

## 불순이온을 첨가한 Rutile의 단결정 성장에 관한 연구

이성영 · 김병호 · 정석종\* · 유영문\*  
고려대학교 재료공학과, \*한국화학연구소

### Crystal Growth and Optical Property of Rutiles Doped with Impurity Ions

S. Y. Lee, B. H. Kim, S. J. Jeong\* and Y. M. Yu\*

Department of Material Engineering, Korea University  
\*Korea Research Institute of Chemical Technology

#### 요 약

부유대용융법에 의하여 전이금속, 희토류금속 및 3A족 금속이온의 종류와 농도를 조절하면서 Rutile 단결정을 성장하였으며, 결정결합과 1.55  $\mu\text{m}$ 에서의 광 투과도에 미치는 각 불순이온의 영향을 조사하였다. 주입된 불순이온 중에서 양호한 결정형을 나타내는 이온은  $\text{V}^{5+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{Sc}^{3+}$ 이었으며,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{Sc}^{3+}$  이온은 우수한 투과도를 나타내었다. 성장된 결정 중에서 가장 양호한 결정형을 제공하고, 산소결핍 및 low-angle grain boundaries의 형성을 최대로 억제하며, 양호한 투과도를 나타낸 우수한 품질의 Rutile 단결정은  $\text{TiO}_2$  99.4 at% -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  0.6 at%로 평가되었다.

#### Abstract

Single crystals of Rutile doped with various kinds of transition, rare earth, and 3A metal ions were grown by Floating Zone (FZ) method. The effects of dopants on optical transmittance at 1.55  $\mu\text{m}$  and low-angle grain boundaries depending on types and concentrations of impurities were investigated. Among impurity ions doped,  $\text{V}^{5+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{Sc}^{3+}$  ions were good crystal morphology and,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{Sc}^{3+}$  ions were good transmittance. It was found that the optimum composition of rutile single crystal with high quality, good crystal morphology and free of oxygen deficiency and low density of free low-angle grain boundaries was 99.4 at%  $\text{TiO}_2$ -0.6 at%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

#### 1. 서 론

Rutile 단결정은 광학 기기에서 복굴절 편광소자로 널리 이용되어 왔으며, 최근 광통신 분야 등에서 편광무의존형 광 isolator 제조용 핵심소재로 사용빈도가 증가되고 있는 단결정이다.<sup>1)</sup>

우수한 광 isolator를 만들기 위해서는 1.55  $\mu\text{m}$  파장 영역에서 높은 투과도를 나타내는 고품위의 Rutile 단결정이 요구되고 있다. 그러나 결정성장시 순수한 Rutile 단결정은 격자 내 산소결핍과 low-angle grain boundaries가 발생되기 쉬우므로 좋은 품질의 광소자 단결정을 성장하는 것이 매우 어려운 것으로 알

려져 있다.<sup>2)</sup>

본 연구에서는 우수한 광기능성 Rutile 단결정을 얻기 위하여 각종 불순이온의 종류와 농도를 조절하면서 부유대용융법(Floating Zone법; FZ법)으로 Rutile 단결정을 성장하였으며, 결정결합과 광투과도에 미치는 각 불순이온의 영향을 조사하고자 하였다.

#### 2. 실험방법

##### 2-1. 원료분말 및 조합

결정성장용 주원료로 99.99%의  $\text{TiO}_2$ 를 사용하였고, 불순이온 주입을 위한 원료로는 99.99%의

$Al_2O_3$ ,  $H_3BO_3$ ,  $Ga_2O_3$ ,  $Sc_2O_3$ ,  $V_2O_5$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $ZrO_2$ ,  $Er_2O_3$ ,  $Cr_2O_3$ 를 각각 사용하였다.

불순이온의 종류에 따르는 영향을 조사하기 위하여  $TiO_2$  99.8 at%-불순이온 0.2 at%가 되도록 각각의 원료를 정밀하게 평량하고 균일 혼합하였다.

불순이온 첨가량의 변화에 따르는 영향을 조사하기 위하여  $Al^{3+}$ 와  $Cr^{3+}$  이온을 선택하였으며,  $Al_2O_3$ 는 각각 0, 0.2, 0.4, 0.6 at%를,  $Cr_2O_3$ 는 0, 0.003, 0.05, 0.2 at%를 각각 치환하였다.

균일 혼합된 원료를 직경 8 mm의 고무 튜브에 넣고  $2000\text{ kg/cm}^2$ 의 압력으로 냉간 정수압 성형한 후  $1200^\circ\text{C}$ 에서 1시간 동안 소결하여 결정성장용 다결정 원료를 합성하였다.

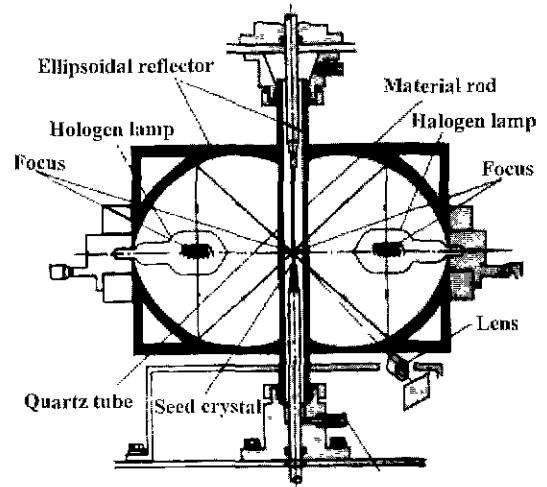


Fig. 1. Schematic Diagram of Floating Zone Apparatus.

2-2. 단결정 성장

본 연구를 위하여 사용한 부유대용융법 단결정 성장 장치를 Fig. 1에 나타내었다.

합성된 다결정을 double ellipsoidal mirror 내에

설치하고, 두개의 halogen lamp( $3.5\text{ kW}\times 2$ )를 열원으로 하여 결정을 성장시키는 부유대용융법으로 결정

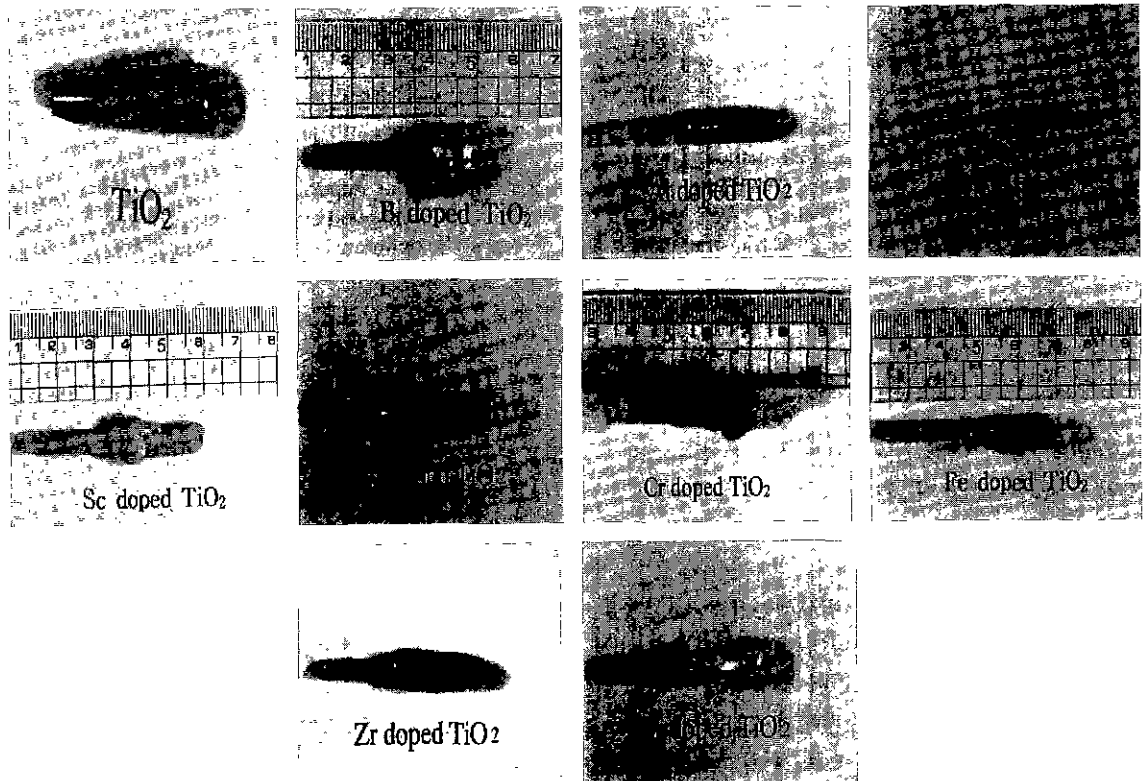


Fig. 2. As grown Rutile crystals doped with impurity ions.

을 성장하였다.

1 l/min의 유속을 갖는 O<sub>2</sub> 분위기 속에서 원료와 종자결정을 서로 반대방향으로 20 rpm의 회전속도로 각각 회전하면서 원료와 종자결정을 3~5 mm/h의 하강속도로 이동하여 결정을 성장하였다. 종자 결정은 성장결과와 동일한 조성의 다결정을 사용하였다. 본 성장 실험은 분광물성 측정용 단결정 시료를 얻기 위한 실험이므로 결정성장을 시작한 후 결정형이 양호해지기 시작하면 10~15 mm의 길이만큼 결정을 더 성장한 다음 결정성장을 종료하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3-1. 성장된 단결정

부유대용융법에 의하여 0.2 at%의 불순이온 농도를 갖는 Rutile 단결정의 성장한 결과를 Fig. 2에 나타내었다.

B<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup> 이온은 Ti<sup>4+</sup> 이온과 이온의 크기 차이가 심하여 결정의 정상적인 성장을 방해하는 물성을 가지고 있었다. Cr<sup>3+</sup> 이온은 Ti<sup>4+</sup> 이온과 비슷한 크기의 이온반경을 가지지만 Cr<sup>4+</sup>와 Cr<sup>3+</sup>의 공존으로 용액이 불안정하고 용액온도에 대한 점도의 변동이 심하여 양질의 결정성장이 어려웠다. Cr<sup>3+</sup> 이온을 0.2~1 at%를 주입한 경우에는 결정성장이 곤란하였으며, 0.003 at%의 극소량을 주입한 경우 결정성장이 가능하였다.

성장된 결정 중에서 V<sup>5+</sup>, Cr<sup>3+</sup> 이온은 흑색의 결정, Fe<sup>3+</sup> 이온은 적갈색의 결정으로 성장되었다. Al<sup>3+</sup>, Zr<sup>4+</sup>, Ga<sup>3+</sup>, Sc<sup>3+</sup> 이온이 주입된 결정은 모두 결정형이 양호하고, 열은 노란색으로 투명하였다.

#### 3-2. 편광 현미경 관찰

성장된 결정을 성장축에 수직인 방향으로 각각 절단, 연삭, 경면연마하여 물성측정을 위한 박편을 제조하였다. 제조된 박편의 사진을 Fig. 3에 나타내었다.

제조된 박편을 편광현미경의 crossed nicol 상태에서 low-angle grain boundaries 등 결정의 미세구조를 관찰하였다.

B<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup> 이온이 주입된 Rutile은 정상적인 결정성장이 이루어지지 않고 다결정으로 얻어져 low-angle grain boundaries 등에 대한 미세구조 관찰이 의미가

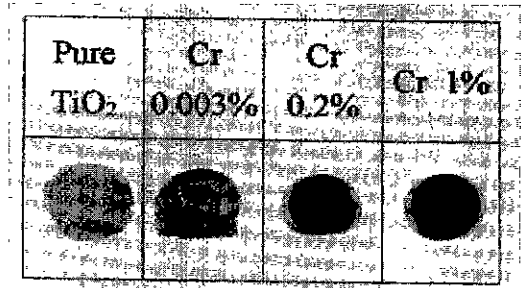
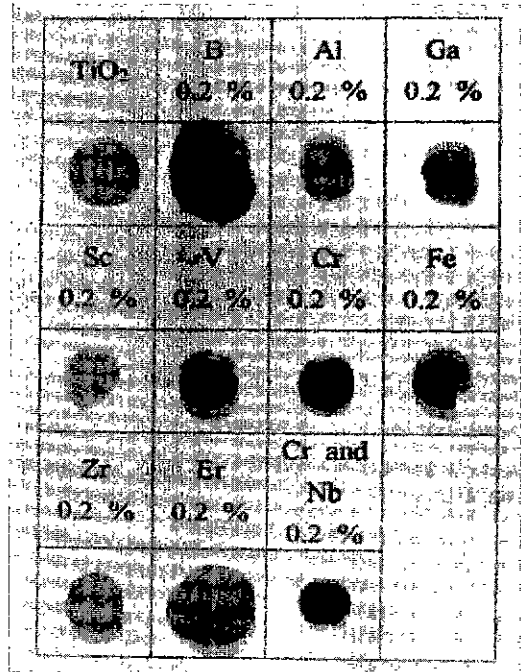


Fig. 3. Cut and polished wafers with growth normal direction.

없었으며, V<sup>5+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup> 이온이 주입된 Rutile은 불투명하여 미세구조 관찰이 불가능하였다.

Al<sup>3+</sup>, Zr<sup>4+</sup>, Ga<sup>3+</sup>, Sc<sup>3+</sup> 이온이 주입된 결정은 모두 열은 노란색으로 투명하여 결정내부의 미세구조를 관찰하는 것이 가능하였으며, low-angle grain boundaries에 대한 관찰 결과 불순이온을 주입한 단결정이 순수한 Rutile 단결정보다 low-angle grain boundaries의 형성을 억제하는 기능을 하고 있음이 확인되었다.

Fig. 4에 Al<sup>3+</sup> 이온의 농도변화에 따른 미세구조의 변화를 나타내었다. Al<sup>3+</sup> 이온은 실험범위 내에서 주입농도가 높아질수록 low-angle grain boundaries가 감소하는 것으로 관찰되었다.

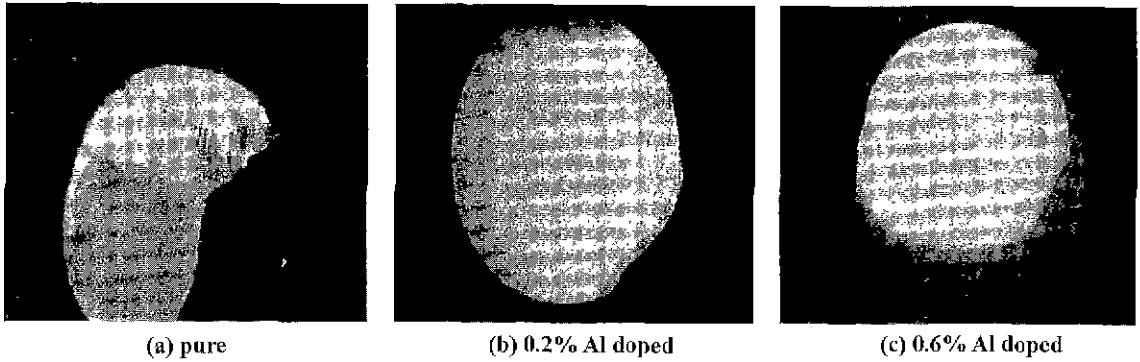


Fig. 4. Photographs of microstructure of Al doped Rutile crystal under the crossed nicol.

3-3. 자외/가시광선(UV/VIS) 파장 영역에서의 투과율 측정

산소결핍 또는 color center의 발생은 UV/VIS 파장영역에서의 투과도에 영향을 미치므로 Shimadzu UV/VIS spectrometer를 사용하여 0.3~0.8  $\mu\text{m}$  범위에서 투과율을 측정하였다. 각 이온의 종류 및 주입 농도에 따른 투과도의 변화 특성을 측정하여 Fig. 5 와 Fig. 6 에 나타내었다.

0.2 at%의 불순이온이 주입된 경우  $\text{Sc}^{3+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ 의 순서로 투과도가 높았으며  $\text{V}^{5+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ 은 UV/VIS 영역에서 빛이 모두 흡수되어 투과도가 전혀 나타나지 않았다.  $\text{Fe}^{3+}$  이온이 주입된 결정의 경우 550 nm 이상에서 낮은 투과도가 나타났다.

$\text{Al}^{3+}$  이온을 주입한 경우 주입농도가 높아질수록 0.45~0.55  $\mu\text{m}$  범위에서 투과도가 높았으나 0.56~0.8  $\mu\text{m}$  범위에서는 비슷하게 나타났다.

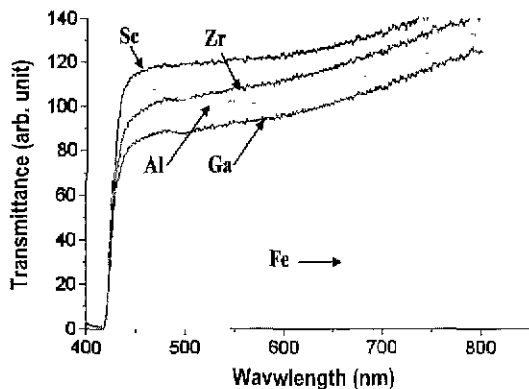


Fig. 5. Transmission spectra of Rutile crystals doped with impurity ions.

3-4. 근적외선 (NIR)영역에서의 흡수스펙트럼

1.55  $\mu\text{m}$  파장영역에서의 산소결핍의 발생에 의한 영향의 유무를 확인하기 위하여 MB150 FT-IR Spec-

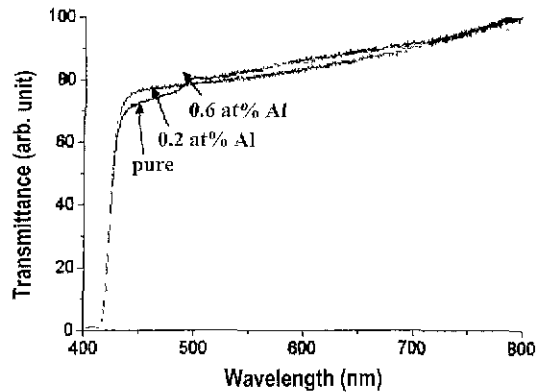


Fig. 6. Transmission spectra of Rutile crystals doped with  $\text{Al}^{3+}$  ions.

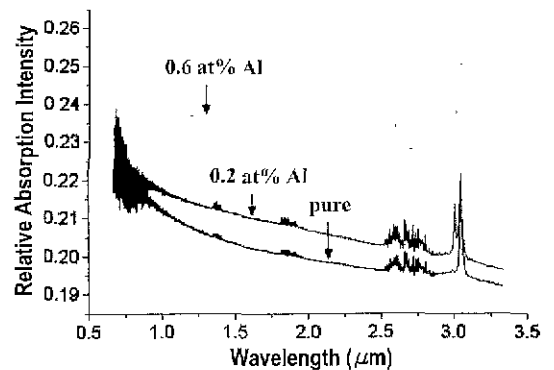


Fig. 7. NIR Absorption spectra of Rutile crystals doped with  $\text{Al}^{3+}$  ions.

trometer(Bomem Co, Netheland)로 0.65~3.4  $\mu\text{m}$ 에서의 NIR흡수 스펙트럼을 측정하였다.

$\text{Al}^{3+}$  이온의 주입농도에 따른 측정 결과를 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7로부터 NIR 파장영역에서의 흡수 경향은 이온 주입농도와 관계없이 모두 동일하게 나타났으며, 광 통신용 파장인 1.55  $\mu\text{m}$  파장영역에서는 흡수가 일어나지 않았다.

#### 4. 결 론

부유대용융법에 의하여 각종의 불순이온이 주입된 Rutile 단결정을 결정성장하였다.

0.2 at%를 주입한 경우  $\text{B}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  이온은 정상적인 성장이 이루어지지 않았으며,  $\text{V}^{5+}$  이온은 흑색의 결정,  $\text{Fe}^{3+}$  이온은 적갈색의 결정으로 성장되었으며, 결정형이 양호하였다.  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{Sc}^{3+}$  이온이 주입된 결정은 모두 결정형이 양호하고, 얼은 노란색으로 투명하였으며, low-angle grain boundaries의 형성을 억제하는 기능을 하고 있음이 확인되었다.

산소결핍의 발생여부를 나타내는 투과도에 있어서  $\text{Sc}^{3+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ 의 순서로 투과도가 높아지는 것이 관찰되었다.

불순이온의 농도에 따른 영향으로서  $\text{Al}^{3+}$  이온을 주입한 경우 주입농도가 높아질수록 low-angle grain boundaries가 감소하는 것이 관찰되었고, 투과율은 큰 차이가 없는 것으로 나타났다. 성장된 결정 중에서 가장 양호한 crystal morphology를 제공하고, 산소결핍과 low-angle grain boundaries의 발생을 최대로 억제하며, 양호한 투과도를 나타냄으로서 우수한 품질의 Rutile 단결정을 성장할 수 있는 조성은  $\text{TiO}_2$  99.4 at%- $\text{Al}_2\text{O}_3$  0.6 at%로 평가되었다.

#### 참고문헌

- 1) M. Shirasaki and K. Asama, *Appl. Opt.*, **21**, 4296 (1982).
- 2) Y. Nakazumi, K. Suzuki and T. Yajuma, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **17**, 1806 (1962).