

# 용액인상법에 의한 코런덤 단결정 육성

박로학 · 유영문 · 이영국

한국화학연구소

## Crystal Growth of Corundum by Czochralski Technique

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

Korea Research Institute of Chemical Technology

### 초 록

용액인상법에 의해 코런덤 단결정을 육성하였다. 인상속도, 회전속도, 용액온도 등 결정육성 요소가 결정의 품질에 미치는 영향을 조사하였다.

양질의 결정을 육성하기 위한 최적 인상속도는 4.0 mm/hr, 회전속도는 30rpm이었다. 코런덤 결정에서 가장 중요한 결함은 기포이었으며, 기포발생을 억제할 수 있는 용액의 온도제어 방법을 논의하였다. 육성된 결정의 성장방위는 [0001]이었으며, 이 방위는 가장 빠른 성장속도를 갖는 것으로 판단되었다. 흡수 스펙트럼을 측정하여 Cr<sup>3+</sup>이온의  $A_2 \rightarrow F_1$ ,  $A_2 \rightarrow F_2$  흡수천이를 확인하였다.

### Abstract

Corundum single crystals were grown by the Czochralski technique. Relationships between

crystal quality and crystal growth factors such as pulling rate, rotation rate and temperature of the melt were investigated. Optimum pulling and rotation rate for high quality corundum single crystal growth were 4.0mm/hr, 30rpm respectively. Pore was a main defect in corundum crystal and also discussed how to remove this defect by melt temperature control. Growth direction of as grown crystals was identified with [0001]. And this direction had largest growth rate. Room temperature absorption spectra were measured and discussed for Cr<sup>3+</sup>ion doped and non-doped corundum crystals.

### 1. 서 론

코런덤은 화학성분이 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>인 결정의 광물명이고, 코런덤에 Cr<sup>3+</sup> 이온이 주입되면 ruby, Ti<sup>3+</sup> 이온이 주입

되면 sapphire(또는 Ti:sapphire)라고 부른다. 이 단결정들은 corundum group의 광물로서 공간군은 R3c, Z=2이고 육방정구조를 갖는다.<sup>1)</sup>

코런덤은 광학용 창재료, 기관재료, 시계유리 및 의학용 기구 등의 용도로 사용되고 있으며, ruby는 가시광선 laser소재, Ti:sapphire는 파장가변형 laser소재로 사용되고 있다.

천연산 ruby, sapphire는 색채가 아름답고 경도가 크기 때문에 고대로부터 보석으로 쓰여왔다. 그러나 과학 및 산업적 용도로서는 1960년 T.H.Maiman<sup>2)</sup>이 ruby laser(light amplification by stimulated emission of radiation)발전에 성공함으로써 maser (microwave amplification by stimulated emission of radiation)시대로부터 laser시대로의 새로운 지평을 열었으며, 1982년 P.F.Moulton<sup>3)</sup>이 Ti:sapphire 단결정에 대한 분광학적 연구를 통해 파장가변형 laser로서의 가능성을 보고함으로써 인공적인 대형단결정 육성이 필요하게 되었다.

corundum, ruby, Ti:sapphire 단결정을 육성하는 방법은 seeded gradient freeze법<sup>4)</sup>, 용제법<sup>5)</sup>, 화염용융법<sup>6)</sup>, 열교환법<sup>7)</sup> 및 용액인상법<sup>8)</sup> 등 여러가지 방법이 있지만 결정의 용도에 따라 최적 육성 방법이 다르게 평가되고 있다. 즉, 보석으로서의 ruby, sapphire는 화염용융법으로 육성되며, 시계유리 또는 기관재료로서는 EFG법<sup>9)</sup>, 고품위의 단결정 이어야하는 광학 및 laser소재로서는 용액인상법이 가장 경제적인 것으로 인정받고 있는 것이다.

이 연구에서는 ruby 및 Ti:sapphire 단결정 육성을 위한 전 단계로서 용액인상법에 의해 고품위의 코런덤 단결정 육성을 시도하였으며, 인상속도, 회전속도 및 가열온도의 제어 등 결정육성 요소가 결정의 품질에 미치는 영향을 조사하고 육성된 결정의 물성을 평가하고자 하였다.

## 2. 실험 및 결과

### 2-1 원료

코런덤 단결정 육성을 위한 원료 분말로서 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분말시약을 사용하였다. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분말시약은 99.995%의 순도로서 Sumitomo Chemical Co.에서 제조한 것을 사용하였다. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>시약 내에는 Na 10ppm, K 5ppm, Ca < 2ppm, Mg < 1ppm, Fe < 4ppm, Si 6ppm,

Ga < 2ppm, Cr < 2ppm의 불순물이 함유되어 있는 것으로 제시되어 있었다.

원료 조합은 도가니의 내용적을 측정하고, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분말의 밀도와 용융시 부피팽창을 고려하여 원료 소요량을 계산한 후 오염되지 않도록 주의하여 원료를 채취하였다. 채취한 원료를 고무 몰드에 넣고 정수압 성형기로 가압성형한 다음 iridium 도가니에 충전하였다. Cr<sup>3+</sup> 이온의 발색효과를 관찰하기 위하여 Cr<sup>3+</sup> 이온을 극미량 주입한 코런덤의 육성에는 일본 고순도 화학 연구소(주)에서 제조한 99.99%의 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 0.01w/o 첨가하여 결정을 육성하였다.

### 2-2 결정 육성 실험 및 결과

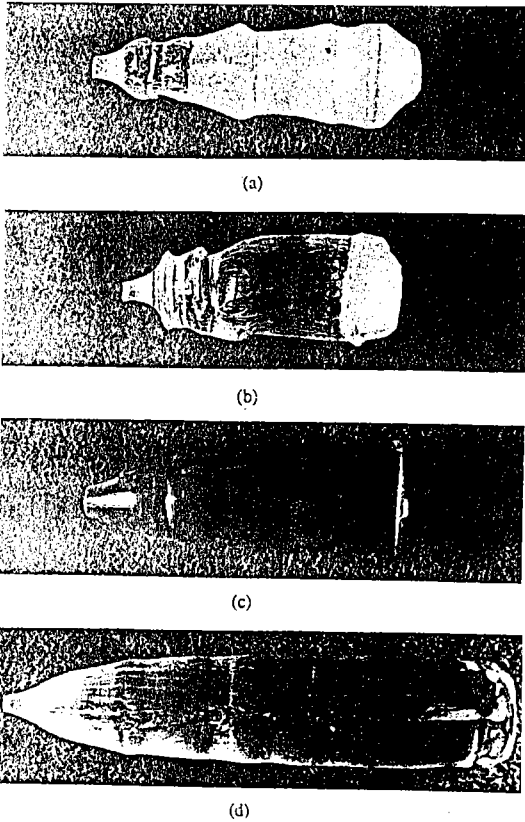
실험에 사용된 단결정 육성 장치는 산화물 단결정 인상로, 40kW 고주파 유도 가열용 발전기, 온도 제어장치, 로터리 진공 펌프 및 냉각수 공급장치의 5개 부분으로 구성되어 있다. 산화물 단결정 인상로에는 0.1~20 mm/hr의 인상속도, 0~200rpm의 회전속도를 임의로 조절할 수 있게 되어 있으며, 130mmID × 146mm OD 규격의 13turn work coil이 설치되어 있고 Ar, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> 및 air 분위기 사용이 가능하도록 되어있다. 이 단결정 인상로에 설치되는 결정육성부는 결정육성 물질에 따라 여러 가지 형태의 afterheater 및 단열재를 설계하여 설치할 수 있는데 이 실험에서는 온도구배의 감소를 위하여 특수설계한 원뿔형 iridium 및 zirconia afterheater를 사용하여 결정육성부를 조립하였다. 결정육성용 도가니는 iridium 금속(50 φx50mmH)을 사용하였으며, zirconia로 된 용기에 zirconia bubble을 채우고 난 후 도가니를 설치하였다.

결정육성은 melting, seeding, necking, shouldering, body growing, tailing, cooling의 순서로 진행하였다. 결정육성부에 99.99% N<sub>2</sub>gas를 1.5l/min의 유속으로 흘러 불활성분위기를 조성하였다. 1~3차 실험에서는 iridium 철사를 이용하여 dipping, necking을 반복한 후 단결정을 육성하였으며, 4차 실험부터는 육성된 단결정으로부터 종자 결정을 채취하여 결정을 육성하였다. 결정 육성을 위하여 인상속도는 3mm/hr ~ 20mm/hr, 회전속도는 30~60rpm, 가열온도는 출력 전압 13.00~15.00mV의 범위 내에서 조절하였다. 이 실험에 사용된 결정육성 요소 및 육성된 결정의 제원을 정리하여 Table 1에 나타내었다. 또한 육성된 결정중 2,3,5,6번 결정을 선택하여 Fig.1 (a),(b),(c),(d)

에 각각 제시하였다.

2-3 품질검사 및 결과

육성된 코런덤 결정의 구조 동정을 위하여 분말법에



의한 X-선 회절실험을 한 후 JCPDS(Joint Committee on Powder Diffraction Standards)의 card<sup>10)</sup>와 비교하였다. 시료는 육성된 결정중 무색 투명하고 결함이 적은 부위를 채취하여 분말로 만들었다. 시료는 마노 유발에서 200mesh 이하로 분쇄하였다. X-선 회절장치는 일본 Rigaku사의 회절분석기를 사용하였으며, 회절상을 촬영할 때 시료는 aluminum sample holder에 부착하였고, X-선은 Cu K $\alpha$ (1.5418Å)를 사용하였다. 가속전압 및 전류는 35kV, 15mA 이었다. 2 $\theta$ 의 측정범위는 20~80°로서 continuous scattering mode를 사용하였으며 5°/min으로 측정하였다. 비교 결과 d, I/I<sub>1</sub> 및 hkl값이 card와 잘 일치하였으며 육방정 구조의  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>인 것으로 분석되었다.

육성된 코런덤 결정의 육성 방향을 평가하기 위하여 Laue back reflection법에 의한 X-선 회절 실험을 하였다. 결정이 성장된 방향에 대해 수직인 박편을 두께 1mm로 절단, 연마하여 제조한후 Cu target, 15mA, 30 kV에서 필름과 시편간의 거리를 3cm로 하여 Laue back reflection spot을 촬영하였다. Fig.2(a)에 Laue spot 사진을, Fig.2(b)에 분석된 각 pole의 방향을 나타내었다. 능면축계에서 [111] 방향은 육방축계에서 [0001] 방향에 해당되므로, Laue 사진으로 부터 결정육성방위는 육방축계의 [0001] 방향에서 약 9° 기울어진 것으로 분석되었다. 결정육성 방위가 [0001]로부터 9° 기울어진 것으로 나타난 것은 채취한 시편이 나선형 성장을 한 3번 결정으로부터 채취한 것이므로 나선형 성장으로 인해 결정축이 휘어지거나 고경도 박편의 절단, 연마 과정에서 기울어진 것으로 판단된다.

Fig. 1. As grown corundum single crystals, (a) crystal #2, (b) crystal #3, (c) crystal #4, (d) crystal #6

Table 1. Crystal growth factors and their results for corundum single crystals.

Crystal number	Pulling rate (mm/hr)	Rotation rate (rpm)	R. F. Power(mV)			seed	Cr <sup>3+</sup> doping level	As grown corundum single crystals		
			soaking	necking	body growing			Color	Transparency	Defect
#1	20	30	13.45	13.83	14.35	Ir wire	-	colorless	opaque	polycrystal
#2	10	40	13.00	13.20	13.19	"	-	colorless	opaque	bubble
#3	3	50	12.92	13.68	13.75	"	-	colorless	transparent	spiral growth, bubble
#4	8	60	14.06	14.55	14.57	[0001]	0.01w/o	pink	transparent	bubble
#5	4	60	13.42	14.44	14.55	"	0.01w/o	pink	transparent	bubble
#6	4	30	13.48	14.04	14.35	"	-	colorless	transparent	-
#7	4	30	13.42	13.86	14.37	"	-	colorless	transparent	-

단결정 내부에 존재하는 결함은 주위에 대해 다른 응력분포를 갖게되므로 광탄성에 대한 Brewster의 법칙에 따라 복굴절 현상이 나타나게 된다. 그러므로 편광현미경으로 복굴절 현상을 관찰함으로써 각종의 결함을 조사하였다. 이 결함들을 관찰하기 위하여 Jena Carl Zeiss사(독일)의 편광현미경 model명 Jena polu 250-CF Series를 사용하여 결정의 내부조직을 분석하였다. 내부조직 분석을 위하여 성장방향에 대해 수직 및 평행한 방향으로 절단한 후 각각 표면을 경면연마하여 두께 2.0mm의 박편을 제조하였다. Fig.3에 코런덤 단결정 박편에서 검출한 기포를 나타내었다. 육성된 결정에서 기포이외의 성장띠, 결정입계, 쌍정, 균열, 석출

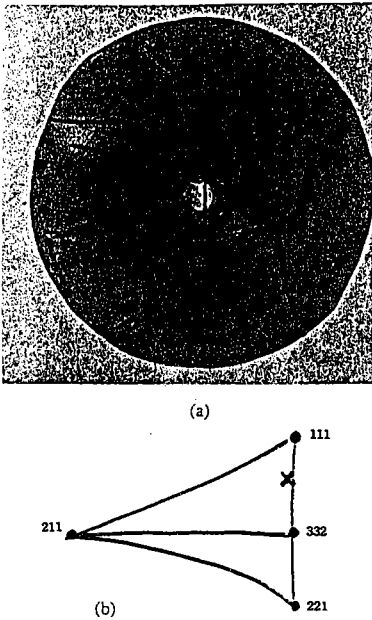


Fig. 2. (a)Photograph and (b)poles of the Laue back reflection for growth normal wafer of corundum single crystal.

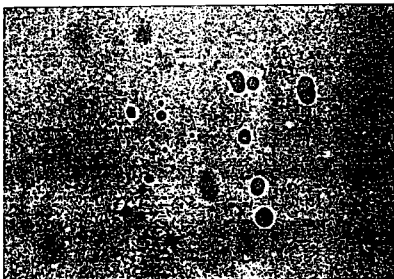


Fig 3. Bubbles in corundum single crystal.

물, 함유물, striation등 복굴절을 일으키는 결함이 전혀 검출되지 않았다.

육성된 코런덤의 광흡수와 단결정 매질내에서  $Cr^{3+}$  이온의 광흡수를 조사하고  $Cr^{3+}$  이온의 에너지 준위를 타당한 자료와 비교해 보기 위하여 흡수 스펙트럼을 측정하였다. 흡수 스펙트럼을 조사하기 위하여 일본 Shimazu의 UV-240 spectro-photometer를 사용하였다. 시편은 결정육성 방향에 수직으로 절단, 경면 연마한 두께 2.0mm의 박편을 사용하였다. 순수한 코런덤과 0.01w/o  $Cr^{3+}$  이온이 주입된 코런덤에 대한 흡수 스펙트럼 측정 결과를 Fig.4에 나타내었다. 순수한 코런덤에서는 300~700nm 범위의 파장에서 광흡수가 없는 것으로 나타나고 있으며 미량의  $Cr^{3+}$ ion이 주입된 코런덤에서는 401.8nm 및 554.8nm에서 흡수가 일어나고 있음을 알 수 있다.

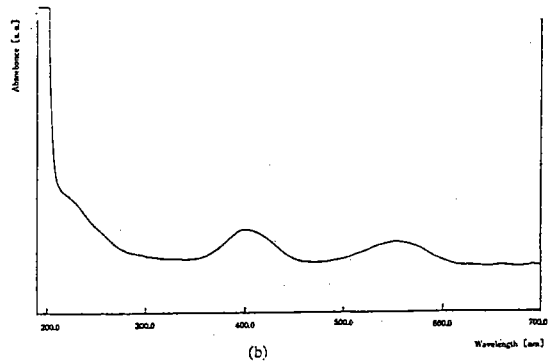
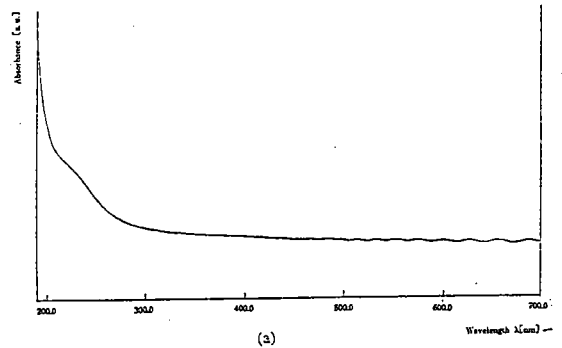


Fig. 4. Room temperature absorption spectra of (a) non-doped (upper) and (b) 0.01 w/o  $Cr^3$  doped (lower) corundum single crystal.

### 3. 고 찰

#### 3-1 단결정 육성 요소

코런덤 단결정은 congruent melting을 하며, 냉각 중에 파괴적인 상변태가 일어나지 않고, 증기압과 점도가 낮고, iridium 금속을 도가니로 하는 경우 오염없이 장시간 항온 유지가 가능하였다. 이러한 특징으로 인하여 용액인상법으로 코런덤 결정 육성이 가능하였다.

코런덤 단결정 육성에 사용한 도가니, afterheater 및 종자 결정용 철사는 iridium 금속으로 만들어진 것을 사용하였는데, 단결정 중에서 iridium 금속이 검출되지 않았으므로 iridium 금속은 용액과 거의 반응하지 않는 것으로 생각되며 도가니 등의 재료로서 적합하다고 판단되었다.

코런덤 단결정은 비교적 큰 열전도도를 가지므로 균열이 일어나지 않는 경향이 있었다. 그러나 코런덤의 용융온도가 높으므로 특수 설계된 afterheater를 사용하여 온도구배를 현저하게 감소시키고 과열을 방지하여야 도가니의 파괴 또는 수명의 단축을 피할 수 있었다. 이 실험에서는 용융온도 부근에서 승온속도를 감소시켜 서서히 승온하고 원뿔형의 afterheater를 사용함으로써 효과적으로 온도구배를 제어할 수 있었다.

종자결정으로 사용된 봉형의 iridium 금속에 대한 용액의 점착성은 양호하였으며, 다결정막이 코팅된 부위가 용액 표면으로 부터 상당한 거리 만큼 인상되어 냉각될 때에도 열수축으로 인한 다결정 부위의 균열발생이 특별한 문제를 일으키지 않았다. 단결정의 종자결정을 사용하는 경우 thermal etching 경향이 관찰되었으며, 심하게 부식되는 경우 육성된 결정의 자중을 견디지 못해 결정이 용액으로 분리, 침강하는 경우가 있었다.

분위기의 제어는 99.99%의 고순도 질소를 1.5ℓ/min의 속도로 결정육성로에 흘려넣어 불활성의 분위기를 조성하였고, 용액의 증발, 분해 등이 검출되지 않았으며 특별한 문제점을 발견할 수 없었다.

인상속도를 20mm/hr로 인상하였을 때 얻어진 결정은 다결정이었다. 단결정을 형성하는 인상속도는 직경 20~30mm의 결정을 육성하는 경우 10.0mm/hr 이하로서 인상속도의 감소에 따라 품질이 현저히 양호해지며 최적 인상속도는 4.0mm/hr로 판단되었다. 인상속도 4.0mm/hr보다 작은 경우 회전속도가 빠르고, 용액

의 온도가 낮으면 결정의 직경제어가 어려워지며 결정축이 휘어지는 나선형 성장이라는 성장결합이 나타났다. 인상속도를 10~8mm/hr로 하여 결정육성하는 경우 기포가 결합으로 나타나며 인상속도가 커지면 기포의 밀도가 높아지는 것으로 나타났다.

회전속도를 60rpm으로 빠르게 회전하면 기포가 발생하는 경향이 있으며 30rpm에서는 기포가 발생되지 않았다. 이것은 회전속도가 빠르면 고액계면이 오목한 형태로 생성되어 계면 중심에서 석출된 기포가 결정 중앙부의 고액계면에 포획되어 결정 속으로 혼입되기 때문으로 판단된다.

용액의 온도가 비교적 낮은 상태에서 육성된 결정번호 3번은 인상속도가 가장 작음에도 불구하고 기포가 발생되었다. 이 실험에서 사용된 결정 육성장치의 발전관 출력은 용액의 온도와 선형적 관계를 가지고 있으므로 이 경우 기포의 발생원인은 빠른 회전속도와 함께 낮은 용액온도에 의해 영향을 받은 것으로 판단된다. 용액의 온도가 낮으면  $Al_2O_3$ 의 점도가 높아져 soaking시 충분한 탈포가 일어나기 어렵고 용액에 대한 기체성분의 용해도가 커지므로 결정육성시 기체의 석출속도가 커지게 된다. 그러므로 결정번호 3과 같은 출력제어는 원료를 용융하기에는 충분하나 탈포가 이루어지기에는 미흡하므로 용액의 온도를 더 높게 가열할 필요가 있다고 판단된다. 한편 iridium 도가니의 최고 사용온도는 2150°C이고,  $Al_2O_3$ 의 용융온도는 2030°C이므로 용액의 과열은 도가니의 수명에 치명적 영향을 주게 된다. 이 실험에서 기포제어에 효과적인 용액의 온도조절 방법은 soaking시 13.4mV, necking시 14.0mV 및 body growing시 14.3mV로 발전관 출력 전압을 조절할 때 기포가 완전히 제거 되면서 도가니의 수명에는 가장 최소의 영향을 주는 것으로 나타났다.

#### 3-2 단결정의 품질 평가

육성된 결정의 morphology는 growth node가 120°의 각도로 3방향에서 선명하고, 다른 3방향에서는 비교적 약하게 나타나면서 단면은 거의 원통형에 가까운 형태를 갖고 있었다. 이것은  $Al_2O_3$  단결정의 육성방위가 c축에 대해 60°인 경우 육성 방위에 수직한 단면이 원형을 나타내며, 90°인 경우에는 직사각형에 가까운 단면과 함께 몸통부 옆면에 편평한 면이 발생되고 c축으로 육성된 경우 거의 육각형에 가까운 단면이 된다는 보고<sup>11)</sup>에 비추어 볼 때 이 연구에서 육성된 결정은 c축으

로 육성된 것임을 예측할 수 있었다. 이같은 예측은 육성된 결정은  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 로서 [0001] 방향으로 육성된 것임을 알려주는 X-선회절 실험 결과로서 확인 할 수 있었다.

한편 이 결정 1~3번의 육성은 iridium철사를 용액에 침적하여 다양한 방위의 결정핵을 철사 표면에 석출시킨 후 necking을 반복함으로써 인상속도 보다 크지 못한 방위를 갖는 방위로 배향된 결정립은 소멸시키고 가장 빠른 육성속도를 갖는 방위로 배향된 결정립만을 선택적으로 대형화시켜 단결정을 얻은 것이다. 결정 4번 이후의 실험은 결정 2번에서 얻어진 결정을 절단하여 종자 결정을 제조한 후 이를 이용하여 육성한 것이다. 이 실험에서 necking 과정을 반복하면 성장속도가 가장 빠른 방위만이 선택적으로 성장할 수 밖에 없고, 얻어진 결정은 [0001] 방향으로 육성된 것이므로 코런덤 결정에서 가장 빠른 성장속도를 갖는 방위는 [0001]이라고 판단 할 수 있다.

또한 육성된 결정의 morphology는 원통형에 가까운 육각형으로서 habit plane과 growth node가 잘 발달되고 있어 양질의 결정임을 예측하게 해주고 있었다. 실제로 편광 현미경 검사 결과 2~5번 결정에서 검출해 낼 수 있는 결함은 기포뿐이었으며 성장띠, 결정입계, 쌍정, 균열, striation, 함유물, 석출물 등의 복굴절을 일으키는 결함은 전혀 검출되지 않았다. 석출물은 용액에 조성적 과냉이 발생할 때 일어나는 것이므로 99.995%의 고순도  $\text{Al}_2\text{O}_3$  분말을 사용할 때 조성적 과냉은 전혀 발생되지 않는 것으로 판단된다. striation 및 성장띠는 인위적으로 주입한 불순이온이 순간순간 변화하는 용액의 온도 유동에 따라 결정의 성장속도가 매순간 변화하기 때문에 일어나는 것으로서 불순이온이 고액계면 주위에 축적될때 일어나는 것이다.  $\text{Cr}^{3+}$  이온을 미량 주입한 결정 4.5번에서도 striation은 발생되지 않았다. 이것은 고순도  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 에 0.01w/o  $\text{Cr}^{3+}$  이온 주입에 의한 조성적 과냉 또는 불순물 축적이 일어나지 않음을 의미한다.

Iridium 금속입자가 함유물로 석출되면 이 입자는 편광현미경의 회전판을 돌릴 때 빛의 편향에 영향을 받지 않고 일정하게 나타나며 금속입자 주위에 형성된 응력장만 편광에 영향을 받는 복굴절 상이 나타난다. 그러나 이질상의 석출물은 빛의 편향에 영향을 받아 회전판을 회전할 때 복굴절상이 모두 변형되므로 금속입자의 함유물과 쉽게 구별될 수 있다. 금속입자의 함유물

들은 용액에 도가니가 반응할때 즉 용액에 의해 iridium 금속이 용액중에 용해되었다가 고액계면에서 석출하여 결정중으로 혼입될 때 발생하는 것이나 육성된 결정에서는 iridium 금속입자가 검출되지 않았다.

기포의 생성은 회전속도가 느리거나 인상속도가 지나치게 빠르거나, 용액의 점도가 크고 온도가 낮아 soaking이 부족하여 용액 중에 다량의 기포가 잔류하는 경우 및 회전속도가 지나치게 커서 오목한 고액계면이 발생하는 경우에 일어난다. 용액이 고화되면서 용해도 차에 의해 석출된 기포는 회전속도가 느린 경우에는 강제교반에 의한 탈포효과가 부족하여, 인상속도가 빠른 경우와 용액의 온도가 낮은 경우에는 오목한 고액계면과 기포의 석출속도 증가로 인해 자가 성장중인 고액계면에 포획되게 된다. 결정 2~5번에서 발생한 기포는 결정 6~7번에서 회전속도를 낮추며, 결정육성 온도와 soaking 시간을 증가시킴으로 완전히 제어되었다.

코런덤은 렌즈, 프리즘, 창 등의 광학 소재로 ruby, Ti:sapphire 단결정은 가시광선 laser와 파장가변형 laser소재로 사용되는데 코런덤은 각 파장에 대한 높은 투과성을 가져야하고 ruby 및 Ti:sapphire는 빛의 흡수와 laser천이 과정이 효과적이어야 한다. 이 실험에서 육성된 순수한 코런덤은 Fig.4(a)에서 알 수 있는 바와 같이 가시광선에 대한 광의 흡수가 거의 없고 우수한 투과성을 갖고 있었다. 반면 Fig.4(b)알 수 있는 바와 같이  $\text{Cr}^{3+}$  이온 0.01w/o의 미량 주입에 의해서도 분홍 발색을 일으키면서 401.8nm와 554.8nm에서 흡수가 일어났다.  $\text{Cr}^{3+}$  이온에 의한 각각의 흡수에 대응하는 에너지 천이는 401.8nm는  ${}^4A_2 \rightarrow {}^4F_1$ , 554.8nm는  ${}^4A_2 \rightarrow {}^4F_2$ 에 해당되는 것이다. 이 실험에서 얻어진 흡수 스펙트럼은 T.H.Maiman<sup>12)</sup>의 실험 결과와 잘 일치하였다.

## 4. 결 론

이상과 같이 용액인상법에 의해 코런덤 단결정 육성시 인상속도, 회전속도 및 가열온도 등 결정육성 요소가 결정의 품질에 미치는 영향을 조사하였다. 그결과 다음과 같은 결론을 내릴 수 있었다.

코런덤은 용액인상법으로 육성할 수 있는 물질이 갖추어야 할 일반적인 조건을 갖추고 있으므로 용액인상법에 의한 결정 육성이 가능함을 확인하였다. Iridium 금속 도가니를 사용하고 99.99%  $\text{N}_2$ gas를 유속 1.5l/

min으로 흘러 조성한 불활성 분위기 속에서 직경 20~30mm의 결정을 육성할 때 양질의 단결정을 얻기 위한 결정 육성요소는 인상속도 4.0mm/hr, 회전속도 30 rpm이 적당한 것으로 확인되었다. 코런덤은 용액상태에서도 비교적 높은 점도를 가지므로 기포제어를 위해 용액온도를 약간 과열할 필요가 있으며, 도가니의 수명에 최소의 영향을 주는 온도로 조절할 필요가 있다. 이 실험에서는 발진관 출력을 soaking시 13.4mV, necking시 14.0mV 및 body growing시 14.3mV로 조절하는 것이 가장 적당한 것으로 나타났다.

이 실험에서 육성된 결정의 성장방위는 [0001]이었으며 가장 빠른 성장속도를 갖는 방위인 것으로 판단되었다. 코런덤 육성시 결정육성 조건이 적합하지 않을 때 나타나는 결함은 기포뿐이었으며, 그 제어를 위한 방법을 제시하였다.

코런덤의 흡수 특성을 조사한 결과 불순이온 주입이 없는 경우 가시광선 영역에서 광흡수가 없이 우수한 투과성을 갖고 있었으며 미량의  $Cr^{3+}$  이온 주입시 T.H. Maiman<sup>12)</sup>의 보고와 동일한  $A_2 \rightarrow F_1$ ,  $A_2 \rightarrow F_2$ 에 해당하는 흡수가 일어남을 확인하였다.

### 참고문헌

1. L.Bragg, *Crystal structure of Minerals*, Cornell Univ. Press, 96pp(1965)
2. T.H.Maiman, *Phys. Rev. Lett.*, 4,564(1960)
3. P.F.Moulton, *Optics News*, 11/12,9(1982)
4. R.E.Fahey et al., *Tunable Solid-State Lasers II*, Proceedings of the OSA Topical Meeting, Rippling River Resort, Zigzag, Oregon. June 4-6, 1986. Springer Series in Optical Science, Vol 52, 82pp, Springer-Verlag
5. R.H.Arlett et al., *J. Am. Ceram. Soc.*, 50(1), 58(1967)
6. S.K.Popov., *Growth of Crystals*, Ed. by A.V. Shubnikov and N.N.Sheffal, Authorized translation from the Russian Consultants Bureau, N.Y., 103pp(1962)
7. F.Schmid and C.P.Khattak, *Tunable Solid State Lasers*, Springe Series in Optical Science, Vol47, Springer-Verlag, 122pp(1985)
8. A.E.Paladino and B.D.Roiter, *J.Am. Ceram. Soc.*, 47(9) 465(1964)
9. J.P.Kalejs et al., *J.Cryst. Growth*, 65, 316-323(1983)
10. Powder Diffraction File, Card No 10-173, Joint Committee on Powder Diffraction Standard, Swarthmore, PA.
11. O.H.Nestor, Contract NONR-4132(00), NTIS AD443460(1964)
12. T.H.Maiman et al., *Phys. Rev.*, 123, 1151(1961)