

Conditions of Skull melting system for rutile single crystals growth

Jeong-Won Seok[†] and Jong-Koen Choi*

Department of Gemological Engineering, dongshin university, Naju 520-714, Korea

*Ceramic Processing Research Center (CPRC), Seoul 133-791, Korea

(Received May 30, 2006)

(Accepted June 15, 2006)

Abstract Skull melting method can be a good candidate for growing oxide single crystals with high quality and for mass production because of its low production costs and high yield through recycling of crust. In this study, rutile single crystals were grown by the skull melting method and ingot characteristics with the variation of different growth conditions has been investigated. Conditions for high quality rutile ingot growth were used for producing cold-crucible size of $\text{Ø}12\text{ cm} \times \text{H}14\text{ cm}$, capacity of 3000 pF tank condenser, work frequency of 2.84 MHz, melt-dwelling time of 9hrs and growing speed of 2 mm/h.

Key words Skull melting, Rutile single crystal, Rutile ingot, Cold-crucible

루틸단결정 성장을 위한 스컬용융시스템의 조건

석정원[†], 최종건*

동신대학교 보석공학과, 나주, 520-714

*세라믹공정연구센터, 서울, 133-791

(2006년 5월 30일 접수)

(2006년 6월 15일 심사완료)

요약 스컬용융법은 생산원가가 낮고 crust의 재사용으로 수율이 좋아 양질의 산화물단결정성장 및 대량생산에 좋은 방법이다. 본 연구에서는 루틸단결정을 스컬용융법에 의해 성장시켰으며, 서로 다른 성장조건에서의 ingot특성을 비교하였다. 좋은 품질의 루틸 ingot 성장을 위한 조건은 직경 12, 높이 14 cm 도가니 사용, 3000 pF의 tank condenser 용량, 2.84 MHz의 주파수, 9시간의 용액유지시간, 2 mm/h의 성장속도였다.

1. 서론

Skull melting법에 의한 산화물 단결정 성장에 있어 매우 중요한 것은 용융시키고자 하는 원료의 용점에서 비저항, RF generator의 적정출력주파수(work frequency, f), 주파수 침투 깊이(penetration depth, δ_{me})에 따른 냉각도가니(cold-crucible)의 적정반경(radius) 등이다. 이들 모든 조건을 만족 해야지만 원료의 용융이 가능하고 도가니 내부에서 용액 상태로 유지시킬 수 있으며 또한 이에 따른 단결정 성장이 가능하게 된다. 만약 위의 조건들이 만족되지 않을 경우 원료를 용융시킬 수 없거나 용융이 되었다 하더라도 용액 상태를 유지하지 못하고 급속한 과냉각(supercooling)이 이뤄져 단결정을 성장시킬

수 없게 된다. 현재까지 skull melting법을 이용한 rutile 단결정성장은 산업적 대량생산에 적용시킨바 없으며 연구보고서 또한 전무한 실정이다. rutile 단결정은 높은 굴절율, 복굴절율, 분산도 등의 우수한 광학적 성질과 화학적, 물리적으로 안정한 내구성으로[1] 인해 광학소자로써의[2, 3] 응용가치가 증대되고 있으며, 현재 Verneuil법[4], CZ(czochralski)법[5], MCZ(magnetic-field-applied czochralski)법, EFG(edge-defined film-fed growth)법[6], FZ(floating zone)법[7], PD(pulling-down)법[8] 등에 의한 연구결과가 꾸준히 보고되고 있다. 하지만 이들 방법들은 대량생산에 있어 비 효율적인 방법이라 사료된다. 따라서 본 연구에서는 rutile 단결정을 성장시키기 위한 skull melting 시스템의 조건을 확립하여 대량생산의 가능성을 타진하고자 하였다. 이 방법은 self 도가니 형성에 의해 도가니로부터의 오염을 방지할 수 있고 도가니 내부에 다량의 단결정을 성장시킬 수 있으므로 산업용으로 응용 가능한 단결정의 대량생산에 매우 적합한

[†]Corresponding author

Tel: +82-61-330-3243

Fax: +82-61-330-3252

E-mail: jwseok@dsu.ac.kr

방법이며, 또한 ingot의 재사용으로 원료회수율이 거의 100%에 가깝기 때문에 매우 경제적인 방법이라 할 수 있다.

2. 실험 방법

Skull melting시스템은 Huth-Koen 발전방식으로써 용량 및 주파수는 118 kW, 1.89~7.82 MHz까지 출력가능하게 제작하였다. 출력주파수는 tank condenser의 용량(500~3000 pF, COMET社)과 코일의 턴 수(2~3 turn) 조정에 의해 여러 범위를 발전할 수 있도록 하였다. 냉각도가니시스템의 하강장치(lowering system)는 0.2~19.3 mm/h까지 상·하강속도를 조절할 수 있도록 설계 제작하였다. 수냉식 도가니는 주파수 침투깊이에 따른 최대 가열효율을 얻기 위해 $\delta_{me}/R = 0.2 \sim 1.2$ 가 되는 조건을 만족하는 $\varnothing 12\text{cm} \times H14\text{cm}$, $\varnothing 9\text{cm} \times H12\text{cm}$ 의 서로 다른 두 가지 종류의 도가니를 설계 제작하여 실험을 행하였다. Table 1은 본 실험을 위한 tank condenser, 주파수, 냉각도가니 및 work 코일의 조건들이다. 냉각시스템의 냉각수 입·출구 온도는 3°C 편차로 설계되었으며, 냉각탑의 입·출구와 고주파유도가열기의 냉각수 입·출구에 온도계와 압력계를 부착하여 냉각효율을 관찰할 수 있도록 하였다.

본 실험에서 사용한 원료는 TiO₂ 분말(anatase phase, 3 N, CERAC社)과 기존 실험에서 발생한 ingot(rutile phase TiO₂)를 사용하였다. 분말과 ingot의 수분제거를 위해 건조기에서 24시간 건조하여 출발원료로 사용하였으며, 그 외의 특별한 공정을 거치지 않았다. 준비원료는 분말 : ingot = 2 : 3의 비율이 되게 하였으며, $\varnothing 12\text{cm} \times H14\text{cm}$ 의 도가니 사용 시 TiO₂ 분말 1.0 kg, ingot 1.5 kg로 총 2.5 kg, $\varnothing 9\text{cm} \times H12\text{cm}$ 의 도가니 사용 시 TiO₂ powder 0.8 kg, ingot 1.2 kg로 총 2 kg을 준비하였다.

Table 1
Used symbols and parameter values

Symbol	Analytic	Value 1	Value 2	unit
C _{tc}	tank condenser capacity	500~3,000		pF
r _{cr}	inner diameter of the cold-crucible	9	12	cm
h _{cr}	height of the cold-crucible (inside)	12	14	cm
n _{cf}	number of cooling fingers	28		ea
d _{cf}	diameter of cooling fingers	1	1.4	cm
n _{co}	coil windings	2~3		turn
d _{ct}	diameter of the coil tube	1 + α		cm
d _{ci}	inner diameter of the coil	14	18	cm
h _{co}	height of the coil	4.5	6.0	cm
l _{co}	length of the coil tube (= n _{co} π(d _{ci} + d _{ct}))	88.6	113.7	cm
f	working frequency	2.13~7.82	1.89~6.95	MHz

원료의 충전은 ingot를 분쇄하여 분말과 혼합한 뒤 냉각도가니 하부로부터 1/3 높이까지 충전 후 초기 발열을 위해 Ti 금속링(외경 : 60 mm, 내경 : 40 mm, 두께 : 2 mm)을 가운데 위치시키고 다시 원료를 2/3까지 충전하였다. 원료 충전이 완료된 후 도가니를 work 코일의 중앙에 위치시키고 진공관 보호를 위해 30분 동안 예열 단계를 거친 후 고주파 발전기로부터 전력을 인가하여 원료를 용융 시켰다. 단결정의 성장은 초기 양질의 핵생성을 위해 2~9시간 동안 용액 상태로 유지시킨 후 2 mm/h로 일정한 속도를 유지하여 냉각도가니를 하강하였으며, 결정성장 도중에는 용액의 온도 변동을 주지 않기 위하여 공급전력을 일정하게 유지하였다. 결정성장이 완료된 후 전력공급을 중단시키고 자연 냉각시켜 도가니로부터 ingot를 분리하였다. Ingot는 서로 다른 냉각도가니 사용 및 용액유지시간에 따라 그 양상을 비교하여 최적의 rutile 단결정 성장조건을 확립하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 실험조건 설정

3.1.1. 고온에서의 TiO₂ 비저항 추정

Skull melting법에 의한 산화물 단결정 성장 시 우선적으로 용융시키고자 하는 재료의 비저항을 파악한 후 generator의 출력 주파수를 선정하고 그에 따른 주파수 침투깊이를 계산하여 최종적으로 냉각도가니의 크기를 결정해야만 한다. 하지만 titania는 용점에서의 비저항 데이터는 보고되어 있지 않아 본 연구에서는 Fig. 1에서와 같이 문헌에 보고된 alumina와 zirconia의 온도에 따른 비저항(ρ) 변화 데이터를 통해 titania의 저온영역에서

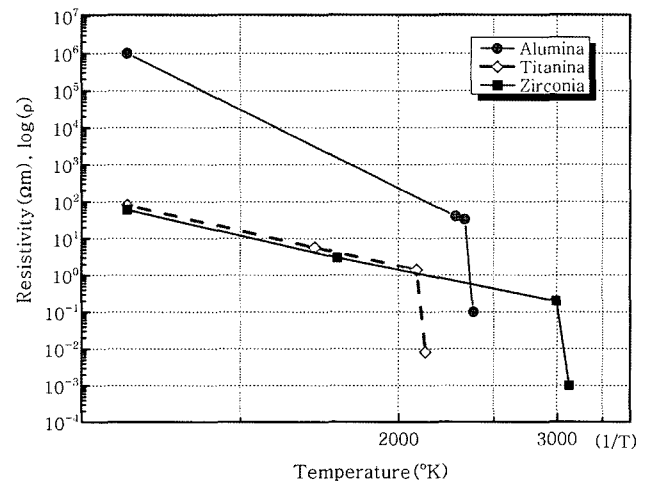


Fig. 1. Comparison of electrical resistivities of alumina, zirconia and titania with temperature.

비저항 데이터를 바탕으로 고온에서의 비저항을 추정하였다. titania의 저온에서 비저항은 zirconia와 거의 유사하며, 온도를 $1/T(^{\circ}K)$ 로 두고 비저항 값에 log 함수를 취함으로써 alumina 및 zirconia와 비교적 평행한 직선적인 감소를 보이는 온도에 따른 비저항 데이터를 추정할 수 있었다. 이를 이용하여 titania의 용융온도 $1870^{\circ}C$ 에서의 비저항을 추정해 보면 $10^{-2} \Omega m$ 정도가 됨을 알 수 있다.

3.1.2. 주파수 설정

도가니 크기와 적합한 작동주파수를 선정하기 위하여 본 연구에서 사용한 generator의 출력 주파수 설정은 아래 공식에 의해 설계하였다.

$$f = \frac{1}{2\pi\sqrt{LC}} \tag{3.1}$$

$$L = \frac{a^2 N^2}{9a + 10l} \tag{3.2}$$

여기서, f 는 주파수(Hz), L 은 코일값(μH), C 는 tank condenser 용량(pF), L 은 코일값(μH), a 는 코일반지름 (inch), N 은 코일 턴(turn)수, l 은 코일높이(inch)다. Table 2는 서로 다른 tank condenser의 용량에서 코일의 크기가 $\varnothing 14cm \times H4.5cm$, 또는 $\varnothing 18cm \times H6cm$ 이며 코일의 턴수가 2~3턴 일 때 위의 식 (3.1)에 의해 계산된 이론적 주파수와 실질적으로 본 실험에서 측정된 출력 주파수 값을 비교한 것이며 측정된 주파수 값은 회색영역으로 나타내었다. 이 두 데이터를 비교할 때 실험을 통한 실질적인 generator의 출력 주파수는 이론적 주파수보다 낮게 나타났는데, 이는 tank 회로 및 work 코일의 인덕턴스 (inductance)가 이론적 값보다 크기 때문이며, blocking condenser의 용량에 의해서도 영향을 받기 때문이다. blocking condenser와 주파수의 관계는 반비례관계이다. 따라서 실질적인 코일의 inductance는 실험에 의한 출력 주파수를 바탕으로 식 (3.1)에서 구하였으며, 그 결과는

Table 2

Experimental and calculated values of frequency by various tank condenser capacity and coil (gray color areas show experimental value, unit : MHz)

Tank capacity (pF)	Working coil $\varnothing 14cm \times H4.5cm$		Working coil $\varnothing 18cm \times H6cm$	
	2turn	3turn	2turn	3turn
500	8.42	7.82	5.65	5.21
1000	5.96	5.53	3.97	3.69
1500	4.86	4.52	3.24	3.01
2000	4.21	3.91	2.81	2.61
2500	3.77	3.50	2.51	2.33
3000	3.44	3.19	2.29	2.13

$\varnothing 14cm \times H4.5cm$ 에서 2턴의 코일은 $0.83 \mu H$, 3턴의 코일은 $1.86 \mu H$, $\varnothing 18cm \times H6cm$ 일 때 2턴의 코일은 $1.05 \mu H$, 3턴의 코일은 $2.36 \mu H$ 로 16 % 증가된 값으로 계산되었다. 따라서 식 (3.2)는 아래와 같이 다시 쓸 수 있다.

$$L = \frac{a^2 N^2}{9a + 10l} + \frac{a^2 N^2}{9a + 10l} \times 16\% \tag{3.3}$$

위 (3.1)과 (3.3)의 식에 의해 계산된 주파수는 실험을 통해 측정된 주파수와 동일하였으며 이를 바탕으로 Table 2의 값들과 같이 출력 가능한 실질적인 주파수를 예상할 수 있다.

3.1.3. 주파수 침투깊이 계산

주파수가 결정되면 냉각도가니의 실질적인 크기 설정을 위해 주파수 침투깊이를 계산해야 하며 그 계산식은 아래와 같다.

$$\delta_{mc} = (2/\mu\omega\sigma)^{1/2} \tag{3.4}$$

여기서, μ 는 자기투자율(magnetic permeability, $1.256E-6$

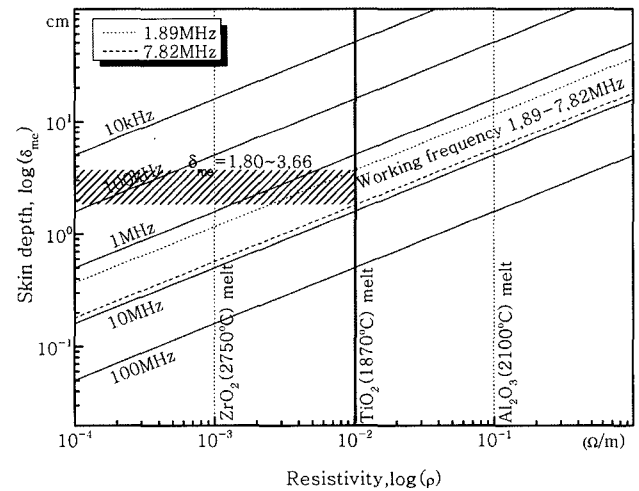


Fig. 2. Family of graphs for penetration depth with different frequencies as a function of resistivity.

Table 3

Variation of frequency and penetration depth with work coil, turns and size as a function of tank capacity (unit : f (MHz), δ_{mc} (cm))

Tank capacity (pF)	Working coil $\varnothing 14cm \times H4.5cm$		Working coil $\varnothing 18cm \times H6cm$	
	2turn	3turn	2turn	3turn
500	7.82	1.80	5.21	2.21
1000	5.53	2.14	3.69	2.62
1500	4.52	2.37	3.01	2.90
2000	3.91	2.55	2.61	3.12
2500	3.50	2.69	2.33	3.30
3000	3.19	2.82	2.13	3.45

Vs/Am), ω 는 각 주파수($2\pi f$), σ 는 피가열체의 용액에서의 전기 전도성(electric conductivity)이다. Fig. 2는 식 (3.4)에 의해 계산된 여러 주파수에 대한 각각의 주파수 침투깊이를 나타낸 데이터로써, alumina, zirconia 그리고 Fig. 1에서 추정된 titania의 비저항에 따른 침투깊이를 비교한 것이다. titania는 용융온도(1870°C)에서 비저항이 $10^{-2} \Omega\text{m}$ 이므로, 본 실험에서 사용된 generator의 출력가능 주파수 1.89~7.82 MHz에 대한 침투깊이는 약 1.80~3.66 cm 임을 알 수 있다. Table 3은 여러 가지 tank condenser 용량, 도가니 및 코일의 조건에 따른 각각의 주파수에 대한 침투 깊이를 계산한 것이다.

3.1.4. 냉각도가니 조건 설정

Fig. 3의 $P_I/2\pi\omega\mu I^2 n^2 R^2$ 를 참고할 때 침투깊이(δ_{mc})/냉각도가니반경(R) 비율이 0.2~1.2까지가 좋은 효율을 나타내고 있다. 따라서 가열효율을 고려할 때 적정 도가니 반경은 침투깊이의 0.8~5.0배가 되어야 한다. 따라서 본 실험에서 사용한 주파수 영역(1.89~7.82 MHz)에서의 주파수 침투깊이는 1.80~3.66 cm이므로 이에 따른 적정 도가니 반경은 1.44~18.30 cm가 된다. 도가니 크기는 단결정 크기를 지배한다. 따라서 실험의 효율성과 generator의 용량 등을 고려하여 반경 4.5 cm, 내부 높이 12 cm 도가니와 반경 6.0 cm, 내부 높이 14 cm인 도가니를 Fig. 4(a)와 같이 설계하여 4(b), 4(c), 4(d)와 같이 제작 하였으며, 이들 각각 조건에 따른 효율들을 계산하여 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 4(c)는 반경 4.5 cm의 도가니에서 3턴의 코일을 이용할 때의 모습이며, 4(d)는 반경 6.0 cm의 도가니에서 2턴의 코일을 사용할 때의 모습이다. 반경 4.5 cm 도가니의 경우 $\delta_{mc}/R \approx 0.40\sim0.77$, 반경 6.0 cm 도가니의 경우 $\delta_{mc}/R \approx 0.32\sim0.61$ 이며, 이는 최적의 가열효율인 δ_{mc}/R 가 0.2~1.2인 조건을 모두 만족하는 범위다.

3.2. Rutile 단결정 성장

3.2.1. TiO₂ 분말의 용융

Skull melting은 원료가 RF 에너지를 흡수해야만 가열

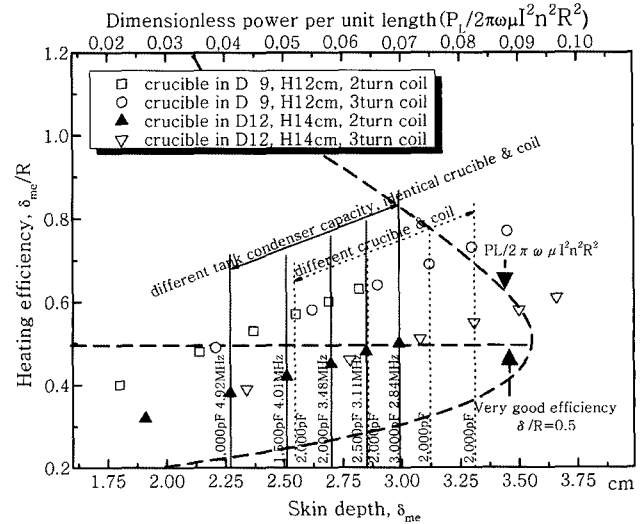


Fig. 3. Dependence of heating efficiency with skin depth (δ), coil turns and crucible size.

되어 용융된다. 하지만 대부분의 산화물은 상온에서는 비저항이 높아 가해진 RF 에너지를 흡수하지 못하여 가열되지 않으나, 온도가 올라갈수록 전기저항성이 떨어져 전도체가 되어 용융된다. 따라서 TiO₂(anatase phase) 분말 자체만으로는 용융이 불가능하기 때문에 초기 가열을 위해 전기 전도체인 Ti 금속을 링(ring)형태로 가공하여 사용하였다. Work coil에 전력을 인가하면 Ti 금속링의 온도가 상승하게 된다. 초기 원료의 용융은 Ti 금속 링 주위에서부터 시작되고 용액적이 점점 커지게 되어 냉각도가니 바닥부분과 finger에 가까운 부분은 crust로 형성되고 그 외의 원료들은 모두 용융된다. 이때 수직방향의 온도구배는 중앙이 가장 높고 수평방향의 온도구배는 바깥쪽이 가장 높다. 그리고 용액의 대류는 열대류 보다 전자력에 의한 대류가 우세하게 된다[10].

3.2.2. 용액 유지시간에 따른 성장된 ingot 양상

Fig. 5는 직경 9 cm, 높이 12 cm, Fig. 6은 직경 12 cm, 높이 14 cm인 도가니에서 용액상태를 2시간(a), 또는 9 시간(b) 동안 유지시킨 후 2 mm/h로 하강하여 성장시킨

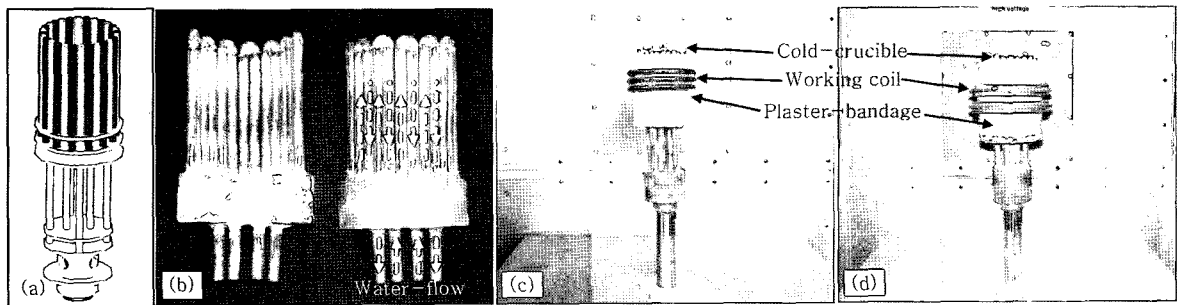


Fig. 4. Design (a) and photographs (b-d) of the cold-crucible.

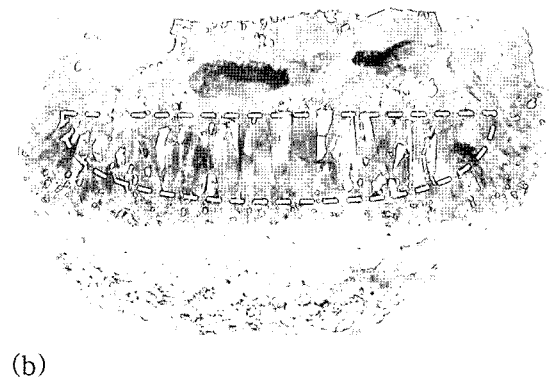
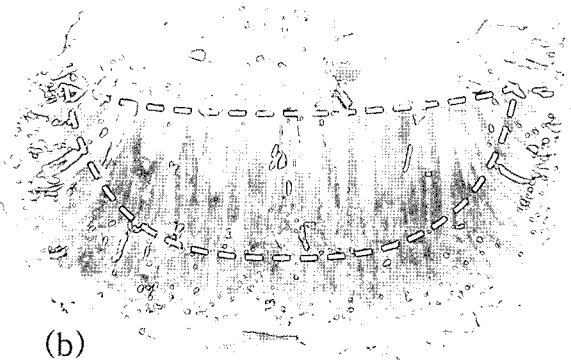
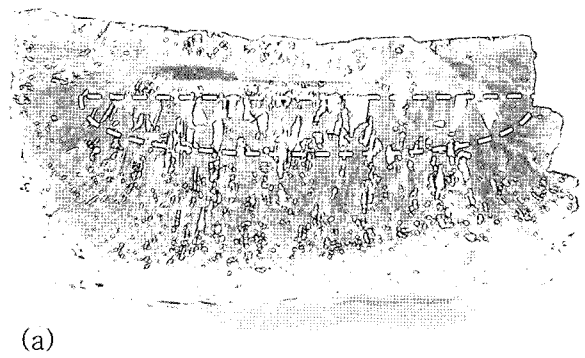
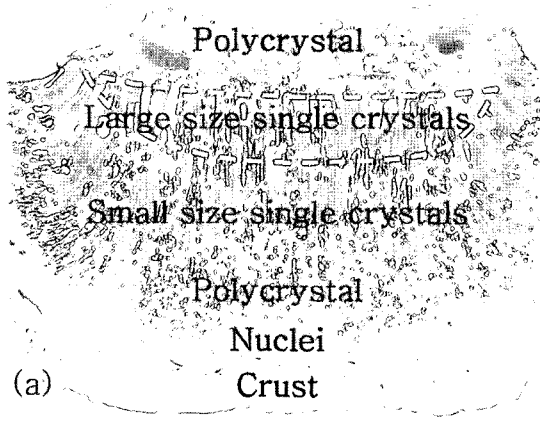


Fig. 5. Photographs of cross section of the ingots grown after keeping the melting time for 2 (a) and 9 hrs (b) (white dot line areas show large size single crystals, inner diameter of cold crucible : 9 cm, working frequency : 3.91 MHz).

Fig. 6. Photographs of cross section of the ingots grown after keeping the melting time for 2 (a) and 9 hrs (b) (white dot line areas show large size single crystals, inner diameter of cold crucible : 12 cm, working frequency : 3.48 MHz).

ingot들이다. 용액상태를 2시간 유지 후 성장시킨 ingot 들에서는 큰 직경의 단결정들이 상부 쪽에서만 성장된 것을 볼 수 있다. 이것은 냉각도가니 바닥부분의 열전도에 의해 일정 높이까지 급격한 과냉각이 발생되기 때문이며, 과냉각이 중지된 열적평형상태부분에서 부터 도가니 하강에 의해 단결정이 성장한 것이다. 따라서 초기에 원료분말 용융 시 coupling이 서서히 일어나게 generator의 출력 값을 제어해서 용액이 도가니 바닥부분으로 서서히 이동되게 해야만 한다. generator의 출력 값 제어가 불량 할 경우 Fig. 7(a)와 8(a)의 ingot 형상과 같이 작은 크기의 단결정 영역이 다량 형성된다. 하지만 용액상태에서의 유지시간을 오랫동안 유지하면서 generator의 출력 값을 증가시키면 과냉각된 하부의 단결정들은 다시 용융되어 열적평형상태부분이 도가니 하부로 이동하게 되고 도가니 하강에 의한 단결정성장 영역이 더 많아지게 되어 Fig. 7(b)와 8(b)의 ingot와 같이 큰 직경의 단결정들의 영역이 더 많이 형성된다. 하지만 용액상태에서의 유지시간을 9시간 보다 더 많은 시간을 유지하면

더 무한히 큰 크기의 단결정이 성장하는 것만은 아니다. 단결정 크기는 도가니 크기, 주파수, 주파수 침투깊이 및 용액에 인가되는 전류, 전압의 정도에 따라 달라지며, 이것은 지속적인 실험에 의해 정립될 수 있는 것이라 사료 된다.

3.2.3. 도가니 크기에 따른 실험변수 및 ingot 양상

최대가열효율범위 내에서 냉각 도가니의 크기를 변화시킬 때 많은 실험변수들이 발생하게 되는데, 그 중에서 최대 변수는 원료 충전량의 변화, 원료에 인가되는 전력 공급량의 변화, 코일의 크기 변화, 주파수 변화, 침투깊이 변화 등이다. 이러한 모든 변수들은 최종적으로 ingot 형태에 영향을 주게 된다. Fig. 7은 서로 다른 크기의 도가니를 사용해서 단결정 성장 시 도가니 하강에 의한 고액계면의 변화 양상을 나타낸 것으로써 (a)는 Fig. 5(b)의 ingot, (b)는 Fig. 6(b)의 ingot에서 단결정의 성장 방향과 수직되게 임의의 고액계면을 그린 것이다. 두 경우의 고액계면 변화를 비교할 때 finger쪽의 곡선적 변화는 거의 유사하나 내부의 직선적인 변화 영역이 차이가

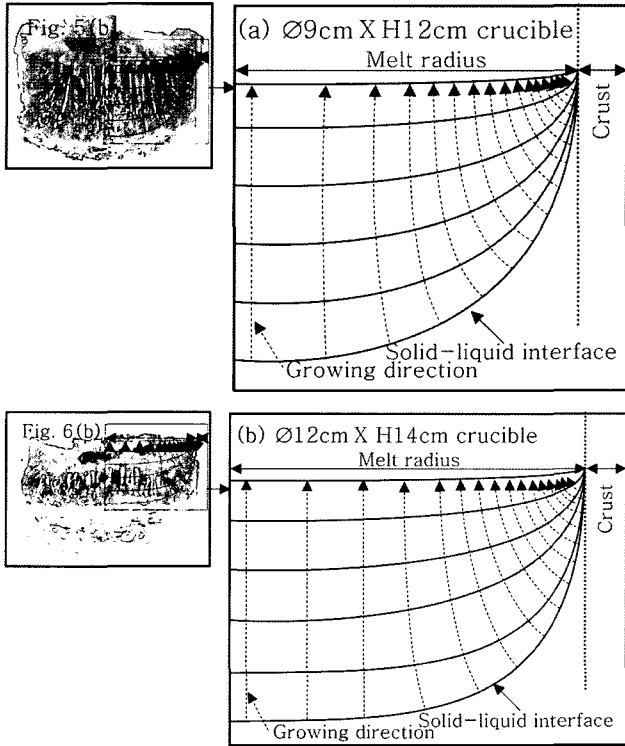


Fig. 7. Change of solid-liquid interface with cold-crucible diameter.

있음을 알 수 있다. 즉 도가니 직경이 커지면 상대적으로 직경이 큰 단결정을 많이 성장 시킬 수 있으며, 단결정의 직경 또한 크게 성장 시킬 수 있다. 따라서 본 연구에서는 다량의 큰 단결정을 얻을 수 있는 Ø12cm×H14cm 도가니와 코일의 조건을 동일하게 하고 tank condenser의 용량변화에 의한 각각의 주파수 변화에 따른 ingot 양상을 비교하였다.

3.2.4. 주파수 변화에 따른 ingot 양상

출력주파수 변화에 따른 ingot 양상 비교를 위해 동일한 도가니(Ø12cm×H14cm), 코일(Ø18cm×H6cm), 원료 충전량(ingot : 1.5 kg, powder : 1 kg), 용액 유지시간(9시간) 및 도가니 하강속도(2 mm/h) 조건에서 tank condenser의 용량을 1000~3000 pF로 변경시켜 성장시켰으며 사진들을 Fig. 8에 나타내었다. 각각의 ingot들의 단결정 성장 양상을 비교해 볼 때 주파수가 낮아짐에 따라 단결정의 크기가 커지며 양호한 단결정들이 성장되었음을 알 수 있다. 도가니 내부의 온도 분포는 초기 용액경계의 고액계면(solid-liquid interface)을 고찰함으로써 알 수 있다. Fig. 9는 Fig. 6(b)와 8의 ingot에서 crust와 단결정의 경계 양상을 나타낸 것으로서 tank condenser의 용량 증가, 즉 주파수가 감소할수록 곡선적인 양상으로 변화

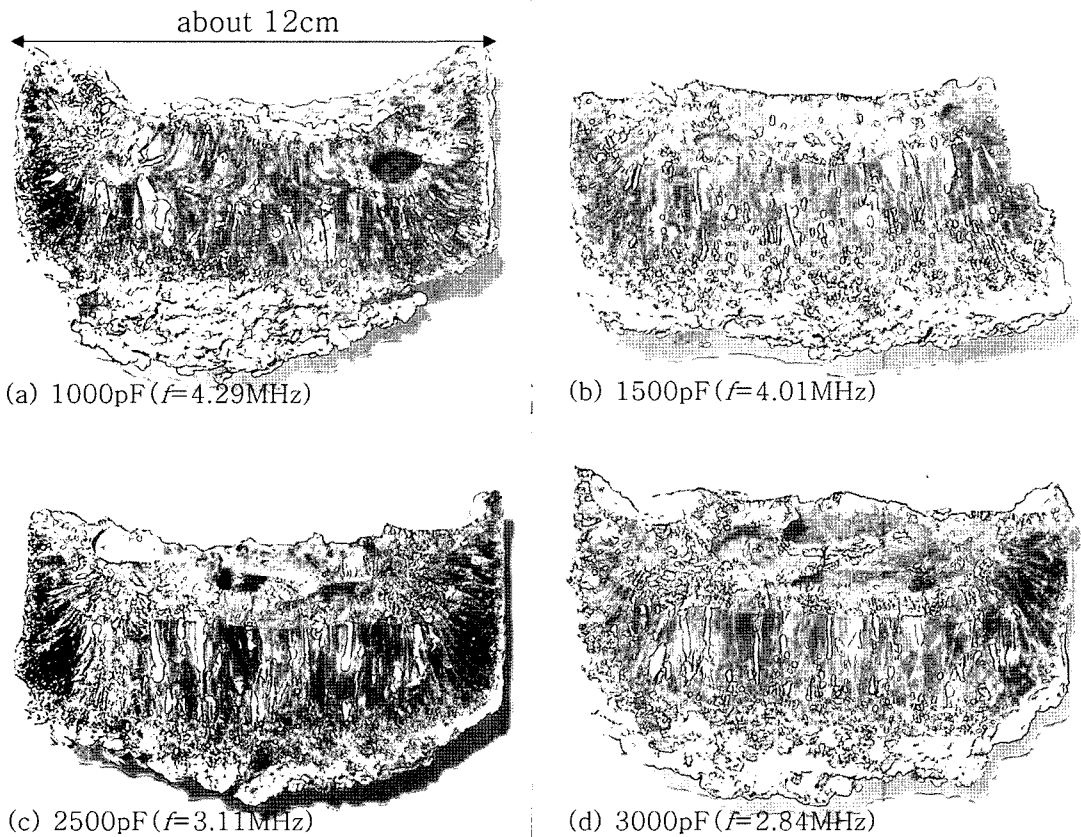


Fig. 8. Photographs of cross section of ingots obtained by various tank capacitors, respectively.

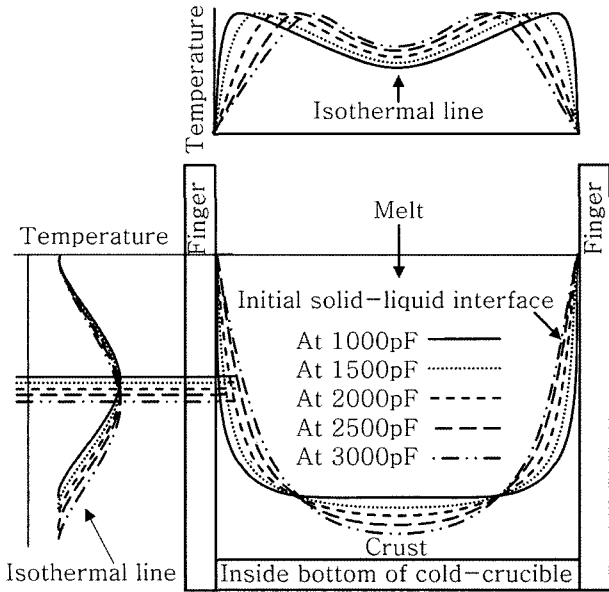


Fig. 9. Change of initial solid-liquid interface and isothermal line with frequency.

됨을 알 수 있다. 이는 주파수가 감소되면 침투깊이가 증가되어 고온부분이 도가니 내부로 이동되기 때문이다. 즉, 주파수가 높아 침투깊이가 얇아지면 도가니 내부의 온도 분포는 침투깊이가 깊을 때 보다 많은 차이를 보여 안정한 용액상태를 유지할 수 없게 되며 양질의 단결정 성장에 방해요인으로 작용하게 된다. 또한 얇은 침투깊이는 crust의 두께를 얇게 만들어 finger 부분에 ingot가 붙어버린다. 따라서, 냉각도가니에서 ingot 분리가 가능한 crust 두께를 형성 시킬 수 있는 적정 침투깊이의 출력주파수를 선택해야만 한다.

본 실험에서는 3000 pF의 tank condenser 용량을 사용해 2.84 MHz의 주파수로 단결정성장실험을 했을 때



Fig. 10. Photograph of cross section of ingot, f = 98 kHz.

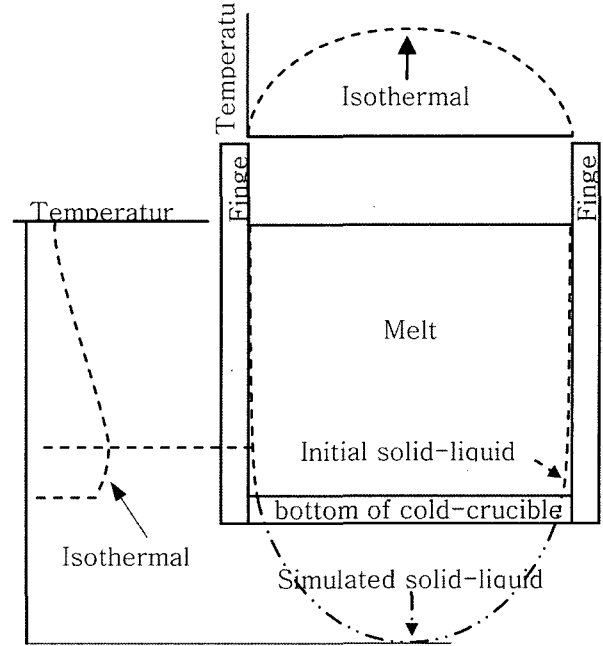


Fig. 11. Initial solid-liquid interface and isothermal line of ingot grown by semi-conductor RF generator, f = 98 kHz.

도가니를 해체하지 않고 ingot를 도가니로부터 분리 할 수 있었다. 또한 이 조건은 가열효율이 가장 좋은 부분으로 단결정의 크기도 다른 실험조건들 보다 큰 단결정을 얻을 수 있었다.

Fig. 10은 반도체식 RF generator(100 kW)에서 98 kHz의 주파수로 실험한 ingot의 사진이다. 이는 주파수에 따른 도가니 크기 설정이 잘못 되었을 때의 전형적 ingot 모양으로써 고주파유도가열에 의해 초기에는 용액 상태를 형성시킬 수 있었으나 시간이 지남에 따라 인가되는 전류의 양이 서서히 감소하여 안정한 용액상태를 유지할 수 없었다. ingot의 양상을 Fig. 8의 ingot들과 비교해 볼 때 도가니 바닥부분으로 더 많은 용액적이 진행되었음을 알 수 있다. 이는 주파수의 침투깊이가 너무 깊기 때문인데 Fig. 10의 ingot를 Fig. 9와 같은 방법으로 고액계면을 그려서 고찰해 보면 Fig. 11과 같이 나타낼 수 있는데, 가장 높은 온도의 영역이 도가니 중앙에서 하부로 많이 이동되어 있음을 알 수 있다. 즉 가장 높은 온도 영역과 가장 낮은 온도영역이 도가니 바닥부분에 형성되어 있음을 알 수 있다. 따라서 낮은 온도로 냉각되고 있는 도가니 바닥부분은 냉각되며 산화물의 비저항성은 온도에 반비례하므로 받아들이는 자장의 감소로 인해 점차적인 상부로의 과냉각이 진행된 것이다. 만약 98 kHz($\delta_{me} = 16.9$ cm)의 주파수를 사용할 경우 안정한 용액상태를 유지시키려면 도가니 반경이 침투깊이의 0.8~5.0배가 되어야 한다. 따라서 도가니 반경은 약 13~84 cm가 되어야 함을 알 수 있다.

4. 결 론

현재 skull 용융법을 이용한 rutile 단결정 성장에 관한 보고서는 전무한 실정이다. 따라서 본 연구에서는 광단결정으로 용융범위가 증대되고 있는 rutile 단결정을 skull 용융법에 의한 성장가능성과 효율적인 산업적 대량 생산에 응용가능성을 타진하기 위해 여러 가지 조건에서 단결정성장실험을 행하였으며 최적의 단결정 성장조건을 확립하였다. 실험조건의 설정에 있어 가장 먼저 선행되어야 할 사항은 용융시키고자 하는 원료의 고온에서 비저항이다. 따라서 문헌에 보고된 ZrO_2 와 Al_2O_3 의 비교적 저온 및 용점부근에서의 비저항 데이터와 TiO_2 의 비교적 저온에서의 비저항을 바탕으로 TiO_2 의 용점에서의 비저항을 $10^{-2} \Omega m$ 로 추정하였다.

RF generator의 적정 출력 주파수 설정은 식 (3.1)과 (3.3)에 의해 회로를 설계하여 출력 전력량은 118 kW, 주파수는 tank condenser 용량변화 및 work coil 등의 조건변화를 통해 1.89~7.82 MHz까지 가변적으로 출력 가능하도록 제작하였다. 그리고 각각의 주파수에 해당되는 침투깊이를 식 (3.4) 또는 (3.5)에 의해 계산하여 $\delta_{mc}/R = 0.2\sim 1.2$ 의 조건이 만족될 수 있도록 도가니를 두 종류 크기로 제작하여 실험한 결과 $\varnothing 12cm \times H 14cm$ 도가니 사용, 3000 pF의 tank condenser 용량 사용에 따른 2.84 MHz의 주파수, 단결정 성장시간을 제외한 용액의 유지시간을 9시간 유지 후 2 mm/h로 성장시켰을 경우가 rutile 단결정 성장에 있어 최적의 조건이었다.

감사의 글

본 연구 논문은 <과학기술부·한국과학재단 지정 세라믹공정연구센터의 연구비 지원에 의해 수행되었음>.

참 고 문 헌

- [1] Y. Sakatani, J. Nunoshige, H. Ando, K. Okusako, H. Koikem, T. Takata, J.N. Kondo, M. Hara and K.comen, "Photocatalytic decomposition of acetaldehyde under visible light irradiation over La^{3+} and N co-doped TiO_2 ", Chemistry Letters 32(12) (2003) 1156.
- [2] S. Miyazawa, "Optical crystals survived in information technology systems", Opto-electronics review 11(2) (2003) 79.
- [3] M. Higuchi, C. Sato and K. Kodaira, "High-speed float zone growth of rutile single crystals inclined at 48o to the c-axis", J. Crystal Growth 269 (2004) 342.
- [4] J.K. Park, K.B. Shim, K.H. Auh and I. Tanaka, "Growth of TiO_2 (rutile) single crystal by FZ method under high oxygen pressure", J. the Korean Crystal Growth and Crystal Technology 11(3) (2001) 85.
- [5] H. Machida and T. Fukuda, "Difficulties encountered during the Czochralski growth of TiO_2 single crystals", J. of Crystal Growth 112 (1991) 835.
- [6] H. Machida, K. Hoshikawa and T. Fukuda, "Unstable forming of rutile crystal grown by EFG method", Pro. the 12th KACG tech. meeting and the 4th Korea-Japan EMGS (1997) 159.
- [7] J.K. Park, K.H. Kim, I. Tanaka and K.B. Shim, "Characteristics of rutile single crystals grown under two different oxygen partial pressures", J. Crystal Growth 268 (2004) 103.
- [8] M. Higuchi, T. Togi and K. Kodaira, "Growth of rutile single crystals by the pulling-down method", J. Crystal Growth 230 (1999) 450.
- [9] R.F. Sekerka, R.A. Hartzell and B. J. Farr, "Instability phenomena during the RF heating and melting of ceramics", J. Crystal Growth 50 (1980) 787.
- [10] A. Muhlbauer and W. Erdmann, "Electrodynamic convection in silicon floating zones", J. Crystal Growth 64 (1979) 529.