

소형 고체 레이저용 $\text{NdAl}_3(\text{BO}_3)_4$ 단결정 육성

정선태 · 강진기 · 김정환 · 정수진

서울대학교 무기재료공학과

(1993년 6월 21일 접수)

Growth of $\text{NdAl}_3(\text{BO}_3)_4$ Single Crystal for Miniature Solid State Laser

S. T. Jung, J. K. Kang, J. H. Kim and S. J. Chung

Department of Inorganic Materials Engineering Seoul National University

(Received June 21, 1993)

요 약

$\text{NdAl}_3(\text{BO}_3)_4$ 는 소형 고체 레이저용으로 개발되고 있는 단결정 재료이다. 본 연구에서는 NAB 단결정을 BaB_4O_7 용제를 사용하여 TSSG 방법으로 육성하였다. 용액의 냉각속도, 종자정의 방향, 회전속도 등을 조절하여 육성조건이 결정의 품질과 외형에 미치는 영향에 대하여 연구하였다. 서냉속도는 $2.4^\circ\text{C}/\text{day}$ 이하, 종자정의 회전속도는 30~40 rpm, 종자정의 방향은 $\langle 201 \rangle$ 방향과, $\langle 100 \rangle$ 방향이 성장에 적합하였고, 이때 $\{010\}$, $\{111\}$, $\{1\bar{1}\bar{1}\}$, $\{021\}$, $\{001\}$, $\{10\bar{2}\}$, $\{11\bar{2}\}$, $\{021\}$ 면들이 잘 발달하였다. X-선 회절분석을 통하여 공간군은 C2/c임을 규명하였고, X-선 분말 회절에 의하여 d값을 정리하였다.

ABSTRACT

$\text{NdAl}_3(\text{BO}_3)_4$ have been developed for miniature solid state laser material. Single crystals of $\text{NdAl}_3(\text{BO}_3)_4$ were grown by TSSG technique using BaB_4O_7 flux. The effects of growth conditions such as cooling rate, seed orientation and rotation speed on crystal quality and the morphology were studied. At the cooling rate of $2.4^\circ\text{C}/\text{day}$ and the crystal rotation speed of 30~40 rpm with the seed orientation in $\langle 201 \rangle$ or $\langle 100 \rangle$ directions, transparent and light violet colored crystals in size of $10 \times 15 \times 20 \text{ mm}^3$ with well developed $\{010\}$, $\{111\}$, $\{1\bar{1}\bar{1}\}$, $\{021\}$, $\{001\}$, $\{10\bar{2}\}$, $\{11\bar{2}\}$, $\{021\}$ faces were obtained. By X-ray diffraction analysis, the space group was determined as C2/c, and the X-ray powder data was obtained.

1. 서 론

광 기술에 필수적인 레이저의 최근 발전경향은 소형, 고출력, 다양한 파장의 레이저를 개발하는데 있다. 특히 소형 레이저의 개발은 광통신, 광컴퓨터, 광프린터, 광복사기, 의학용 진단기기 등에서 필수적인 것으로 개발의 필요성이 증가하고 있다. 레이저의 소형화에 가장 중요한 요소는 레이저 결정의 개발이다 이러한 중요성으로 인해 최근 개발되고 있는 phosphate와 borate 결정들은 기존의 Nd:YAG 레이저와는 달리 Nd^{3+} 를 첨가물로 집어 넣어 만든 결정이 아니라 Nd 화합물의 형태로 결정이 이루어지므로 Nd^{3+} 의 농도가 $2 \sim 5 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 정도로 매우 높다. 이러한 레이저 발전용 단결정을 화학양론적

레이저 단결정이라고 하며, 화학양론적 레이저 결정에는 $\text{NdP}_5\text{O}_{11}$, $\text{NdLiP}_3\text{O}_{12}$, $\text{K}_3\text{Nd}(\text{PO}_4)_2$, $\text{NdAl}_3(\text{BO}_3)_4$, $\text{K}_5\text{Nd}(\text{MoO}_4)_3$, $\text{NdNa}_5(\text{WO}_4)_4$, $\text{K}_5\text{NdLi}_2\text{F}_{10}$ 등이 많이 연구되어 왔다¹⁻³⁾. 기존의 Nd^{3+} 가 첨가된 결정들은 Nd^{3+} 의 농도가 10^{21} cm^{-3} 가 넘으면 전자의 생존기간이 급격히 떨어지는 concentration quenching 현상 때문에 10^{21} cm^{-3} 이상 Nd^{3+} 를 첨가할 수 없다. 그러나 화학 양론적 레이저는 그 이상의 첨가가 가능하므로 광 이득이 최대 $1.745/\lambda$ 에 이르는 $\text{NdAl}_3(\text{BO}_3)_4$ 결정은 차세대 소형 레이저 물질로 많은 연구가 되어 왔다^{4,5)}.

1974년 Hong and Dwight⁶⁾에 의하여 결정구조와 미세의 소형 레이저로의 개발 가능성이 보고된 이래로 많은 연구가 이루어졌지만, 성장조건에 따라 육방정계, 단사

정제, 정방정제 등의 여러가지 구조로 보고되었고, 성장조건과 상 변화에 대한 연구가 체계적으로 되어 있지 않다. Hong and Dwight³¹⁾는 격자상수 $a=9.341 \text{ \AA}$, $c=7.3066 \text{ \AA}$ 를 갖는 공간군 R32로 보고하였고, Lutz⁷⁾와 Jarchow⁸⁾ 등은 $a=7.264 \text{ \AA}$, $b=9.352 \text{ \AA}$, $c=11.137 \text{ \AA}$, $\beta=103.5^\circ$ 인 공간군 C2/c 또는 C2($a'=a$, $b'=b$, $c'=c/2$, $\beta'=\beta$)를 갖는 단사정제임을 보고하였다. Belokoneva⁹⁾는 RAB($R=Y, Nd, Gd$)의 구조적 관제에 대하여 보고하였다. 그의 보고에 따르면 $NdAl_3(BO_3)_4$ 는 낮은 온도에서는 R32 구조를 지나 그 안정구간은 $870\sim 900^\circ\text{C}$ 의 좁은 온도 영역이며, 이러한 구조를 가지는 결정들은 이 온도 구간에서 유지후 빠른 냉각으로 형성되고, 격자상수 $a=7.262 \text{ \AA}$, $b=9.365 \text{ \AA}$, $c=11.138 \text{ \AA}$, $\beta=103.4^\circ$ 를 가지는 공간군 C2/c인 단사정제구조는 $870\sim 1150^\circ\text{C}$ 의 넓은 온도 구간에서 안정하다. 그러나 구조가 온도, 과냉각도 뿐만 아니라 용제의 종류와 비율에 의해서도 변하기 때문에 정확한 결정화 구간을 정하는 것은 매우 어려운 일이다. 실제 Kumar¹⁰⁾나 Chen¹¹⁾의 결과는 Belokoneva의 결과와 다르게 보고되었다.

NAB는 1175°C 이상에서 해리되므로 용융법으로는 성장이 불가능하여 용제법으로 육성시켜 왔으나 단결정 육성은 매우 어려운 것으로 알려져 있다. Hong and Dwight³¹⁾는 $K_2SO_4\text{-}MoO_3$ 용제를 사용하여 최초로 NAB 단결정을 육성시켰다. Chinn and Hong¹²⁾은 $BaO\text{-}B_2O_3$ 용제로 사용하여 성장시킨 결정의 질이 $K_2SO_4\text{-}MoO_3$ 에 비하여 향상됨을 보고하였다. Lutz^{13,14)} 등은 $PbO\text{-}PbF_2$ 를 용제로 사용하여 $Gd_{0.99}La_{0.01}Al_3(BO_3)_4$ 기판위에 NAB를 epitaxy 로 성장시켜 박막형 소형 고체 레이저로의 가능성을 제시하였다. 용융가능성에도 불구하고 양질의 단결정육성이 어렵기 때문에 개발이 지연되고 있다.

따라서 본 연구에서는 NAB 성장에 적합한 육성조건을 확립하는 일과 본 실험조건에서 성장된 결정의 구조를 명확하게 규명하는 것을 목적으로 하였다. 먼저 품질이 우수한 결정을 키울 수 있는 $BaO\text{-}B_2O_3$ 용제를 사용하여, 자발핵생성으로 성장된 단결정을 X-선 회절분석을 통하여 공간군을 결정하고, TSSG(Top Seeded Solution Growth) 방법으로 NAB 단결정을 육성하였다. 종자정의 방향, 회전속도, 냉각속도 등이 단결정 육성에 미치는 영향에 대하여 연구하였고, 양질의 큰 단결정을 육성시킬 수 있는 육성조건에 대하여 고찰하였다. TSSG 방법으로 성장된 결정의 성장외형과 성장방위의 관계에 대하여 연구하였다.

2. 실험

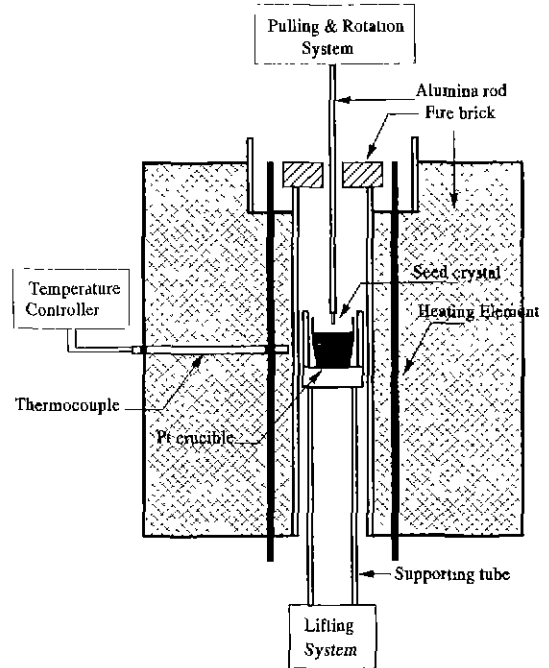


Fig. 1. TSSG furnace used for $NdAl_3(BO_3)_4$ crystal growth.

2.1. 결정성장 방법

본 실험에서 자체제작하여 사용한 장치의 개략도를 Fig. 1에 나타내었다. TSSG 방법은 정밀한 온도 안정성과 매우 느린 성장속도를 요구하므로, Eurotherm 818P 온도조절기를 사용하여 0.1°C 까지 온도를 조절할 수 있게 하였고, $0\sim 3 \text{ mm/day}$ 로 인상할 수 있도록 감속장치를 제작하였다. 백금 도가니가 들어가는 튜브의 아래위를 단열재로 막아 외부조건으로 인한 온도의 유동을 최소한으로 억제하였다.

실험에 사용된 시약은 Nd_2O_3 (Aldrich 99.9%), Al_2O_3 (Shinyo GR급), H_3BO_3 (Shinyo GR급), $BaCO_3$ (Junsei GR급)였으며, $H_3BO_3 : BaCO_3 = 4 : 1$ 의 mole비로 혼합하여 용제로 사용하였고, $Nd_2O_3 : Al_2O_3 : H_3BO_3 = 1 : 3 : 8$ 의 mole 비로 혼합하여 NAB 조성을 만들었다. 용제 대 NAB의 무게 비를 44 대 56으로 혼합하여 50 cc 백금도가니에 충전시켰다. 이때 조성비와 온도는 Fig. 2에 나타낸 BaB_4O_7 용제에 대한 NAB의 용해도 곡선을 따른 것으로 NAB의 초정영역은 NAB가 57~50 wt%일 때로 보고되어 있다¹⁵⁾. 본 실험에서는 NAB 56 wt%의 조성을 택하였다.

용제와 NAB를 조성비에 맞게 칭량한 후 혼합하여

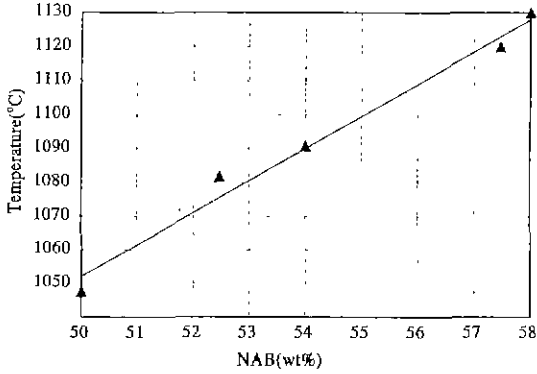


Fig. 2. Solubility versus temperature of NdAl₃(BO₃)₄ in BaB₄O₇¹⁵⁾.

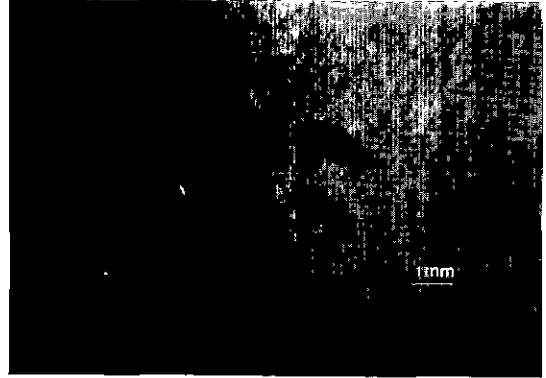


Fig. 3. NdAl₃(BO₃)₄ single crystals grown by spontaneous nucleation.

1150°C 에서 30~40시간 유지한 후 예상되는 포화온도 까지 빠른 시간동안 냉각하여 2시간 동안 유지한 후 종자정을 용액에 담그어 포화온도를 결정하고 성장구간은 30~50°C 로 하여 결정을 육성시켰다. 종자정이 없는 초기 실험의 경우에는 백금선을 담그어 자발핵생성 방법으로 종자정을 육성시켰다. TSSG법에서는 종자정의 방향, 회전속도, 인상속도, 서냉속도 등이 중요한 요소이다. 본 실험에서는 종자정의 방향을 여러방향으로 바꾸어가며 성장이 용이한 종자정의 방향을 연구하였으며, 종자정의 회전속도를 조절하여 용액의 흐름이 결정성장 에 미치는 영향에 대하여 고찰하였고, 냉각속도는 7.2°C /day, 4.8°C /day, 2.4°C /day로 변화시켜가며 결정육성을 하였다. 이상의 성장조건을 Table 1에 나타내었다.

방정계, 육방정계등 여러가지가 있다^{3,7-11,16)}. 본 실험에서 육성시킨 NAB가 어떤 구조를 가지는지 알아보기 위해 단결정을 사용하여 회전사진과 바이젠버그 사진을 촬영하여 공간군과 격자상수를 결정하였고, X-선 분말 회절도를 얻어 비교하였다. 단결정 사진촬영은 자발핵생성을 통해 얻은 0.5×0.5×1 mm³ 크기의 단결정을 사용하였다. 실험을 통하여 결정한 격자상수로부터 계산한 NAB의 d_{cal}값과 X-선 분말회절도로부터 얻은 d_{obs}값을 서로 비교하였다. 성장방위에 대한 연구를 통하여 C2/c 구조를 가지는 NAB의 축관계, 빠르게 성장하는 방향, 발달하는 면지수 등의 관계를 규명하고, 결정육성시 잘 발달하는 면들과 성장조건에 의한 결정의형의 변화를 연구하였다.

2.2. X-선 회절분석과 외형관찰

지금까지 보고된 NAB의 구조는 R32, C2/c, C2, 정

3. 결과 및 고찰

실험초기에는 NAB 단결정이 없기 때문에 백금선을 용액에 담그고 1°C/h로 냉각시켜 자발핵생성 방법으로

Table 1. Growth Conditions of NAB Single Crystals

No.	seed orientation	cooling rate (°C/day)	rotation (rpm)	growth period(°C)
1	⟨101̄⟩	4.8	<10	42
2	⟨101̄⟩	4.8	30	35
3	⊥⟨101̄⟩	7.2	30~40	33
4	⊥⟨101̄⟩	4.8	30~33	40
5	⊥⟨101̄⟩	2.4	30~33	35
6	⟨201⟩	2.4	30~40	33
7	⟨010⟩	2.4	30~33	35
8	⟨001⟩	2.4	30~33	30
9	⟨100⟩	2.4	30~35	38

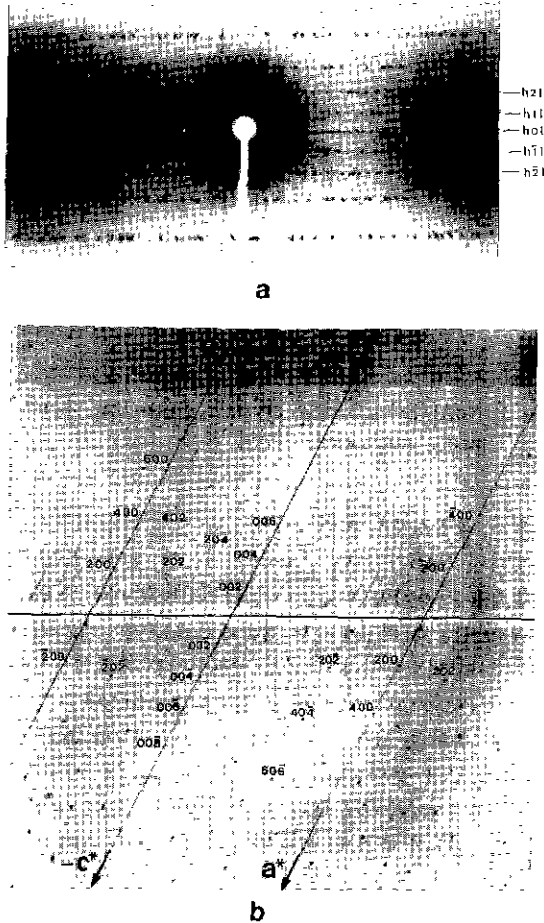


Fig. 4. Rotation and Weissenberg photography of NAB single crystal (a) rotation, (b) Weissenberg.

작은 단결정을 육성시켰다. Fig. 3에 나타낸 바와 같이 결정의 대략적인 크기는 1~3 mm 정도였고, 3 mm 이상되는 것은 빠른 성장으로 인한 용체의 혼입과 잔균이 많이 관찰되었다. 자발핵생성으로 육성시킨 결정 중에서 결함이 적고 크기 1 mm 정도의 결정을 사용하여 X-선 단결정 사진을 촬영하여 공간군을 결정하였고 성장방위에 대하여 연구하였다. 그리고 3 mm 정도의 결정중 결함이 적은 결정을 종자정으로 사용하여 TSSG 방법으로 단결정을 육성하였다.

3.1. X-선 회절분석 및 성장방위

자발핵생성으로 육성시킨 단결정을 사용하여 촬영한 회절 사진과 바이젠버그 h0l 사진을 Fig. 4에 나타내었다. 바이젠버그 사진에 나타난 소멸규칙 $hkl; h+k=2n, h0l$

; $h, l=2n$ 으로부터 회절군은 $2/m Cc$ 이 되고, 공간군 $C2/c$ 를 유추할 수 있었다. 단결정 사진으로부터는 격자상수가 $a=7.267 \text{ \AA}$, $b=9.377 \text{ \AA}$, $c=11.145 \text{ \AA}$, $\beta=103.5^\circ$ 로 계산되었다. 이는 Belokoneva 등이 보고한 값들과 잘 맞는 것이다. Wang²⁷⁾ 등의 보고에 의하면 1016°C 이상에서는 R32로 성장한다고 보고하였으나, 본 실험에서는 NAB의 성장구간의 온도가 1110~1070°C였지만 결정구조는 $C2/c$ 였다. Wang이 제안한 결과는 더 집중을 거쳐야 하고 육성조건과 구조와의 관계는 더 연구가 진행되어야 할 것이다. JCPDS card에는 NAB의 R32 구조의 분말회절 값들이 보고되어 있지만 $C2/c$ 의 data는 보고되어 있지 않다. 본 실험에서 밝힌 $C2/c$ 구조를 가지는 NAB의 X-선 분말회절 결과를 면지수, 상대강도, 측정된 d_{obs} 값과 단결정 사진촬영을 통해 구한 격자상수를 이용하여 계산한 d_{cal} 값을 비교하여 Table 2에 제시하였다. $C2/c$ 구조는 R32 구조를 subcell로 가지는 것으로 설명할 수 있기 때문에 상대강도가 큰 (002), (004) 회절점은 거의 같은 20값을 가지는 것을 알 수 있었다.

결정성장과 관련하여 중요한 방향은 $\langle 10\bar{1} \rangle$ 으로서 Fig. 3에서와 같이 NAB 결정이 주상형으로 발달할 때 길게 성장하는 방향이 $\langle 10\bar{1} \rangle$ 이다. 이 방향은 Fig. 5에 나타낸 바와 같이 a축과 47.7° , b축과 90° , c축과 28.8° 인 각도 관계를 가지고 있다. TSSG 방법으로 결정육성시 종자정의 방향으로 알맞은 것으로 나타난 $\langle 201 \rangle$ 방향은 $\langle 010 \rangle$ 에 수직이고 $\langle 10\bar{1} \rangle$ 에도 90.1° 로 거의 수직인 방향이다. 육성실험에서도 종자정의 방향을 $\langle 10\bar{1} \rangle$ 을 기준으로 하여 $\langle 10\bar{1} \rangle$ 방향, $\langle 10\bar{1} \rangle$ 에 수직인 방향, $\langle 201 \rangle$ 방향과 a, b, c 각 축방향에 대하여 연구하였다.

3.2. 결정육성

종자정을 용액에 담그고 온도를 내리면서 포화온도를 측정할 결과 1105~1110°C 사이로 측정되었다. TSSG 법으로 결정육성시 중요한 실험변수인 종자정의 방향, 회전속도, 냉각속도등이 결정 성장에 미치는 영향에 대하여 고찰하였다.

3.2.1. 종자정의 회전속도

TSSG법에 있어서 종자정의 회전은 용액의 교반을 통하여 물질의 이동을 빠르게 하여 용액의 조성을 균일하게 하는데 필수적인 요소이다. 용액의 균일성은 안정된 결정성장과 성장된 결정의 균일성을 유지시키는 중요한 요소중의 하나이다. BaO-B₂O₃와 같은 용액은 점도가 크기 때문에 용액 전체를 균일하게 교반하기 위하여 어느 정도의 회전이 필요한가를 결정하는 것은 매우 중요하다. 본 실험에서는 종자정의 회전이 결정

Table 2. X-ray Powder Diffraction Data of NAB

I/I ₀	dobs	dcal	hkl	I/I ₀	dobs	dcal	hkl
22	5.624	5.643	110	11	1.802	1.805	15 $\bar{1}$
50	5.413	5.419	002	7	1.683	1.685	026
27	4.333	4.333	11 $\bar{2}$			1.687	42 $\bar{2}$
3	3.582	3.589	112			1.683	332
10	3.533	3.533	200			1.681	205
4	3.327	3.338	11 $\bar{3}$	9	1.664	1.669	22 $\bar{6}$
		3.337	20 $\bar{2}$			1.669	40 $\bar{4}$
8	2.855	2.858	130			1.660	153
4	2.809	2.814	113	4	1.600	1.605	31 $\bar{6}$
100	2.709	2.709	004			1.597	13 $\bar{6}$
73	2.701	2.702	131	4	1.472	1.475	206
4	2.687	2.686	202			1.471	35 $\bar{2}$
6	2.639	2.642	114	6	1.373	1.377	35 $\bar{4}$
4	2.633	2.633	13 $\bar{2}$			1.374	26 $\bar{3}$
7	2.455	2.457	22 $\bar{3}$	3	1.356	1.359	44 $\bar{4}$
12	2.448	2.443	20 $\bar{4}$			1.354	064
10	2.344	2.344	040	6	1.352	1.351	155
4	2.295	2.300	31 $\bar{2}$			1.351	262
		2.291	041	3	1.295	1.298	24 $\bar{7}$
4	2.159	2.165	31 $\bar{3}$			1.298	44 $\bar{5}$
		2.152	042			1.295	353
4	1.975	1.981	31 $\bar{4}$	3	1.218	1.220	173
3	1.962	1.967	025			1.218	354
		1.966	043			1.218	264
		1.967	24 $\bar{1}$	13	1.081	1.082	62 $\bar{6}$
4	1.905	1.908	115	4	1.011	1.012	46 $\bar{7}$
4	1.877	1.880	241			1.006	55 $\bar{7}$
		1.880	134	4	0.977	0.979	711
		1.881	330			0.976	624
7	1.817	1.819	24 $\bar{3}$			0.976	73 $\bar{4}$
		1.813	150			0.976	73 $\bar{1}$
11	1.808	1.811	135 $\bar{5}$	4	0.887	0.890	57 $\bar{7}$
		1.812	40 $\bar{1}$			0.889	750
		1.806	006	4	0.885	0.886	556
		1.809	40 $\bar{2}$				

성장에 미치는 영향을 알아보기 위하여 Table 1의 실험 1, 2와 같은 조건하에서 종자정의 회전속도를 3~30 rpm으로 변화시켜 육성된 결정을 비교하여 결정육성에 적절한 회전속도 범위를 결정하였다. 같은 조건에서 회전속도만을 다르게 하여 얻어낸 NAB 결정의 무게는 실험

1의 경우는 1.296 g이고 실험 2의 경우는 3.941 g으로 약 3배의 차이를 나타냈다. 그 이유는 실험 1과 같이 회전속도가 10 rpm 이하일 때는 용액의 흐름은 자연대류에 의해 결정되며, 결정의 회전에 의한 교반효과는 결정주위의 좁은 영역으로 제한될 것이며 교반이 원활하지 못해

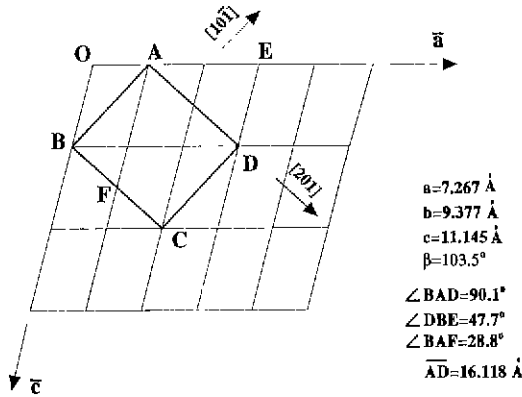


Fig. 5. (010) projection of C2/c-NAB structure.

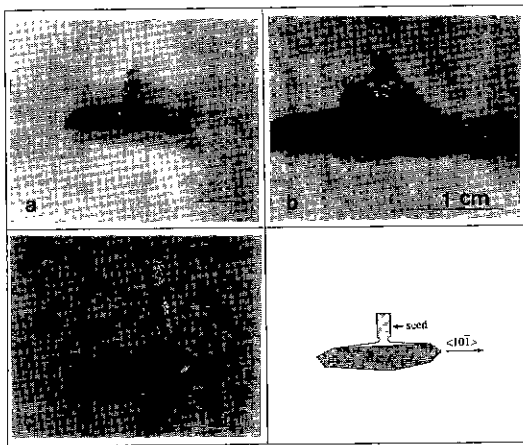


Fig. 6. NAB single crystals grown by TSSG technique with various cooling rates.
(a) 7.2°C/day, (b) 4.8°C/day. (c) 2.4°C/day

이 좁은 영역의 용질이 다 소모되면 결정성장은 억제될 것이다. 그러므로 종자정의 회전속도 이외의 육성조건이 거의 동일한 상황에서도 성장된 NAB 결정의 양에 있어서는 많은 차이를 보이는 것으로 생각된다. 본 실험에서는 NAB의 결정육성시 종자정의 회전속도를 30~40 rpm으로 할 때 결정주위에 이차핵이 생성되지 않고 안정된 성장을 할 수 있었다.

3.2.2. 냉각속도

용액의 냉각속도는 결정이 성장하는데 필요한 물질의 양보다 많은 양을 석출시키는 냉각속도이면 큰 과포화도를 유발시키기 때문에 안정한 결정성장을 계속할 수가 없다. NAB의 경우는 육성시 사용되는 BaB₄O₇ 용제의 점도가 매우 크고 NAB 자체의 물질이동도 매우 느리기

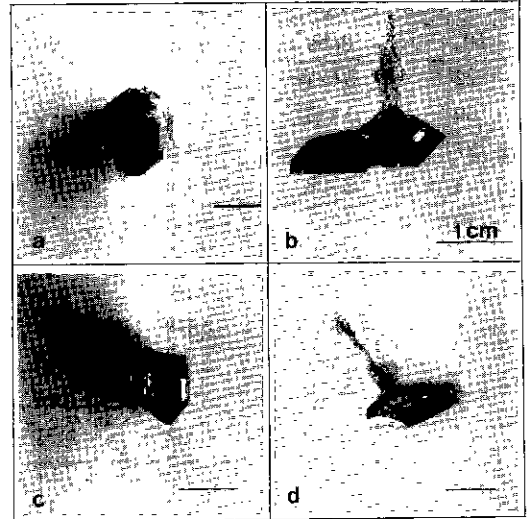


Fig. 7. NAB single crystals grown by TSSG technique with various seed directions.
(a) <101>, (b) <201>, (c) <100>, (d) <001>

때문에, TSSG 방법으로 육성시키는 다른 결정보다 더 느린 냉각속도를 필요로 한다¹¹. Fig. 6은 종자정의 회전속도를 30~40 rpm으로 일정하게 하고, <101>에 수직인 종자정을 사용하여 냉각속도를 변화시켜 실험한 것이다. Fig. 6(a)에 나타낸 것은 7.2°C/day로 냉각시켰을 때이다. 빠른 성장으로 인하여 결정에 용제의 혼입이 심하고 잔금이 많이 간 것을 알 수 있다. Fig. 6(b)과 같이 4.8°C/day로 냉각시켰을 때는 7.2°C/day로 냉각시켰을 때보다 더 좋은 결정질을 나타내었고, 2.4°C/day일 때는 Fig. 6(c)에 나타낸 바와 같이 면의 발달이 뚜렷하고 품질이 향상된 결정을 육성시킬 수 있었다. 이와같은 실험결과로부터 BaB₄O₇ 용제를 사용한 NAB 결정육성에 있어서는 2.4°C/day 이하의 냉각속도를 필요로 한다는 것을 알 수 있었다.

3.2.3. 종자정의 방향

종자정의 방향은 결정의 외형, 결함의 생성등에 큰 영향을 미치는 중요한 요소이다. 종자정의 방향을 변화시켜가며 육성시킨 결정들은 Fig. 7에 나타내었다. 회전속도는 30~40 rpm으로 하고, 냉각속도는 Fig. 7(a)는 4.8°C/day, 나머지는 2.4°C/day로 고정하였다. Fig. 7(a)는 <101> 방향의 종자정을 사용하여 육성시킨 경우로 육각기둥의 형태를 하고 있다. 이러한 육각기둥은 <101> 방향을 3-회전축으로하여 형성된 쌍정에 의한 것이다¹⁸. 쌍정의 생성은 종자정의 방향을 <101>에 수직인 방향이나 <201>, a, b, c축방향으로 바꾸어 줌으로써 막을 수

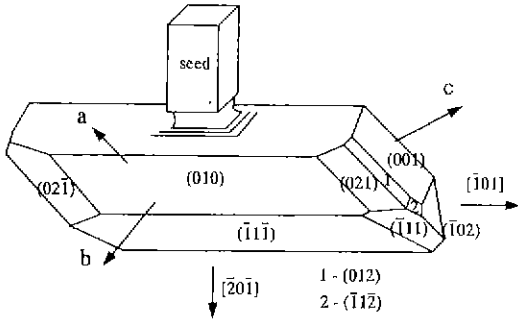


Fig. 8. Morphology of NAB single crystal grown by TSSG technique.

있었다. Fig. 7(b)와 같이 $\langle 201 \rangle$ 종자정으로 육성시킨 경우가 다른 방향의 종자정을 사용했을 때보다 $\{010\}$ 면이 좁게 발달하는 경향을 보였다. 용액 가운데서 $\{010\}$ 면이 크게 발달하면 $\{010\}$ 면위에 형성되는 striation에 의하여 용제의 혼입이 발생하기 쉽기 때문에 결정의 품질이 떨어지게 된다. 그러므로 $\{010\}$ 면이 좁게 발달하고 $\{111\}$ 면이나 $\{001\}$, $\{021\}$ 면들이 안정되고 넓게 성장할 수 있는 종자정의 방향이 결정성장애 유리하다. 종자정의 방향이 $\langle 100 \rangle$ 인 경우에 $\{001\}$ 면과 $\{021\}$ 면이 넓게 발달하기 때문에 양질의 결정을 얻기에 유리하다. 종자정의 방향이 $\langle 010 \rangle$ 과 $\langle 001 \rangle$ 인 경우에는 $\{010\}$ 면이 넓게 발달하고, 용제의 혼입이 결정 전체에 넓게 발생하여 양질의 결정을 얻기 어려웠다. 종자정의 방향이 $\langle 201 \rangle$ 인 b)의 경우와 $\langle 100 \rangle$ 인 c)의 경우에 결합이 적은 단결정을 육성시킬 수 있었다.

3.3. 결정외형

실험 4~9에서 종자정의 방향에 따라 다소의 정벽의 차이는 보이지만 NAB 결정육성시 잘 발달하는 면들은 $\{010\}$, $\{111\}$, $\{11\bar{1}\}$, $\{001\}$, $\{021\}$ 등이었다. 냉각속도와 종자정의 방향은 결정외형에 많은 영향을 미치는 것을 알 수 있었다. 종자정의 방향을 $\langle 10\bar{1} \rangle$ 에 수직으로 하고 냉각속도를 변화시키면 냉각속도가 7.2°C/day로 큰 경우에는 $\{010\}$, $\{111\}$, $\{11\bar{1}\}$, $\{001\}$, $\{021\}$ 면들이 주로 발달하고 $\{10\bar{2}\}$, $\{012\}$, $\{11\bar{2}\}$ 면들은 잘 나타나지 않았다. 그리고 냉각속도가 느릴 때보다 $\langle 10\bar{1} \rangle$ 으로 더 빠르게 성장하여 Fig. 6(a)에 나타낸 바와 같이 길쭉하게 성장함을 알 수 있었다. 냉각속도가 줄어들수록 $\{021\}$, $\{10\bar{2}\}$, $\{11\bar{2}\}$ 면들이 나타나고, 면들의 상대적인 넓이가 커지는 것을 알 수 있었다. Fig. 6(c)와 같이 냉각속도가 2.4°C/day인 경우에 $\{010\}$, $\{111\}$, $\{11\bar{1}\}$, $\{001\}$, $\{10\bar{2}\}$,

$\{11\bar{2}\}$, $\{012\}$, $\{021\}$ 면들이 잘 발달함을 알 수 있었다. 냉각속도를 2.4°C/day로 일정하게 하고 종자정의 방향을 변화시킨 경우 Fig. 7과 같이 나타났다. 주상형으로 성장시 길게 발달하는 방향은 $\langle 10\bar{1} \rangle$ 이기 때문에, 종자정의 방향이 $\langle 100 \rangle$, $\langle 001 \rangle$ 인 경우에는 Fig. 7(c), (d)와 같이 결정이 비대칭적으로 성장하였다. 종자정의 방향이 $\langle 201 \rangle$ 인 경우에 b축에 있는 2회전축에 의해 Fig. 7(b)와 같이 대칭적으로 성장하였다. $\langle 10\bar{1} \rangle$ 방향인 종자정을 사용한 경우에는 Fig. 7(a)에 나타낸 바와 같이 3회 회전축을 가지는 쌍정이 형성되어 육각기둥의 외형을 갖게되며 외형상 육방정으로 오인하기 쉽다. 면들이 고루 잘 발달하는 육성조건은 종자정의 방향이 $\langle 201 \rangle$ 이고, 냉각속도가 2.4°C/day일 때였다. 이때 육성된 결정의 외형을 Fig. 8에 나타내었다.

4. 결 론

TSSG 방법으로 BaB₂O₇ 용제를 사용하여 NAB 단결정을 육성하였으며, 육성된 단결정의 크기는 10×15×20 mm³이었다. X-선 회절분석결과 BaB₂O₇ 용제를 사용하여 1110~1070°C에서 육성시킨 NAB 결정은 C2/c의 공간군을 가졌다. 주상형으로 결정성장시 빠르게 성장하는 방향은 $\langle 10\bar{1} \rangle$ 이었다. 결정육성시 종자정의 회전속도는 30~40 rpm, 냉각속도는 2.4°C/day 이하, 종자정의 방향은 $\langle 201 \rangle$ 과 $\langle 100 \rangle$ 이 NAB 결정육성에 알맞은 조건이었다. 주로 발달하는 면들은 $\{010\}$, $\{111\}$, $\{11\bar{1}\}$, $\{001\}$, $\{021\}$ 면들이고, $\{10\bar{2}\}$, $\{11\bar{2}\}$, $\{012\}$ 면들은 안정된 육성조건에서 나타나는 면들이었다. 이러한 면들은 냉각속도, 종자정의 방향등에 영향을 받는 것이 관찰되었다. 육성조건에 따른 상변화와 결정외형의 변화기구는 앞으로 더 연구되어야 할 과제이다.

감사의 글

본 연구는 1992년도 교육부 신소재분야 연구비 지원에 의하여 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. K.R. Albrand, R. Attig, J. Fenner, J.P. Jeser and D. Mootz, "Crystal Structure of the Laser Material NdP₅O₁₄," *Mat Res Bull.* **9**, 129 (1974)
2. H. Y.-P. Hong and K. Dwight, "Crystal Structure and Fluorescence Lifetime of a Laser Material NdNa₃(WO₄)₆," *Mat Res Bull.* **9**, 775 (1974).

3. H. Y.-P. Hong and K. Dwight, "Crystal Structure and Fluorescence Lifetime of $\text{NdAl}_3(\text{BO}_3)_4$, a Promising Laser Materials," *Mat. Res. Bull.*, **9**, 1661, (1974).
4. H. Y.-P. Hong and S.R. Chinn, "Crystal Structure and Fluorescence Lifetime of Potassium Neodymium Orthophosphate, $\text{K}_2\text{Nd}(\text{PO}_4)_2$, a New Laser Material," *Mat. Res. Bull.*, **11**, 421 (1976).
5. G. Huber, "Miniature neodymium lasers," Current Topics in Materials Science, Vol. 4, ed. E. Kaldis, 1 (1980).
6. Luo Zundo, Jiang Aidong, Huang Yichnam and Qiu Minwang, "Laser Performance of Large Neodymium Aluminum Borates($\text{NdAl}_3(\text{BO}_3)_4$) Crystals," *Chinese Phys. Lett.*, **3**(12), 541 (1986).
7. F. Lutz and G. Huber, "Phosphate and Borate Crystals for High Optical Gain," *J Cryst. Growth* **52**, 646 (1981).
8. O. Jarchow, F. Lutz and K.H. Klaska, "Polymorphie und Fehlordnung von $\text{NdAl}_3(\text{BO}_3)_4$," *Z. Krist.*, **149**, 162 (1979).
9. E.L. Belokoneva and T.I. Timchenko, "Polytypic Relationships in Structures of Borates with the General Formula $\text{RAl}_3(\text{BO}_3)_4$ (R=Y, Nd, Gd)," *Sov. Phys Crystallogr.*, **28**(6), 658 (1983).
10. J. Kumar, M. Thirumavalavan, F.D. Gnanam, P. Ramasamy and G. Bocelli. "Growth, Morphological and Structural Investigations of Neodymium Aluminum Borate Crystals from Different Flux Systems," *J Cryst. Growth*, **100**, 651 (1990).
11. C. Chen, "Relationship Between Crystal Growth. Structure and Spectral Characteristics of $\text{NdAl}_3(\text{BO}_3)_4$ with Order-Disorder Structure," *J Cryst Growth*, **89**, 295 (1988).
12. S.R. Chinn and H.Y.-P. Hong, "CW Laser Action in Acentric $\text{NdAl}_3(\text{BO}_3)_4$ and $\text{KNdP}_4\text{O}_{12}$," *Optics Comm.*, **15**, 345 (1975).
13. F. Lutz, M. Leiss and J. Muller, "Epitaxy of $\text{NdAl}_3(\text{BO}_3)_4$ for Thin Film Miniature Lasers," *J. Cryst. Growth*, **47**, 130 (1979).
14. F. Lutz, D. Ruppel and M. Leiss, "Epitaxial Layers of the Lasers Materials $\text{Nd}(\text{Ga, Cr})_3(\text{BO}_3)_4$," *J Cryst. Growth*, **48**, 41 (1980).
15. T.I. Timchenko, N.I. Leonyuk and G.S. Butzuova, "Solubility of Neodymium Aluminum Orthoborate in $\text{BaO}-2\text{B}_2\text{O}_3$ Melt," *Sov. Phys. Crystallogr.*, **25**(4), 515 (1980).
16. Y.Y. Ji, J.K. Liang, Z. Chen and S. Xie, "Phase Relations in the System $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Nd}_2\text{O}_3$," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**(2), 444 (1991).
17. Guofu Wang, Meiyun He and Zundu Luo, "Structure of $\beta\text{-NdAl}_3(\text{BO}_3)_4$ (NAB) Crystal," *Mat Res. Bull.*, **26**, 1085 (1991).
18. S.T. Jung and S.J. Chung(to be published).