

## 용액인상법에 의한 파라텔루라이트 (TeO<sub>2</sub>) 단결정 육성

손욱\*, 장영남, 배인국, 채수천, 문희수\*

한국자원연구소,

\*연세대학교, 지질학과

### Single Crystal Growth of TeO<sub>2</sub> by CZ Technique

Wook Sohn\*, Young-Nam Jang, In-Kook Bae, Soo-Chun Chae and H-Soo Moon\*

Korea Institute of Geology, Mining and Materials

\*Department of Geology, Yonsei University

#### 요 약

직경자동제어장치를 이용한 초크랄스키법에 의해 대형 TeO<sub>2</sub> 단결정을 공기 중에서 성장시켰다. 온도구배를 가능한 한 적게 한 성장조건 하에서 단결정과 도가니의 직경비율을 60~70% 범위에서 양질의 단결정 성장이 가능하였다. 이때 결정의 품질을 좌우하는 주요 요인은 인상 및 회전속도였다. 무색 투명한 고품질 단결정을 육성하기 위한 인상속도는 1.2 mm/hr 이하였고, 고액계면은 10~23 rpm 이하일 때 볼록하였으며, 25 rpm 이상일 때 오목하였다. 단결정의 성장은 {110} 방향의 종자결정을 사용하였다. 용융체 내의 백금 함량이 증가하면 조성적 과냉이 발생하여, 성장되는 결정 내에 기포가 포획되므로 성장된 단결정의 질이 저하된다. 적외선 측정결과 파수 2,000cm<sup>-1</sup> 이상에서 완전 투명하였고, 전위밀도를 측정 결과 직경자동제어를 이용한 경우 3 x 10<sup>3</sup>/cm<sup>2</sup> - 2 x 10<sup>4</sup>/cm<sup>2</sup> 로 양호하였으며 수동성장인 경우도 결정과 도가니의 직경비율이 40~45 %의 범위에서는 매우 양호하였다. 또한 포유물 등 불순물에 혼입 원인에 대하여 논하였다.

#### Abstract

Single crystals of TeO<sub>2</sub> with large diameter were grown by Czochralski technique with auto-diameter control system. The ratio of crystal to crucible was 60~70 %. The effect of critical pulling and rotation rate on the crystal quality was studied. Optimum growth parameters for high quality crystal are closely related with the thermal gradients of the interface. It was found that the suitable pulling rate was less than 1.2 mm/hr. The solid-liquid interface was convex at the rotation rate of 10-23 rpm and concave at the rotation rate of more than 25 rpm, depending on the size of crystal and crucible. The platinum concentration in the melts is one of the main factors of the constitutional supercooling and thus the bubble entrapment in the growing crystal. Growth axis was confirmed to {110} direction during the whole growth procedure. Infrared spectrometric study and dislocation density measurement by chemical etching method on the grown crystal were performed. Finally, the reasons of cooperation of striations, inclusions, and optical inhomogeneities were discussed.

### 1. 서 론

TeO<sub>2</sub>는 금홍석 구조의 α-tellurite, brookite 구조의 β-tellurite 그리고 뒤틀린 금홍석 구조를 가지는 2차 정방정계 결정인 파라텔루라이트 (the second tetragonal form with distorted rutile structure) 등 현재까지 세 가지 형태의 동질다형 (polymorphism)이 보고되었다. 파라텔루라이트는 정방정계, 공간군 D4-422에 속하고 격자상수는 a = 4.796Å, c = 7.626Å이다.<sup>1)</sup> 파라텔루라이트는 밀도가 6.01 g/cm<sup>3</sup>이며 경도는 Mohs scale로 4 이고, 또한 열팽창률의 이방성이 매우 크고 증기압이 다른 물질들에 비해 상당히 높은 물리적 특성을 보인다. 파라텔루라이트의 주요 물리적 상수를 표 1에 나타내었다.

Table 1. The physical properties of paratellurite.

|   |   |
|---|---|
| Melting point, °C   | 733   |
| Density, g/cm <sup>3</sup>                                | 6.019   |
| Hardness, Mohs scale                                      | 4   |
| Heat of fusion, kcal/mole                                 | 7.0   |
| Heat of sublimation, kcal/mole                            | 59  |
| Heat of vaporization, kcal/mole                           | 51.7  |
| Vapour pressure(solid)                                    | A = 12,3284   |
| log <sub>10</sub> P <sub>mm</sub> = A - B/T               | B = 13,222  |
| Vapour pressure(liquid)                                   | A = 10,248  |
| log <sub>10</sub> P <sub>mm</sub> = A - B/T               | B = 11,300  |
| Heat of formation, ΔH <sub>f,298</sub> , kcal/mole        | -77.75  |
| Free energy of formation, ΔF <sub>f,298</sub> , kcal/mole | -64.5   |
| Coefficient of thermal expansion, α, °C <sup>-1</sup>     | 5.5 × 10 <sup>-6</sup> <001><br>21 × 10 <sup>-6</sup> <100> |

성능지수가 PbMoO<sub>4</sub>에 비해 13배나 되며, α-HfO<sub>3</sub>와는 달리 흡습성이 없는 등 여러 가지 우수한 음향 광학적 특성으로 인하여 파라텔루라이트에 대한 연구가 활발하다. 파라텔루라이트의 음향 광학적 특성은 탄성 계수(C<sub>11</sub>-C<sub>12</sub>)/2가 작아서 {110} 방향의 횡파에 대한 탄성파 속도가 현저히 낮고, 성능지수가 상당히 높으므로 α-HfO<sub>3</sub>, PbMoO<sub>4</sub> 보다 훨씬 우수한 소재이다. 다만 음파손실이 크기 때문에 광대역에서의 사용에는 적합하

지 않다는 단점이 있다. 파라텔루라이트 단결정은 음파의 주파수 혹은 강도를 변화시켜서 회절광의 방향이나 강도 등을 변화시키는 것이 가능하므로 acousto-optic (AO) polarizer, AO 변조기, AO Q 스위치, AO tunable filter, AO 모드변환기 및 AO projector 등 광산업분야에서 매우 다양하게 응용되고 있다.

TeO<sub>2</sub> (파라텔루라이트)가 Liebertz (1969)<sup>2)</sup>에 의해 처음 육성된 후 TeO<sub>2</sub>단결정 육성시 최대 성장속도 및 최적 회전속도에 대한 많은 연구 결과가 보고되었으나, 비교적 소형 단결정에 도가니 직경과 결정직경의 비율이 0.5 이하인 경우에 국한되었다. 대형의 고품질 단결정을 육성하기 위해서는 afterheater의 구성과 온도구배, 결정직경, 결정과 도가니의 비, 육성로의 온도분포, 그리고 도가니의 형태 및 용액의 높이 등 여러 가지 인자들의 상대적 효과를 고려하여 성장 매개변수를 규명하는 것이 필요하다.

본 실험에서는 지금까지 보고된 TeO<sub>2</sub> 단결정 육성상의 문제점을 고려하여, 수동 및 자동 직경제어 방식을 이용하여 초크랄스키 육성법에 의해 대구경의 TeO<sub>2</sub> 고품질 단결정을 육성하기 위한 최적 조건을 규명함으로써, 실용화를 위한 자료를 제공하고자 하였다.

### 2. TeO<sub>2</sub> 단결정 육성

#### 1.1. 단결정 성장장치

본 실험에서 사용한 초크랄스키 결정육성장비 (그림 1)는 한국자원연구소와 러시아의 결정학 연구소 (Institute of Crystallography, Russian Academy of Science)의 공동연구에 의해 유럽 표준규격에 맞도록 시제품으로 제작된 것을 사용하였다.

본 장비의 회전장치는 직류 전동기를 이용해 10-99 rpm의 범위 내에서 좌우회전이 가능하며, 인상장치는 0.1-150 mm/hr 범위 내에서 인상속도를 자유롭게 조절할 수 있으며, 모두 computer에 의해 조절된다. 특히 인상작업은 기어 장치가 없어 접촉 없는 구동이 가능하며, 고속 및 저속에서 동시에 작동될 수 있는 특수 모터를 사용함으로써 무진동 상태에서 단결정을 성장

## 용액인상법에 의한 파라텔루라이트 (TeO<sub>2</sub>) 단결정 육성

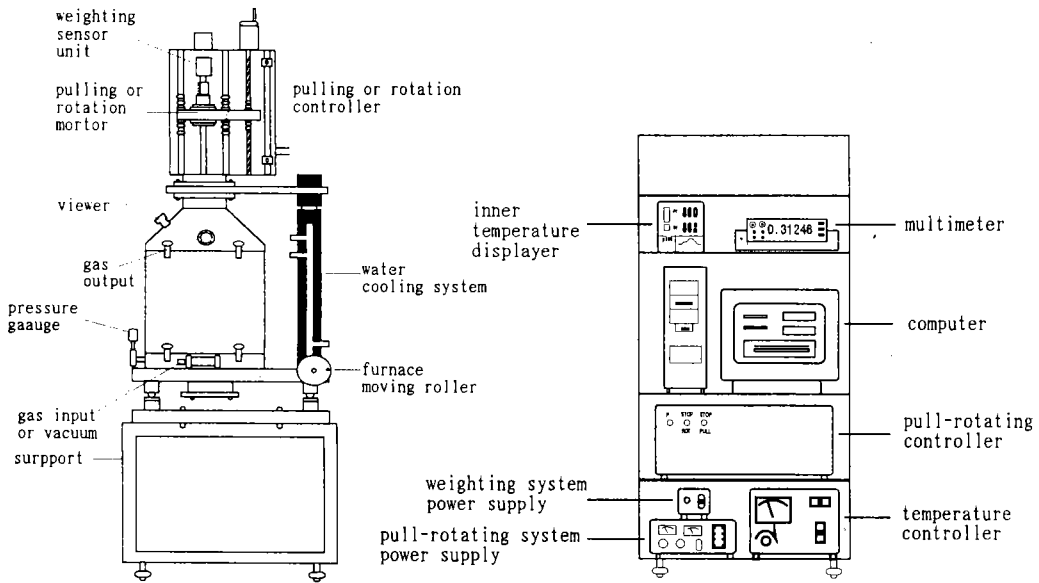


Fig. 1 Schematic diagram of Czochralski system used in this study.

시킬 수 있다.

TeO<sub>2</sub>는 용융점이 733°C로 비교적 낮은 온도에서도 육성 작업이 가능하므로 전기적 효율이 높으며, 온도구배가 적은 저항 발열체 Ni-Cr 히터를 사용하였다. 로 내의 온도유동을 적게하기 위하여 내경 60 mm의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 튜브를 수직으로 장치하였고, 온도조절용 CA 열전대를 튜브 바깥 쪽에 위치시켜 온도는 computer program 혹은 Protherm controller를 사용하여 ±0.5 °C의 오차범위 내에서 온도 조절이 가능하였다. 자동 직경제어 시에는 무게변화에 의해 컴퓨터에서 나오는 신호 (controlling voltage)에 따라 자동적으로 전기로 출력력을 조절하도록 하였다.

무게변화에 따른 직경제어의 경우는 ± 0.07 mv/g의 민감성을 갖도록 load cell에 전력공급을 조절하였다. 백금 도가니의 크기는 80 x 80 mm과 50 x 64 mm인 것을 사용하였고, 또한 대형의 고품질 단결정을 육성하기 위해 세라믹 screen과 높이 50 mm의 afterheater를 전기로 위에 설치하여 가급적 온도구배를 줄였다. 또한 용액온도의 안전성과 가열입력전원에 대한 응답완화시간은 각각 0.5°C 이내 그리고 10-15 min.였다.

### 2.2. 자동직경제어 (auto-diameter-control process)

성장 중의 결정의 무게변화는 seed holder의 상부에 연결된 load cell에 의해 감지되며 그 신호는 multimeter를 거쳐 컴퓨터에 전달된다. 컴퓨터에 들어온 아날로그 신호는 ADC (analog digital converter)에 의해서 디지털 신호로 바뀐 후 Pascal 언어로 작성된 자동직경제어 프로그램에 의해 처리되어, 성장결정의 무게 값으로 환산되며, 이 값으로부터 단결정의 성장속도 및 직경 등 여러 가지의 매개변수 값들이 계산된다. 또한 실제 결정의 성장속도와 의도된 성장속도의 차이인 "Difference"로부터 PID 제어방식에 의해 "Heater Controlling Voltage" 값이 계산되는데, 이 값은 전기로 출력력을 제어하기 위한 신호로서 DAC (digital analog converter)를 거쳐 전기로의 power supply로 보내지게 된다. 그리고 마지막 단계로 power supply는 "Heater Controlling Voltage"에 따라 전기로에 전원을 공급하게 되며 이러한 일련의 과정이 닫힌 계 (closed system)를 구성하여 계속 작동하게 된다.

### 3. 실험조건

일련의 단결정 육성 실험은 그림 2의 결정 육성 공정에 따라 실시하였다. 사용한 출발물질은 99.9999 % 순도의 러시아 제 TeO<sub>2</sub> 분말 시약이었으며, 약 500°C에서 8시간 동안 하소시킨 후 분말시료를 한 두 차례의 용융을 통하여 백금 도가니 부피의 약 90%가 되도록 충전하였고, 자동직경제어 때는 단결정 직경과 도가니 직경의 비율이 0.6-0.7, 그리고 수동제어 때에는 0.2가 되는 조건 하에서 성장시켰다. 가급적 전위(dislocation) 밀도를 줄이기 위해 {110} 방향의 종자결정을 사용하였다.

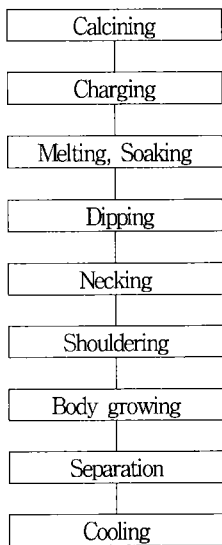


Fig. 2. Experimental procedure for the single crystal growth by Czochralski method.

그림 2에서 보여주는 바와 같이 자동직경제어에 의한 단결정 성장실험의 공정과정에서 necking 과정까지는 수동 제어방식과 동일하다. Shouldering의 과정은 수동 및 자동직경제어방식에 의해 실시했는데, 수동 제어과정에 의해 용액의 온도를 서서히 내려 결정의 직경을 크게 하여 성장속도가 약 4g/hr 이상이 되면 자동 직경제어방식에 의해 육성하였다. 이는 컴퓨터 제어 프로그램에 성장속도의 변화율 (coning값, g/hr<sup>2</sup>)을 입력하여 일정한 비율로 결정의 직경이 늘어나도록 하였다. 성장되는 단결정의 직경이 원하는 크기에 도달하

면, 성장 매개변수 중에서 성장속도의 변화율 (g/hr<sup>2</sup>)을 조정하여 이것을 유지시킴으로써, body growing을 시행하였다. 이때부터는 P, I, D 값을 상황에 따라 적절히 조절하였다. 단결정이 적당한 길이로 성장되면, 결정을 잡자기 10 mm 정도 인상시켜서 melt로부터 분리시켰다.

#### 4. 디지털 제어 프로그램

본 실험에서 사용된 직경자동제어 프로그램에서는 우선 Load cell에서 측정된 결정의 무게신호는 컴퓨터로 보내져 ADC에 의해 디지털화된다. 이 디지털 데이터로부터 기계적 noise를 제거하기 위해 filtering (LP filter) 과정을 거쳐 Δt 초 동안의 평균 무게가 계산되어 Weight 값으로 매 초마다 산출된다. 이와 같이 계산된 Weight 값, W<sub>i</sub>는 당시의 상황 조건에 따라 최소자승법 (Least Square Method)이나 평균법 (Averaging method)에 의해 성장속도(growth rate, g/hr)로 계산된다. 당시의 상황조건이란 계산된 성장속도와 의도된 성장속도의 차이의 절대 값이 주어진 한계 값보다 작고 이전의 차이 값과의 차이가 0.3보다 작은 것을 말하며 이 조건이 만족되면 최소자승법에 의해 계산되며, 이 조건을 만족하지 않을 경우는 평균법에 의해서 결정의 성장속도가 구해진다.

먼저 최소 자승법의 경우는 i번째 시간의 구간에서 최근의 N개의 무게 값인 W<sub>i</sub>~W<sub>i-N+k</sub>을 지나는 최소자승 직선의 기울기를 구하는데 이 기울기는 성장속도 G<sub>i</sub>가 되며 다음 식에 의해 구해진다.

$$G_{i\sim} = \sum_{k=1}^n \frac{(2k - N - 1)W_{i-N+k}}{N(N^2 - 1)\Delta t/6} \quad (\text{equ.1}) \quad (1)$$

프로그램 상에서는 위 식 (1)은 다음과 같이 계산된다.

$$\begin{aligned}
 s\_t &:= (n\_approx/2) * (n\_approx+1); \\
 s\_t2 &:= (n\_approx*2+1) * s\_t/3; \\
 last\_a &:= last\_a \hat{+} next;
 \end{aligned}$$

```

last_a^.res:=w_filtered;

w1_lsm:=0; w_lsm:=0;
For i:= 1 to n_approx Do Begin
last_a:=last_a^.next;
w1_lsm:=w1_lsm + last_a^.res * 1;
w_lsm:=w_lsm + last_a^.res;
End;
old_w:=w_lsm/n_approx;
Gi:=3600*(s_t*old_w
w1_lsm)/(s_t*s_t/n_approx-s_t2);
    
```

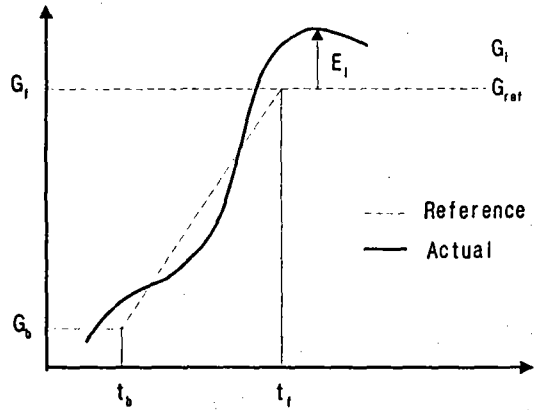


Fig. 3. Definition of the growth rate control error.

위에서 n<sub>approx</sub>는 식(1)의 N에 해당하며 단결정의 성장속도를 g/hr 단위로 계산하기 때문에 Δt는 1/3600가 된다. 또한 단순히 평균법을 사용할 경우는 다음과 같이 구한다.

보내지는 출력 조절신호의 값 (Heater controlling voltage) 역시 이 "Difference" 값으로부터 계산되므로 매우 중요하다. 따라서 "Difference" 값은 자동 직경제어 시 과거, 현재 및 미래상황을 판단, 예측할 수 있는 기준이 된다.

```

w_aver:=w_aver+w;
If j_v >= n_aver Then Begin
w:=w_aver/j_v;
w_aver:= 0;
Gi:=3600*(w-old_w)/j_v
old_w:=w; j_v:=0;
End;
Inc(j_v);
    
```

이러한 차이 값을 처리하는 알고리즘 (algorithm)은 여러 가지가 있을 수 있으나 가장 일반적인 방법은 3 모드 제어법 (3 mode control law, 혹은 PID 법)으로, 일정시간 i의 제어작업 R<sub>i</sub>는 "Difference"의 비례, 미분, 그리고 적분과 상수의 합으로, 다음과 같이 표현된다.

위에서 n<sub>aver</sub>는 평균법으로 계산할 데이터의 개수이며, j<sub>v</sub>는 현재까지 더한 데이터의 개수를 나타낸다. 이상에서 구해진 성장속도 (G<sub>i</sub>)는 컴퓨터 프로그램 상에서 입력되는 의도된 성장속도 (task or reference growth rate)와 비교되어 "Difference", E<sub>i</sub>가 산출된다 (그림 3).

$$R_i = K_0' + K_E' E_i + K_D D_i + K_I' I_i \quad (2)$$

$$D_i = \frac{E_i - E_{i-1}}{\Delta t} \quad (\text{differential})$$

$$I_i = \sum_j E_j \Delta t = I_{i-1} + E_i \Delta t \quad (\text{integral})$$

식 (2)에서 K<sub>0</sub>' , K<sub>E</sub>' , K<sub>D</sub>와 K<sub>I</sub>'는 실험중 어느 순간에나 임의로 바꿀 수 있는 매개변수이다. 위의 일련의 과정에 해당하는 프로그램은 다음과 같다.

$$E_i = G_i - G_{ref}$$

```

integral:=integral + Ei/3600;
u_int:=k_int*integral; (integral)
u_prop:=k_prop*diff; (proportional)
u_dif:=k_dif*(diff-old_dif)*3600; (differential)
Ri:=u_prop + u_int + u_dif;
heater_base:=heater_base + Ri/900;
    
```

이 "Difference" 값은 현재 진행 중인 단결정 성장과정의 양호정도를 알려주는 척도가 되고, 현재까지의 결정성장의 종합적 진행상황인 '인테그랄 (integral)'과 결정성장을 의도대로 진행시키기 위해 power supply에

CZ AUTO-DIAMETER CONTROL PROCEDURE

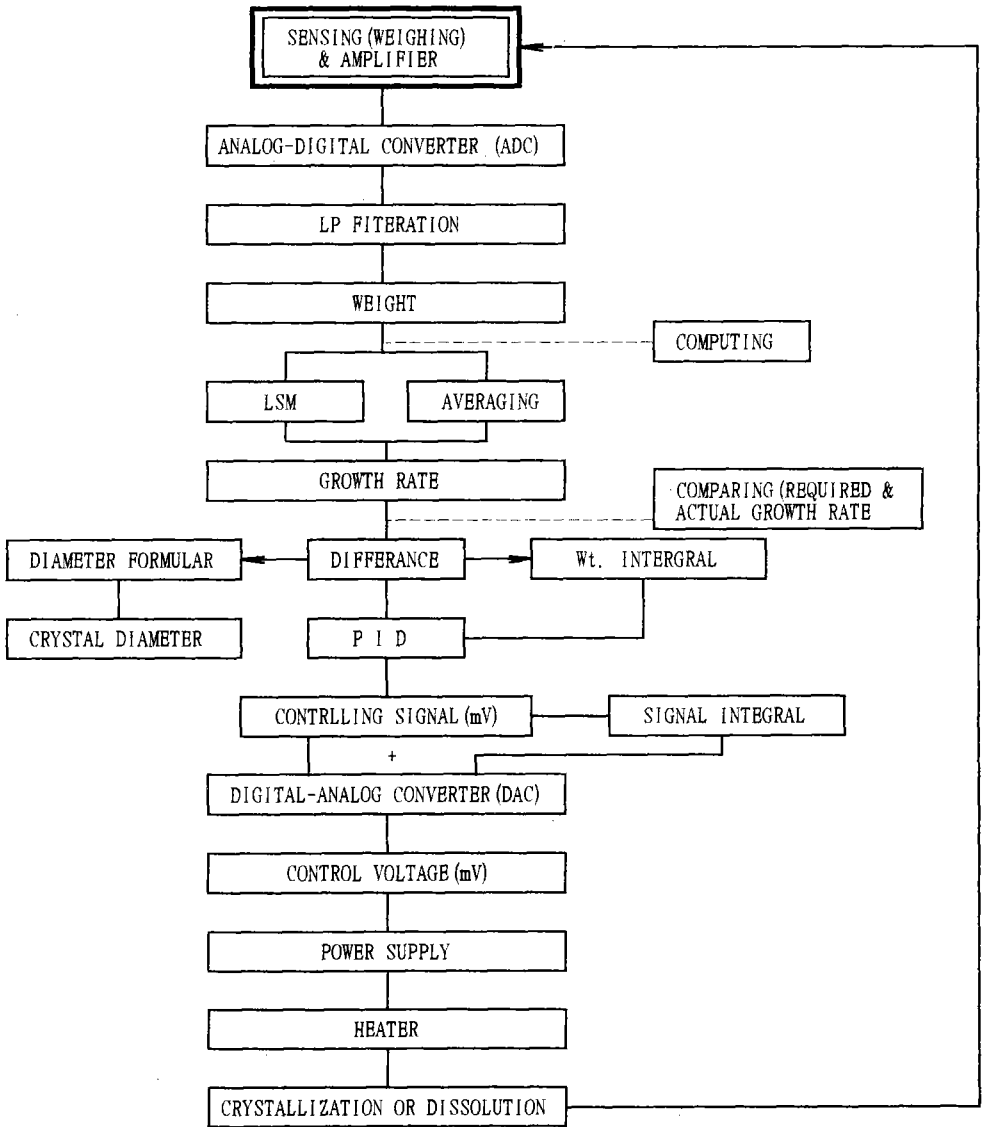


Fig. 4. The flow chart of auto-diameter control system.

$$\text{full\_volt} = \text{heater\_base} + R_i \quad (3)$$

본 실험에서는 육성과정에서  $K_0$ 은 '0'으로 주었으며  $\Delta t$ 값은 1/3600으로 계산하였다. 또한  $R_i$ 로부터 전기로의 출력을 조절하는 full\_volt (heater controlling

voltage)가 계산되는데 식 (3), 계산된 full\_volt는 DAC를 통과해 아날로그의 신호로 바뀐 후, 전기로의 power supply로 보내져 단결정의 직경을 제어하도록 한다.

결정의 직경이 일정하게 유지되는 Body growing 부

Table 2. The growth parameters and specifications for the grown crystals selected.

| sample #<br>items    | A2    | B4    | B5   | C1   | C2    | C5    | C6    | C8    | C10   | C11   | C12   | C13   |
|----------------------|-------|-------|------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| pulling rate(mm/hr)  | 1     | .8    | .8   | 1-.7 | .7    | .7    | .7    | .7    | 1.2   | 1.6   | 1     | 1     |
| rotation rate(rpm)   | 15    | 30    | 35   | 20   | 17-23 | 20-23 | 20-23 | 20-22 | 20-23 | 20-19 | 20    | 20    |
| cry. length(mm)      | 77    | 45    | 43   | 24   | 66    | 47    | 33    | 47    | 57    | 62    | 30    | 140   |
| cry. diameter(mm)    | 49    | 21    | 18   | 35   | 35    | 33    | 33    | 31    | 30    | 28    | 29    | 30    |
| interface shape      | -0.05 | +0.31 | 0.0  | -    | -0.04 | -0.03 | -0.08 | -0.02 | -0.66 | -0.04 | -0.05 | -0.04 |
| cry. weight(g)       | 589   | 53    | 39   | 98   | 273   | 140   | 102   | 144   | 169   | 143   | 62    | 108   |
| melt used(%)         | 45    | 13    | 9.   | -    | 53    | 30    | 26    | 38    | 45    | 26    | 16    | 23    |
| shouldering angle(°) | 31.8  | 44.3  | 43.5 | 74   | 42    | 55    | 66    | 55    | 50    | 28    | 46    | 57    |
| afterheater          | x     | x     | x    | x    | o     | o     | o     | o     | o     | o     | o     | o     |
| running time(hrs)    | 52    | 49    | 50   | 24   | 55    | 49    | 31    | 43    | 36    | 29    | 24    | 34    |
| transparency         | G     | E.    | E.   | G    | E.    | E.    | E.    | E.    | G     | G     | G     | E     |

The numbers of the interface shape indicate the value of concavity(-) and convexity(+) H/D of the grown crystals. Abbreviations: Cry, crystal; E, excellent; ; G, good.

분에서는 성장속도가 일정하므로, 원하는 결정성장속도 값을 처음에 입력하면 되지만, 자동 직경제어가 시작되는 shouldering 중간 부분부터는 결정의 직경을 최종 성장결정의 직경으로 계속적으로 증가시켜야 하기 때문에 이것에 비례하여 제어 프로그램 내의 의도된 성장속도 값 (task or reference growth rate)도 계속적으로 증가시켜야 한다. 이러한 경우는 성장속도의 시간에 대한 미분값 (g/hr<sup>2</sup>)을 입력하여 성장속도가 이 값에 따라 연속적으로 증가되도록 하였다. 여기서 성장속도의 시간에 대한 미분값을 "coning" 값 (delta\_G<sub>ref</sub>)이라 하며 프로그램 상에서 다음과 같이 1초에 해당하는 값으로 환산시켜 의도된 성장속도 값을 1초마다 증가시키도록 하였다.

$$G_{ref} = G_{ref} + \text{delta\_}G_{ref}/3600;$$

결정의 직경이 최종의 값에 도달하면 coning값을 '0'으로 입력시키거나 이러한 제어의 작동을 해제시켜 body growing 단계가 수행되도록 했다. 또한 컴퓨터에 의해 제어되는 동안 총 성장시간, 단결정의 무게와 직경, 성장속도, heater controlling voltage, integral 및 온도 등이 20초 간격으로 자동 기록되며, 이 자료는 결정성장 완료후 성장상황을 분석하는데 기초적인 자료가 된다. 이상의 자동직경제어과정을 그림 4에 일괄적으로 표시하였다.

## 5. 실험결과 및 고찰

본 실험을 통하여 육성된 단결정 중에서 13개의 대표적 단결정들의 주요 자료를 표 2와 그림 5에 제시하였다. 이중 A2의 단결정은 80 × 80 mm인 도가니에서, 그리고 나머지 단결정은 50 × 64 mm인 도가니에서 육성시킨 것이다. 또한 B4와 B5는 수동방식에 의해서, 그리고 나머지 단결정은 자동직경제어방식에 의해 육성시킨 단결정이다. 본 실험에서는 인상속도를 0.7, 1.0, 1.2 및 1.6 mm/hr 등으로, 회전속도는 수동방식 즉 직접 온도제어를 통한 직경제어시에는 30-35 rpm, 컴퓨터에 의한 자동직경 제어시에는 20-25 rpm의 범위에서 육성하였다. 수동과 자동 직경제어방식에 따라 그리고 단결정의 직경에 따라 온도구배 및 대류의 평형관계, afterheater 구성 등 여러 가지의 성장 매개변수가 다르므로 회전수도 적절히 선택해야 한다.

### 5.1 자동직경제어

본 실험에 사용된 자동직경제어 프로그램은 단결정을 성장시키는 동안 매초마다 단결정의 무게 (g), 직경 (cm), 성장률 (g/hr), controlling voltage (mv) 및 인테그랄 (integral) 등의 성장 상황에 대한 중요 매개변수를 모니터에 표시하고, 매 20초마다 기록한다. 이러한

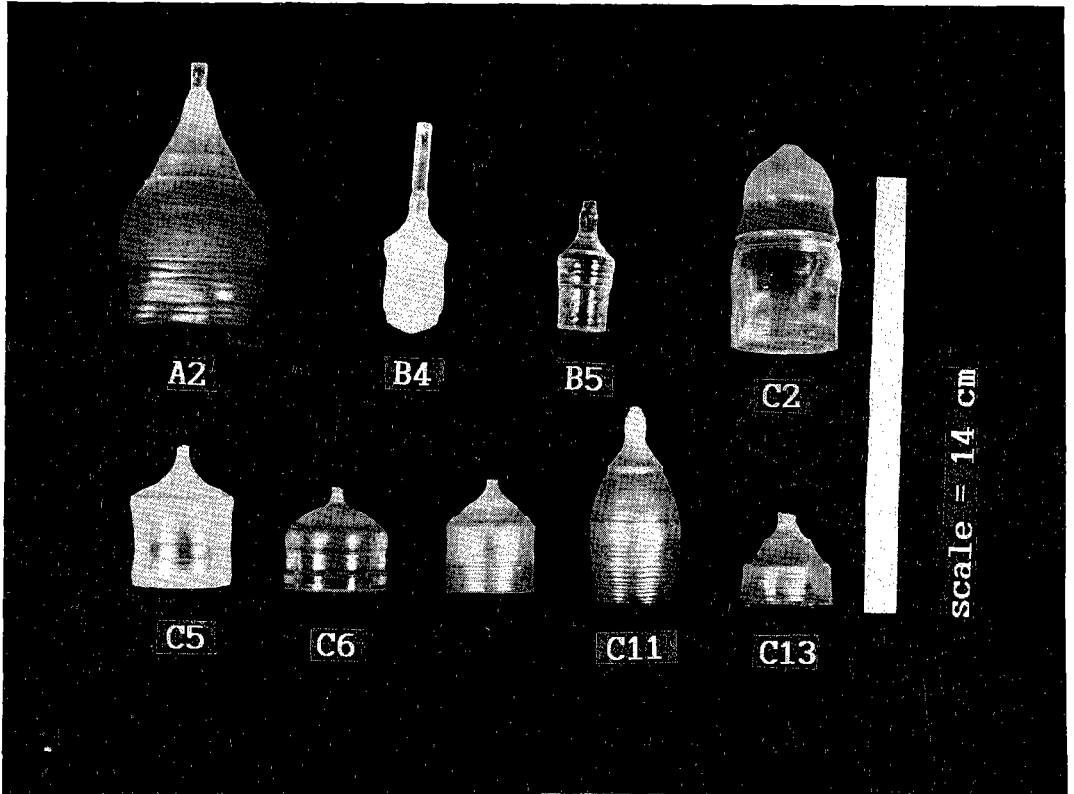


Fig. 5. The photograph of grown crystals in this study.

매개변수 값들은 상호 긴밀한 관계가 있다 (그림 6).

진술한 바와 같이 단결정의 무게와 단결정의 성장률을 제외한 모든 값이 실제 성장속도(actual growth rate)와 의도된 성장속도 (task or reference growth rate)의 차이인 "Difference"에서 계산되기 때문이다. "Difference" 값은 의도된 단결정 성장으로부터의 이탈 정도를 의미하므로, 현재 진행 중인 단결정 성장의 상황을 지시하는 역할을 하며, 차이 값의 시간에 대한 적분값인 인테그랄은 자동직경제어에 의한 육성 시점으로부터 현재까지의 단결정육성의 총체적인 진행상황을 의미한다. 따라서 단결정육성시 차이 값과 인테그랄 값을 이용하여 PID값, "Approximation" 값, Low Pass Filter 값 등을 비롯한 여러 성장조건을 매우 효과적으로 제어할 수 있었다.

그림 7은 실제 성장된 단결정과 성장중 기록된 성장 상황 값들과의 관계를 나타낸 것이다. 기록된 값과 실제 성장된 단결정과는 밀접한 관계가 있음을 알 수 있

으며, 특히 단결정의 직경 값은 실제 성장한 단결정의 실측 값과 동일했으며, 또한 자동직경제어 시점부터 모든 영역에서 거의 변동이 없었던 인테그랄 값은 단결정 육성이 각 단계에서 의도대로 제어되었음을 의미한다.

그림 8은 수동 및 자동직경제어에 의해 육성된 단결정의 표면에서 관찰되는 growth striation을 나타내고 있다. Growth striation이 용액 내에 존재하는 자연대류와 강제대류의 상호작용에 의해 고액계면에서의 용액온도의 변동이 발생하며,<sup>3)</sup> 용액온도의 변동에 의해 단결정의 성장도 변동하게 되어 형성된다. 수동방식으로 키운 단결정의 표면에서는 이러한 growth striation의 시간에 대해 불규칙적인 반복을 보인 반면, 자동직경제어방식에 의해 육성된 단결정의 표면에서는 그 반복의 주기가 짧고 일정하였다. 따라서 컴퓨터 제어방식이 수동식 온도제어법에 비해 보다 안정적인 육성환경을 제공함으로써 재현성있는 단결정 육성이 가능하였다.



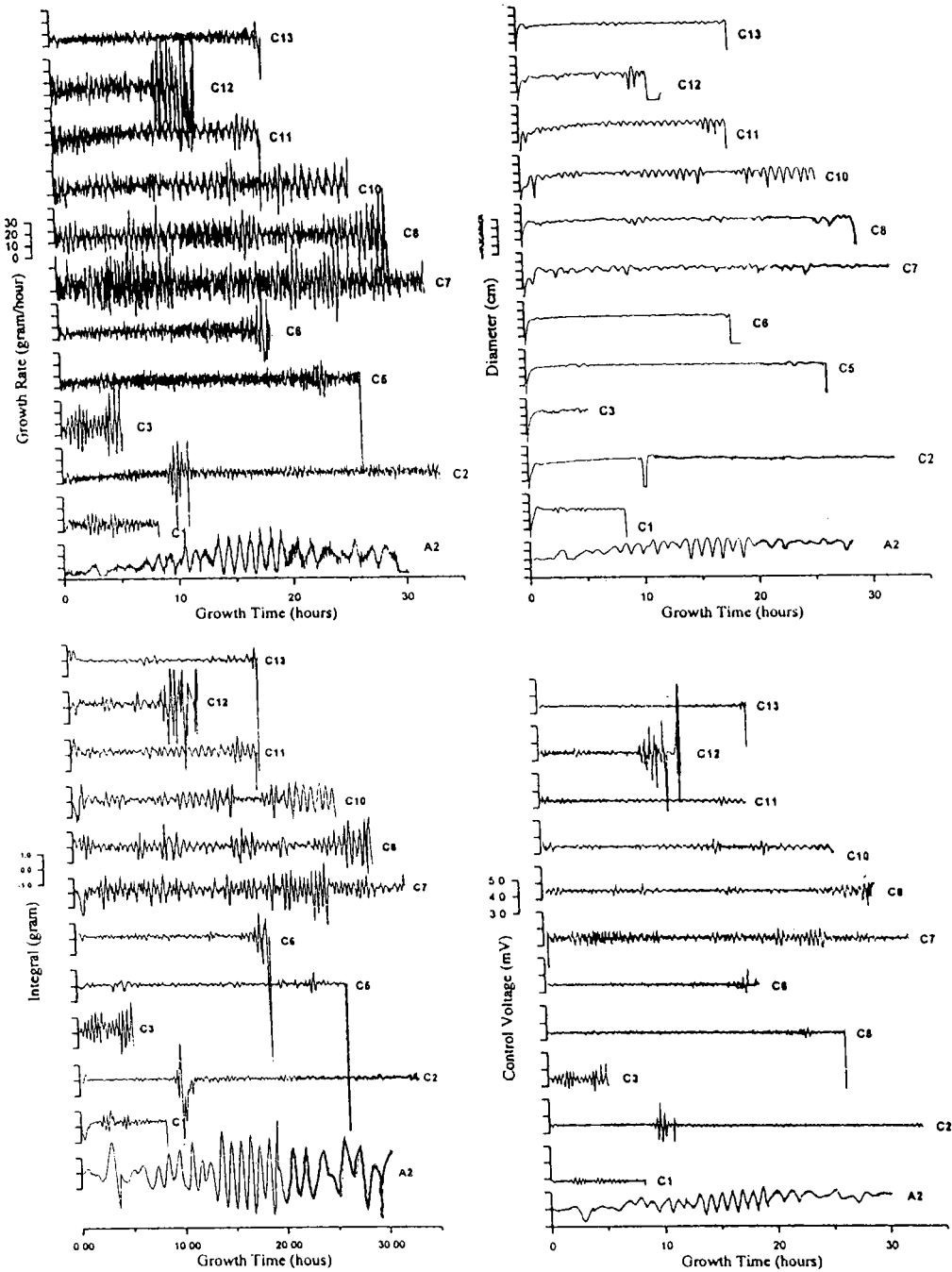


Fig. 6. Patterns of growth parameters recorded during the growth procedure in this study.



그림 9은 {110} 방향으로 육성한 단결정으로서 shoulder 부위에 생성된 growth ridge와 이들의 생성 기구를 설명하는 스테레오 투영상이다. 스테레오 투영상에 투영된 면들이<sup>4)</sup> 이루는 각도가 실제 단결정의 growth ridge 간의 각도와 일치한다는 사실에서 growth ridge는 다른 면들보다 성장속도가 빠른 {110} 면들의 성장흔적이며, 이 단결정이 정확히 {110} 방향으로 성장되었음을 나타낸다. 성장한 단결정의 성장축에 수직되게 약 1 mm 두께로 절단하여 X-선 회절분석을 실시하였으며 그 결과 (그림 10) peak들이 {110} 면 뿐이므로 단결정이 {110} 방향으로 성장되었음을 지시한다. 또한 성장된 단결정의 분말에 대한 XRD 회절분석결과는 JCPDS 자료와 일치하였다.

5.2 단결정과 melt 내의 백금의 함유량과 그 영향

성장된 TeO<sub>2</sub> 단결정 내로 포획된 백금의 함유량과 인상속도와의 관계를 알아보기 위하여 ICP (Induced coupled plasma)를 통하여 백금의 함유량을 분석하였다 (표 3). 분석기기는 호주 Labtan사의 모델명 710 ICP-AES이다. 성장시킨 결정중 인상속도별 0.7mm/hr 인 두개의 결정과 1.2 mm/hr인 10g의 시료를 왕수에 용해시켜 불순물의 함량을 측정하였다. 그 결과 단결정 내의 불순물 (백금) 함유량은 회전속도가 일정할 때 인상속도에 비례하며, 특히 인상속도와 회전수가 같다 하더라도 Pt의 함량은 melt를 사용한 시간 즉 충전 횟수

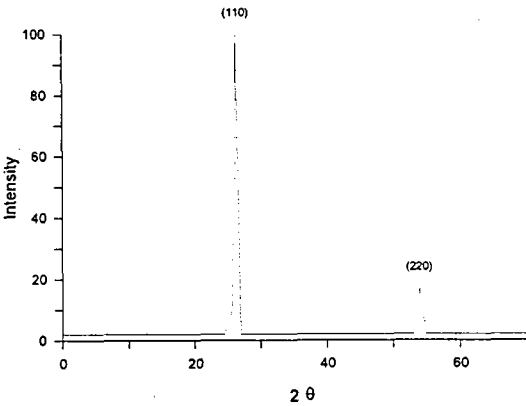


Fig. 10. X-ray diffraction pattern of the grown crystal which is cut perpendicular to the growth direction.

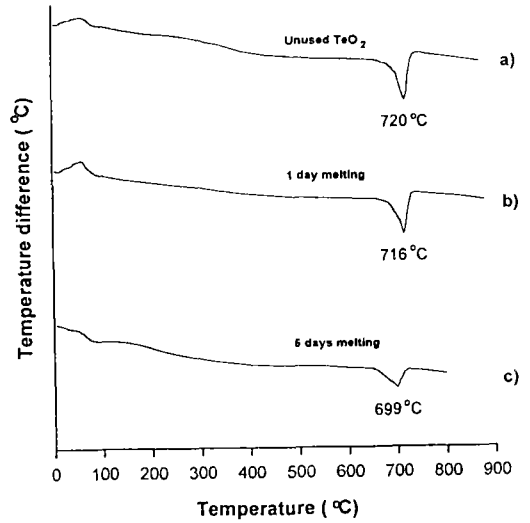


Fig. 11. Experimental results of differential thermal analysis(DTA) : a) powder which is not used. b) melts which is used 60 hr long c) melts which is used 120 hr long.

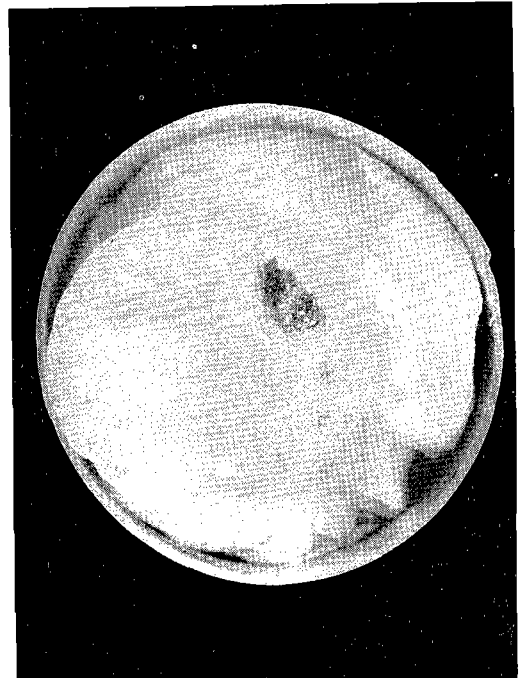


Fig. 12 The results of constitutional supercooling from the increase of impurity in the melts.

에 비례했다.

또한 성장시간의 증가에 따른 파라텔루라이트의 용점의 변화를 알아보기 위한 differential thermal analysis (DTA) 측정을 실시하였다. 일본 Chyo Balance 사의 DTA 측정기기 (모델명: TDC-H)를 사용하였으며 승온속도는 분당 8.9 °C 이었다. 전혀 용융을 시키지 않은 분말, 백금 도가니에서 용융하여 각각 24 시간, 120 시간 유지시킨 시료 등 3개 모두 동일한 조건 하에서 열적 특성을 측정하였다 (그림 11). 측정의 결과는 용융 후 유지시간이 증가됨에 따라 파라텔루라이트의 용점이 낮아지며, 120 시간 동안 유지시킨 것과 전혀 용융을 시키지 않은 시료 사이에는 20°C 정도의 차이를 보인다. 일반적으로 도가니로부터 백금이 용해되므로 성장된 TeO<sub>2</sub> 단결정과 melts 내에 백금이 포획되며,<sup>5)</sup> 용액내의 백금의 함량은 성장시간에 비례하여 높아지고, 이러한 백금의 용해는 결과적으로 조성적 과냉 (constitutional supercooling)을 야기하여, 파라텔루라이트의 용점이 낮아지는 원인으로 생각된다.

단결정 C13은 성장 도중 저절로 용액으로부터 분리되어 성장이 중단되었는데, 이러한 현상은 용액 내에서 계속적으로 증가된 백금은 (특히) 단결정의 주변부에서 조성적 과냉을 야기시켜 결정화 반응을 방해하므로써 성장이 중단된 것으로 해석할 수 있다 (그림 12).

### 5.3. 전위밀도 측정

성장시킨 단결정의 전위밀도를 알아보기 위해 etching 실험을 실시하였다. 사용한 기기는 독일 Leitz 사의 간섭 현미경으로 모델명은 LABORUX S이며 성장시킨 단결정 중에서 투명한 일부분을 선택하여 성장축에 수직되게 약 1 ~ 2 mm 두께로 절단한 후, 3000 mesh와 6000 mesh에서 각각 연마 (polishing)하였다. 그 후 시료를 50°C의 15 % NaOH 용액에 약 2 ~ 3 분 담가 etching 하였다 (그림 13).

3개의 단결정 각각의 전위밀도는 우수한 경우 수

| 시료번호 | 인상속도(mm/hr) | 백금 함유량(ppm) | 충진횟수 |
|------|-------------|-------------|------|
| C2   | 0.7         | 9.753       | 1    |
| C7   | 0.7         | 14.03       | 3    |
| C10  | 1.2         | 77.45       | 6    |

10<sup>3</sup>개/cm<sup>2</sup>의 값을 보여 양호하였으며, 보통의 것도 수 10<sup>4</sup>개/cm<sup>2</sup>의 값을 보였는데 이 값은 상용(商用) 파라텔루라이트의 전위밀도와 비슷한 수준이었다. 수동방식으로 성장시킨 직경 10-12 mm 단결정의 경우는 10-20 개/cm<sup>2</sup> 범위였으므로 직경 대 도가니 비율이 20 % 이하인 경우 매우 우수한 단결정육성이 가능하였다. Etch pits의 직사각형 모양은 파라텔루라이트가 정방정계임을 시사한다.

### 5.4. 적외선 분광분석

성장시킨 단결정의 적외선 영역에서의 광 투과율을 알아보기 위해 Infrared spectrum (IR)을 측정하였다. 사용한 기기는 미국 Mattson사의 모델명 Research Series FT-IR이고 성장시킨 단결정을 1 cm × 1 cm × 1 cm 크기의 입방체 형태의 시료와 분말 시료로

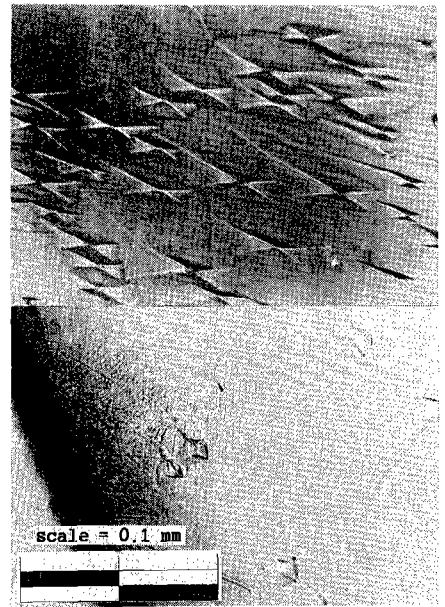


Fig. 13 The interface microscope image of etch figures of paratellurite crystal, showing the tetragonal symmetry. a) crystal grown by auto diameter control system with the pulling speed of 1.2 mm/hr. Diameter of crystal  $\Phi = 35$  mm, b) crystal grown manually with the pulling speed of 0.7mm/hr. Diameter of crystal  $\Phi = 18$  mm.

만들었으며 입방체의 시료는 측정할 면을 광학연마하였다. 그리고 각각의 시료에 대해서 400 ~ 4000 cm<sup>-1</sup>의 파수영역에서 측정하였는데 특히 입방체 형태의 시료는 성장축에 수직인 면인 (110)면에 대해 측정하였다 (그림 14). 분말시료의 경우 파수가 약 700 cm<sup>-1</sup> 이상의 영역에서, 그리고 입방체 시료의 경우는 약 1700 cm<sup>-1</sup>의 파장부터 가시광선 부분까지 투명하였다.

### 5.5. 성장조건과 기포의 포획

파라텔루라이트는 점도가 높고 확산률이 낮으며 Prandtl 수가 매우 크므로 단결정의 질을 좌우하는 주요 요인은 성장하는 단결정의 고액계면의 모양, 회전수, 인상속도 및 온도구배 등과 연관이 깊다.<sup>6)</sup> 위의 요인들은 단결정의 성장이 진행되는 과정에서는 용액의 양이 축소됨에 따라 용액의 열 분포와 열의 대류가 변화하고 결과적으로 고액계면의 모양과 함께 결함밀도 역시 변화되므로 회전수를 바꾸어야 한다.

본 실험에서는 단결정의 성장이 진행되면서 회전수를 점차 감소시켜 주어 고액계면을 평탄하게 유지시켜 결함 발생을 억제시켰다. 성장된 단결정의 대부분은 고액계면이 평탄하거나 약간 오목하였으므로, 기포가 없

는 단결정을 얻을 수 있었다. 단결정 B4의 경우는 고액계면이 볼록함에도 불구하고 기포가 발견되지 않았는데 이것은 단결정 직경 (20 mm)과 도가니 직경 (50 mm)의 비율이 20 % 이하이기 때문으로 판단되었다.

성장시킨 단결정 중에서 거시적으로 반투명한 시료 내의 결함을 알아보기 위하여 실제 현미경으로 관찰하였다. 그림 15에서 보는 바와 같이 불투명한 단결정은 일반적으로 초기 성장부분으로부터 끝 부분으로 갈수록 투명도가 감소하며, 말단에 가서는 불투명하게 되었다. 이러한 투명도의 변화를 알아보기 위하여 반투명한 시료의 body 부분으로부터 성장축에 수직하게 두께 약 1 mm의 디스크를 3 개 절취한 후, 각각 양면을 경면 연마하여 관찰하였다.

그림 16에서 보는 바와 같이 TeO<sub>2</sub> 단결정의 투명도는 기포의 존재에 의해 좌우된다. 기포는 성장초기에 단결정의 중심부에 집중되며 성장이 진행할수록 점차 단결정의 주변부로 이동하여, 결국 표면부에 집중적으

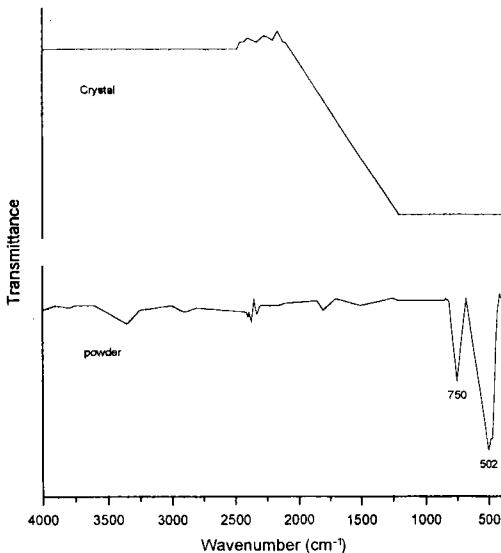


Fig. 14. Infrared spectrometry of the paratellurite crystal and powder.



Fig. 15. Inclusions and bubbles in the grown crystal observed under binocular.

로 분포되어 있었다.

또한 기포와 내포물은 cellular texture 와 관련이 깊다는 것을 확인할 수 있으며 (그림 16) 검은 색을 띠는

내포물은 불안정한  $\text{TeO}_2$  상으로 판단되었다.

또한 기포의 양의 변화도 상단에서 하단으로 갈수록 증가하는 경향을 보이며 이는 성장된 단결정에서 말단

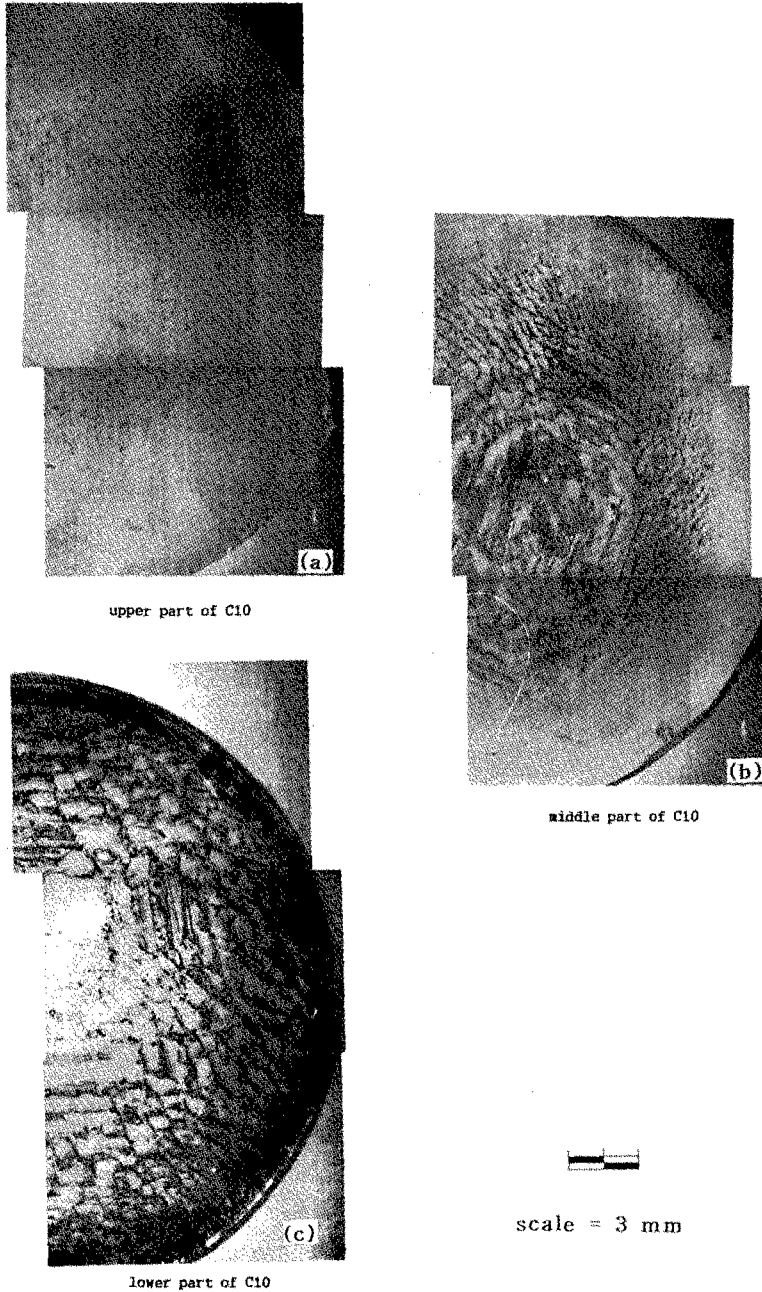


Fig. 16. Change of bubble distributions along the growth axis. The inclusions and bubbles are closely related with the cellular texture.

부로 갈수록 투명도가 감소하는 사실과 일치한다. 본 실험에서의 기포 포획의 주요 원인은 결정의 성장이 진행됨에 따라서 용액의 수면 하강으로 노출된 도가니 벽면은 추가적인 afterheater로 작용하여 고액계면 부근의 열구배 축소에 의한 melts의 과냉과 또한 용액내의 백금 함량의 증가에 의한 조성적 과냉이었다. 특히 조성적 과냉은 cellular texture를 생성시키며,<sup>5)</sup> 이러한 불안정한 성장조건에서는 기포가 용액내로 확산되지 않고 성장하는 단결정 내로 포획되게 된다. 따라서 성장초기의 성장조건을 유지한 채 계속적으로 단결정을 성장시키는 것은 바람직하지 않으며,<sup>7,8)</sup> 단결정의 성장이 진행됨에 따라 성장조건들을 알맞게 재조정해야 했다.

회전수가 일정할 때 TeO<sub>2</sub> 단결정의 품질을 좌우하는 중요 변수는 인상속도와 온도구배이므로, 인상속도와 회전수가 단결정 내 기포의 발생에 미치는 영향을 Grabmaier 외 (1973)<sup>5)</sup>의 결과와 비교하였다 (그림 17). 기포의 포획 여부에 따라 구분한 결과, 기포는 인상속도가 1.2 mm/hr 이하인 경우, 회전수가 20-35 rpm 범위에서 직경변화에 무관하게 거의 발견되지 않았다. 이번 실험을 통해서 도가니의 규격이 50 mm × 64 mm 일 때 양질의 결정을 육성하기 위한 결정의 인상속도와 회전속도는 각각 1.2 mm/hr 이하와 20-23 rpm임을 알 수 있었다.

성장 매개변수 중에서 인상속도와 시스템의 온도차가 일정할 때 특히 회전수와 직경의 함수에 의해 고액

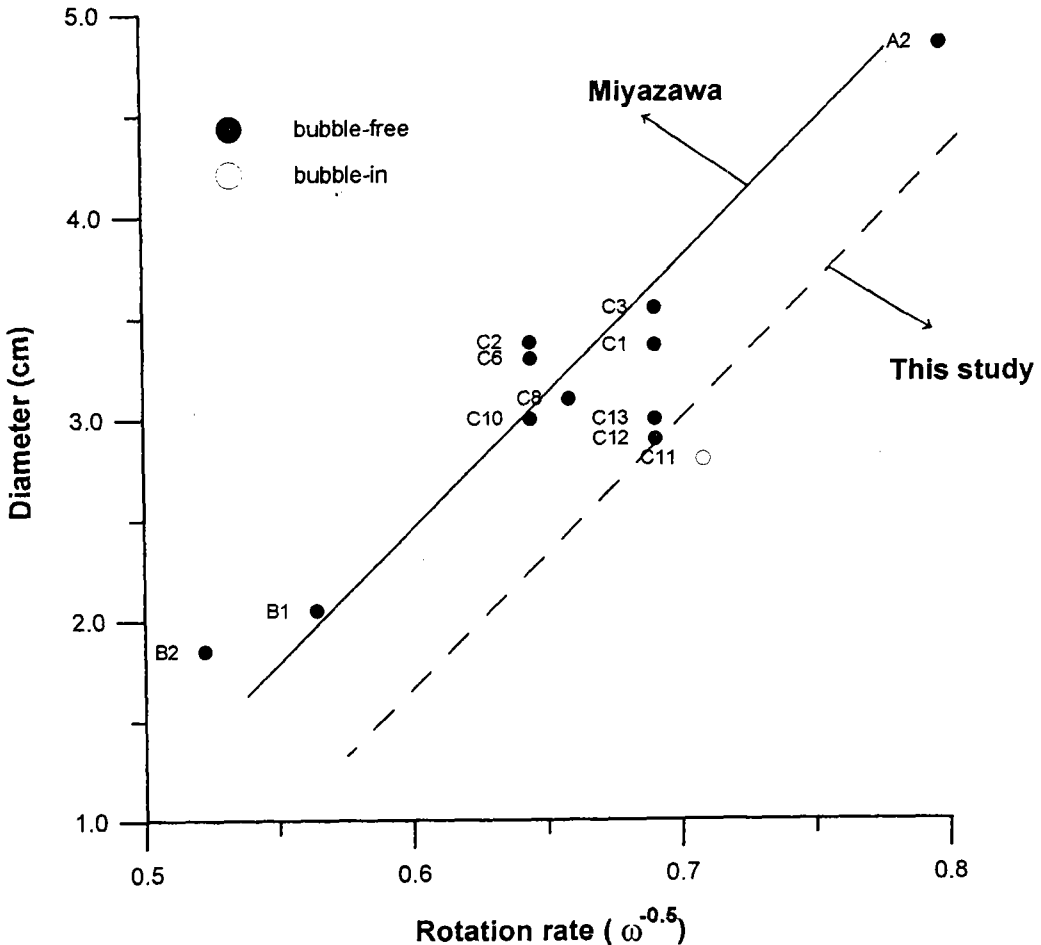


Fig. 17 Inclusions in the grown crystals as functions of growth- and rotationrate.

계면의 형태 및 단결정 내부에 기포의 포획이 좌우되며, 자연대류와 강제대류의 상대적 강도는 각기 기포의 포획에 불리 혹은 유리하게 작용하게 된다.<sup>9)</sup> 일반적으로 회전수가 증가하면 고액계면이 용액에 대해 오목해지며 기포의 포획 가능성이 감소하게 된다.

Miyazawa에 의해 제안된 회전수와 직경의 관계식은  $Re = Ad^{1.2}$  으로 표현되고 이때 기울기 A는 온도차, 용액의 점도, 열팽창계수, 중력가속도 등으로 구성된 상수 값이다. 따라서 위의 그림에서 직선은 고액계면 형태가 역전이 되는 기준선이며 동시에 고액계면이 평평하게 유지되는 조건이고 단결정의 직경과 Reynolds

number는 정비례 관계임을 알 수 있다.

회전수와 직경이 기포의 발생에 주는 영향을 알아보기 위해 Reynolds number(Re) 와 직경의 관계 도표에 본 실험의 결과를 도시하였다 (그림 18). Reynolds number를 계산하기 위해 필요한 kinematic viscosity,  $\nu$  및 thermal expansion coefficient,  $\beta$ 는 Carruthers (1976)<sup>10)</sup>가 제안한 값을 이용하였다. 결과적으로 Reynolds number는  $1 \times 10^3 \sim 3 \times 10^3$ , 각 시료의 기울기는 0.8~1.0 범위에 해당하였다. 본 연구에서 성장된 단결정은 고액계면이 대부분 평탄하거나 용액에 대해 오목하였으므로 본 실험 결과는 Miyazawa의 데이터와

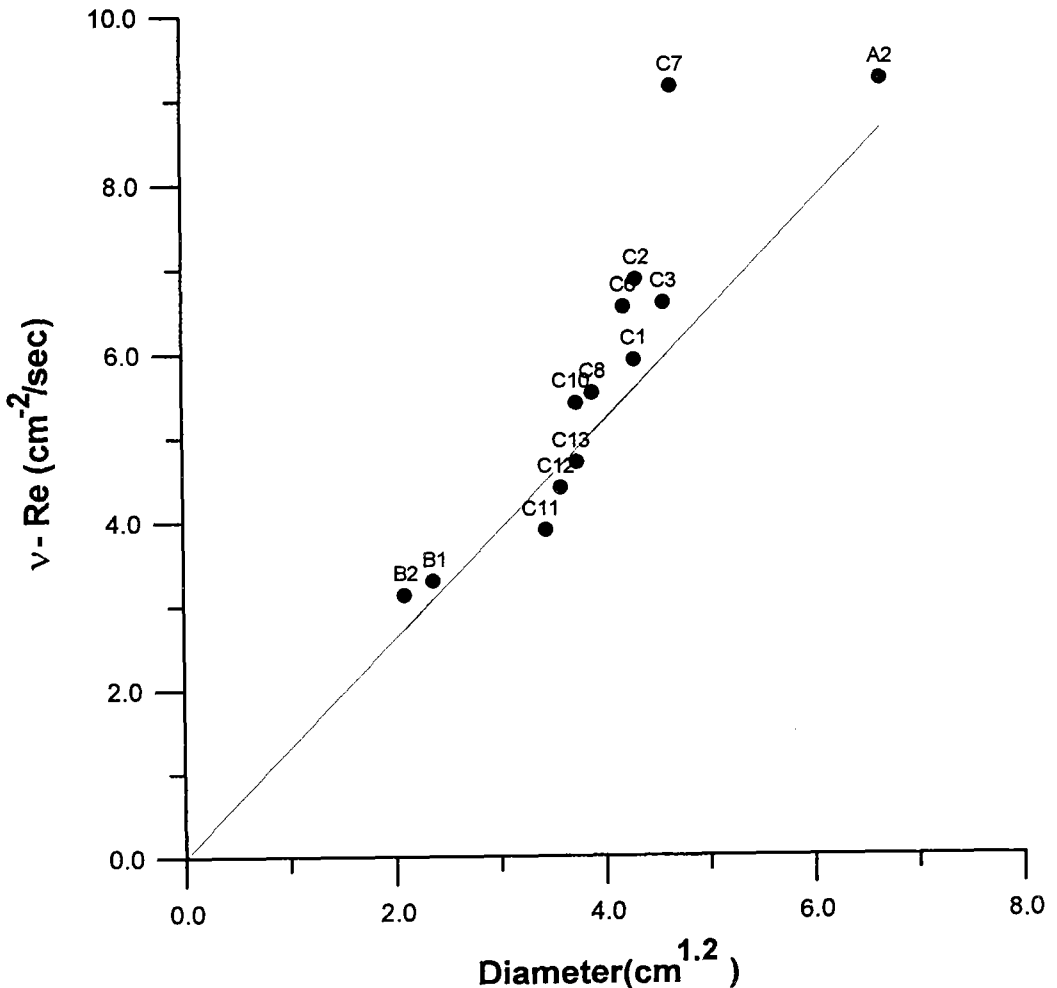


Fig. 18. Plots of Reynolds number against 1.2th power of the crystal diameter. The solid line indicates the proportionality of the critical Reynolds number and 1.2th power of crystal diameter d.



비교적 잘 일치하였다.

## 6. 결 론

1. 파라텔루라이트 단결정의 품위는 인상속도, 결정의 회전속도 그리고 온도구배가 매우 중요하며, 도가니의 직경이 50 mm이고 단결정의 직경이 30 mm 이상일 때, 인상속도 1.2 mm/hr 이하, 회전속도 20-23 rpm의 조건에서 양질의 단결정을 육성할 수 있었다.

2. 도가니와 단결정 직경의 비율이 70% 이상인 경우도 양질의 단결정을 육성할 수 있었으며 비율이 80%도 가능한 것으로 판단된다.

3. 양질의 파라텔루라이트 단결정은 무색 투명하고 전위밀도는  $3 \times 10^3$ 개/cm<sup>2</sup>의 값을 보여 매우 양호하였다. 인상속도 1.2 mm/hr 이하의 조건에서는 상용(商用) 파라텔루라이트의 전위밀도의 범위인  $2 \times 10^4$ 개/cm<sup>2</sup>에 속하였다. 수동방식으로 성장시킨 직경 10-12 mm 단결정의 경우는 10-20 개/cm<sup>2</sup>였다.

4. 회전 및 인상속도 등의 성장조건이 부적절한 경우 단결정의 결함으로는 기포와 내포물이 발견되었으며 또한 회색 혹은 검은 색의 TeO<sub>2</sub>의 불안정한 상이 관찰된다.

5. 광학적으로 투명한 단결정에서도 미량의 백금이 검출되었으며, 이 양은 인상속도가 빠를수록 증가하였다. 또한 melts 내의 백금함량의 증가는 조성적 과냉을 야기시켜 기포, 내포물 등이 포획되는 원인이었다.

Czochralski growth of oxide single crystals. J. Crystal Growth, 108 (1991), 219-224.

4. Miyazawa, S. and Iwasaki, H. Single crystal growth of paratellurite TeO<sub>2</sub>. Japanese J. App. Physics, 9, 5 (1970)
5. Grammaier, J.G., Plattner, R.D. and Schieber, M. Suppression of constitutional supercooling in Czochralski-grown paratellurite. J. Crystal Growth, 20 (1973), 82-88
6. Krishnamurthy, D., Gopalakrishnan, R., Arivuoli, D., Ramasamy, P. Growth of oxide crystals: effect of change in melt depth. J. Crystal Growth 141 (1994), 371-375
7. Łukasiewicz, T. and Majchrowski, A. Czochralski growth of TeO<sub>2</sub> single crystal under conditions of forced convection in the melt. J. Crystal Growth 116 (1992), 364-368
8. Hurle, D.T.J. Dynamics, stability and control of Czochralski growth. J. Crystal Growth 128 (1993), 12-25
9. Miyazawa, S. Fluid-flow effect on gas-bubble entrapment in Czochralski-grown oxide crystals. J. Crystal Growth 49 (1980), 515-521
10. Carruthers, J.R. Origins of convective temperature oscillations in crystal growth melts. J. Crystal Growth, 32 (1976), 13-26

## References

1. Leciejewicz, J. The crystal structure of tellurium dioxide. A redetermination by neutron diffraction. Zeitschrift für Kristallographie. 116 (1961), 345-353.
2. Liebertz, J. Zinkristallzuchtung von Paratellurite. Kristall und Technik. 4 (1969), 221~225.
3. Iliev, K., Berkowski, M., Nikolov, V., Peshev, P., Piekarczyk, W. Conditions of existence and character of the temperature fluctuations during