

## 형석단결정의 내부결함 및 그 영향에 관한 연구

서수형, 주 경\*, 오근호

한양대학교 무기재료공학과, 서울, 133-791

\*한양대학교 세라믹공정연구센터, 서울, 133-791

## A study of internal defects and their effects in $\text{CaF}_2$ single crystals

Soo-Hyung Seo, Kyoung Joo\* and Keun-Ho Auh

Department of Inorganic Materials Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

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

**요 약** 형석( $\text{CaF}_2$ )단결정 내부에 형성되는 다양한 결함에 대하여 현미경관찰, 성분분석 및 투과율분석을 하고 광투과에 미치는 영향을 고찰하였다. 내부 cavity의 종류로는 bubble과 결정면을 포함하는 공공형태의 negative crystal이 있으며, 특히 negative crystal이 결정에 고루 퍼져있는 경우, UV-Visible 파장영역에서 약 3%의 투과율 저하현상이 나타났다. 또한 결정내부의 석출물은 주로 내부 cavity에 형성됨을 WDX 분석을 통하여 확인할 수 있었다. Violet colored 결정은 non-colored 결정에 비하여 전위밀도가 3배 정도 높았고, 성분분석시 F 이온이 적은 Ca와 F의 원자비가 나타내었다. 이러한 결과로 F 이온의 부족으로 인하여 형성된 violet 색상이 발생되었음을 간접적으로 알 수 있었다.

**Abstract** The internal defects in  $\text{CaF}_2$  single crystal were characterized by the observation of optical microscopy, the element analysis and the transmittance analysis. In bubble and negative crystal which are composed to crystal plane of (100) and (111), the spread negative crystal in  $\text{CaF}_2$  crystal gave an effect of low transmittance. The precipitates formed in bubble as internal cavities were analyzed by using WDX. Violet colored-crystal had higher a dislocation density than non-colored crystal, and the atomic ratio between Ca and F changed by poor F ion. In this result, we could determin indirectly that violet color was occurred by poor F ion.

### 1. 서 론

형석단결정은 자외광역에서부터 적외광역까지의 광범위 파장영역에서 사용되는 광부품재료이다. 광부품결정재료에 있어서 투과율 등의 광학적특성은 광학부품재료의 선정에 중요한 요소이므로 단결정을 성장할 때 물성을 확보하는 것이 필요하다. 그러나 단결정을 성장시킬 때에 여러 가지 방해요인으로 인해 물성저하가 발생되는데 내부결함에 의한 영향이 크다. 이러한 내부결함을 일으키는 작용인자로는 원료의 전체순도와 포함된 불순물의 종류, 성장시 사용되는 도가니 등의 부재료의 순도 등이 있으며[1], 또한 성장조건과 성장로의 내부분위기의 영향이 있다[2].

형석단결정의 광학물성을 저하시키는 대표적인 내부결함으로는, 1) 내부의 cavity에 의해 결정내부에 조사되는 단색광이 광산란(light scattering) 일으키는 경우, 2) 석출물이 존재하는 경우, 3) 결정내부에 색상이 포함되는 경우가 있다. 그러나 이러한 형석단결정의 내부결

함에 대하여 종류 및 발생원인에 관한 간단한 보고[1]가 있었으나, 광학특성에 미치는 영향에 관한 상세한 규명은 소개되지 않았으며, 성장조건에 대한 언급이 없었다. 형석단결정을 성장하면서 발생된 광산란 현상과 violet 색상을 발견할 수 있었다. 따라서 본 연구에서는 내부결함의 종류를 각각 분석하고 이를 성장조건 등의 공정요인과 관련하여 그 원인을 규명하였다. 또한 내부결함이 광학특성, 특히 투과율에 끼치는 영향에 대하여 고찰하였다.

### 2. 실험 방법

투명한 결정의 내부에 존재하는 광산란(light scattering)의 원인을 규명하기 위해, He-Ne laser(632.8 nm, power 10 mW, manufactured by Uniphise, USA)를 결정에 조사하여 광산란이 발생하는 부위를 sample로 선정하였다. Bubble이 형성된 sample은 laser 조사

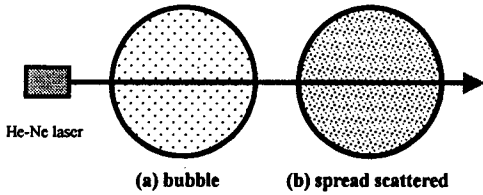


Fig. 1. The aspects of samples for analyzing the internal cavities.

(radiation)시 내부에서 Fig. 1(a)와 같이 반짝거리는 것 (laser beam 사용없이 육안으로 확인 가능)이 확인되는 결정의 가장 상부에서 채취하였으며, spread scattering(laser beam 사용없이 육안으로 확인 불가능) sample은 laser 조사시 Fig. 1(b)와 같이 빛의 산란이 공간적으로 고르게 퍼지는 부위에서 선택하였다. 각 부분을 disk 형태로 절단한 후에 광학현미경을  $1\mu\text{m}$ 의 diamond slurry로 최종연마하여 분석 sample을 제조하였다. 먼저 광학현미경(Olympus, Japan)으로 종류와 형태, 그리고 크기를 관찰하였으며, UV-Visible 영역에서 투과 및 흡수에 관한 spectrum 분석을 하였다. 광 spectrum 분석에 사용된 기기는 UV-Visible spectrometer(DMS-200, Varian, USA)로 파장범위  $200\sim 750\text{nm}$ 에서  $200\text{nm}/\text{min}$ 의 scan speed로 분석하였다.

또한 결정내부에 존재하는 석출물(precipitates)을 분석하기 위해 벽개면으로 절단한 sample을 SEM(S-2700, Hitachi, Japan)으로 석출물을 조사하였으며, 관련부위에 대하여 WDX(WDX-600, Microspec, USA)로 정성 및 정량분석하였다.

마지막으로 결정성장시 자주 발생하는 violet colored 결정을 성장방향에 수직으로 절단하고  $1\mu\text{m}$ 의 diamond slurry로 광학연마하여 분석 sample을 제조하였다. Violet colored 및 non-colored sample에 대하여 UV-Visible spectrometer를 이용하여 투과 및 흡수 spectrum을 분석하여 광학적 특성을 평가하였다. Violet colored 결정이 doping 된 불순물에 의해 발생된 것인지를 알아보기 위하여 WDX를 이용한 성분분석을 하였고, EPD(etch pits' density) 측정을 하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 광산란에 관한 원인 및 영향 분석

광산란(light scattering)의 원인을 분석하기 위하여 광학현미경으로 각 sample을 관찰한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 형석단결정 내부에 형성된 광산란의 원인은

주로 크기가 수백  $\mu\text{m}$ 의 여러가지 형태를 가지는 (a)의 bubble과 spread scattering 결정에서 발견된 (b)의 negative crystal로 불리우는 bubble보다 작은 수십  $\mu\text{m}$  크기의 tiny cavity[1]를 관찰하였다.

일반적으로 bubble은 melt내에서 발생된 gas가 결정화가 진행되는 동안에 미처 외부(결정의 표면)로 빠져나가지 못하고 고립되어 형성된 것이다[3,4]. Bubble은 annealing 공정을 거쳐도 제거가 되지 않고 대부분이 남아 있음을 관찰할 수 있었다. 또한 bubble은 annealing process 과정 중에 최밀충진된 {111}면에 집중되고 이동하기 용이한 <110>방향으로 배열된다는 Shim[5] 등에 의한 보고가 있다. 따라서 bubble의 형성을 최소화하기 위해서는 성장공정에서 제거해야 하는데, 구체적인 방법으로는 원료를 용융시킬 때 상승온도의 속도를 느리게 하여 gas가 melt내에 포함되지 않도록 하고, 결정 성장시에 결정화속도를 적절히 선정하며, 그리고 고액계면(solid-liquid interface)이 평활하게 되도록 성장장치의 구조나 도가니 등의 구조를 변화시키는 방법을 사용해야 할 것으로 사료된다. 그리고 성장속도가 보다 느린 경우와 용액의 회전을 통해 내부의 cavity 영역이 줄어들 것으로 판단된다.

다른 light scattering 현상의 원인인 negative crystal 역시, cavity의 일종으로 bubble과는 달리 그 크기가

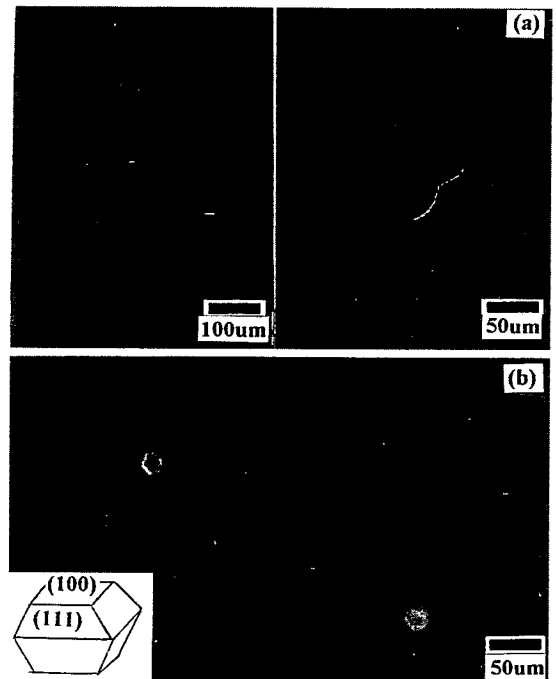


Fig. 2. Photographs of the internal cavities (a) bubble and (b) negative crystal.

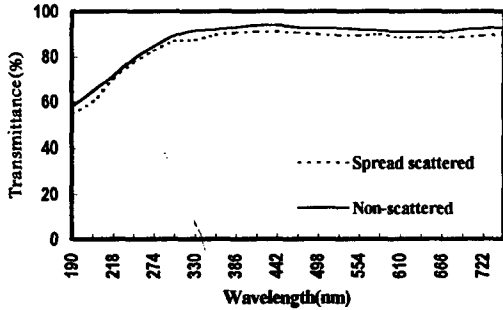


Fig. 3. The transmittance of spread scattered crystal in UV-Visible range (200~750 nm).

작고 결정면에 둘러 쌓인 공공형태를 갖는다. Fig. 2(b)에 제시된 바와 같이 광학현미경 관찰시 6각 판상형태의 것을 관찰할 수 있었는데, 이는 (b)의 모식도와 같이 (100)면과 (111)면의 3차원적인 조합으로 구성된 내부 공공입체를 측면에서 본 결과로 사료된다.

내부 cavity가 UV-Visible 파장영역에서 투과율에 미치는 영향에 대해 조사하기 위하여 분광분석한 결과를 Fig. 3에 제시하였다. He-Ne laser(632.8 nm, 10 mW)로 확인한 light scattering 현상이 결정내부에 고르게 퍼진 spread scattering 결정은 내부 cavity가 없는 경우보다 투과율이 UV-Visible 파장영역에서는 3% 정도의 투과율저하가 발생되었다. 이러한 현상은 내부 cavity의 크기가 수십  $\mu\text{m}$ 에 이르기 때문에 파장이 짧은 UV-Visible(0.2~0.75  $\mu\text{m}$ ) 영역에서 고르게 퍼진 negative crystal이 결정내부에서 투과될 빛의 일부를 공간적으로 분산시켜 투과율을 저하시켰기 때문으로 사료된다.

3.2. 석출물(precipitate) 분석결과

Fig. 4는 중심에 15  $\mu\text{m}$  크기의 cavity가 있고 그 주위로 약 7  $\mu\text{m}$  크기의 cavity가 존재하고 있는 형태이며, 크고 작은 cavity가 개개로 존재하는 것이 아니라 각 구멍이 안쪽에서 서로 연결된 형태로, 고립된 gas가 존재했던 부위로 예상된다. 중심의 15  $\mu\text{m}$  크기의 cavity 부분을 WDX로 분석한 결과, Table 1 제시한 원소들에 대한 분석치를 얻을 수 있었다. 본 결정에 대해서 먼저 XRF(X-Ray Fluorescence)를 이용하여 금속원소를 분석한 후에 가장 많이 함유된 원소에 대하여, WDX 분석

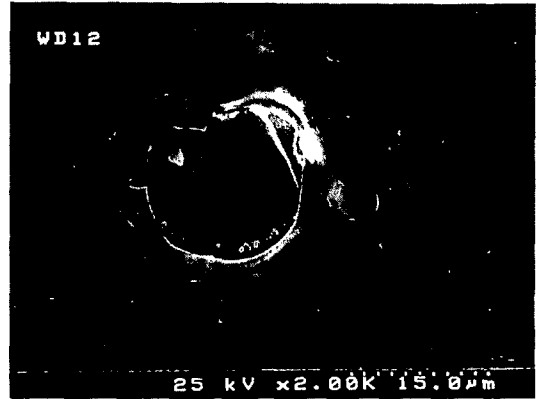


Fig. 4. SEM micrograph for analyzing the precipitate in bubble.

용 program에서 standard 성분 data를 입력하여 분석하였기 때문에 존재가능한 원소분석이 비교적 정확하였다고 판단된다. Bubble 부분에 존재하는 대표적인 금속 원소는  $\text{Ca} \gg \text{Na} \gg \text{Al} > \text{Si}$ 의 순이며, Si는 매우 미량 함유됨을 알 수 있었다. 분석된 금속원소들로부터 음이온 F, O, S와 결합한 fluoride 외에 oxide 및 sulfide의 화합물을 구성한 석출물이 형성되었을 것으로 예상되며, 미량의 silicon 화합물을 제외한 석출물의 종류로는  $\text{CaO}$ ,  $\text{CaS}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  및  $\text{Al}_2\text{S}_3$ 가 있다. 이러한 결과는 cavity 내에 석출물이 존재할 가능성에 대하여 Stockbarger[1]가 예상한 바와 일치한다. 그리고 Table 1의 결과로 보아 sulfur의 포함량이 적기 때문에 sulfide 화합물보다는 oxide 화합물이 주로 존재함을 알 수 있었다.

그리고 bubble부분 이외의 matrix를 성분분석한 결과를 Table 1에 제시하였으며, Ca와 F원소 외에는 다른 원소가 발견되지는 않았다. 단지 Ca와 F의 원자적 비율이 1:2의 화학양론적 조성이 아닌 1:1.58로 F 원소가 부족한 구성을 하고 있었다. 이러한 결과는 melt가 존재하는 상태에서 일부가 외부로 휘발되었기 때문으로 사료된다.

석출물은 에너지적으로 불안정한 상태인 bubble과 같은 cavity내에 형성됨을 알 수 있었다. 또한 본 연구에서는 negative crystal에 대하여 관찰을 하지 못하였으나 상기결과에 의하면 이 부분에서의 석출물이 형성될 가능성도 클 것으로 예상된다.

Table 1

The elements analysis of bubble and matrix portion by using WDX

(unit: atomic %)

Elements	Na	Mg	Al	Si	Ca	Cr	Fe	Sr	O	F	S
Bubble region	3.9825	-	0.1208	0.0048	30.5318	-	-	-	19.5170	45.8125	0.0306
Matrix region	-	-	-	-	38.7864	-	-	-	-	61.2136	-

3.3. Colored crystal의 분석결과

Violet 색상을 포함하는 결정과 non-colored 결정으로부터 선별한 광학연마된 sample에 대해 UV-Visible 영역에서 투과 및 흡광 spectrum 경향을 관찰하였으며, 이를 Fig. 5에 제시하였다. 일반적으로 유리나 결정의 경우에 나타나는 색상은 흡수 spectrum에 의한 것이 아닌 투과된 빛에 의한 것이다. Non-colored 결정의 경우에 가시영역에서 모든 파장에 대한 흡광 spectrum이 없고 빛을 모두 투과시켜 무색투명함을 알 수 있었으며, violet 결정의 경우에는 488~590 nm에서의 흡수 spectrum(녹색 및 노란색 영역)을 형성하고 그외의 영역에서는 투과하였기 때문에 violet 색상을 띄게 됨을 알 수 있었다. 색상 발현의 원인으로는 1) 음이온 또는 양이온에 의한 공공이 형성되어 이곳에 electron이나 hole이 trap되어 형성되는 것과 2) 불순물의 doping에 의해 형성된다는 보고가 있다[7]. 특히  $CaF_2$  단결정에서 자주 발견되는 violet 색상에 대하여 1)항에 의해 발생된 것임을 보고하고 있다[7]. Violet 색상이 나타나는 경우는 주로 공정에서의 문제가 주요원인이다. 즉  $CaF_2$  결정성장시 성장과정에서 1) 성장속도가 빠르거나 2) 성장후에 냉각속도가 빠를 때에 발생되었다. 먼저 성장속도가 빠른 경우에는 Fig. 6의 (a)와 같이 직경 68 mm 결정성장시 성장속도를 5 mm/hr로 하였을 때, 결정에 violet 색상이 형성되었으며, (b)는 직경 150 mm 결정성장시 성장도중에 장치적 문제로 중단된 경우이며 성장되지 않은 영역에서 violet 색상을 관찰할 수 있었다.  $CaF_2$ 는 융점이 높고 고체가 존재하는 온도인 1147°C에서도 F 이온이 격자내부를 유체처럼 자유롭게 이동하기 때문에[5], 성장속도와 냉각속도가 빠른 경우에 F 이온이 격자구조내 본래의 자리에 위치하지 못하고 그 자리에 공공을 형성함으로써 electron이 공공내에 trap될 수 있는 상황을 제공하게 되어 발색현상이 나타나는 것으로 사료된다. F 이온이 공공을 형성하고 있는지를 간접

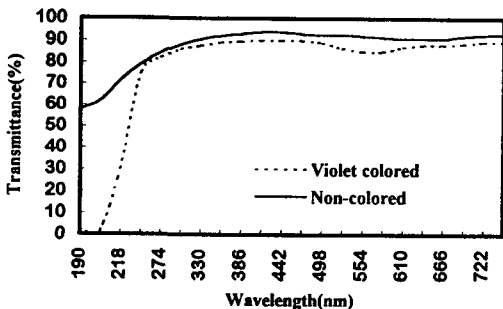


Fig. 5. The transmittance of violet colored crystal in UV-Visible range (200~750 nm).

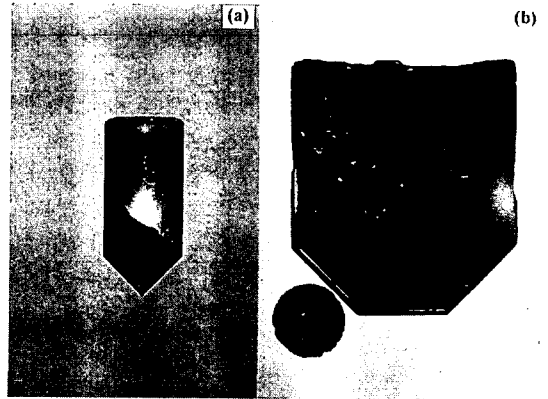


Fig. 6. Photograph of violet color formation in  $CaF_2$  crystal. (a) Growth rate: 5 mm/hr (68 mm in diameter) and (b) Growth rate: 2 mm/hr (150 mm in diameter).

적으로 알아보기 위하여 WDX를 이용하여 violet colored 결정의 Ca와 F 및 기타원소에 대한 조성비를 분석하였다. 그 결과 violet colored 결정에서 조성비는 1:1.2로 F 이온이 매우 부족하였다. 이는 Table 1의 석출물분석에서의 matrix에 대한 결과인 1:1.58과는 큰 차이를 나타내었다. 또한 F 이온의 부족 현상은 Fig. 7의 etch

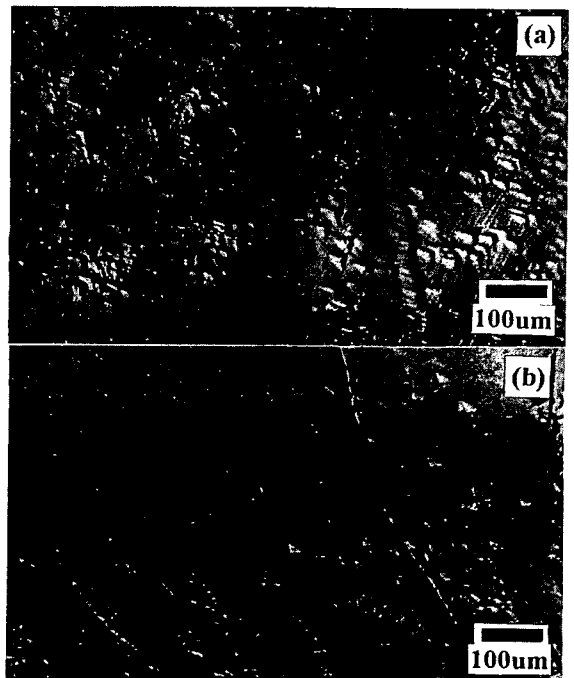


Fig. 7. Photographs of etch pits about. (a) violet colored and (b) non-colored crystal.

pit 사진에서 보는 바와 같이 전위밀도 측정시 violet colored 결정 (a)의 값( $4.2 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$ )이 non-colored 결정 (b)의 값( $1.2 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$ )보다 3배 이상 높게 나타나는 결과로도 알 수 있는데, 결정내부에 F 이온 site가 비어 있어서 전위를 형성한 것을 간접적으로 보여주고 있는 것이다. 한편 Fig. 4의 결과중에서 violet 결정의 투과율이 ultra-violet(UV, 200~270 nm) 파장 영역에서 급격히 저하되는 것을 보여주고 있다. 따라서 UV 광학부품용  $\text{CaF}_2$  단결정을 제조하기 위해서 발색, 특히 violet 색상, 현상을 제거하는 것이 중요함을 실험을 통해 알 수 있었다.

#### 4. 결 론

$\text{CaF}_2$  단결정성장시 발생하는 여러 가지의 내부결함에 관하여 분석 및 공정조건 측면과 관련하여 고찰하였다. 산란현상(light scattering)은 내부의 bubble과 negative crystal에 의하여 발생됨을 확인할 수 있었으며, 특히 고루퍼진 negative crystal은 결정의 투과율을 3% 정도 저하시키는 요인이 되었다. 또한 단결정 내부에 형성되는 석출물의 경우에 matrix 부분이 아닌 bubble과 같은 내부 cavity에 주로 형성됨을 WDX분석을 통한 성분분석으로 알 수 있었으며, 발생 석출물로는  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  및  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 산화물과  $\text{CaS}$ ,  $\text{Na}_2\text{S}$  및  $\text{Al}_2\text{S}_3$ 의 황화물이 형성

될 수 있음을 예상할 수 있었다. Violet 색상을 갖는 결정의 경우에 non-colored 결정보다 전위밀도가 높았으며 성분분석 결과에 의하면 F 이온이 매우 부족하였다. 이러한 결과를 통하여 violet 색상의 발생은 F 이온의 부족으로 vacancy site를 제공하고, 이곳에 electron이 trap되어 발생된 것임을 실험분석과 문헌적 고찰을 통해 알 수 있었다. 또한 색상을 발생시키는 공정상의 요인으로 빠른 결정성장속도와 성장후에 빠른 냉각속도에 의한 것임을 확인할 수 있었다. Violet color는 UV 영역에서의 투과율저하에 원인이 되기 때문에 UV 용도의 결정을 제조하기 위하여 color 함입을 제어해야함을 알 수 있었다.

#### 참 고 문 헌

- [ 1 ] D.C. Stockbarger, J. Opt. Soc. Am. 39 (1949) 731.
- [ 2 ] H. Guggenheim, J. Appl. Phys. 34 (1963) 2482.
- [ 3 ] M.I. Musatov, Sov. J. Opt. Technol. 41 (1974) 217.
- [ 4 ] Y.E. Geguzin and A.S. Dzuba, J. Crystal Growth 52 (1981) 337.
- [ 5 ] K.B. Shim, D.C. Park, K. Joo and K.H. Auh, J. Kor. Asso. Crystal Growth 6 (1996) 598.
- [ 6 ] K. Nassau. The physics and chemistry of color (Wiley, New York, 1983) pp. 184-203.