

1. 서론

형석 단결정은 넓은 파장 범위에서 투과도가 우수하며 (98%), 뛰어난 분산 특성, 물에 대한 낮은 용해도 및 화학적 안정성을 갖고 있어, 프리즘, 렌즈, 레이저 창, 색지움 렌즈 (achromatic lens) 및 레이저 모체 재료 등 광학용으로 널리 사용된다.

형석 및 혼입 단결정 육성을 위해, 가장 널리 사용되고 있는 방법으로는 브리지만법 (Weller and Scardefield, 1964; Champion, 1965; O' Connor and Hilton, 1965; Weller, 1966; Leckebush and Recker, 1972; Pastor et al., 1974a, 1974b; Horowitz et al., 1987; 차용원 등, 1994; 심광보 등, 1996; 서수형 등, 1998a, 1998b) 및 인상법

2. 탐만법의 원리 및 특징

단결정 육성법은 기상법 (vapour phase growth), 고상법 (solid state growth), 용액법 (solution growth) 및 용액법 (melt growth)으로 대분되며, 이들 각각은 다시 공정방법에 따라 세분된다. 본 연구에서, 형석 단결정을 육성하기 위해 채택된 방법인 탐만법으로, 이는 용액법에 속하며, 보다 세분하자면 정규 응고법 (normal freezing) 중 방향성 응고법 (directional freezing)에 속한다.

탐만법에 의한 단결정 육성 원리는 Fig. 1에서와 같이, 노의 상부온도를 하부보다 높도록 설정하여, 결정이 하부로부터 상부로 성장되도록 하는 방법이다. 이때의 성장구동력인 온도구배는 도가니 하부의 지지대 및 노의 하부에 위치한 배플의 개공률을 조절함으로써 달성된다. 또한 단결정 성

특집 | 단결정 연구 소개

형석 단결정 육성 및 특성연구

채수천*, 장영남*, 배인국*, 문희수**

(Weller et al., 1965; Champion, 1965; Abrahams and Herkart, 1965; Wilcox and Fullmer, 1965; Leckebusch and Recker, 1972; Pastor et al., 1974a, 1974b) 등이 있으며, 덜 실용적이기는 하지만 승화법을 사용한 경우도 있다 (Leckebusch and Recker, 1972). 어느 성장법에 있어서나 그렇듯이 각 방법들은 장단점을 가진다. 예를 들어 회전 및 인상작업에 의한 용액의 불안정과 열적구조에 따른 밀도변화 등은 성장된 결정에 품질을 저하시키는 요소로 작용하기도 한다. 이 같은 이유로 인하여, 기존의 성장법이 가지고 있는 단점을 보완한 새로운 단결정 육성법이 계속적으로 개발되어 왔다. 본 연구에서는 기존의 Tamman, Bridgman 및 St ber가 제시하였던 방법 중 장점을 취한 새로운 탐만법을 사용하여, 형석 단결정을 육성하여, 이에 대한 특성평가를 실시하였다.

장을 위해, 도가니 하부에 종자결정을 장착한다. 특히, 종자결정의 결함이 육성되는 단결정으로 유도되는 것을 막기 위해, 종자결정의 일부를 용융시키는 것이 중요하다.

탐만법은 방향성 응고법의 일종이므로 다음과 같은 장점을 가지고 있다. (1) 비교적 낮은 온도구배에서도 육성 가능하며 (Cockayne and Gates, 1967), (2) 이론상 열적 대류현상이 거의 없다. (3) 도가니 내에서의 성장법이므로 다양한 모양의 단결정 육성이 가능하다 (Horowitz et al., 1987). (4) 도가니 이동 및 회전장치가 없기 때문에 가격이 저렴하며, 공정이 간단하다 (Horowitz et al., 1987). 단점으로는 (1) 결정과 도가니의 접촉에 기인된 다핵형성의 가능성 (Brice, 1973), (2) 전체 육성공정에 대한 육안 관찰의 어려움, (3) 정규응고 동안의 편석 (Guggenheim, 1961) 등이 있다.

* 한국과학기술연구원의 지원에 감사

탐만법으로 단결정을 육성코자 할 때, 대상물질이 조화용융 (congruent melting)을 하는 물질이어야 하며, 용액상태에서 낮은 증기압과 점도를 가져야 하고, 용융점과 실온 사이에 상전이가 없어야 한다. 또한, 용액과 도가니가 장시간 고온에서 접촉하므로 결정에 손상을 주지 않는 도가니를 사용하여야 하고, 장시간 유지하여야 하므로, 도가니 재료와 용액 사이의 반응성 및 강도문제, 도가니 및 용액을 동시에 보호 할 수 있는 가열방식 및 분위기의 문제가 극복되어야 한다.

3. 단결정 육성장치

본 연구에서 사용된 단결정 육성장치는 성장로 (Growth chamber), 조절계 (Controller) 및 분위기 조절용 확산펌프 (Diffusion pump)로 구분된다 (Fig. 2). 성장로는 수냉을 위해 2중벽으로 제작하였으며, 내부에는 열을 공급하는 Mo 전기로로 구성된다. Mo 전기로는 자체 설계 제작되었으며, 전기로 내의 열선의 분포는 도가니가 위치하는 공간의 중앙을 기준으로 상부보다는 하부에 Mo선을 느슨하게 감아 상부가 하부보다 고온을 유지하도록 하였다. 성장로는 3개의 부분으로 분리가 가능하며, 최하부는 지지대 (supporter)에 안정하게 고정되어 있으며, 진공장치, 열전대, 압력계 등을 장착할 수 있도록 설계되었다. 한편 조절계는 전력공급장치와 $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ 오차범위에서 온도를 제어할 수 있는 컴퓨터로 이루어져 있다. 확산펌프는 결정육성을 위한 진공작업을 위해 사용된다.

사용된 전기로의 단면 (직경 165mm, 높이 180mm)을 Fig. 3에 도시하였다. 전기로의 내부에 원통형 알루미나 세라믹 (직경 70mm, 높이 100mm)의 증심을 경계로 상부와 하부의 온도구배가 생기도록 상부에 Mo 열선을 하부보다 2 배로 감은 후 단열재를 적절히 배열하여 전기로를 만들었다. 또한 흑연 도가니를 노의 중심에 위치시키고, 도가니의 상부와 하부의 온도차를 주기 위해, Mo,

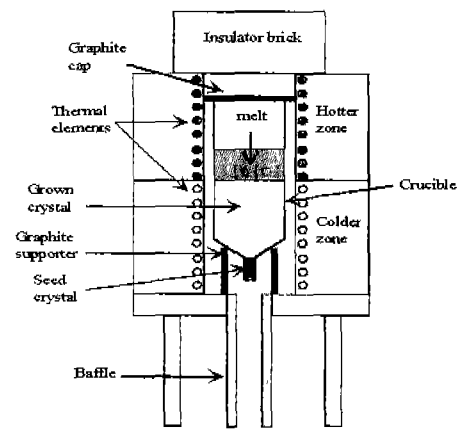


Fig 1. Schematic diagram of furnace for the growth of single crystal by Tamman method.

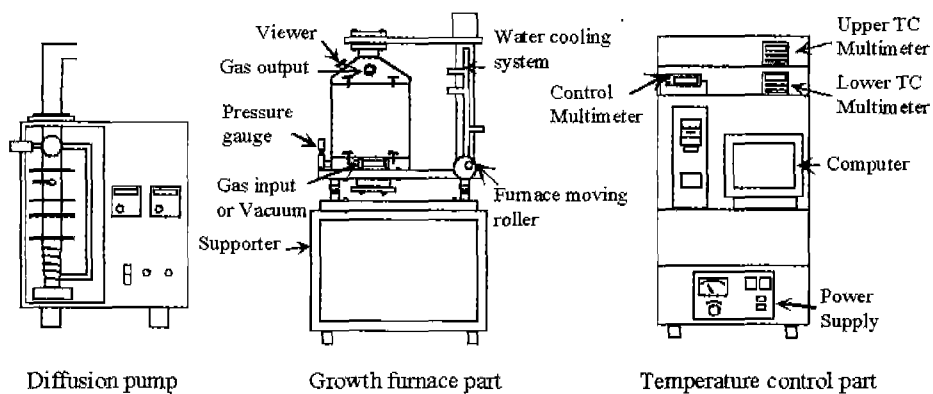


Fig 2. The schematic diagram of crystal growth system.

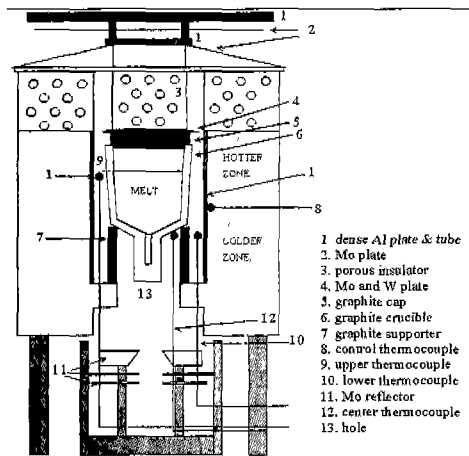


Fig 3. Configuration of furnace used for the growth of CaF_2 single crystals in vacuum.

W 및 치밀질 알루미늄이나 판으로 차단하여 전기로 상부를 보온하였으며, 하부는 직경 40mm의 구멍을 뚫어 온도구배를 증진시키는 한편, 종자결정의 부분용융을 위해, Mo 반사판 (Fig. 3의 11)을 장착하여 열반사에 의한 복사열을 유도하였다. 노 하부의 구멍 (Fig. 3의 13)은 출발물질 내에 포함된 OH-와 수화방지제인 PbF_2 와의 반응으로 야기된 HF 등의 가스를 원활히 배출되도록 배려하였다. 온도조절을 위하여, 육성분위기에 부합되는 발열체 조절용인 W-Re형 (W-5%Re/ W-26%Re) 열전대를 가능한 전기로 가까이 설치하였다 (Fig. 3의 8). 탐만법에서 결정의 품질을 좌우하는 요소는 고액계면의 이동속도와 형태로, 이것은 수직 및 수평 온도구배에 의존하며, 또한 성장결정의 높이와 폭을 결정한다 (Guggenheim, 1963). 따라서, 온도구배에 대한 정확한 정보를 얻기 위하여, 용체의 양을 고려하여, 도가니의 상하부에 2개의 열전대 (Fig. 3의 9 및 10)를 추가로 장착하여 용체 온도변화 및 수직온도구배를 측정하였고, 또한 수평온도구배를 측정하기 위해, 하부의 열전대 (Fig. 3의 10)와 약 1cm 떨어진 곳에 동일한 높이의 열전대를 추가로 장착하였다 (Fig. 3의 12).

4. 육성실험

출발물질에 대한 하소 및 소결작업을 위해, 결정육성로 (Fig. 3)를 사용하였다. 가열하기에 앞서, CaF_2 분말과 5wt% PbF_2 를 볼밀로 완전히 혼합한 후, 10^{-4} torr 정도인 진공도에 도달하였을 때부터 가열을 시작하여, 800°C 에서 6시간 동안 유지하였다.

결정성장은 진공도가 10^{-4} torr에 이르렀을 때부터 가열하기 시작하여, 906°C (온도조절용 TC의 온도)까지 206°C/hr 로, 그리고 온도의 안정화를 위해, 1시간 동안 유지하였다. 그후, 도가니의 상부온도 (Fig. 3의 9: 상부열전대의 측정온도)가 $1500\sim 1510^\circ\text{C}$ 에 도달될 때까지 20°C/hr 로 가열한 후, 온도의 안정화를 위해 2시간 동안 유지시켰다. 가열공정에 의해, 출발물질이 용융되면, 700°C 까지 $10\sim 36^\circ\text{C/hr}$ 로 서냉하였고, 400°C 까지 50°C/hr , 그 이후에는 267°C/hr 로 냉각하였다.

탐만법은 온도구배에 의존한 육성법이다. 따라서, 이러한 온도차에 기인된 결정 내의 응력으로 인해, 성장된 결정이 쪼개지는 경향이 있다 (Guggenheim, 1963). 이러한 응력제거를 위하여 어닐링 작업을 수행하였다. 900°C 로 어닐링하였을 때, 응력이 가장 감소되므로 (崔承甲, 1985), 30°C/hr 의 속도로 900°C 까지 가열하였고, 900°C 에서 10시간 동안 유지시킨 후, 30°C/hr 로 냉각하였다. 가열온도를 900°C 로 채택한 또 다른 이유는 형석의 경우, 1147°C 이상에서 결정 내의 F이온이 정상적인 위치에서 벗어나 유체처럼 결정 속을 움직이는 성질 (심광보 등, 1996)을 고려한 것이다.

5. 실험결과

5.1. 단결정의 색 및 화학조성

형석에서 나타나는 다양한 색은 불순물의 존재 및 결정 내의 빈자리 등과 같은 결정결함 등에 기인된 것이다 (Nassau, 1978). 특히 형석에서 형성될 수 있는 많은 타입의 색중심 중 하나가 자색을 나타내는 F-중심 (F-center)이다. 이것은 F⁻이온의 자리가 비

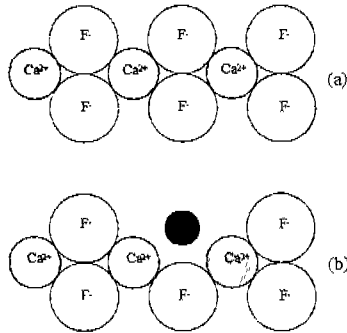


Fig 4. Fluorite structure (schematic): (a) normal, (b) containing an "F-center" where a fluorine ion has been replaced by an electron (Nassau, 1978)

어있어, 빈자리를 형성하는 경우이다 (Fig. 4). 이러한 빈자리의 형성은 성장 중에 일어날 수 있으며, 형석결정이 강력한 방사능에 노출되어 F⁻이온이 원래의 위치로부터 다른 위치로 이동되었을 때 발생할 수 있다. 또한 인위적인 방법으로는 과잉 Ca의 함량을 가진 출발물질을 사용하여 결정을 육성하는 경우와 전기장을 응용하여, 결정으로부터 일부 F를 제거하는 경우로, 이러한 빈자리의 형성으로 인해, 형석은 특정한 색을 나타낼 수 있다 (Nassau, 1978).

자연산 방해석과 불산과의 반응에서 얻은 형석분말을 이용하여, 온도구배 30℃/cm, 냉각속도 36℃/hr로 육성하였을 때, 양호한 형석 단결정이 육성되었으나, 일부 시료의 경우, 자색 (7.5P 7/6)의 투명한 형석 단결정이 육성되었다.

이러한 자색 단결정에 대한 색중심의 원인을 규명하기 위해, ICP 및 PIGE에 의해 Ca과 F을 분석하였다. 분석결과를 토대로 Ca:F의 원자비를 계산한 결과, Ca:F=1:1.6304로, F의 함량이 부족하였다. 이러한 결과로부터, Nassau (1978)가 지적한 바와 같이, 자색을 띠는 원인이 F-중심에 의한 것임을 확인하였다. 또한 본고에서 제시되지는 않았지만, 형석 단결정 육성에 사용된 출발물질에 대한 미량성분 분석결과, 존재하고 있는 불순물 역시 색중심으로써의 역할을 할 수 있다 (Stockbarger, 1949; Nassau, 1978). 따라서, 천연시료를 이용할 경우, 불순물의 제거, 즉 정제과정을 통해 고품질 형석 단결정의 육성이 가능할 것으로 보인다.

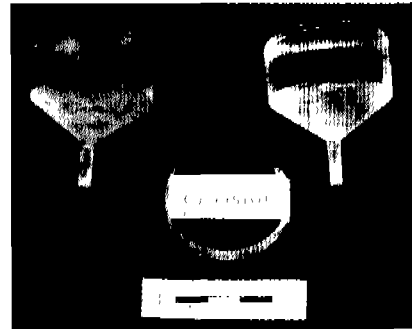


Fig 5. Photograph of calcium fluorides grown in this study.

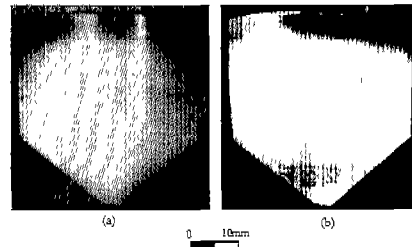


Fig 6. Photographs of CaF₂ single crystals relative to light scattering. (a) crystals grown in low vacuum (10^{-4} torr), (b) light scattering phenomena in crystal shown with laser pointer

그러므로 본 연구에서는 주로 상용 형석 분말 (99.95% CaF₂, Strem Co.)을 사용하여 육성하였다. 실제로, 상용 형석분말을 사용하여, 냉각속도 36℃/hr 및 온도구배 15℃/cm인 조건으로 육성하였을 때, 무색 투명한 고품질 형석단결정을 육성할 수 있었다 (Fig. 5). 그러나 10^{-4} torr 이하의 진공도에서 육성된 결정의 경우는 시료 내 또는 챔버에서 유래된 수분에 기인된 광산란 현상이 관찰되었다. Fig. 6는 레이저 광 (He-Ne laser pointer)에 의해 측정된 광산란 현상을 보여주고 있다. 결정 내에 광산란체가 전반적으로 산재되어 있는 Fig. 6a 시료의 경우, He-Ne laser를 비추면, Fig. 6b와 같이 결정 전체가 붉은 광산란 현상을 보인다.

Table 1은 상용시약을 사용하여 얻은 형석 단결정에 대한 화학조성 및 원자비를 나타내고 있다. 원자비는 Ca:F=1:2.0064~2.0443으로, 형석의 화학양론적 조성과의 거의 일치하였다.

형석 단결정 육성 및 특성연구

Table 1. Chemical compositions of CaF₂ single crystals grown in vacuum

	Elements	Wt %	Normalized wt %	Atomic weight	Atomic proportion	Atomic ratio
CF111	Ca	50.68	50.97	40.0800	1.2716	1.0000
	F	48.76	49.03	18.9984	2.5810	2.0297
	Total	99.44	100.00			
CF116	Ca	50.38	50.79	40.0800	1.2671	1.0000
	F	48.82	49.21	18.9984	2.5904	2.0443
	Total	99.20	100.00			
CF120	Ca	50.86	51.25	40.0800	1.2788	1.0000
	F	48.37	48.75	18.9984	2.5658	2.0064
	Total	99.23	100.00			
CF127	Ca	50.55	50.99	40.0800	1.2723	1.0000
	F	48.58	49.01	18.9984	2.5795	2.0274
	Total	99.13	100.00			
CF148	Ca	50.16	50.91	40.0800	1.2702	1.0000
	F	48.37	49.09	18.9984	2.5840	2.0344
	Total	98.53	100.00			

5.2. 성장방향 측정

5.2.1. X-선 회절분석

육성된 단결정에 대한 성장방향을 측정하기 위해, 성장방향에 수직으로 시료를 절단·연마하였다 (Fig. 7: Slab II의 하단부). 이 연마면에 대한 X-선 회절분석 결과, 성장방향이 <110>임을 지시하는 뚜렷한 (220) 피크가 관찰되었다 (Fig. 8).

또한 천연 방해석으로부터 합성된 형석분말 및 상용 형석분말을 사용하여 육성된 단결정에 대한 격자상수를 비교하기 위해, 내부 표준시료인 Si를 분석시료와 혼합한 후, X-선 회절분석을 실시하여, Si 피크를 기준으로 회절패턴을 보정하였다. 이 결과를 토대로 최소자승법에 의해 격자상수를 계산한 결과, 천연 방해석으로부터 합성된 형석분말을 사용하여 육성된 단결정은 $a=5.4639\pm 0.0013\text{Å}$ 를, 그리고 상용 형석분말을 사용하여 육성된 단결정의 경우는 $a=5.4629\pm 0.0013\text{Å}\sim 5.4641\pm 0.0014\text{Å}$ 으로 거의 유사하였다 (Table 2).

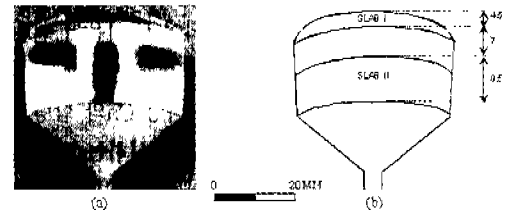


Fig 7. Photograph of grown single crystal (CF130), and the cutting sections for observation by binocular microscope

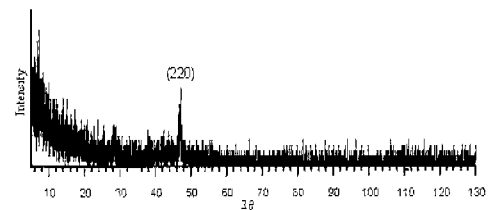


Fig 8. XRD pattern of single crystal (CF130) for determination of growth direction (Cu-Kα radiation).

Table 2. Cell parameters of the grown CaF₂ crystal powder

Samples	Cell parameter, a, Å	Remarks
Cf143	5.4639±0.0013	Crystal grown with CaF ₂ powder synthesized from Pacheon calcite (cooling rate : 36℃/hr).
Cf148	5.4629±0.0013	Crystal grown with commercial CaF ₂ powder (cooling rate : 10℃/hr).
Cf120	5.4640±0.0009	Crystal grown with commercial CaF ₂ powder (cooling rate : 36℃/hr).
Cf127	5.4641±0.0014	Crystal grown with commercial CaF ₂ powder (cooling rate : 36℃/hr).

5.2.2. TEM

성장된 단결정의 성장방향을 측정하기 위하여 투과전자 현미경 (Transmission Electron microscope: TEM)을 사용하였다. 육성된 단결정을 성장축에 수직하게 절단한 시료를 사용하였다. 이때의 카메라상수는 19.89mm Å, 카메라거리는 580mm, 그리고 전압은 120kV였다.

Fig. 9는 TEM에 의한 전자 회절패턴 사진이다. 형석의 공간군 Fm3m에 속하는 소멸규칙에 따라 회절반점을 나타내었다. 즉 {100}면상에서 소멸규칙 $h=2n$ 에 해당되는 (200), (400), (600), 그리고 {111}면상에서는 소멸규칙 $h+k=2n$, $k+l=2n$, $h+l=2n$ 에 대응하는 ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$), ($2\bar{2}\bar{2}$), ($3\bar{3}\bar{3}$)이나 ($1\bar{1}\bar{1}$), ($2\bar{2}\bar{2}$), ($3\bar{3}\bar{3}$)인 회절반점이 나타났다. 이때의 성장방향은 $\langle 011 \rangle$ 방향으로, X-선 회절분석에 의해 측정된 결과와 일치하였다.

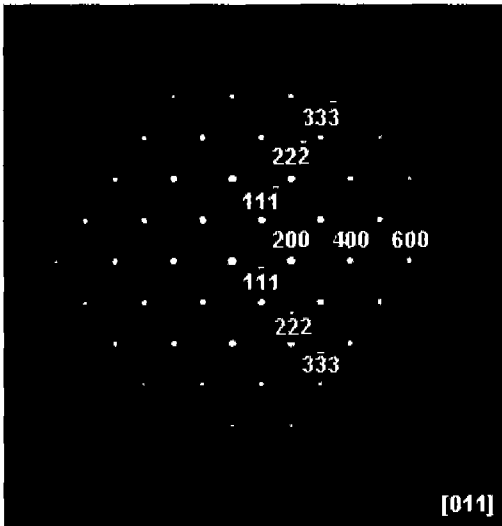


Fig 9. Electron diffraction pattern for CaF₂ single crystal (CF130)

5.3. 전위

육성된 형석단결정의 품질 척도의 하나인 전위밀도를 측정하기 위하여, 성장된 단결정을 성장방향에 수직으로 1cm 두께인 시료로 절단 제조하여, 양면을 2000, 3000, 6000mesh 및 0.3μm의 순서로 경면 연마하였고, 98.07% H₂SO₄로 상온에서 30분간 부식시켰다.

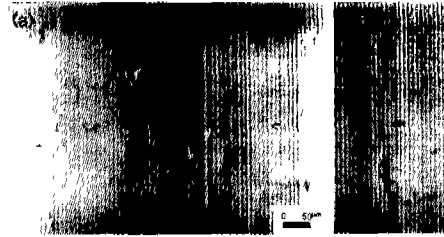


Fig 10. (a) Etch pits of single crystal (CF130) and (b) magnified etch pits

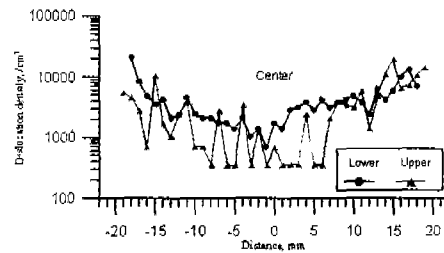


Fig 11. Distribution of dislocation density for undoped CaF₂ single crystal

관찰된 식상은 끝이 만곡된 부등변 마름모형 (Fig. 10)이었다. 성장된 결정의 위치별 전위밀도의 변화양상을 측정된 결과 평균 10²개~10³개/cm²로, 대체로 외곽부로 갈수록 증가되는 경향을 보였다 (Fig. 11).

이것은 열응력 (thermal stress)을 유발하는 고체 내의 비평행한 열류의 존재에 기인된 것으로, 결정이 냉각시 부분적으로 상이한 열팽창 때문이다 (Abrahams and Herkart, 1965). 즉 결정의 중앙부로부터 외곽으로 갈수록 수평 온도구배가 증가하여, 결정의 외곽부가 보다 빠른 속도로 성장됨으로써, 전의 생성을 야기한 것으로 사료된다. 또 하나의 특징은 결정의 상부로 갈수록 전위밀도가 낮아졌다. 이러한 현상은 종자로부터 성장된 전위가 성장과정을 통해, 점차 소멸된 것이다 (Abrahams and Herkart, 1965). 동일 시료의 일부분에서 결손구조로 전위고리 (dislocation loop)가 관찰되었으며 (Fig. 12), 이는 TEM 분석을 통해서도 확인되었다 (Fig. 13). 전위고리는 성장과정이 아닌 냉각과정에서 일부 불순물의 과포화가 주요 원인으로 해석된다 (Pamplin, 1980).

형석 단결정 육성 및 특성연구

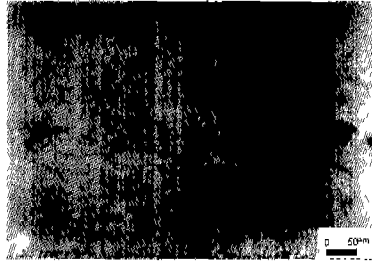


Fig 12. Dislocation loops (CF130)

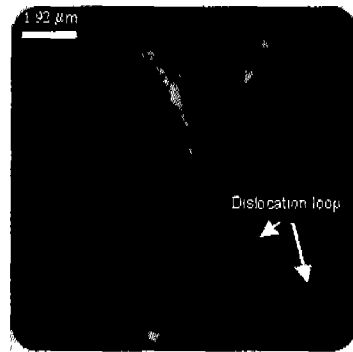


Fig 13. Dislocation loop in CaF_2 crystal (CF130) determined by TEM

5.4. 석출물 및 포유물 (부결정 및 기포)

육성된 형석 단결정내에서 관찰되는 결함으로는 석출물 (precipitates), 부결정 (negative crystal) 및 기포 (bubble) 등이 있다. 이들을 관찰하기 위해, 경면연마된 시편을 제조하여, 간섭현미경으로 관찰하였다.

관찰결과, 석출물 (Fig. 14)은 시편의 외곽부에서 주로 관찰되었으나, 부결정 및 기포는 결정의 도처에서 발견되었다. 이같은 현상은 석출물이 판상인데 반하여, 부결정 및 기포는 일정한 두께를 가지고 있기 때문에, 결정성장시, 석출물은 성장구동력에 의해 부결정이나 기포보다는 이동 가능성이 컸던데 원인이 있을 것으로 사료된다. 관찰된 석출물의 형태는 단곡된 부등변 육각형, 장방형 및 불규칙형 등으로, 이들의 크기는 장축을 기준으로 25~50 μm 였다. 석출물에 대한 EDX분석 결과, CaF_2 로 확인되었으며 (Fig. 15), 이는 낮은 온도구배에서 육성된 결정에서 흔히

나타나는 과냉각이 원인이다 (Horowitz et al., 1987).

부결정이란 결정 내에 결정면을 가지고 있는 포유물 (inclusion)이다. 부결정의 형성원인은 첫째: 기포가 결정에 들어가는 경우로, 결정 성장속도가 느린 경우, 포유물의 벽이 저지수면으로 둘러싸이는 경우와, 둘째: 쇼트키결함에 의한 것 등이다 (崔承甲, 1985). CaF_2 결정에서 관찰되는 부결정의 형태는 첫째, {100}면을 둘러싼 입방체, 둘째, {111}면을 둘러싼 팔면체, 셋째, {111}면과 {100}면이 조합된 다면체 등이 있으며 (Fig. 16), 구상 또는 부분적인 구상 형태로 되어 있는 부결정의 형태도 볼 수 있다 (崔承甲, 1985). 본 연구에서 육성된 단결정 내에 존재하는 부결정은 육각형으로, 이는 서수형 등 (1998c)에 의해 관찰된 양상과 동일한 {100}과 {111}면이 조합된 다면체 형태로, Fig. 17의 등근점 (●)의 방향으로 관찰된 결과이다.

또 하나의 포유물인 기포는 용액내에서 발생한 가스가 결정화가 진행되는 동안에 미처 외부로 빠져나가지 못하고 고립되어 형성된 것이다. 관찰된 기포의 형태는 아령모양으로, 크기는 50~150 μm 였다 (Fig. 18).



Fig 14. Microphotograph of precipitates as light scattering material

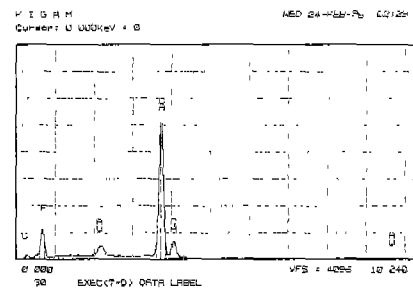


Fig 15. Qualitative analysis for precipitates by EDX.

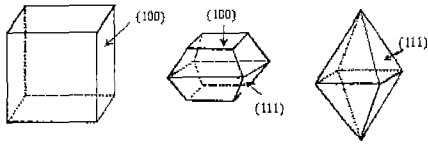


Fig 16. The negative form of CaF₂ crystal.



Fig 17. Microphotograph of negative crystal as light scattering material

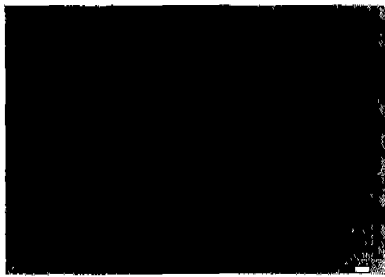


Fig 18. Microphotograph of bubbles in the grown crystal

5.5. 투과도 측정

육안으로 관찰한 단결정의 투명도는 정성적인 투과도를 나타낼 뿐이다. 형석 단결정의 경우, 넓은 영역의 파장범위에서 우수한 투과도 때문에 널리 사용되므로 정량적인 투과도 측정이 요구된다.

성장된 단결정 (CF130)에 대한 적외선, 자외선 및 가시광선 영역에서의 투과도를 측정코자, 성장된 단결정을 성장방향에 수직한 면으로 두께 약 10mm로 절단한 뒤, 0.3 μ m까지 경면연마하였다.

투과도는 약 96% (Fig. 19)로, 商用 CaF₂ 광학결정의 투과도 (>95%)와 유사하였다. 또한 결정 내에서의 위치별 투과도는 적외선 영역에서 평균 약 96% (94~96%)였으며, 중앙부로부터 외곽부로 갈

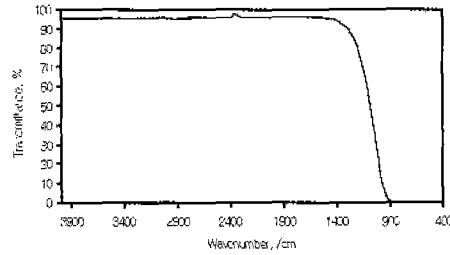


Fig 19. Transmittance of grown CaF₂ single crystal in IR range (400~4000 cm⁻¹, wavenumber).

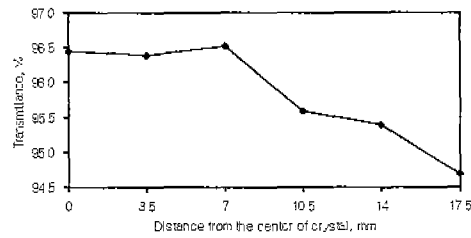


Fig 20. Transmittance variations with distance for single crystal (CF130)

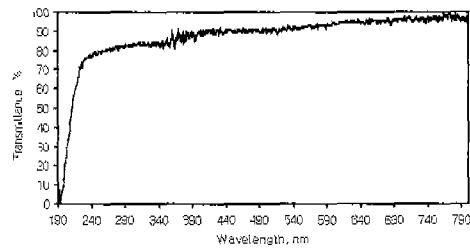


Fig 21 Transmittance of grown CaF₂ single crystal in UV/VIS range (190 to 800nm).

수록 감소하는 경향을 보였다 (Fig. 20). 이러한 현상은 외곽으로 갈수록 전위밀도가 증가되는 경향과 일치하였으며, 광산란체인 CaO가 결정화에 따라 외곽으로 밀려나간데 원인이 있는 것으로 사료된다.

UV/VIS 분광분석 결과, 투과도는 분석된 적외선 영역에서의 일정한 투과도를 보인 것과는 대조적으로, 파장에 비례하여 증가되는 추세였으며, 230~400nm에서는 80~90%를, 그리고 400nm 이상에서는 90~98%였다. 또한 가시영역과 자외영역의 경계인 약 360nm에서 심한 투과도의 변화를 보였다 (Fig. 21).

6. 결론

국내 자연산 방해석 (경북 청송 파천광산)으로부터 합성된 형석분말을 사용하여 육성된 일부 형석 단결정에서, Ca:F=1:1.6304인 전형적인 F-중심을 지시하는 자색의 단결정이 육성되기도 하였으나, 대체로 양호한 품질의 단결정이 육성되었으므로, 불순물의 정제를 통해 고품질 형석단결정의 육성이 가능할 것으로 보인다.

상용 CaF₂시약 (99.95%; Strem Co.)을 출발물질로 사용하였을 때에는 화학양론적 비를 나타냈다. X-선 회절분석 및 TEM분석결과, 성장방향은 <110>이었다. 평균 전위밀도는 ~10⁶-10⁸/cm²인, 고품질 형석 단결정을 육성할 수 있었다. 또한 결정의 외곽으로 갈수록 전위밀도가 증가하는 양상을 보이며, 상부로 갈수록 전위밀도가 낮아지는 현상을 보였다. 관찰된 결함으로는 전위고리, 석출물, 포유물 (부결정 및 기포) 등이 있으며, 석출물에 대한 EDX분석 결과 CaF₂로 확인되었다. 투과도 측정결과, 적외영역에서 96%를 보임으로써 상용제품의 것과 유사하였다. 위치별로 투과도를 측정한 결과, 결정의 중심으로부터 외곽으로 갈수록 감소하였다. 이는 전위밀도의 변화양상과 동일하였다. 자외/가시영역에서의 투과도는 80~98%로, 파수 (cm⁻¹)에 따라 상당한 변화를 보였다.

참고 문헌

1. Abraham, M.S. and Herkart, P.G. (1965) Effects of growth parameters on dislocations in CaF₂. *J. Appl. Phys.*, 36(1), 274-284.
2. Brice, J.C. (1973) *The Growth of Crystals from Liquids*. Amsterdam/London : North-Holland, 379.
3. Champion, J.A. (1965) The electrical conductivity of synthetic fluorite. *Brit. J. Appl. Phys.*, 16, 805-809.
4. Cockayne, B., and Gates, M.P. (1967) Growth striations in vertically pulled oxide and fluoride single crystals. *J. Mater. Sci.*, 2, 118-123.
5. Guggenheim H. (1961) Growth single-crystal calcium fluoride with rare-earth impurities. *J. Appl. Phys.*, 32(7), 1337-1338.
6. Guggenheim H. (1963) Growth of highly perfect fluoride single crystals for optical masers. *J. Appl. Phys.*, 34(8), 2482-2485.
7. Horowitz A., Biderman S., Amar G.B., Laor U., Weiss M. and Stern A. (1987) The growth of singles crystals of optical materials via the gradient solidification method. *J. Cry. Gr.*, 85, 215-222.
8. Leckebusch, R. and Recker, K. (1972) Perfektion von CaF₂-Einkristallen in Abh ngigkeit von der Zuchttechnik. *J. Cry. Gr.*, 13(14), 276-

281. Nassau, K. (1978) The origins of color in minerals. *Amer. Min.*, 63, 219-229
9. O'connor, J.R., Hilton, R.M. (1965) Effect of Y²⁺ on the reduction of Sm³⁺ in CaF₂. *Appl. Phys. Letters* 7, 53-54.
10. Pamplin, B.R. (1980) *Crystal Growth*, 2nd ed., Pergamon Press, 2.
11. Pastor, R.C., Pastor, A.C., and Miller, K.T. (1974a) Solid solution of RF₃ in CaF₂. *Mater. Res. Bull.*, 9, 1247-1250.
12. Pastor, R.C., Robinson, M., and Hastings, A.G. (1974b) Congruently-melting compounds of CaF₂ · xRF₃. *Mater. Res. Bull.*, 9, 781-786.
13. Stockbarger, D.C. (1949b) The production of large artificial fluorite crystals. *Trans. Faraday Soc.*, 5, 294-299.
14. Weller, P.F. (1966) Electrical and optical properties of doped CdF₂-CaF₂ crystals. *Inorg. Chem.*, 5, 736-739.
15. Weller, P.F. (1965) Electrical and optical properties of rare earth doped cadmium fluoride single crystals. *Inorg. Chem.*, 4, 1545-1551.
16. Weller, P.F., and Scardefield, J.E. (1964) Doping of alkaline earth halide single crystals. *J. Electrochem. Soc.*, 111, 1009-1011.
17. Wilcox W.R. and Fullmer L.D. (1965) Turbulent free convection in Czochralski crystal growth. *J. App. Phys.*, 36, 2201-2206.
18. 서수형, 주경, 오근호 (1998a) Vacuum-Bridgman법에 의한 UV grade 형석 (CaF₂) 단결정 성장. *한국결정성장학회지*, 8(3), 383-387.
19. 서수형, 주경, 오근호 (1998b) 고품질의 직경 6 inch 형석 (CaF₂) 단결정 성장을 위한 poly-grain 및 내부 cavity제어. *한국결정성장학회지*, 8(4), 550-554.
20. 서수형, 주경, 오근호 (1998c) 형석 단결정의 내부결함 및 그 영향에 관한 연구. *한국결정성장학회지*, 8(3), 419-423.
21. 심광보, 박대훈, 주경, 오근호 (1996) CaF₂결정의 annealing시 내부 bubble의 거동. *한국결정성장학회지*, 6(4), 595-599.
22. 차용원, 박대훈, 오근호 (1994) YF₃첨가에 따른 CaF₂ 결정의 고체전해질 특성에 관한 연구. *한국결정성장학회지*, 4(1), 21-32.
23. 崔承甲 (1985) 大型 CaF₂ 結晶育成. *日本 學習院大學 理學科, 博士學位 論文*, 80.

약 력

채수천

근 무 처 : 한국지질자원연구원, 지질연구부
 최종학력 : 연세대학교 지구시스템과학과 (박사)
 주요경력 : 한국지질자원연구원 지질연구부, 선임연구원
 e-mail : chae@kgam.re.kr

장영남

근 무 처 : 한국지질자원연구원, 지질연구부
 최종학력 : 독일 Heidelberg 대학 결정학과 (박사)
 주요경력 : 충남대 겸임교수 한국지질자원연구원 지질연구부, 책임연구원
 e-mail : crystal@kgam.re.kr

배인국

근 무 처 : 한국지질자원연구원, 지질연구부
 최종학력 : 인하대학교 재료공학과 (박사)
 주요경력 : 한국지질자원연구원 지질연구부, 선임연구원
 e-mail : bae@kgam.re.kr

문희수

근 무 처 : 연세대학교 지구시스템과학과
 최종학력 : 영국 London 대학 지질학과 (박사)
 주요경력 : 연세대학교 지구시스템과학과, 교수