정의 color가 변화를 관찰하였고 color의 변화는 PO_2 의 변화에 따른 carrier density의 변화를 의미하므로 전기전도도 및 저항의 변화를 수반하는 사실을 알 수 있다.

ABSTRACT

Rutile (TiO_2) single crystals were grown by FZ method. Feed rod was sintered in the longitudinal tube-shaped furnace at 1350°C and optimum growth condition was growth rate 5-8mm/hr, rotation rate 30-40rpm. When crystal was growing, atmosphere was oxidized condition, and grown single crystal was annealed at 1100°C

The rutile single crystals were oriented to [001] direction and color change of single crystals were related to atmosphere, and difference of electric conductivity and resistance was due to the fact above.

1. 서 론

Rutile 결정구조는 Ti가 6개의 산소로 배위된 distorted octahedron을 갖는 형태이며 refractive index, dispersion의 값이 diamond에 비해 매우 높다는 특성으로 인해 decolorization하여 diamond의 대용품으로 사용

되기도 하였으나 Moh's 경도가 6-6.5로 부르기 때문에 보석용으로서의 가치는 많이 상실한 편이다¹⁾. 그를 대신하여 결정의 bulk에서 산소가 빠져나가거나 부착함에 따른 전기전도도 및 저항의 다변성 때문에 반도체산소 sensor의 효용이 증대되고 있는 실정이며 optical prism, optical filter로서의 효용 역시 크다²⁾겠다.

본 연구에서는 1970년대에 개발된 floating zone method를 사용해 고순도, 고품질의 rutile 단결정을 보다 효과적으로 육성시키는 조건을 찾는 데 그 목적을 두었다⁸⁾. Rutile 단결정 성장은 일본에서는 이미 발표된 사례가 있기는 하나 성장 방법 및 technique 이 불확실하고 국내에서는 처음으로 시도되어진 것이다. FZ 법에 의해 rutile 단결정을 성장시에는 산소분위기를 간접적으로 유지시켜줌으로써 산소의 이탈을 다소 보완해 줄 수 있다는 장점이 있다.

본 연구에서 사용한 FZ 장치는 적외선 halogen lamp를 사용해서 2100°C의 고온을 낼 수 있으며 crucible이 필요없고 밀폐된 furnace 내에서 보다 순수한 단결정을 육성시킬 수 있다는 장점 등을 지니고 있다. 이 연구를 통해 rutile(TiO₂) 단결정의 최적 육성조건을 알아내었으며, Laue back reflection을 통해서도 결정성장 방위를 알아내었고 optical transmission 및 산소분압에 따른 저항의 변화값을 알아보았다.

2. 실험방법

2.1. 결정성장원리

FZ 장치의 원리는 Fig.1에서 보는 바와 같다. 먼저 타

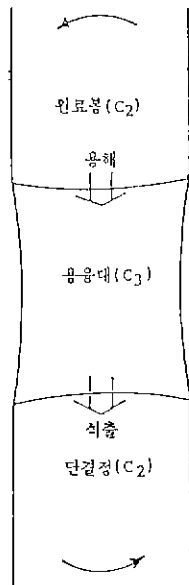


Fig.1. Principle of Floating Zone Method.

원형의 image furnace 내부에 소성한 원료봉을 상부에 매달고 하부에는 seed(poly or single crystal)을 장착하여 원료봉의 끝부분을 타원체의 중앙축점에 맞추면 실험준비를 완료하게 된다. 다음에는 power 를 올려 원료봉의 끝부분을 용융시킨 후 seed와 결합시켜 용융대를 형성한다. 접합 후에는 용융대의 안정한 형태를 만들기 위해 일정 시간동안 유지시킨 후 상부의 원료봉, 하부의 seed를 상호 역방향으로 회전시키면 같은 속도로 하강시키면 중앙에 있는 용융대는 상대적으로 원료봉을 용융시키면서 상승하게 되고 밑으로는 단결정을 육성시키게 된다.

2.2. 결정육성장치

FZ 장치의 주요부분으로는 ellipsoidal mirror 및 halogen lamp, quartz tube 등을 들 수 있다. ellipsoidal mirror는 금으로 coating되어 있으며 적외선 lamp에서 방사된 적외선을 한 축점에 모아주는 역할을 하며 quartz

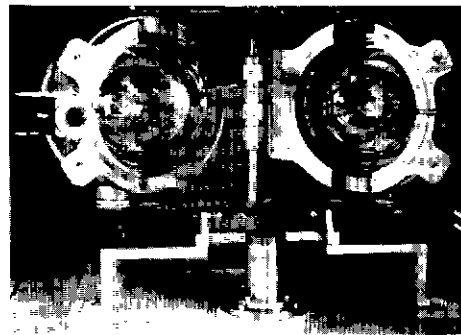


Fig.2. Floating Zone Apparatus.

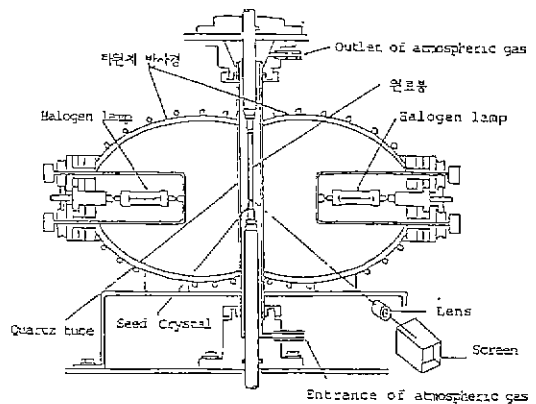


Fig 3. The schematic diagram of floating zone apparatus.

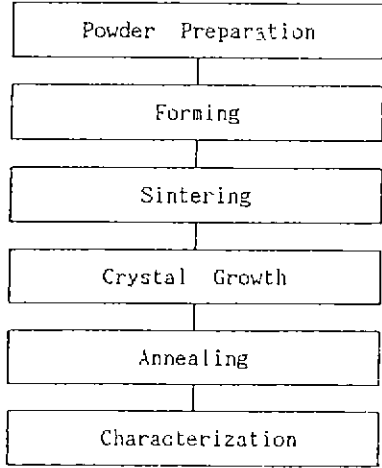


Fig.4. Experimental procedure.

tube 는 분위기 조절을 위한 기구로서 단결정을 육성시키는 furnace 내부의 분위기를 조절할 수 있게 해줄 뿐 아니라 불순물의 함입을 방지하는 역할도 한다. FZ 장치의 적외선 lamp 는 3.5kw 의 출력으로 약 2100℃까지의 온도를 낼 수 있다. Fig.2는 FZ furnace 의 내부사진이며 Fig.3 은 FZ 장치의 모식도를 나타내고 있다.

2.3. 실험방법

본 연구의 공정을 Fig.4에 나타내었다. 출발원료로는 고순도 화학연구소(주)의 순도 99.9%의 TiO₂ powder 를 사용하였다. 고무 tube 에 원료를 밀충진하여 진공 pump 로 공기를 빼낸 후 5-8ton 의 압력을 가하여 CIP 를 행하였다. Fig.5에서 보는 바와 같이 원료봉 길이가 70-100 mm 정도로 길기 때문에 sintering 시 원료봉의 휘어짐을 방지하기 위해 수직관상로에서 산소분위기로 상하왕복운 동시키면서 1350℃에서 12시간 sintering 시킨다. 이러한 과정을 거쳐 준비된 원료봉을 FZ 장치의 상부측에 매달고 seed 를 하부측에 부착하여 원료봉의 끝을 완전히 용융시 킨 다음 seed 와 접촉시켜 결정육성 system 을 완성하였다. 결정육성시 분위기는 산소를 0.5l/min 로 불어넣어 oxygen vacancy 의 발생을 억제하여 화학양론적인 조성을 갖도록 하였다. 회전속도는 상호 역방향으로 30-40 rpm, 육성속도는 3-10mm/hr 까지 행하여 최적조건을 찾았다. 결정을 육성시킨 후 sintering 시에 사용한 수직관 상로 내에서 1100℃, 12시간의 조건으로 annealing 을 행 하였으며 sintering 시와는 달리 상하왕복 운동을 시키지

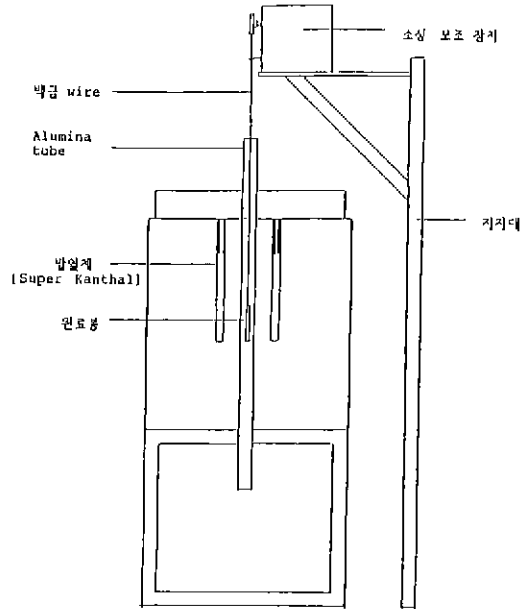


Fig.5. Sintering apparatus.

않는다. Fig.5에 sintering 장치의 모식도를 나타내었다

3. 실험결과 및 분석

3.1. 결정성장결과

실험결과를 검토해 본 비로는 TiO₂ 단결정은 원형에 가 까운 사각형의 형태를 띠고 있다는 것을 알 수 있었다. Fig 6은 melt 의 down 을 방지하고 interface 에서의 remelting 효과를 억제함으로써 segregation coefficient 를 작게 하기 위해서 7mm/hr 의 속도로 비교적 빠르게 육 성시켜 얻은 양질의 단결정 사진이다⁵⁾. 육성속도 및 회전 속도를 달리하여 여러번 실험한 결과를 종합하면 5-8 mm/hr 의 육성속도, 30-40rpm 의 회전속도가 최적의 조

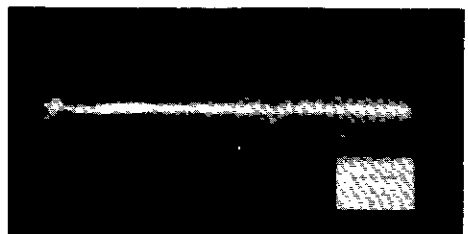


Fig.6. Rutile single crystal

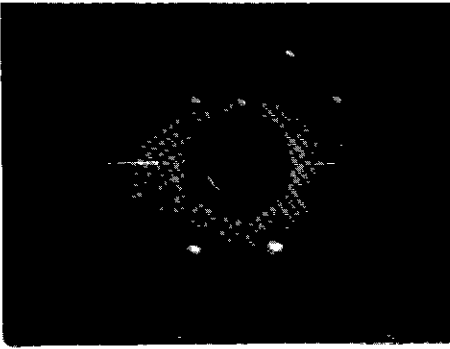


Fig.7. Laue photograph of grown single crystal in [001] direction.

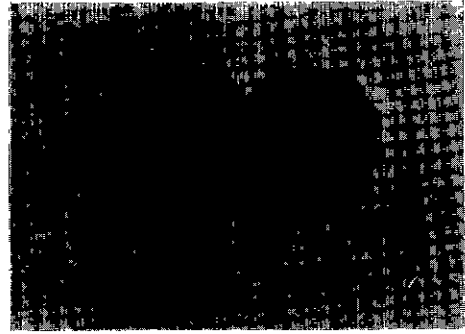


Fig.8. Rutile single crystal after annealing.

건이라는 것을 알 수 있었다. TiO₂ 단결정을 산화분위기하에서 육성시키지 않았거나 산화분위기하에서 annealing을 시키지 않았을 경우에는 암갈색의 불투명한 color를 띠는데, 이는 1500°C 이상의 온도에서는 산소가 이탈됨으로써 TiO_{2-x} 라는 비화학양론적 조성이 되어 V^{••}와 Ti[•]의 점결함이 생기게 되며 이때 Vo^{••}는 결정내에서 color center로 작용하게 된다²⁾. 따라서 화학양론적인 조성의 단결정을 얻어내기에는 용이하지 않으며 이러한 이유로 단결정의 annealing 과정은 대단히 중요하다. annealing은 1100°C에서 12시간 동안 행하며 이를 통하여 암갈색의 불투명한 결정에서 투명한 황색의 결정을 얻어낼 수 있었다⁴⁾.

결정육성을 완료한 후 annealing을 행함으로써 dislocation moving 효과와 함께 decolorization 혹은 그와는 반대로 color를 발생시키는 효과를 얻을 수 있으며 불순물이 흡착되었을 경우에도 분위기하에서 흡착물을 제거할 수 있기 때문에 결정으로 하여금 스스로를 정비할 수 있는 에너지를 공급한다고 할 수 있다. 이와 같이 결정육성에 있어 annealing은 필수불가결한 공정이라 할 수 있다.

3.2. 결정분석

Fig.7에 나타난 FZ법으로 육성된 rutile 단결정의 Laue back reflection pattern을 분석한 결과 [001]방향으로 육성되었다는 것을 알 수 있었으며 [110], [010]면의 facet이 잘 발달하였다는 것도 관찰하였다. Fig.8은 annealing

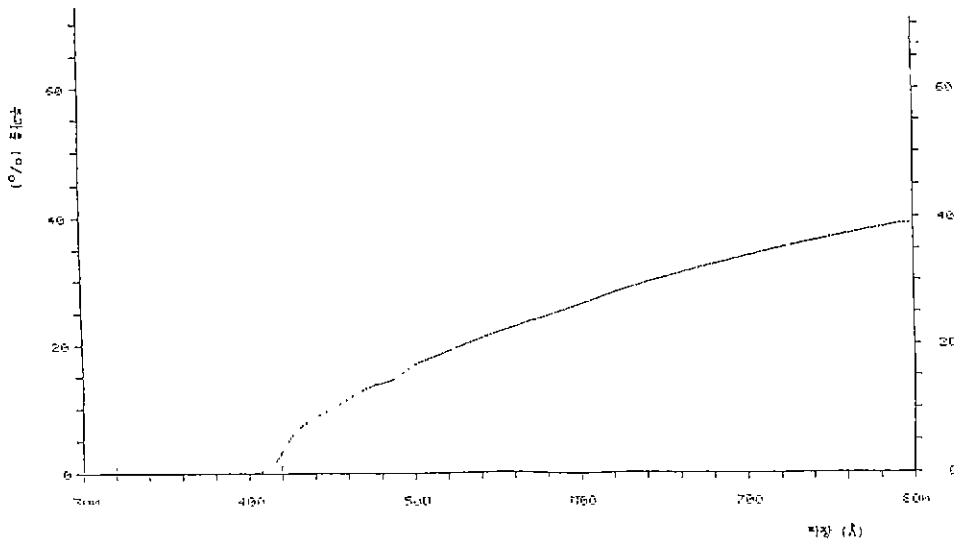


Fig.9. Optical transmittance.

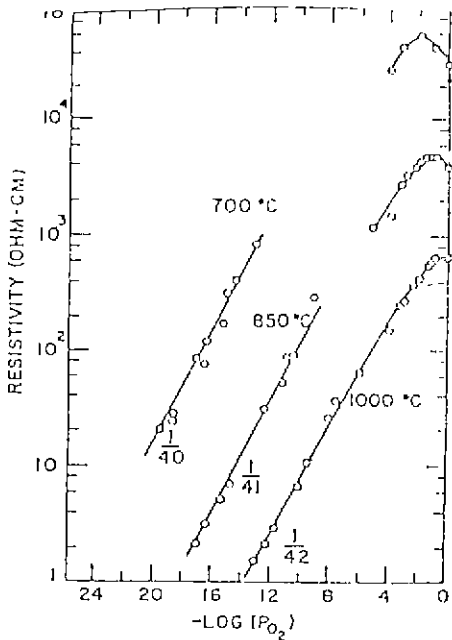


Fig.10. Resistivity of TiO₂ ceramics as a function of partial oxygen pressure at several different temperature.

공경을 거친 결정의 단면을 polishing 하여 투명도를 시각을 통해 확인할 수 있도록 한 것이다. 이 시편을 사용하여 Fig.9에 나타난 바와 같은 optical transmission을 측정하였다. TiO₂ 단결정은 산소와 같은 전자흡인성 분자를 흡착할 경우에는 전자가 TiO₂ 반도체로 부터 흡착분자로 이동하여 carrier density가 감소하고 그에 따라 전기전도도는 감소, 저항값은 증가하게 되는데 이것을 함수관계로 나타내면 다음과 같다.

$$\rho = A P_{O_2}^{1/n} \quad (n = -1/4 \sim -1/6)$$

위의 식에 따른 산소분압과 저항의 관계를 여러 온도에서 측정하여 plot 한 보고내용을 Fig.10에 나타내었다^{7,8)}.

4. 결 론

1) 본 연구에 사용한 FZ 법으로 양질의 rutile(TiO₂) 단결정 육성을 위한 최적조건은 육성속도 5-8mm/hr, 회전속도 30-40rpm 이었으며 원료봉의 sintering 은 1350°C에서 12시간, annealing 은 1100°C에서 12시간이었다.

2) 단결정의 육성방위는 [001]이었으며 [110], [010]면

에서 facet 이 잘 발달하였으며 원형에 가까운 사각형의 단결정이 성장되었다.

3) 산화되어 산소가 충분하였을 경우에는 옅은 노란색을, 산소가 부족하여 환원되었을 경우에는 짙은 갈색을 띠었다.

4) 산소의 부족여부에 따라 단결정의 색이 달라지며 그에 따른 전기전도도 및 저항값 역시 틀려졌다.

「감사의 글」

본 연구는 과학기술처 연구의 (최종 16042-4183) 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. F.A. Grant, "Properties of Rutile(Titanium Dioxide)," *Reviews of Modern Physics* 31, Num. 3, July 1959.
2. Kurt Nassau, "Gems Made by Man," Chiton, Rander, p.211 PA 1980.
3. M.A. Shulman and D.R. Hamburg Ford, "Non-Ideal Properties of ZrO₂ and TiO₂ Exhaust Gas Oxygen Sensors," Ford Motor Co. Dearborn, MI (800010).
4. A.M. Balbashov and S.K. Egorov, "Apparatus for Growth of Single Crystals of Oxide Compounds by Floating Zone Melting with Radiation Heating," *J. Crystal Growth*, 52 498-504 (1981).
5. J.A. Burton, R.C. Prim and W.P. Slicher, "The Distribution of Solute in Crystal Grown from the Melt part 1. Theoretical," *J. Chem. Physics.*, 21, 1978 (1953).
6. U.S A Patent 2, 763, 558 "Synthetic Rutile and Its Preparation," Leon Merker Sept 18, 1956.
7. E.F. Gibbon, A.H. Meitzler, L.R. Foote, DJ. Zacmanidos and G.L. Beandoin "Automotive Exhaust Sensors Using Titana Ceramics," Scientific Research Staff, Ford Motor Co (750224).
8. P. Kofstad "Nonstoichiometry, Diffusion, and Electrical Conducitivity in Binary Metal Oxides," John Willey & Sons. Inc 132-159 (1972).