

Alexandrite 단결정 육성에 관한 연구

박로학 · 유영문 · 이영국

한국화학연구소

Crystal Growth of Alexandrite

Ro-hak Bak, Young-Moon Yu and Young-kuk Lee

Korea Research Institute of Chemical Technology

초 록

Czochralski법에 의해 alexandrite 단결정을 육성하였다. 결함과 인상속도, 회전속도, BeO의 순도 및 BeO와 Cr³⁺/Al³⁺ 치환비의 증발 손실보상 등 결정육성 요소의 관계를 규명하였다. 결과로서 1) 결정육성 원료로서 BeO의 순도는 99.99% 이상의 고순도이어야 하고, 2) 증발손실 보상은 고품위의 결정을 육성하기 위한 필수조건으로서 인상속도와 Cr³⁺/Al³⁺ 치환비에 의존되며, 3) 적당한 인상 및 회전속도는 0.5~1.0mm/hr과 20~25rpm으로 나타났다. 육성된 결정은 <001> 방향으로 성장되었으며, 편광현미경으로 여러가지 형태의 결함을 관찰하였고 그 제거 방법을 논의하였다. 또한 실온에서 흡수 및 형광방출 스펙트럼을 측정·비교하였다.

Abstract

Alexandrite crystals were grown by the Czochralski method. Relationships between crystal quality and crystal growth factors such as pulling rate, rotation rate, purity of BeO powders and evaporation loss compensation of BeO and Cr³⁺/Al³⁺ substitution ratio were investigated.

As a result, 1) high purity (more than 99.99%) of BeO, as a raw material, is requisite condition for single crystal growth, 2) evaporation loss compensation is also requisite for high quality crystal growth. This compensation depends on pulling rate and Cr³⁺/Al³⁺ ratio. And 3) optimum pulling and rotation rate for alexandrite growth were 0.5~1.0mm/hr and 20~25rpm, respectively. Alexandrite crystals were grown to <001> direction. Various types of defects were detected by the polarizing microscope and we discussed how to remove these defects. And room temperature absorption and fluorescence spectra were measured.

1. 서 론

Alexandrite는 Cr³⁺ 이온이 Al³⁺ 이온 자리에 치환형 불순물로 주입된 BeAl₂O₄ 단결정을 말한다. Alexandrite 단결정은 chrysoberyl group의 광물로서 공간군은 D_{2h}⁶ = Pbnm, Z=4이고, 사방 구조를 갖는다.¹⁾

천연산 alexandrite는 색채가 아름답고 경도가 크기 때문에 고대로부터 보석으로 쓰여 왔다. 그러나 장신구용 alexandrite 단결정을 인공적으로 육성해 보

려는 시도가 나타난 것은 인류의 과학기술적 진보에 힘입은 금세기 중반 부터이다. Cr^{3+} 이온이 주입되지 않은 pure $BeAl_2O_4$ 결정, 즉 chrysoberyl은 Palache 등²⁾, C.K. Deville 등³⁾ 및 J.Bauer⁴⁾에 의해 고온용액 법과 Vernuil 법에 의해 육성되었다는 보고가 있으나 물성은 알려지지 않았다. 1964년 E.F.Farrell과 J.H.Fang⁵⁾이 용제법으로 chrysoberyl과 alexandrite 단결정을 약 3mm크기까지 육성하였다. E.F.Farrell과 R.E.Newham⁶⁾은 육성된 결정의 crystal-field spectra를 조사하여 alexandrite의 R-line 레이저 동작을 제안하였다. 이때부터 alexandrite는 레이저 소재로서의 가능성이 인정되었고 양질의 대형결정을 육성할 필요성이 대두되게 되었다.

그후 D.Rykl과 J.Bauer⁷⁾는 수열육성법으로 0.5mm 크기의 작은 chrysoberyl 단결정을 육성하였음을 보고하였다. 결국 레이저 소재로 사용할 수 있는 크기의 alexandrite 단결정은 Czochralski 법으로 1976년 Allied Chemical Co.의 R.C.Morris⁸⁾등에 의해 얻어졌다. R.C.Morris 등은 alexandrite 단결정을 Nd:YAG 단결정과 같은 초정밀 가공용 레이저 발진봉 소재로 사용하려 하였으나 3준위 레이저인 alexandrite는 4준위 레이저인 Nd:YAG보다 성능이 우수하지 못하여 주목을 받지 못하였다. 그러나 3년후인 1979년 J.C.Walling 등⁹⁾에 의해 고체 레이저에서 vibronic transition(phonon-terminated transition) 현상이 발견되면서 새로운 주목을 받게 되었다. 즉 가시영역에서 IR 영역까지 연속적으로 파장변이가 가능한 레이저가 출현하게 되었고, 이러한 레이저의 출현을 가능하게 한 물질이 바로 alexandrite 단결정이었던 것이다. 이 새로운 파장가변형 레이저는 계측분야에 혁신을 일으킬 만큼 중요한 레이저로 평가되고 있다.

Alexandrite는 합치용융, 상변화 등 Czochralski 법으로 육성 가능한 물질이 갖추어야 할 조건을 갖추고 있으므로 Czochralski 법으로 육성하는 것이 가장 유리하지만 고온에서의 정밀온도 제어($1870 \pm 0.2^\circ C$), BeO의 팽창성과 휘발성, 결정의 이방성, 복합산화물 및 불순이온 주입으로 인한 성장속도 저하 등 결정육성에 어려움이 큰 결정이다.

본 연구에서는 Czochralski법에 의해 인상속도, 회전속도, BeO원료의 순도와 휘발손실 보상이 결정의

품질에 미치는 영향을 조사함으로써 alexandrite 단결정 육성요소를 규명하고자 하였다. 또한 육성된 결정의 구조, 결합 및 물성을 조사하여 제시하고자 하였다.

2. 실험

2-1. 결정육성 실험

2-1-1 실험장치

본 실험을 위하여 0.1-20mm/hr 및 0-200rpm의 범위에서 각각 인상 및 회전 속도를 제어할 수 있으며, 100kHz, 40kw 고주파 발전기로 유도가열하는 단결

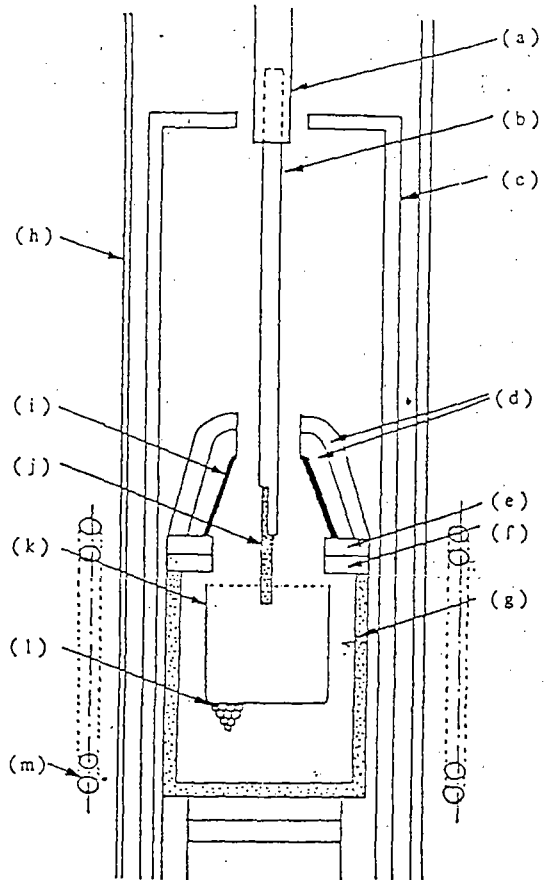


Fig. 1 Design of the crystal growth chamber

- | | | |
|---------------------------------|----------------------|-------------------------|
| (a) seed chuck | (b) seed holder | (c) Al_2O_3 tube |
| (d) ZrO_2 afterheater (I, II) | (e) ZrO_2 plate | (f) Al_2O_3 plate |
| (g) container | (h) quartz tube | (i) iridium afterheater |
| (j) iridium rod | (k) iridium crucible | (l) ZrO_2 grog |
| (m) work coil | | |

정 인상장치를 사용하였다. 결정 육성부는 온도 구배 제어를 위하여 결정 육성 물질에 따라 여러가지 형태의 after heater 및 단열체를 설계하여 설치할 수 있도록 되어 있으며 본 실험실에서는 Fig.1과 같이 growth chamber를 구성하여 결정육성하였다.

2-1-2 원료 조합

초기 출발 원료로서 Al₂O₃ (99.995%, Sumitomo Chemical Co.)와 Cr₂O₃ (99.99% Institute of Nihon High Purity Chemical Co.) 및 순도가 다른 두 종류의 BeO분말 (99.5~99.9% Mitsuiwa's pure chemical Co. 및 99.99% Aldrich)을 사용하였다.

원료 조합시 BeO : Al₂O₃ (Cr₂O₃포함)의 mole비가 1인 화학양론 조성에 BeO의 휘발분을 고려하여 0-0.3 g(0-0.75%)의 범위에서 과잉의 BeO를 보상첨가하였다. 활성이온 Cr³⁺의 Al³⁺에 대한 치환비율은 0-0.2% 범위에서 조절하였다.

베릴륨과 그 화합물은 50mg/kg의 치사량을 갖는 맹독성 물질이므로 베릴륨을 취급하는 장소의 공기오염 정도는 0.002mg/m³의 매우 낮은 오염한계치를 준수하여야 한다. 그러므로 원료처리 공정, 결정육성 및 가공공정 등 전과정에서 BeO 및 그 화합물의 분진이 분산 및 비산되지 않도록 안전조치를 하였다.

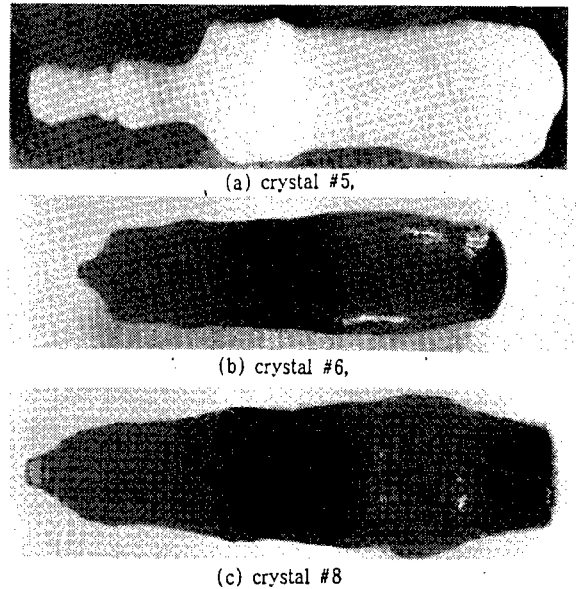


Fig. 2 As grown alexandrite crystals.

각 원료의 함수를 및 휘발성분 함유율을 정밀하게 측정된 다음 각 원료를 채취, 혼합하였다. 그후 CIP로 2000kg/cm²로 가압성형하였으며 1200°C에서 5시간 동안 소결한 다음 도가니에 충전하였다.

2-1-3 결정 육성

Table. 1 Crystal growth factors for alexandrite.

Crystal number	Pulling rate	Rotation rate	Raw material			Remarks
			Purity of BeO	Cr ³⁺ doping level	Compensation ratio of BeO	
#1	1.0mm/hr	25rpm	99.5%	-	-	Opaque-white, crack
#2	1.0mm/hr	20rpm	"	-	-	"
#3	1.0mm/hr	20rpm	99.99%	0.20a/o	-	Microcrack
#4	1.0mm/hr	10rpm	"	0.20a/o	-	Inclusion
#5	0.5mm/hr	25rpm	99.5%	0.14a/o	0.50%	Opaque-white, crack
#6	0.5mm/hr	10rpm	99.99%	0.20a/o	0.50%	Inclusion
#7	0.5mm/hr	25rpm	"	0.15a/o	0.75%	Good
#8	1.0mm/hr	25rpm	"	0.10a/o	0.30%	Best
#9	1.0mm/hr	25rpm	"	0.10a/o	0.30%	Good

결정 육성은 melting, seeding, necking, shouldering, body growing, tailing, cooling의 순서로 진행하였다. 전 과정을 통해 99.99%의 N₂ gas를 1.5 l/min의 유속으로 결정육성부에 흘려 넣어 줌으로서 불활성 분위기를 조성하였으며, 50mmφ × 50mmH의 iridium 금속 도가니를 사용하였다. 종자결정으로 처음에는 iridium 금속봉을 이용하여 다결정체를 얻은 후 seeding, necking하여 단결정을 얻었으며, 이후에는 육성된 단결정으로부터 종자결정을 채취하여 결정 육성하였다. 예비 실험 및 본 실험에서 사용한 인상속도와 회전속도는 각각 15~0.5mm/hr, 10~35rpm의 범위에서 조절하였다. 본 실험에서 사용된 결정 육성조건을 Table 1에 정리하여 나타내었다. 또한 육성된 결정중 결정 #5, #6, #8을 임의로 선택하여 Fig.2(a), (b), (c)에 각각 제시하였다.

2-2 품질 검사 실험

육성된 결정의 구조동정 및 육성 방향을 조사하기

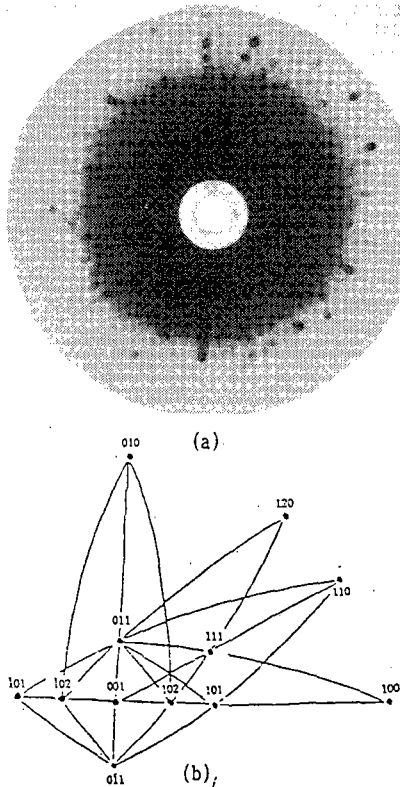


Fig. 3 (a) Photograph of the Laue back reflection of alexandrite
(b) stereographic projection and poles of the Laue pattern.

위하여 분말법 및 Laue법에 의하여 X선 회절 실험을 하였다. 분말법에 의한 X선 회절 실험은 육성된 단결정을 마노유발에서 분쇄하여 얻은 분말을 일본 Rigaku사의 X선 회절 분석기로 Cu 타겟 및 Ni필터를 이용하여 2θ 범위에서 측정 후 JCPDS Card와 비교하였다. Laue법에 의한 X선 회절 실험은 결정 성장 방향에 수직한 박편을 두께 1mm로 절단·연마하여 제조한 후 Cu타겟, 15mA, 30KV에서 필름과 시편간의 거리를 3cm로 하여 Laue back reflection spot을 촬영하였다. Fig.3(a)에 Laue spot 사진을, Fig.3(b)에 stereographic projection을 나타내었다.

광탄성에 대한 Brewster의 법칙에 따라 광학적 등방성인 물질중에 응력이 존재할 때 나타나는 복굴절 현상을 응용하여 편광 현미경으로 결정 중의 결함을 검출하였다. 결정 육성 방향에 대해 수직한 박편을 절단, 경면 연마한 두께 1mm의 박편을 제조한 후 Jena Carl Zeiss사의 Jena Pol-u 25-CF Series 편광현미

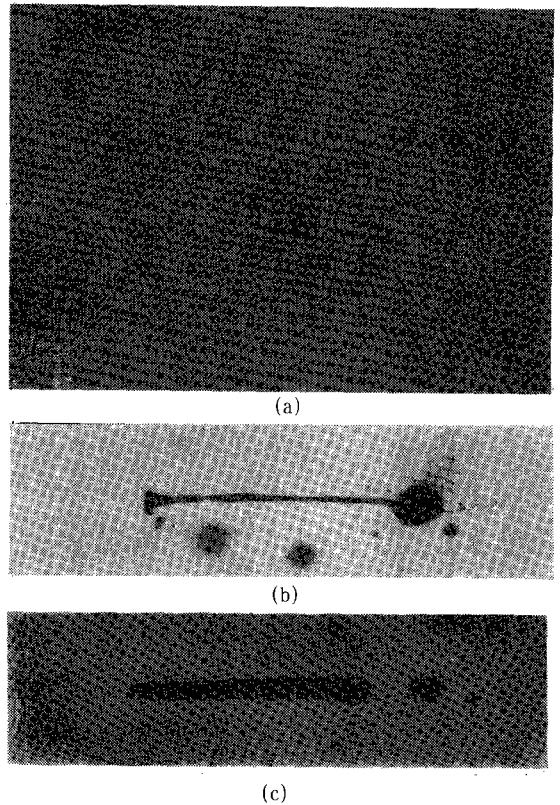
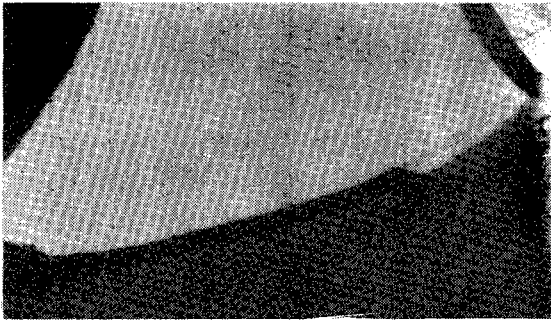
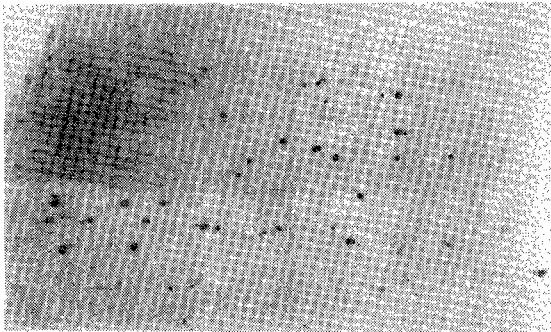


Fig. 4 Defects in alexandrite : (a) dendritic defect, (b) and (c) inclusions



(a)



(b)

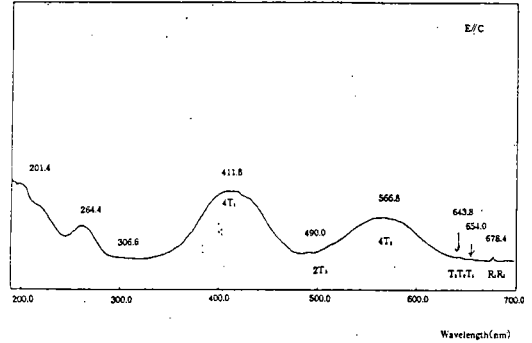


(c)

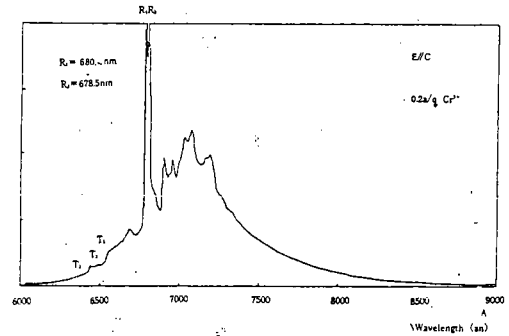
Fig. 5 Defects in alexandrite : (a) bi-crystal with crack, (b) twin and (c) striation

경으로 결정의 내부 조직을 분석하였다. 육성된 결정에서 검출된 각종 결함을 Fig.4(a), (b), (c) 및 Fig.5(a), (b), (c)에 나타내었다.

육성된 alexandrite 단결정의 광학적 window 및 레이저 천이를 조사하기 위하여 실온에서 흡수 및 형광 방출 스펙트럼을 측정하였다. 흡수 스펙트럼은 일본 Shimadzu사의 UV-240 spectro-photometer를 사용하였고, 형광방출 스펙트럼은 5140Å의 Ar이온 레이저를 광원으로 하는 spectrophotometer를 파장 검출계로 하여 측정하였다. 분광된 광학적 신호는



(a)



(b)

Fig. 6 Room temperature (a) absorption and (b) fluorescence spectra of alexandrite.

PM tube에 의해 전기적 신호로 바꾸어 기록계에 의해 기록하였으며, 측정 방위는 결정성장 방위로 하였다. 측정된 흡수 및 형광 방출 스펙트럼을 각각 Fig. 6(a)와 Fig.6(b)에 각각 나타내었다.

3. 실험결과 및 고찰

3-1 일반적인 결정 육성 요소

종자정으로 사용된 wire형의 iridium 금속에 대한 alexandrite 용액의 점착성은 양호하였으나 다결정막이 코팅된 부위가 용액표면으로부터 상당한 거리만큼 인상되어 냉각될 때 열수축의 이방성이 작용되어 다결정 부위에 균열이 발생하는 경향이 있었다. 다결정의 BeAl₂O₃를 사용하는 경우에는 iridium wire를 사용하는 경우와 동일한 현상이 발생되지만 단결정을 종자결정으로 사용하는 경우에는 균열이 발생되지 않았다.

불활성의 분위기로 조성된 growth chamber내에서 1870°C 이상의 고온을 장시간 유지하는 동안 BeO의 증발손실이 장시간에 걸쳐 서서히 발생하고 있었으며, Cr₂O₃는 소량 증발하였고, Al₂O₃는 증발 손실이 검출되지 않았다.

예비실험에서 인상속도를 5.0~15.0mm/hr의 범위 내에서 변화시켰을 때 얻어진 결정은 다결정이었다. 단결정을 형성하는 인상속도는 직경 20~30mm의 결정을 육성하는 경우 3.0mm/hr 이하로서 인상속도의 감소에 따라 품질이 현저히 양호해지며 최적 인상속도는 0.5~1.0mm/hr로 판단되었다.

육성되는 결정의 morphology가 판상형이므로 회전속도가 빠를 경우 결정의 성장축이 나선형으로 휘어지기 쉬운 경향이 있으므로 지나치게 빠른 회전속도는 바람직하지 못하였다. 고액계면의 모양은 35rpm일 때 용액을 향해 오목한 형상을 하며, 25rpm일 때 평탄, 10rpm일 때 볼록한 형상의 고액 계면이 되는 것으로 관찰되었다.

그러므로 가장 적합한 회전속도는 직경 20~30mm의 결정을 육성하는 경우 20~25rpm으로 판단되었다. 10rpm과 25rpm의 회전속도 차이에 의해 나타나는 조성적 과냉도의 변화는 효과가 현저하지 못하여 검출할 수 없었다.

3-2 BeO의 순도가 결정 육성에 미치는 영향

Table 1에서 알 수 있는 바와 같이 결정 #1~#4는 화학 양론조성으로 조합된 원료를 이용하여 육성된 것으로 동일한 인상속도와 10~25rpm의 회전속도 범위 내에서 육성된 것이다. 실험결과 순도 99.5%의 BeO시약을 사용한 결정 #1, #2는 유백색 불투명하고 균열이 심한 다결정으로 육성된 반면, 순도 99.99%의 BeO를 사용하고 Cr³⁺이온으로 Al³⁺이온을 0.2a/o만큼 치환한 결정 #3, #4는 Fig.4(a) 및 (b)에 나타난 바와 같은 dendritic defect와 inclusion 및 미세균열 등이 많이 분포하고 있으나 투명성은 상실하지 않은 적녹색 단결정으로 얻어졌다.

일반적으로 불투명한 다결정이 얻어지는 것은 고액계면 위에 새로운 결정층이 생성되는 속도(성장속도)보다 결정이 용액으로부터 제거되는 속도(인상속도)가 현저하게 클 경우에 일어나며, 그 투명성은 인상속도에 반비례하며 향상된다. 또한 용액의 교반이 불충

분하여 불순물이 고액 계면 주위에 축적됨으로서 조성적 과냉현상이 일어날 때 과냉정도에 비례하여 inclusion, cell구조 또는 dendrite 구조를 나타내면서 점진적으로 투명성을 상실하게 된다. 따라서 인상속도 0.5~1.0mm/hr 또는 회전속도 10~25rpm의 작은 차이에 의해서는 결합의 생성 정도가 영향을 받을 수 있을 뿐 결정의 투명성 유무가 좌우될 수 없으므로 결정 #1~#4의 육성실험에서 투명성의 유무가 대조적으로 나타나게 된 것은 BeO 순도의 영향이나 Cr³⁺/Al³⁺ 이온의 치환에 원인이 있음을 알 수 있다.

BeO순도의 영향과 Cr³⁺/Al³⁺ 이온의 치환 효과를 좀더 알아보기 위해 화학양론 조성에 소량의 과잉 BeO를 0.5% 만큼 동일하게 첨가하고 Cr³⁺/Al³⁺ 이온을 0.14~0.2a/o 만큼 치환하여 결정 #5와 #6을 육성하였다. 그 결과 결정 #5는 Fig.2(a)에 나타난 바와같이 연녹색 불투명하고 균열이 심한 반면, Fig.2(b)에 나타난 결정 #6은 Fig.4(c)와 같은 inclusion이 여전히 내재하고 있으나 기타 결합은 결정 #3, #4보다 개선된 적녹색 투명 단결정으로 얻어졌다. 이로부터 투명한 alexandrite 단결정의 육성은 Cr³⁺/Al³⁺ 치환 여부보다 BeO의 순도에 더 많은 영향을 받는다고 할 수 있었다. 특히 결정 #5와 결정 #7, #8, #9의 육성 조건을 비교해보면 유백색 다결정의 생성원인은 BeO의 순도가 결정육성용으로서 적절인가에 있는 것으로 확인할 수 있다.

3-3 Cr³⁺/Al³⁺의 치환비와 BeO의 증발 손실

Alexandrite의 용융온도(1870°C)보다 높은 온도로 장시간 유지하면서 결정육성을 할 때 Al³⁺ 이온은 증기압이 매우 낮으므로 증발 손실이 거의 없으나 BeO와 Cr³⁺ 이온은 소량 증발되는 것으로 관찰되었다. 그 손실량은 BeO가 Cr³⁺ 보다 크며 결정육성 시간에 비례하였다. 이같은 증발손실은 용액조성의 congruency를 상실케 함으로서 조성적 과냉을 초래케하고 결정내 여러가지 결합을 일으키는 원인이 된다. alexandrite결정 격자내에서 Cr₂O₃는 Al₂O₃를 치환하고 있으므로 결정 육성에 실질적으로 영향을 주는 손실효과는 BeO 손실과 Cr₂O₃ 손실의 차이에 의해 일어난다. 그러므로 이 손실차이가 보정된 원료조합으로 결정육성하는 것이 양질 단결정을 얻는데 필수적인 것으로 생각된다.

BeO증발 손실분에 대한 보정이 없는 결정 #3, #4는 화학양론 조성으로부터 육성된 것으로서 투명한 결정 중에 Fig.4(a) 및 (b)와 같은 dendritic defect와 inclusion이 많이 분포하고 있어 shouldering 이후부터 조성적 과냉이 심하게 발생하고 있는 것으로 판단된다.

이같은 조성적 과냉은 증발 손실 효과를 보상하지 못하여 발생된 것으로 판단되므로 결정 #6~#9에서는 Cr³⁺이온의 주입량과 BeO의 과잉 첨가율을 달리 하여 실험하였다. 결정 #6은 BeO의 과잉 첨가율을 0.5%로 하고, Cr³⁺이온의 주입농도를 0.2a/o로 하였으나 결정의 품질은 결정 #3, #4보다 양호하나 조성적 과냉이 여전히 발생함으로써 inclusion이 분포하게 된 것으로 판단되었다. 이때의 조성적 과냉의 발생은 (1) 전혀 적합하지 못한 회전속도와 (2) 적합치 못한 증발 손실 보상 및 (3) 느린 인상속도로 인한 BeO의 과다손실에 의해 발생할 가능성이 있는 것으로 생각된다. 그러므로 결정 #7에서 Cr³⁺이온의 주입농도를 낮추고, BeO의 과잉 첨가량을 높이고, 회전속도를 증가시켜 결정육성하였으며, 그 결과 결정의 하단부에서만 조성적 과냉이 형성되는 비교적 양호한 결과를 얻었다. 또한 결정 #8과 같이 인상속도를 증가시키면 육성시간이 짧아져 BeO 및 Cr³⁺이온의 손실량이 감소하므로 BeO의 과잉 첨가량과 Cr³⁺이온의 주입농도를 함께 낮추어줌으로서 Fig.2(c)에 나타낸 바와같은 양호한 결정을 얻을 수 있었으며, 결정 #9를 통해 결정육성의 양호한 재현성을 확인할 수 있었다.

이상의 실험으로부터 인상속도가 0.5mm/hr 이하의 낮은 인상속도로 육성하는 경우에는 BeO의 과잉 첨가량과 Cr³⁺이온의 주입농도는 각각 0.75% 이상, 0.15a/o 이상으로 원료 조합하고, 인상속도가 1.0 mm/hr 이상인 경우에는 각각 0.30%, 0.10a/o가 되도록 하는 것이 양질의 alexandrite 단결정을 육성하는데 적합함을 확인하였다.

3-4 육성된 결정의 구조, 결함 및 물성의 평가

3-4-1 결정구조 동정 및 육성방위

powder방법에 의해 X-선 회절 분석한 결과 얻어진 회절상은 JCPDS Card¹⁰⁾와 d, I/I₀ 및 *hkl* 값이 잘 일치 하였으며 orthorhombic구조의 BeAl₂O₄ 결정으로서 a=9.404, b=5.476, c=4.27Å인 것으로 측정

되었다.

Laue back reflection법에 의해 분석된 결정의 육성방위는 <001> 방향으로 판정되었다. 육성된 결정의 morphology는 (100)면이 넓게 발달되고, (120)면이 측면에 형성되어 있으며 두꺼운 판상형의 형태를 나타내고 있어 <001> 방향으로 육성된 것임을 알 수 있었다. 이러한 분석 결과는 G.V.Bukin 등¹¹⁾의 보고 및 Laue back reflection분석 결과와도 잘 일치하는 것으로 <001> 방향으로의 성장속도가 가장 크다는 것을 알 수 있다.

3-4-2 결함의 검출과 제어

육성된 결정에서 검출해 낼 수 있는 각종 결함은 Fig.4(a), (b), (c) 이외에도 Fig.5(a), (b), (c)에 나타낸 바와 같은 bi-crystal, twin, crack, striation 등이 육성조건에 따라 검출되었다.

Bi-crystal은 necking이 충분하지 못하거나 용액 중에 형성되어 있던 embryo가 육성중인 단결정의 표면에 응착된 뒤 함께 성장함으로써 발생된다. 전자는 necking을 수차 반복함으로써 피할 수 있었다. 후자의 원인으로 생긴 결정은 일종의 기생결정으로서 용액이 조성적 과냉상태에 있거나 균질하지 못한 상태로 육성될 때 발생하기 쉽다. 기생결정의 생성은 회전속도를 증가시켜 용액을 효과적으로 교반하거나 증발 손실보상으로 조성적 과냉을 감소시켜 줌으로서 제어할 수 있었다. 기생결정은 냉각후 입계를 따라 균열이 발생하여 쉽게 분리되는 경향이 있었다.

Alexandrite단결정은 orthorhombic구조로서 a, b, c축의 격자수가 큰 편차를 가지며 열팽창 계수의 이방성이 있으므로 결정 육성후 큰 냉각속도로 냉각하면 균열이 발생되기 쉽다. 그러나 Fig.1과 같이 설계된 afterheater를 사용하여 온도구배를 감소시키고 냉각과정에서 냉각 속도를 조절하여 서냉을 하면 냉각에 의한 균열 발생은 현저히 감소되었다. 그러나 twin이나 bi-crystal의 결정립계를 따라 생성되는 crack은 냉각속도의 조절에 의해 제어되지 않는 경향이 있다. 이러한 원인에 의해 생성되는 crack은 쌍정 입계 또는 결정립계를 따라 전파되므로 twin이나 bi-crystal의 생성을 억제함으로써 해결될 수 있었다.

Striation은 용액의 대류 형태와 관련이 있는 것으로 알려져왔다.¹²⁾ 즉 장시간에 걸쳐 주기적으로 용액 분석되었다.

의 온도가 높아졌다 낮아지는 현상으로 인해 결정의 성장속도가 순간순간 변동되고 이에 따라 Cr^{3+} 이온 농도의 변동이 발생되기 때문에 나타나는 것이다. Fig. 4(c)에 나타난 striation이 발생된 결정의 직경(r)은 15mm이고 인상속도(P)는 1.0mm/hr이었으므로 용액과 결정의 밀도차이를 무시하면 평균 성장속도(G)는 $G=R^2 \cdot P(R^2-r^2)$ 의 관계식으로부터 1.1mm/hr이 된다. 여기서 R 은 도가니의 직경으로 5cm이다. Striation의 간격은 Fig.5(c)로부터 0.01mm~0.05mm이므로 36초~3분에 1회의 주기로 용액의 불안정이 반복되는 것으로 계산되었다. 이같은 온도변동은 불과 1~2°C 이하의 미소한 변동이더라도 striation을 일으키는 것으로 알려져 있다.¹³⁾

Fig.4(a)에 나타난 dendritic defect 또한 조성적 과냉의 한 현상으로 나타나는 것으로 증발손실 보상을 통해 원료조합비를 미세하게 재조정함으로써 조성적 과냉을 최소화할 때 제어가 가능하였다.

Iridium 금속입자가 inclusion상으로 석출되면 이 입자는 편광 현미경에서 stage를 회전할 때 빛의 편향에 영향을 미치지 않는다. 그러나 Fig.4(b) 및 (c)에 나타난 inclusion은 입사광선이 stage회전에 의해 영향을 받고 있었다. 또한 이 inclusion의 내부에 대한 EDAX 및 ESCA 정성분석 결과 BeO, Al_2O_3 및 Cr_2O_3 만이 검출되고 있을 뿐 iridium금속은 검출되지 않았다. 그러므로 이 inclusion은 iridium금속이 용액에 용해된 다음 석출된 것이기 보다는 BeO와 Al_2O_3 가 1:1이 아닌 다른 비율로 석출된 것으로 판단되었다. 이 inclusion은 구형, 관형, 원통형의 형태를 보여 주고 있어 용액중에 형성된 불균질한 상이 석출한 후 계속 성장하는 경우 관형 또는 원통형으로 되고 성장이 중단되는 경우 구형이 되는 것으로 생각된다. 이 inclusion의 제어 또한 과량의 BeO와 Cr^{3+} 이온의 치환비를 조절하여 줌으로써 제어할 수 있었다.

3-4-3 Alexandrite 단결정의 광학적 물성

과장가변형 레이저 소재를 개발하는데 있어서 연속적이고 넓은 과장 가변 영역의 형광방출을 얻기 위한 활성이온으로서 3d천이금속이온들이 주로 사용되고 있다. 특히 Cr^{3+} 이온은 alexandrite 단결정을 매질로 할 때 매우 안정한 이온이다.

Fig.6(a)와 Fig.6(b)에 나타난 흡수 및 형광방출 스펙트럼은 각각 J.C.Walling 등¹³⁾이 보고한 바와 일

치하고 있다. Fig.6(a)와 (b)를 종합하여 관찰할 때 입사된 광의 pumping에 의해 ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$, ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$ 천이가 일어나고 ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$ 천이에 의해 넓은 과장가변 레이저 동작이 일어나는 것을 알 수 있었다. 또한 Fig. 6(b)에서 예리한 peak R_1 , R_2 는 ${}^4A_2 \rightarrow {}^2E$ 에 의한 no-phonon line으로서 각각 680.4 및 678.5nm에서 관찰되었다. 또한 ${}^2T_1 \rightarrow {}^4T_2$ 천이에 해당하는 T_1 , T_2 , T_3 천이가 655.7, 649.3, 645.2nm에서 나타나고 있었다. 이같은 결과를 근거로 분석할 때 alexandrite 단결정 내에 주입된 Cr^{3+} 이온의 에너지 준위도는 J.C. Walling 등이 보고한 바와 동일함을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

이상과 같이 Czochralski법에 의해 alexandrite 단결정 육성시 인상속도, 회전속도, BeO 원료의 순도와 휘발손실 보상이 결정의 품질에 미치는 영향 및 육성된 결정의 구조, 결합 및 물성을 조사하여 제시하였다. 그 결과 다음과 같은 결론을 내릴 수 있었다.

Alexandrite 단결정을 육성하는데 있어서 BeO의 순도는 매우 중요하다. 99.5%순도의 BeO로써는 어떠한 인상속도와 회전속도 및 Cr^{3+}/Al^{3+} 의 치환비하에서도 투명한 단결정을 형성하지 못하고 다결정체를 형성하였다.

양질의 alexandrite 단결정을 육성하는데 있어서 BeO의 증발손실 보상이 필요하다. 최적의 BeO 증발손실보상은 인상속도 및 Cr^{3+}/Al^{3+} 의 치환비에 따라 조절하여야 한다. 본 실험에서는 인상속도 0.5mm/hr 이하일때 BeO과잉 첨가량 및 Cr^{3+} 주입농도는 각각 0.75% 이상, 0.15a/o 이상으로 조합하고 인상속도 1.0mm/hr 이상일 때는 각각 0.30%, 0.10a/o 이하가 되도록 원료조합 하는 것이 양질의 단결정을 얻기 위한 조건인 것으로 나타났다.

그밖의 결정 육성 요소로서 직경 20~30mm의 결정을 직경 50mm의 iridium 금속도가니 및 99.99% N_2 gas를 유속 1.5 l/min으로 하여 조성된 불활성 분위기에서 육성하는 경우 양질의 결정을 얻는 인상속도는 0.5~1.0mm/hr, 회전속도 20~25rpm가 적당한 것으로 나타났다. 이때 육성되는 성장방위는 <001>로 분석되었다.

결정 육성조건이 적합하지 않을 때 나타나는 결함으로서 bi-crystal, twin, crack, striation, dendritic defect 및 inclusion 등이 검출되었으며 결함제어를 위한 방법을 제시하였다.

Alexandrite의 흡수 및 형광 방출 특성을 조사한 결과 J.C.Walling 등¹³⁾의 보고와 동일한 T_1 , T_2 , T_3 천이와 R_1 , R_2 천이 및 ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$, ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$ 천이 흡수 및 ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$ vibronic 천이동작이 일어남을 확인하였다.

감사의 글

본 연구는 과학기술처에서 시행하는 특정연구개발사업(첨단요소)으로 수행한 연구결과임을 밝혀드립니다.

참고문헌

1. W.L.Roberts et al., Encyclopedia of minerals, Van Nostrand Reinhold, 1974, 130pp.
2. C.Palache et al., Dana's system of Mineralogy, Vol, 1, 7th ed., pp718-22, John Wiley & Sons Inc., NY(1944)
3. C.K.Deville and H.Caron, Compt. Rend (Paris), 46, 764(1958)

4. J.Bauer, in : Celostrati Konf.O Monik-rystalech, 210(1959)
5. E.F.Farrell and J.H.Fang, J.Am. Ceram.Soc., 47(6) 274(1964)
6. E.F.Farrell and R.E.Newnham, Am.Min., 50, 1972(1965)
7. D.Rykl and J.Bauer, Krist. Tech., 3(3) 361 (1968)
8. R.C.Morris and C.F.Cline, U.S.Pat, 3997853 (1976)
9. J.C.Walling et al., Opt. lett., 4, 182(1979)
10. Powder diffraction File, Card No 10-82, Joint Committee on Powder Diffraction Standard, Swarthmore, PA.
11. G.V.Bukin et al., J.Cryst. Growth, 52, 537 (1981)
12. W.R.Wilcox and L.D.Fullmer, J.Appl. Phys., 36, 2201(1965)
13. (a) J.C.Walling et al., IEEE J.Quantum Electron., QE 16(12) 1302(1980)
(b) J.C.Walling, Topic in Appl. Phys., Vol.57, Tunable lasers, Ed.L.F. Mollenauer and J.C. White, Springer-Verlag, Chap.9, 331(1987)