

$Y_{3-3x}Nd_{3x}Al_5O_{12}$ 단결정의 결함 분석

유영문, 김병호*

한국 화학연구소, *고려대학교

Defects Characterization of $Y_{3-3x}Nd_{3x}Al_5O_{12}$ Single Crystals

Young Moon Yu and Byung Ho Kim*

Korea Research Institute of Chemical Technology,

*Department of Material Science and Engineering, Korea University

요 약

용액인상법으로 육성된 $Y_{3-3x}Nd_{3x}Al_5O_{12}$ 단결정으로부터 결함을 검출하고 1) 광학적 불균질상의 발생원인과 2) 금속입자 함유물과 기포의 동반 발생 기구 및 3) core와 facet의 발생기구에 대해 분석하였다. 성장방향에 평행한 박편을 제조한 후 편광현미경으로 광탄성 효과를 이용하여 결함을 분석하였으며, 결함을 etching한 후 광학적 결함과 비교하였다.

용액유동의 변동에 의해 부분적인 고액계면의 불안정이 발생되면 부분적으로 성장속도가 크게 증가되어 편재된 기포가 발생되었다. 반면 조성적 과냉이 발생되면 전체적으로 성장속도가 증가되어 고액계면에 평행하게 균일 분포로 기포가 발생되었다. 이때 기포 발생과 함께 고밀도로 전위가 생성되며 전위의 응력장으로 인해 광학적 불균질상이 발생되었다. 기상의 IrO_2 는 용액 속에서 분해되며, 산소가 금속입자의 거친 표면에 부착되어 함께 유동하면서 입성장하고, 그후 기공 또는 고액계면에 포획되는 것이 보다 가능한 금속입자 함유물 발생 기구라고 판단되었다. $Y_{3-3x}Nd_{3x}Al_5O_{12}$ 단결정에서 core와 facet은 정벽에 의해 발생되며, 고액계면의 접선과 성장방향 간의 각도에 영향을 받았다.

Abstract

From the $Y_{3-3x}Nd_{3x}Al_5O_{12}$ single crystals grown by the Czochralski technique, various types of defects were detected and 1) the reason of optical inhomogeneous phases, 2) the mechanism of formation of the iridium metal inclusions accompanying bubbles, and 3) the mechanism of formation of the core and facet were analysed. After preparing the wafers of the $\langle 111 \rangle$ growth parallel, defects were observed by the polarising microscope using a photoelastic effect and then some images of stress-birefringence were compared to their etch pits patterns.

When the local unstability of the solid-liquid interface resulted from the irregular change of melt flow occurred, growth rate rapidly increased partially and locally distributed pores were formed. On the other hand, when the constitutional supercooling occurred, growth rate increased totally. In this case pore were formed evenly distributed and parallel to the solid-liquid interface. Because of high growth rate, highly populated dislocations were formed. Because of their stress field, optical inhomogeneous phases were formed. It was suggested that gaseous phase of IrO_2 dissolved into melt were dissociated during the melt flow, oxygen which adhere to the precipitated Ir metals were suspended in melt. These grow into the particles, and then captured into pore or solid-liquid interface. The formation of core and facet were due to the crystal habit and affected by the angle between the tangent of solid-liquid interface and growth direction.

1. 서 론

$\text{Y}_{3-3x}\text{Nd}_{3x}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 단결정은 $1.06\mu\text{m}$ 파장의 레이저광을 발생하는 고출력 레이저 소재로 실용화되어 있는 단결정이다. $\text{Y}_{3-3x}\text{Nd}_{3x}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 단결정에서 광의 굴절과 산란을 일으키는 기포, 광학적 불균질상, 금속입자 함유물 등의 결함은 레이저 광발생의 기능성에 치명적인 영향을 주므로 반드시 제거되어야 할 결함으로 알려져 있다.¹⁾ 그러나 불순물의 평형 편석계수 k_{eff} 가 매우 작아²⁾ congruency를 상실하기 쉽고, Y^{3+} 이온과 Nd^{3+} 이온의 크기 차이가 심하여 Nd^{3+} 이온이 Y^{3+} 이온을 치환할 때 결정격자 내에 응력을 쉽게 초래되므로 $\text{Y}_{3-3x}\text{Nd}_{3x}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 단결정을 육성할 때 각종의 결함이 쉽게 발생하고 있다. 그러므로 $\text{Y}_{3-3x}\text{Nd}_{3x}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 단결정으로 결함의 발생 원인과 그 제어 방법을 규명해내는 일은 양질의 단결정을 육성하기 위한 필수요소이다.

이 논문에서는 $\text{Y}_{3-3x}\text{Nd}_{3x}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 단결정에서 검출되었던 각종 결함³⁾의 발생원인과 그 제어 방법을 규명하기 위하여 기포, 전위, 광학적 불균질상, core, facet, 금속입자 함유물의 결정 내 분포형태를 분석하고, 각 결함간의 상호 관계를 조사하였으며, 결정육성 조건이 결함의 발생에 미치는 영향을 고찰하고자 하였다.

2. 실험 방법 및 결과

2-1. 실험 방법

2-1-1. 단결정 육성

이 연구에 사용된 $\text{Y}_{3-3x}\text{Nd}_{3x}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (단 $X=0\sim 4.5a/o$) 단결정은 한국화학 연구소에서 Czochralski법으로 육성한 단결정으로서 단결정의 육성조건은 이미 보고³⁾된 바와 같았으며 Table. 1에 결정육성요소를 간략히 정리하여 나타내었다.

Table. 1 The growth conditions for $\text{Y}_{3-3x}\text{Nd}_{3x}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ single crystal

Crystal Number	Single Crystal	Pulling Rate (mm/hr)	Rotation Rate (rpm)	R.F. Power (mV)	Seed Direction	Growth Atmosphere
Y1	$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	2.0	50	19.18	polycrystal	N_2
Y2	$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	4.0	80	19.44	<111>	N_2
NY1	$\text{Y}_{2.85}\text{Nd}_{0.15}\text{Al}_5\text{O}_{12}$	0.4	50	13.28	<111>	N_2
NY2	$\text{Y}_{2.91}\text{Nd}_{0.09}\text{Al}_5\text{O}_{12}$	0.6	40	16.86	<111>	N_2
NY3	$\text{Y}_{2.88}\text{Nd}_{0.12}\text{Al}_5\text{O}_{12}$	0.4	60	13.56	<111>	N_2

2-1-2. 시편의 제조

육성된 결정으로 부터 성장방향에 대한 수직박편 4개, 평행박편 5개를 제조하였다. 박편의 두께는 1-2mm의 크기로 가공하였다.

시편 제작시 시편에 가공손상이 가해지지 않도록 diamond wheel을 사용하는 low speed cutter를 이용하여 2cm/hr 의 느린 속도로 결정을 절단하였으며, $9\mu\text{m}$ 의 Al_2O_3 분말을 이용하여 양면을 각각 0.5mm 씩 rough polishing한 후 $3\mu\text{m}$ 의 diamond분말 또는 silica gel을 이용하여 양면을 각각 $30\mu\text{m}$ 씩 fine polishing하여 경면 연마하였다.

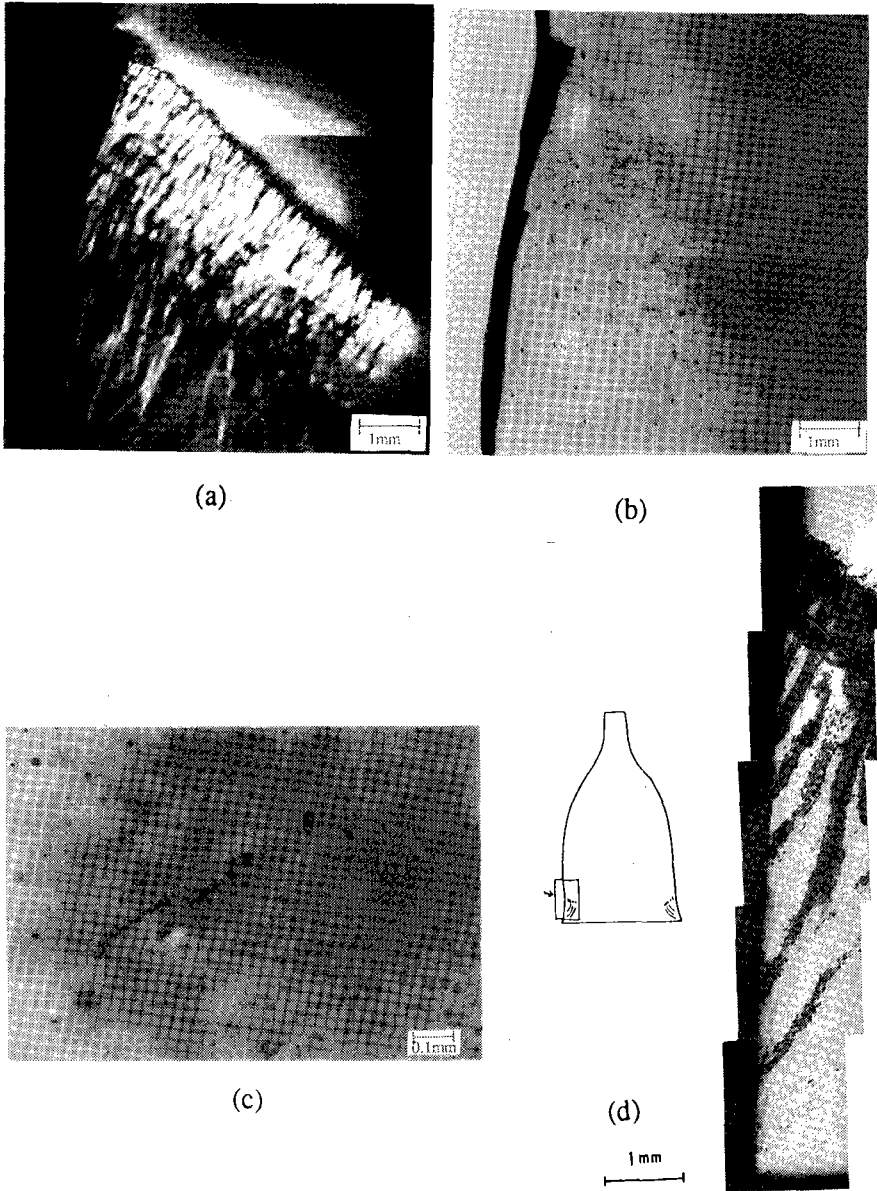


Fig. 1. Photographs of wafer parallel to the growth direction showing (a) striation and inhomogeneous phase under the crossed nicol, (b) and (c) bubbles and (d) etch pits of inhomogeneous phase in YAG(Y1).

2-1-3. 편광현미경에 의한 결함 관찰

응력복굴절상을 형성하는 결함을 관찰하기 위하여 박편을 제조한 후 Jena Carl Zeiss 사의 Jena Pol-u 25-CF Series 편광현미경으로 결정의 내부 조직을 분

석하였다. $Y_{3-3x}Nd_{3x}Al_5O_{12}$ 단결정의 박편은 광학적 등방체이므로 crossed nicol 하에서 소광(extinction)되었는데 stage를 회전하여도 항상 소광상태를 유지하였다. 이러한 등방체내에 결함으로 인해 응력장이 발생되면

polarizer를 통과한 직선편광이 응력장을 통과하면서 어느 두 방향으로 진동하는 편광이 발생되는데 이 편광이 analyzer를 통과하면서 analyzer 진동방향 성분의 빛이 남게 되어 결함으로 인해 생성된 응력장이 눈에 보이게 된다.⁴⁾ 또 결함분석을 위해 필요한 경우 한 쪽 polar를 제거함으로써 lower polar 하에서 결함을 관찰하여 crossed nicol 상태의 상과 비교하였다.

2-1-4. 화학적 부식에 의한 결함 관찰

편광현미경으로 검출한 결함을 관찰하기 위하여 화학적 부식 실험을 하였다. 제조된 박편을 100~150℃의 무수인산(phosphoric acid, H₃PO₄) 또는 80% 인산에 15~45분간 침지함으로써 부식하였다.⁵⁾

2-2. 실험 결과

Fig. 1에서 Fig. 5까지 Y_{3-3x}Nd_{3x}Al₅O₁₂ 단결정의 박편으로부터 관찰한 결함의 분포도를 각각 나타내었다. Etching한 실험결과는 Fig. 1(d) 및 2(c)에 각각 나타내었다. 결함의 분포도로부터 Y_{3-3x}Nd_{3x}Al₅O₁₂ 단결정에서 발생하는 결함으로서 기포, 전위, 줄무늬, 불균질상, core, facet, 금속입자 함유물, 균열 등이 관찰되었다.

3. 고찰

3-1. 기포와 전위 및 광학적 불균질상의 관계

3-1-1. 편재된 결함의 검출과 발생 원인

Fig. 1 및 2에 Y1과 Y2결정으로부터 성장방향에 평행하게 채취한 박편으로부터 발견되는 결함을 etch pits 사진과 비교하여 각각 나타내었다.

Fig. 1(a)에 줄무늬와 광학적 불균질상이 배열하고 있는 모습이 나타나 있으며 Fig. 1(b)에 lower polar 상태하에서 나타나는 결정의 조직을 Fig. 1(a)와 비교하여 나타내었다. Fig. 1(a)에서 볼 수 있는 바와 같이 Y1결정의 아랫쪽에 결정직경이 증가된 곳에서 결정표 피로부터 약 6mm의 내부까지 줄무늬와 평행하게 배열된 밝은 불균질상이 부분적으로 발생되었다. 이 결함을 lower polar 상태에서 관찰하면 Fig. 1(b)에 나타난 바와 같이 구형 및 관형의 결함이 발생되고 있음을 알 수

있다. 이 결함의 모양을 더욱 확대하여 Fig. 1(c)에 나타내었다.

이 결함은 crossed nicol하에서 현미경의 stage를 회전할 때 결정의 회전에 관계없이 어두운 상을 만들며 불균질상의 변화를 일으키지 않고 있음이 관찰되었는데 이것은 이 결함이 등방성이며 결함의 발생으로 인한 응력장이 일어나지 못하고 있음을 나타낸다. 결함의 형태와 결함 및 그 주변의 불균질 성질을 고려할 때 이 결함은 기포(bubble 또는 pore)인 것으로 판단된다.

또 Fig. 1(a)를 etching하여 Fig. 1(d)에 나타내었다. Etch pit들은 결정의 직경이 증가되기 시작한 부분에서 밀도 높게 발생하고 있으며 고액계면에 평행한 방향과 고액계면의 접선과 70~90°를 이루며 배열되는 두가지 형태가 나타나고 있다. Fig. 1(a)에 나타나 있는 불균질상의 배열도 고액계면에 대해 평행과 수직방향으로 배향하고 있었는데 이 배열은 Fig. 1(d)에 나타난 etch pits의 배열과 잘 일치하고 있었다. 따라서 고액계면을 따라 나타난 불균질상의 배열과 전위의 배열, 고액계면에 수직하게 띠모양으로 나타난 불균질상의 배열과 전위의 배열 간에는 각각 밀접한 관련이 있음을 알 수 있다. 따라서 Fig. 1(a)에 나타나 있는 응력불균질상은 전위의 응력장으로 인해 발생된 것으로 전위 밀도가 높기 때문에 광학적 불균질상으로 나타나게 된 것으로 판단된다.

한편 Fig. 2(a)의 shoulder에서 용액을 향해 볼록한 줄무늬와 결정직경의 증가, 그리고 불균질상의 발생을 관찰할 수 있다. 이 불균질상을 lower polar 상태에서 관찰한 Fig. 2(b)로부터 Fig. 1에서 나타난 현상과 동일하게 결정 전체에서 이곳에만 기포가 편재하여 발생하고 있음을 알 수 있다. 또한 Fig. 2(a)의 etch pits을 나타낸 Fig. 2(c)로부터 고액계면에 평행 및 수직한 응력불균질상과 전위가 발생하고 있으며 이는 Fig. 1에서 논의한 것과 동일한 현상임을 알 수 있다.

기포의 발생 원인에는 여러가지가 있으나 성장속도가 크게 증가하게 되면 기포가 발생하는 것으로 보고⁶⁾ 되어 있다. 기포가 발생되면 기포 주위의 원자배열이 규칙적이지 못하게 되어 전위와 전위에 의한 응력장이 발생할 수 있다. 따라서 Fig. 1에서 일정한 육성조건을

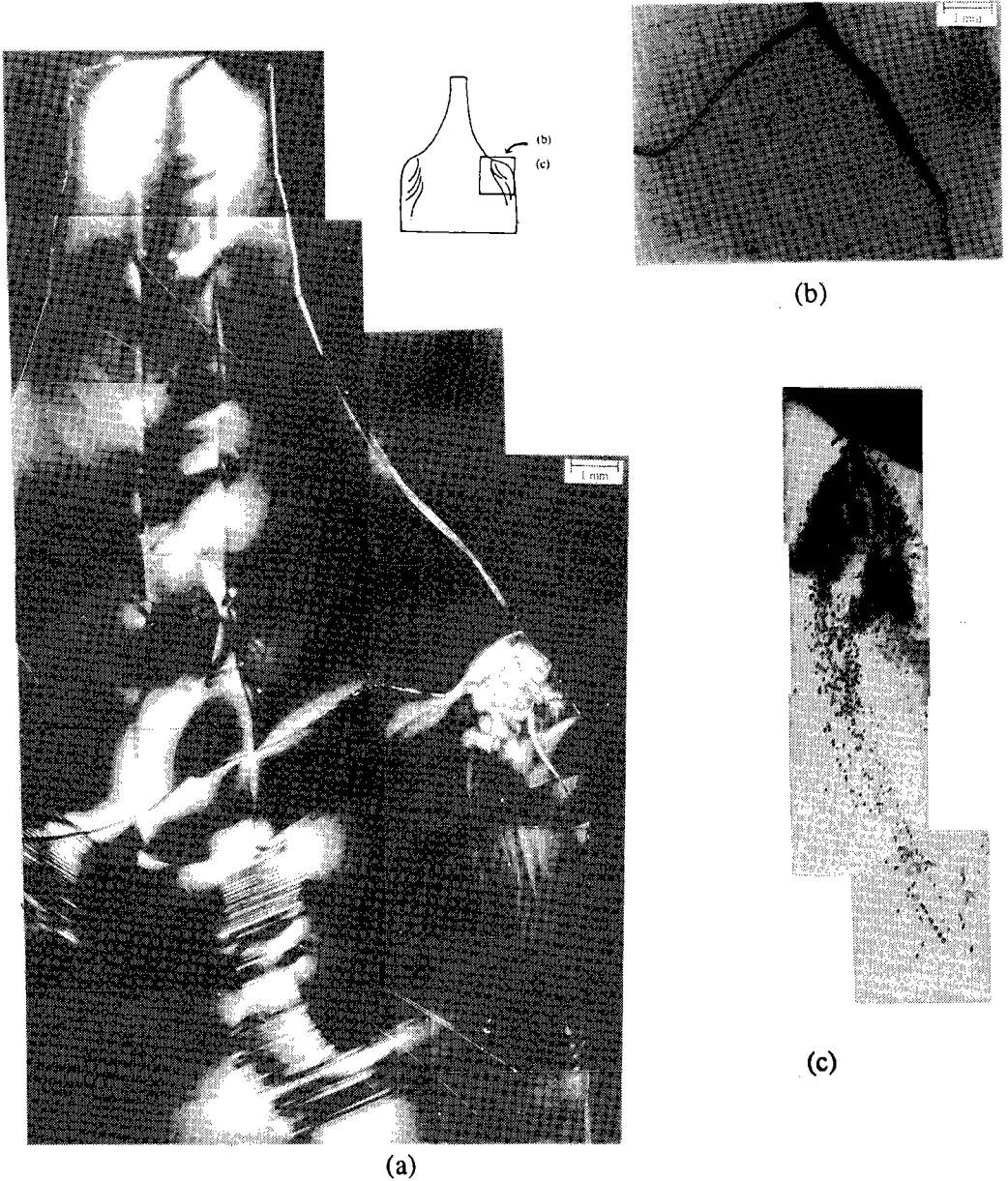


Fig. 2. Photographs of wafer parallel to the growth direction showing identical results with Fig. 1 in YAG(Y2) : (a) Core, facet, inhomogeneous phase and dislocations found under the crossed nicol, (b) bubbles occurred at the shoulder of the crystal, and (c) etch pits showing the relationships between inhomogeneous phase and dislocations.

유지하였음에도 불구하고 결정직경이 자발적으로 증가하고 고액계면의 외곽부에서 부분적으로 편재된 결함이 발생한 것은 용액량의 감소에 따른 용액유동의 변화로 인해 고액계면의 곡률반경이 커지면서 결정의 중

양부보다 외곽부의 성장속도가 커졌기 때문에 판단된다. Fig. 2(a)에서 결정직경이 증가된 것은 고액계면이 이곳을 지날 때 인상속도를 8mm/hr로부터 4mm/hr로, 회전속도를 30rpm으로부터 80rpm으로 인위적인

변화를 주었기 때문에 나타난 것이다. 이로 인해 결정 직경의 증가와 용액의 유동 변화가 발생하여 고액계면의 형태가 불룩한 모양으로부터 갑자기 물결형으로 모양으로 변화하고 있음을 관찰할 수 있다. 이러한 결정 육성 조건의 변화에 의해 결정의 중앙부에서는 결정의 일부가 재용해되었고, 결정의 표면 직하에서는 물결형의 고액계면을 형성하는 용액유동에 영향을 받아 빠른 속도로 결정이 성장하였다. 따라서 결정의 표피 직하에서는 큰 성장속도로 인해 기포가 발생하였으며, Fig. 1에서 나타난 것과 동일한 현상이 발생하였다.

이상의 고찰로부터 용액유동이 변동되어 고액계면이 교란되면 계면에서 위치별로 성장속도가 부분적으로 달라지게 된다. 이 때 성장속도가 크게 변동하는 계면에서는 결정조직 내에 부분적으로 편재된 기포가 발생하게 되며, 이 때 발생된 기포와 기포로 인해 유발된 고밀도의 전위로 인해 광학적 불균질상이 발생함을 알 수 있다.

일단 발생된 전위는 고액계면의 접선에 대해 70-90°의 각도로 배양하며, 결정밖으로 빠져나갈때 까지 결정 내에 계속 존재하게 되는 것을 Fig. 1과 Fig. 2로부터 알 수 있다.

3-1-2 균일 분포된 결함의 검출과 발생 원인

Fig. 3에 NY1결정의 body로부터 결정성장 방향에 평행하게 채취한 박편으로부터 검출된 결함을 나타내었다. 일정한 결정육성조건하에서 결정을 육성하였으나 결정의 직경이 완만히 증가하였다. 그러므로 과다한 결정직경 증가를 피하기 위하여 용액의 온도가 증가하도록 B점에서 용액온도를 증가하였는데 이 용액온도의 조절로 인하여 결정직경이 C점에서와 같이 급격히 감소하였다. Fig. 3으로부터 A점에서 고액계면 전체에 걸쳐 응력복굴절상, 기포 및 광학적 불균질상이 발생되다가 결정직경이 감소된 곳에서 갑자기 불룩한 형태에서 오목한 형태로 고액계면의 반전이 일어나면서 결정 중앙부의 고액계면이 재용융되어 사라지고 비교적 평탄한 고액계면이 형성되었음이 관찰되었다. 이 때 결정 중앙부의 facet는 완전히 사라졌다. 그후 오목한 고액계면의 형태를 유지하면서 기포가 발생되지 않은 결정

이 육성되었으나 결정육성이 진행됨에 따라 다시 고액계면 전체에 걸쳐 기포와 광학적 불균질상이 발생하였다. 그후 Fig. 3에 나타나지 않은 결정의 body 하부에서는 기포가 사라지고 다시 투명한 단결정이 육성되었다.

이같은 현상은 정상적인 결정성장으로 인한 Nd^{3+} 이온의 축적과 조성적 과냉의 발생 및 결합의 발생으로 인한 Nd^{3+} 이온해소 및 정상적인 결정성장으로의 복귀 과정으로 설명될 수 있다. 즉 Fig. 3에 표시한 A지점에 이르기까지 성장된 양질의 결정으로부터 방출된 Nd^{3+} 이온으로 인해 용액중의 Nd^{3+} 이온의 점진적으로 높아져 조성적 과냉이 커지게 되고 그로 인해 성장속도가 증가되어 Nd^{3+} 이온의 결정내 도입이 많아지면서 응력 복굴절상과 기포가 발생되고 결정의 직경이 증가되며 조성적 과냉은 감소된다. 이때 B지점에서 용액온도를 증가시킴으로서 결정직경이 갑자기 감소하고 용액유동이 변화함으로써 고액계면의 반전과 교반의 증가가 일어나 과냉이 더욱 감소되어 결합이 감소된 결정으로 성장된다. 그후 C지점에서 재용융된 결정의 중앙부로부터 방출된 Nd^{3+} 이온과 B지점 이후 성장된 결정으로부터 방출된 Nd^{3+} 이온으로 인해 용액에 조성적 과냉이 다시 증가되어 오목한 고액계면을 형성한 외곽으로부터 기포가 다시 발생된다. 그후 과냉이 해소될 때까지 기포를 수반하며 빠른속도로 성장하여 Nd^{3+} 이온을 과잉으로 결정내에 도입하고 난 다음 다시 정상적인 결정육성이 이루어지는 것으로 분석된다.

Fig. 4에 NY2결정으로부터 결정성장 방향에 평행하게 채취한 박편으로부터 검출한 결함을 나타내었다. Shouldering 중에 고액계면에 평행한 배열로 띠모양의 매우 밝은 응력 복굴절상이 발생되었다. 특히 복굴절 정도가 심한 곳에서 고액계면에 수직인 방향으로 전위가 발생하였음을 나타내는 줄무늬의 불굴절상도 발생되었다. 이 응력 불굴절상은 Fig. 1, Fig. 2에서 기포 및 전위발생이 일어나기 직전에 발생한 응력 복굴절상과 동일한 것으로서 기포 및 전위발생에 선행되어 항상 발생하는 것으로 판단할 수 있다. 이 복굴절상은 고액계면 앞에 불순물 이온의 축적이나 용액유동에 의한 용액온도의 심한 변동 등의 원인으로 성장속도가 증가



Fig. 3 Photographs of wafer parallel to the growth direction showing defect distribution in Y_{2.88}Nd_{0.12}Al₅O₁₂(NY1).



Fig. 4 Photographs of wafer parallel to the growth direction showing defect distribution in Y_{2.91}Nd_{0.09}Al₅O₁₂(NY2).

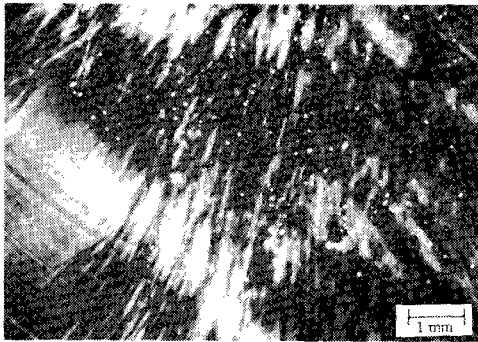
함으로서 Nd³⁺ 이온의 과량 도입 또는 Y/Al 비의 변동을 초래하여 응력이 발생한 것으로 판단되며 기포의 발생은 이루어지지 않았으므로 기포가 발생된 Fig. 1(a), Fig. 2(a)보다는 성장속도 변동이 작았던 것으로 판단된다.

이상의 고찰로부터 조성적과냉이 발생되면 고액계면의 모든 위치에서 성장속도가 증가하게 되어 고액계면에 평행한 배열로 균일한 분포의 기포가 생성됨을 알 수 있다.

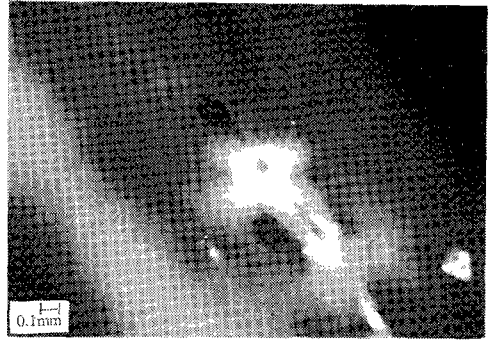
3-2. 금속입자 함유물의 발생기구

Fig. 5(a)는 NY3결정에서 결정성장 방향에 평행하게 채취한 박편으로 부터 검출한 결함을 촬영한 것이다. 그림 중에 밝은 반점 형태로 분산되어 있는 결함을 볼 수 있다. 이 반점의 중심부는 crossed nicol 하에서 stage를 회전할 때 복굴절 현상을 일으키지 않으면서 항상 밝게 나타나는 반면, 중심부를 둘러싸고 있는 내부분은 stage를 회전할 때 명암이 교차하고 있었다. 이것은 중심부에 존재하는 결함의 격자내 도입으로 인해 주변의 결정격자가 응력을 받고 있음을 나타낸다. 이 결함은 편광에 영향을 받지 않았으며 항상 빛을 산란하고 있었다. 용액 중에 분해되기 쉬운 산화물이 있는 경우 분해된 산소분

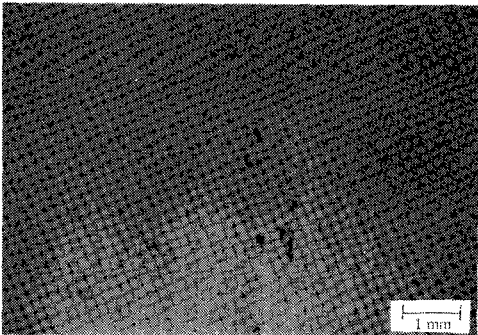
압에 의해 도가니 재료인 iridium 금속이 산화되어 IrO_2 상태로 용액중에 혼입된 후 고액계면에서 다시 금속으로 분해되어 혼입된다는 보고⁷⁾가 있다. 또한 산화물 용액 중에 존재하는 산소이온에 의한 부식⁸⁾이나 분위기 기체 중에 불순물로 존재하는 산소에 의한 산화 등 여러가지 경로로 용액이 iridium 금속으로 오염될 수 있는 가능성이 존재한다. 반면에 전술한 바와 같은 광학적 성질을 나타내는 결함은 $Y_2O_3 : Al_2O_3$ 의 비가 3:5가 아닌 화합물의 결정성 석출상일 수 없으므로 검출된 미용입자는 iridium이 석출된 금속입자 함유물인 것으로 판단된다. Lower polar 하에서 Fig. 5(b)와 같은 분포로 결정 조직내에 기포가 발생하고 있는데 이 기포들은 기



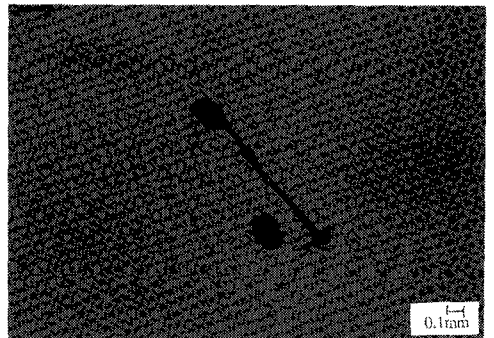
(a)



(c)



(b)



(d)

Fig. 5. Photographs showing relationships between iridium metal inclusion and bubbles in single crystal : (a),(c) Birefringence image under the crossed polar; (d) bubbles and metal inclusions under the lower polar.

포단독으로 존재하는 기포와 Fig. 5(c)와 같이 금속 함유물과 연계되어 발생하는 두 종류의 기포가 있었다. 반면 금속입자 함유물들은 항상 기포를 수반하면서 발생하고 있었다. Fig. 5(d)는 Fig. 5(c)를 lower polar하에서 각각 관찰하여 비교해 나타낸 것으로서 모두 금속과 기포가 상호관련되어 발생하고 있는 것을 보여주고 있다. Fig. 5(a)에서 검출되는 모든 금속입자 함유물은 이미 보고³⁾된 바와 같은 양상으로 입자의 표면에 작은 기포가 수반되고 있음이 관찰되었다. 또한 관형의 기포에서는 기포의 끝부분에 금속입자 함유물이 매달리듯이 위치하고 있음이 관찰되었다.

이같은 금속 입자 함유물과 기포간의 관련성을 설명하는 금속 입자 함유물 생성기구는 아직 보고되어 있지 않다. 지금까지 기포는 과대한 인상속도, 조성적 과냉이나 용액의 온도변동 등으로 인해 성장속도가 커질 때 생성되며 용액 속에 평형농도 만큼 용해되어 있던 기체가 용액이 고화될 때 방출됨으로서 기포가 형성되는 것으로 제안⁹⁾되어져 있다. 그러나 이 제안은 결정 중에 기포가 단독으로 생성되는 경우에 대한 설명으로서 가능하겠지만 단독으로 존재하는 모든 금속 입자 함유물이 기포와 함께 발생하고 있는 것을 설명하여 주지 못한다. 또 결정내에 금속입자가 도입되는 경로는 도가니의 iridium 금속이 산화물 용액의 산소이온과 반응하여 기상의 IrO₂가 되어 용액 중에 용해되었다가 상대적으로 온도가 낮은 고액계면에서 분해되어 Ir 금속으로 환원되면서 금속입자가 결정 중에 혼입된다는 제안이 보고⁷⁾되어 있다. 그러나 이러한 제안은 iridium 금속의 용해과정에 대한 설명으로서 타당해 보이지만 금속 입자함유물의 석출과정에서 기포가 생성되는 것을 설명하지 못하고 있으며 석출되는 금속입자와 기포의 크기가 매우 미세한 분포를 할 때에만 가능한 설명이 될 수 있다. 그러나 실제로 결정을 육성할 때 용액의 표면위에 iridium 금속이 침상의 응집체가 부유하고 있는 경우가 때때로 관찰되고 있으며, 이 응집체의 크기는 결정육성이 진행될수록 점점 커지는 경향이 관찰되므로 금속입자의 석출은 용액 중에 용해되어 있는 기상의 IrO₂가 고액계면에서 포획된후 분해, 석출되는 것이 아니라 온도구배가 있는 용액층을 유동하는 도중

에 용해된 IrO₂가 금속입자로 분해되어 입성장하고 이때 분해된 산소가 거칠은 금속입자 표면에 부착되어 함께 유동하다가 고액 계면에 포획되게 되는 것이 보다 가능한 금속입자 성장기구라 판단된다.

한편 이미 생성된 관형 기포의 끝부분에 금속입자 함유물이 부착되게 되는 현상은 용액의 온도변동과 결정의 인상으로 인하여 기공 속에 기압변동이 발생되고 이로 인해 용액에 이온상태로 존재하는 원자의 흡착보다 비교적 크기가 큰 상태로 유동하고 있는 금속입자가 기공에 흡착되는 것이 보다 쉽기 때문으로 판단된다.

3-3. 고액계면의 형태와 core, facet의 관계

Fig. 2에 나타낸 Y2결정에서는 shoulder중심부에 core가 형성되어 있으며 회전속도를 변화시킴으로서 고액계면의 모양이 급변하기 시작한 곳에서 core가 사라진 대신 facet이 발달하고 있음을 관찰할 수 있다. 결정 성장방향과 facet면의 법선방향과의 각도는 20°로 측정되었다. 결정 성장방향이 <111>이므로 facet 면은 (211)면으로 계산되었다. Core 부에서 고액계면의 접선과 성장방향 사이의 각도는 35~42°이고 facet 부에서의 각도는 55~68°로 측정되었다.

Fig. 3에 나타낸 NY1결정에서는 core와 facet이 결정의 중앙부에 혼재되어 있음을 관찰할 수 있다. 결정의 body 상부에서는 core와 facet이 밀착되어 나타나고 있으나 body 하부에서는 고액계면의 곡률반경이 점진적으로 길어지면서 폭이 넓게 facet면이 나타나고 있음을 알 수 있다. Facet면이 넓게 발달하지 못한 core부에서 고액계면의 접선과 성장방향간의 각도는 45°, facet면이 넓게 발달된 곳에서는 55°로 측정되었다. 고액계면 반전이 이루어진 곳에서는 core와 facet이 모두 사라졌다.

Fig. 4에 나타낸 NY2결정은 Fig. 2와 유사하게 shoulder의 중심에서 core가 발생하였고, facet이 발생하였을 때 core는 사라졌다. 또 Y2와 NY2결정의 shoulder 부를 관찰하면 core에 facet면이 형성되어 있음을 볼 수 있다. Fig. 4로부터 core부에서 고액계면의 접선과 성장방향 간의 각도는 38~40°로 측정되었고,

facet부에서의 각도는 $53\sim 77^\circ$ 로 측정되었다.

한편 Fig. 2, 3 및 4에서 core와 facet면 내부의 줄무늬 모양은 모두 직선형이었으며, 불룩한 고액계면을 형성할 때 발생되고 있음을 볼 수 있다. 이로부터 $Y_{3-3x}Nd_{3x}Al_5O_{12}$ 단결정에서는 core와 facet이 모두 정벽에 의해 발생되고 있음을 알 수 있다.

Facet은 garnet 구조를 갖는 결정에서 불룩한 고액계면으로 성장될 때 (211)면이 smooth plane을 형성함으로써 발생하는 것으로 이 면에 불순물이 높은 농도로 고용되고 Y/Al의 비와 격자상수가 주위와 다르기 때문에 광의 굴절을 일으키는 것으로 잘 알려져 있는 결함⁴⁰⁾이다. 따라서 facet은 결정의 중심으로 부터 성장방향인 $\langle 111 \rangle$ 방향과 19.470° 떨어진 곳에 120°의 간격으로 나타나게 된다. 또 core는 결정의 중앙부의 편석계수 (k_c)가 결정 외곽부의 편석계수 (k_p)와 다르기 때문에 두 부분이 서로 다른 굴절률을 나타냄으로서 발생된 결함으로 이 결함은 정벽에 의해 발생하는 facet과 달리 $LiNbO_3$ 와 같은 대칭성이 낮은 단결정에서도 발생¹¹⁾하는 것으로 알려져 있다. 그러나 $Y_{3-3x}Nd_{3x}Al_5O_{12}$ 단결정에서는 이상에서 살펴 본 바와 같이 core와 facet이 모두 정벽에 의해 발생하고 있으며 고액계면의 모양 또는 곡률반경과 밀접한 관련이 있음을 알 수 있었다. $Y_{3-3x}Nd_{3x}Al_5O_{12}$ 단결정 등과 같이 정벽이 있는 결정에서 facet이 발생되면 고액계면의 자유에너지가 감소⁴²⁾되므로 고액계면의 접선과 성장방향간의 각도가 45° 이하가 됨으로서 뾰족한 고액계면이 형성될 때 결정성장 방위와 20° 를 이루는 곳이 결정의 중앙부에 모이게 되고, 이곳에 facet면이 발생함으로써 core가 발생하는 것으로 판단된다. 또한 고액계면의 접선과 성장 방향간의 각도가 55° 이상이 됨으로서 고액계면이 완만한 곡선형이 될때에는 facet면이 결정의 core로부터 20° 의 각도로 분리되면서 발달하는 대신 core는 발생하지 않게 되는 것으로 판단된다.

4. 결 론

$Y_{3-3x}Nd_{3x}Al_5O_{12}$ 단결정에서 용액유동의 변화 등을 원인으로 하여 발생된 고액계면의 부분적인 교란은 부분

적인 성장속도의 증가를 초래하여 편재된 기포가 발생되며, 조성적과냉에 의해 성장속도가 증가할 때는 고액계면 전체에 걸쳐 계면에 평행하게 배열된 형태로 기포가 발생한다. 결정조직 내에서 기포는 응력복굴절사이을 유발하는 응력장은 형성하지 않으나 기포 발생시 수반된 빠른 성장속도로 인해 고밀도의 전위를 유발하며, 전위의 응력장으로 인해 광학적 불균일상이 발생된다. 전위는 고액계면에 대해 $70\sim 80^\circ$ 로 배향하고 있으므로 불룩한 고액계면으로 성장할 때 제거될 수 있으나 성장속도를 안정화함으로써 전위를 유발하는 응력장과 기포의 발생을 방지하여야 전위의 발생을 원천적으로 제어할 수 있다.

$Y_{3-3x}Nd_{3x}Al_5O_{12}$ 단결정에서 금속 입자 함유물은 항상 기포를 동반하면서 발생하는 것이 관찰되었는데 이는 용액에 용해되어 있던 기상의 IrO_2 가 용액내를 뒹뒹하던 중 고액계면에 포획된 다음 분해, 석출됨으로서 금속입자함유물이 발생하는 것이 아니라 온도구배가 있는 용액 중을 유동하는 동안에 금속입자로 분해되어 입성장하고 이때 분해된 산소가 금속입자의 거친 표면에 부착되어 함께 유동하다가 기공 또는 고액계면에 포획되는 것으로 판단된다.

$Y_{3-3x}Nd_{3x}Al_5O_{12}$ 단결정에서 core와 facet는 모두 정벽에 의해 발생하고 있으며 고액계면의 접선과 성장방향간의 각도가 45° 이하일 때 {211} facet 면이 결정의 중심에서 발생되어 core가 형성되며, 50° 이상이 되면 결정의 중심으로부터 20° 의 방향으로 분리되어 facet이 형성된다.

참 고 문 헌

- (a) B. Cockayne et al., *J. Cryst. Growth*, 4, 450 (1969).
(b) K. Shiroki, *Ouyou Butsuri*, 177(1967).
- (a) B. Cockayne et al., *J. Phys.Chem.Sol.*, 29, 905 (1968).
(b) K. Shiroki and Y. Kuwano, *Nippon Kagaku Kaishi*, 7, 905 (1978).
- 유영문, 박로학, *한국 결정학 및 결정성장학회 1994*

년도 춘계총회 및 학술발표회, A2, pp.13 (1994).

4. (a) P. F. Kerr, Optical Mineralogy, 4th Ed, McGraw-Hill Book Company, N.Y. Chap.5, 6 pp. 81-133(1977).
(b) K. Kitamura, *J. Cryst. Growth*, 62(2) 351 (1983).
5. B. Cockayne and D. B. Gasson, *J. Mater.Sci.*, 1(1), 112 (1966).
6. W. R. Wilcox and V. H. S. Kuo, *J. Cryst. Growth*, 19, 221 (1973).
7. C. D. Brandle et al., *ibid.*, 12(5), 59 (1984).
8. J. Kvapil, *Tesla Electron.*8(2) 43 (1975).
9. S. Miyazawa, *J. Cryst.Growth*, 49, 515 (1980).
10. (a) B. Cockayne et al., *J. Mater. Sci.*, 8, 382 (1973).
(b)K. Kitamura, *J. Cryst Growth*, 64, 207 (1983).
11. S. Miyazawa, *Denki Tsushin KenKyujo Jitsyoka Hokoku*, 23(7) 1321 (1974).
12. R. A. Laudise, The Growth of Single Crystals, Prentice-Hall, New Jersey, pp106-109 (1970).