

췁크랄스키법에 의한 $\text{LiLa}_{1-x}\text{Nd}_x(\text{MoO}_4)_2$ 단결정 육성 연구

배인국[†] · 채수천 · 장영남 · 김상배
한국지질자원연구원 자원활용소재연구부
(2004년 4월 23일 접수; 2004년 7월 23일 승인)

$\text{LiLa}_{1-x}\text{Nd}_x(\text{MoO}_4)_2$ Single Crystal Growth by the Czochralski Method

In-Kook Bae,[†] Soo-Chun Chae, Young-Nam Jang, and Sang-Bae Kim

Minerals and Materials Processing Division, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, Deajeon 305-350, Korea
(Received April 23, 2004; Accepted July 23, 2004)

초 록

레이저 모체재료용 Nd:LLM ($\text{Nd}:\text{LiLa}(\text{MoO}_4)_2$) 단결정을 췁크랄스키법으로 성장시켰다. 성장된 Nd:LLM 단결정은 균열 등이 쉽게 발생하였는데, 균열의 원인은 상전이, 불합치용융, 구성성분의 화학적 불균질, 열적구조의 불균형 및 성장방향 등이 있다. 성장된 단결정의 TG-DTA 열분석 결과 상전이는 없었으며, XRD 회절분석에 의해 합치 용융체임을 확인하였다. Li_2O 성분의 휘발은 화학적 불균질에 중요한 원인이었다. 자체 제작된 저항발열로의 온도프로파일은 도가니 높이를 조절하였다. 또한, Nd:LLM 결정은 성장방향에 따라 단결정의 성장에 영향을 받았으며, [101]의 방향의 성장에서 단결정의 품질이 가장 우수하였다. 성장된 단결정의 Nd^{3+} 이온의 분포 및 유효편석계수는 PIXE 분석에 의해 수행되었다.

ABSTRACT

Nd:LLM ($\text{Nd}:\text{LiLa}(\text{MoO}_4)_2$) single crystals for the laser host material were grown by the Czochralski method. The Nd:LLM grown single crystals cracked easily, and the reasons of cracks are generally related with phase transition, incongruent melting, chemical heterogeneity of composition, geometric thermal structures of imbalance and growth direction. We confirmed that phase transition is not observed by TG-DTA thermal analysis, and the XRD analysis revealed congruent melting in our products. It was confirmed that the volatilization of Li_2O composition is the important reason of chemical heterogeneity. The geometric thermal profile of the resistance furnace of our own design was controlled with a crucible height. Also, Nd:LLM crystal affected growth direction, and was the best quality in case of [101] growth direction. The distribution and effective distribution coefficient of Nd^{3+} ion were accomplished by PIXE analysis.

Key words : Single crystal, Czochralski method, Nd:LLM, Laser host material

1. 서 론

1960년에 Maiman¹⁾이 루비(ruby , $\text{Cr}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$)를 사용하여 결정 고체 시스템으로부터 레이저를 처음 개발한 후, 많은 고체 레이저에 대한 연구가 수행되었다.^{2,4)}

고체 레이저는 3개의 주요 구성요소를 포함하고 있다. 첫 번째 요소는 뚜렷한 전하 상태와 자유이온 전자배열을 갖는 활성 이온이다. 활성이온은 3가 희토류(Nd^{3+} , Er^{3+} , Ho^{3+} , Ce^{3+} , Tm^{3+} , Pr^{3+} , Gd^{3+} , Eu^{3+} , Yb^{3+}), 2가 희토류(Sm^{2+} , Dy^{2+} , Tm^{2+}), 전이금속(Cr^{3+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Ti^{3+} , V^{2+}), 그리고 악티나이드 이온 U^{3+} 가 사용되고 있다. 두 번째 요소는 특정한 기하학적 구조, 분광학적 방사(emission) 및

내구성(duration)을 지닌 광학적 여기 광원이다. 여기 광원으로는 종래에는 주로 flashlamp 등을 이용한 레이저 연구가 되어 왔으나, 최근 LD(Laser-Diode) 기술이 빠르게 발전함에 따라, 고체 레이저에 대한 여기 광원으로써 LD를 사용한 연구가 증가 추세에 있다. 따라서, 이런 LD를 여기광원으로 이용한 LD 여기 고체 레이저(Laser Diode Pumped Solid State Laser, LDP laser)는 최근 매우 유망하다. 마지막 요소로 기계적, 열적 및 광학적 특성이 우수한 모체 재료이다. 유리, Al_2O_3 (sapphire), $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG, garnet), YAlO_3 , YVO_4 , CaF_2 및 YLiF_4 (YLF) 등이 모체 재료로서 사용되고 있다. 그러므로, 우수한 특성을 갖는 고체레이저를 개발하기 위해서는 위의 구성요소들을 잘 조합하여야 한다.

활성이온 중에서, 특히 희토류 이온인 Nd^{3+} 이온은 고체 레이저 중에 가장 중요한 활성이온이다. Nd^{3+} 이온은 비교적 고체 레이저 재료를 찾기 위한 연구의 초기 단계

[†]Corresponding author : In-kook Bae
E-mail : bae@kigam.re.kr
Tel : +82-42-868-3121 Fax : +82-42-861-9727

에 알려졌고 고체 레이저의 활성이온으로써 매우 유망한 특성을 가지고 있다. Nd^{3+} 이온의 장점은 결정에서 충분한 형광 수명과 좁은 형광 선폭이 존재하며, 기저상태(ground state) 위에 충분히 높은 레이저 전이를 할 수 있는 에너지 준위가 존재하고 있어 실온에서 CW(Continuous Wave) 조작성이 쉽게 일어날 수 있는 것이다. 그러나, 고체 레이저가 개발된 초기 모체들의 대부분은 고유 물리적 특성 혹은 Nd^{3+} 이온과의 상호작용 등의 이유로 바람직하지 못한 단점을 보였다. Geusic 등⁵⁾은 Nd^{3+} 에 대한 모체로서 YAG를 연구하여, 다른 모체 물질 보다 우수함을 확인하였다. Nd:YAG 레이저는 지금까지 알려진 모체 재료 중 실온에서 CW 조작성에서 가장 낮은 역치(threshold)를 나타내고 있다. 현재까지 알려진 고체 레이저의 모체재료로서 가장 우수한 특성을 보이고, 또한 산업적으로 응용이 가장 많이 되고 있는 재료는 Nd:YAG 단결정이다.

그러나, Nd:YAG 결정의 연마 및 코팅의 가격은 비싸지 않지만, Nd 도핑 농도($\approx 1\%$)가 낮기 때문에, 레이저를 여기하기 위해 비교적 두꺼운 시료(≈ 5 mm)가 필요하다. LDPL의 모체재료로 사용할 경우, 여기 다이오드 광을 많이 분산하여 레이저를 집중하는데 필요한 부가적인 광학 구성요소들이 필요하고 두꺼운 두께는 또한 단일 모드 조작성을 어렵게 한다는 단점을 가지고 있다.⁶⁾ 따라서, 낮은 여기 출력(< 100 mW)에서 레이저의 효율을 향상시키기 위해 낮은 역치(threshold)와 높은 경사효율(slope efficiency) 즉, 유도방출단면적 수명적(emission cross section lifetime product)을 최대로 하는 물질을 찾는 것이 반드시 필요하다.

$LiLa(MoO_4)_2$ (이하 LLM으로 약함) 결정은 powellite ($CaMoO_4$) 결정과 유질동상(isomorphism)이며, 공간군이 $I4_1/a$ 이고, $a=5.310$; $c=11.61$ Å인 정방정계에 속하였다.⁷⁾ LLM 결정은 합치용용⁸⁾이고 화학양론적 용액에서 성장시킬 수 있다. 또한, LLM 결정 중에 La^{3+} 는 희토류 이온에 의해 쉽게 치환될 수 있고 높은 농도의 희토류 이온을 쉽게 도핑(doping)할 수 있다. 따라서, 활성이온 중에 가장 특성이 우수한 Nd^{3+} 이온은 높은 농도로서 쉽게 도핑이 가능하다. 따라서 본 연구에서는 Nd:YAG 대응 고체레이저로서 사용하기 위한 모체결정으로써 Nd의 양을 변화시키면서 $LiLa_{1-x}Nd_x(MoO_4)_2$ (Nd:LLM) 조성의 고품위 단결정을 초크랄스키법에 의해 성장시킬 수 있는 최적조건을 찾고자 한다.

2. 실험 방법

2.1. 단결정 육성방법

Trunov 등⁸⁾은 Li_2MoO_4 - $La_2(MoO_4)_2$ 계에 대한 연구에서 LLM의 용융점이 $1075^\circ C$ 이라고 하였다. 따라서, Nd:LLM 결정은 용융점이 비교적 저온이므로 고주파 가열방식보다 전기적 효율이 높고, 정밀하게 온도 조절이 가능한 저

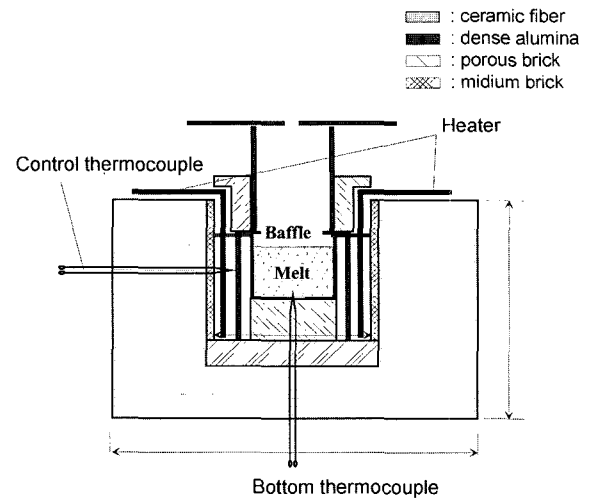


Fig. 1. Configuration of furnace used crystal growing.

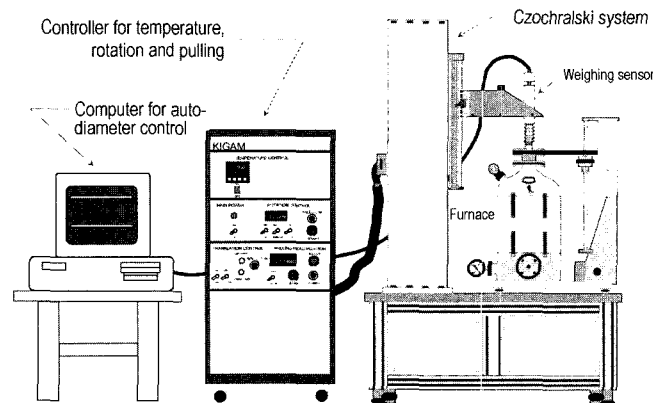


Fig. 2. Schematic diagram of Czochralski system.

항 가열방식을 사용하여 육성하는 것이 유리하다. 사용된로는 Fig. 1과 같이 6개의 U자형 Superkanthal 발열체를 환상으로 배열하여 자체 제작하였다. 열전대(thermocouple)는 Pt-Pt:10%Rh (S-type) 형을 두 개 설치하였으며 하나는 온도조절을 하기 위해 heater에 가깝게 장착하였고, 다른 하나는 용액의 실제온도를 측정하기 위해 도가니 밑바닥에 추가 설치하였다.

Nd:LLM 단결정을 육성하기 위해 사용된 초크랄스키 장치에 한국자원연구소와 러시아 일반물리연구소가 공동으로 개발한 자동직경제어장치⁹⁾가 부착되어 있으며, Fig. 2에서 보는바와 같이 인상 및 회전장치, 열원과 자동직경제어장치를 포함한 본체, 온도, 회전 및 인상속도를 조절하는 조절기, 그리고 자동직경제어장치를 제어하는 컴퓨터로 구성되어 있다.

초크랄스키법으로 육성하기 위한 Nd:LLM의 조성은 $LiLa_{1-x}Nd_x(MoO_4)_2$ ($x=0.1$)이었다. 출발물질은 분말 시약 Li_2CO_3 , La_2O_3 , MoO_3 및 Nd_2O_3 (CERAC. Co., 99.99%)을 혼합하여 제조하였는데, 이때 Li_2O 및 MoO_3 등은 휘

발 가능성이 있으므로 휘발을 감소시키기 위해 Li_2CO_3 의 CO_2 성분을 완전히 배출할 수 있는 온도 800°C 이하에서 3h 동안 하소하여 제조하였다.

백금도가니(내경 50 mm×높이 57 mm×두께 2 mm)에 출발물질을 항상 도가니의 80~90%가 되도록 충전하였다. 그리고, 로내의 온도프로파일은 로의 중심으로부터 도가니 높이를 변화시킴으로써 (0~15 mm) 온도구배를 제어하였다. 공기 중에서 1000°C 까지 100°C/h 의 속도로 비교적 빠르게 가열하였고, 그 후부터 초기물질의 용융점(약 1250°C : 성장로 내에서 용융되는 온도)까지 $10\sim 20^\circ\text{C/h}$ 로 승온하였다. 물질이 완전히 용융되면 성장로 전체 시스템이 평형에 이르도록 30분 유지시킨 후, 종자결정을 회전시키면서, 용액과 접촉시켰다. 20~40분 동안 용액과 종자결정의 분리여부 및 직경의 변화를 관찰하면서 직경이 종자결정의 직경과 비슷하게 되었을 때, 인상속도 0.8 mm/h, 회전속도 15 rpm로 2시간 동안 necking 작업을 실시하였다. 그 후, $0.5\sim 3^\circ\text{C/h}$ 로 서냉하여 성장되는 결정의 shoulder 부분과 성장축과의 각도(shouldering angle)가 약 33° 가 되도록 직경을 조절하여 목적으로 하는 직경에 도달하면 bodying 공정을 실시하였다. 일반적으로 shouldering 단계까지는 직경 및 무게증가량 자료를 토대로 수동으로 온도를 조절하였고, 목표직경에 도달되면 자동직경제어방식을 사용하여 직경을 자동으로 제어하였다.

Bodying 공정이 끝난 후에, 단결정과 용액을 분리할 때 급격한 온도변화로 인한 (열충격에 의한) 균열을 방지하기 위해, 급격한 단결정의 직경 변화를 주지 않고, 점차적으로 감소시키기 위해 온도를 서서히 상승하면서 저절로 분리될 때까지 직경을 감소시키는 tailing 공정으로 분리하였다.

2.2. 단결정 분석 방법

성분분석, 편석계수 및 성장결정의 방향을 측정하기 위해 Nd^{3+} 활성이온의 도핑농도가 3.6 wt% ($\text{LiLa}_{1-x}\text{Nd}_x(\text{MoO}_4)_2$, $x=0.1$)인 단결정을 약 5 mm 정도의 두께로 성장축에 수직 및 수평으로 절단하여 시편을 제조하였다. 절단된 시편은 1000, 2000, 3000 및 6000 mesh 등으로 연마 후, 최종적으로 연마제 $\phi 0.3 \mu\text{m}$ 를 사용하여 양면을 경면연마하여 시편을 준비하였다.

Nd:LLM 단결정에 대한 열적특성을 평가는 TG-DTA 분석(Shimadzu Co. DTA-50)으로 수행하였다. 열전대는 S-type, 도가니는 백금도가니(높이 5.2 mm×직경 5.1 mm), 표준물질은 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 를 사용하였고, 1050°C 까지 승온속도 10°C/min 으로 가열하였다.

단결정을 분말 및 판상으로 하여 XRD 분석을 수행하였다. 사용한 기기는 X'pert MPD(The Superior Multi-purpose Diffractometer, Philips사)이었는데 사용전압 및 전류는 각각 40 kV와 25 mA이었고 scan 간격은 0.02° 이었고 흑연

모노크로메타(graphite monochromator)를 사용하여 측정하였다.

단결정의 성분분석 및 Nd^{3+} 이온의 분포양상을 측정하기 위하여 PIXE(Proton Induced X-ray Emission) 분석을 실시하였다. 분석은 시료를 중심으로부터 외곽으로, 상부로부터 하부로 약 5 mm 간격으로 위치에 대해 분석하였다. PIXE 장치는 최대 터미널 전압이 1.7 MV인 정전형 tandem 반데그라프(Van de Graaff) 가속기(미국 National Electrostatics Corp. 모델명 : 5SSDH-2)를 이용한 방사분광분석기이었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 단결정 육성에 미치는 요소

LDP 레이저 모체 결정은 Nd:YAG 단결정 등이 산업화되어 사용되고 있으나, 서론에서 설명한 바와 같이 Nd 도핑농도가 낮아 두께가 두껍게 해야하는 등의 문제점이 있어 새로운 레이저 모체 단결정을 찾는 연구가 진행 중이다. 본 연구에서는 새로운 레이저 모체 단결정을 찾기 위한 일환으로 Nd^{3+} 이온을 도핑한 LLM 단결정을 육성하였다. 새로운 단결정의 육성의 경우, 자연계에 존재하는 광물을 제외하고 종자결정을 얻을 수 없기 때문에 종자결정의 육성이 필요하다. 종자결정은 화학적인 안정성 등을 고려하여 Pt seed(종자) 혹은 사파이어 단결정(Al_2O_3)을 사용하는 경우가 많다. 본 연구의 경우에서도, 종자결정으로 Pt 봉을 사용하여 성장하였다. 성장조건은 성장속도가 0.8 mm/h이고, 회전속도가 15 rpm이었다(Fig. 3(a)). 이때, 육성된 단결정은 미세균열 및 성장축에 약 30정도의 각도를 이루는 큰 균열이 나타났다. 이때의 성장방향은 [211] 방향이고 또한 우선성장방향이었다.

본 연구에서는 이런 균열이 우선적으로 성장속도 및 회전속도에 의한 용액내의 대류현상의 불균형이라 사료되어 성장속도를 2, 1.5 및 0.8 mm/h, 또한 회전속도를 25, 20 및 15 rpm으로 성장한 결과, 균열 발생 빈도의 차이는 거의 변화하지 않았으므로, 그 중에서 가장 우수한 품질이라고 사료되는 성장속도 0.8 mm/h 및 회전속도 15 rpm으로 고정하고 다른 원인에 대한 실험을 수행하였다. 이런 균열 등의 원인 중에 하나는 결정의 성장온도로부터 상온으로 냉각될 때, 상전이나 불합치용융에 의한 것으로 사료된다. 따라서, Nd:LLM 단결정이 상온으로 냉각될 때, 상전이 존재 여부를 알아보기 위해 TG-DTA 열분석을 하였다. 열분석 결과, 곡선 상에 용융될 때 강한 흡열 피크가 한번 나타났고(Nd:LLM의 용융점, 977°C), 다른 흡열 및 발열 피크가 나타나지 않았으므로 상전이가 없음이 확인되었고(Fig. 4). 또한, 육성된 단결정의 XRD 분석 결과에서(Table 2), Nd:LLM 상 이외에 다른 상이 보이지 않았으므로(Fig. 5) 합치용융체임이 확인되었다. 따라서, 열

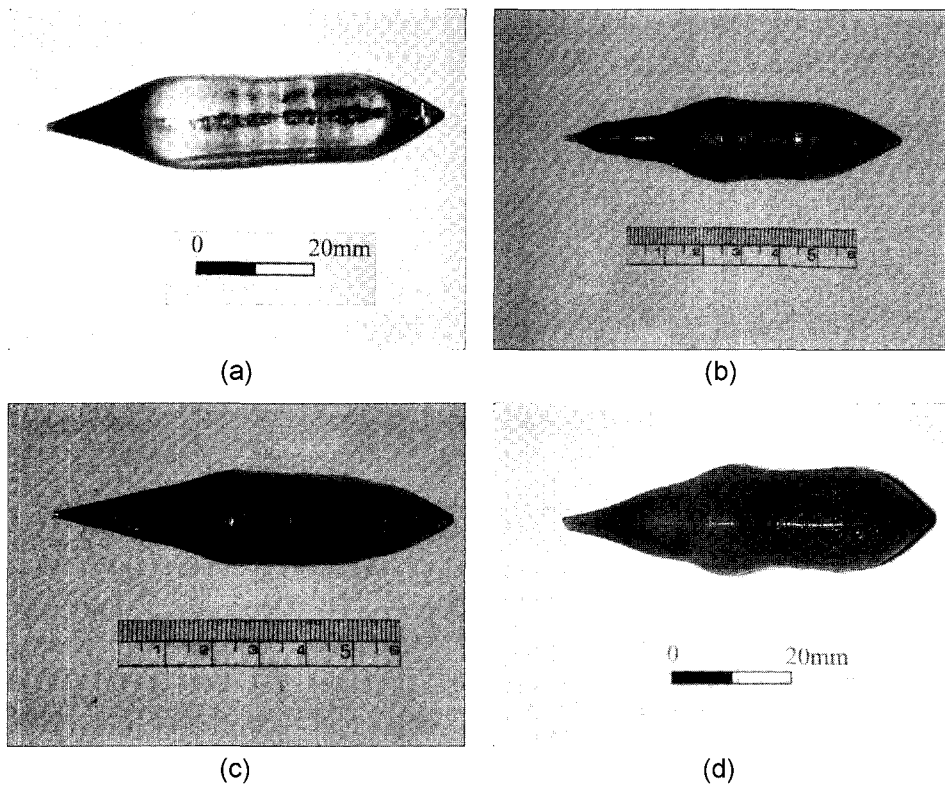


Fig. 3. Photograph of Nd:LLM crystal grown according to compositions : (a) $\text{LiLa}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}(\text{MoO}_4)_2$, (b) $\text{LiLa}_{0.9}\text{Nd}_{0.05}\text{Gd}_{0.05}(\text{MoO}_4)_2$, (c) $\text{Li}_{1.1}\text{La}_{0.9}\text{Nd}_{0.05}\text{Gd}_{0.05}(\text{MoO}_4)_2$, and (d) $\text{LiLa}_{0.9}\text{Nd}_{0.05}\text{Gd}_{0.05}(\text{Mo}_{1.1}\text{O}_4)_2$.

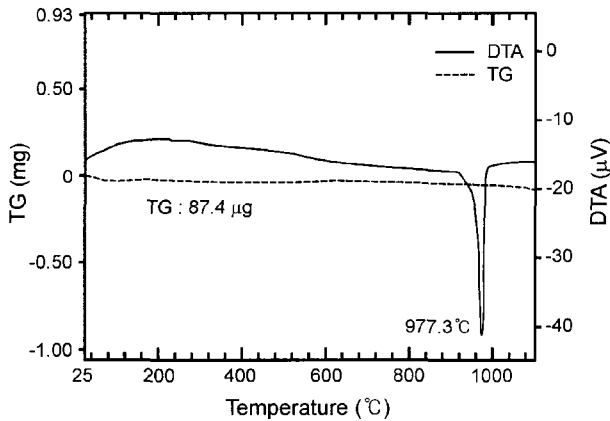


Fig. 4. DTA and TG analysis of Nd:LLM crystal.

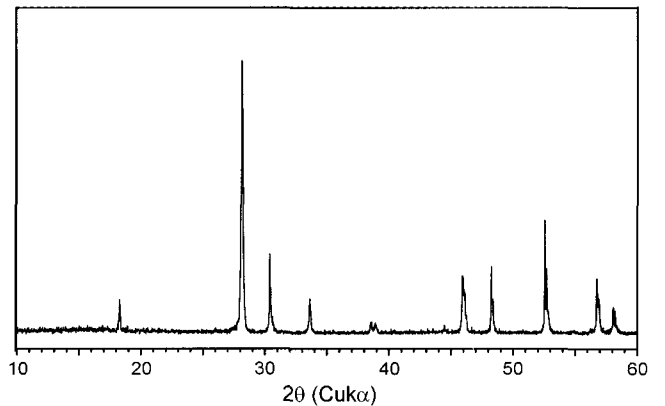


Fig. 5. XRD patterns of Nd:LLM crystal.

분석 및 XRD 분석 결과, 균열의 원인은 상전이 및 불합치용융에 의한 것이 아님을 알 수 있었다.

다른 원인으로는 화학 조성의 불균질, 로내 열적구조의 불안정 및 성장방향 등이 있다.¹⁰⁾ 우선적으로 Nd^{3+} 도핑에 따른 구조적인 결함을 보충하기 위하여 Nd^{3+} 이온 대신에 Gd^{3+} 이온을 치환하였다 ($\text{LiLa}_{0.9}\text{Nd}_{0.05}\text{Gd}_{0.05}(\text{MoO}_4)_2$). 육성 결과는 치환하지 않은 결정과 유사하게 미세 균열이 많이 발생하였고, 또한 결정의 투명성이 저하되는 더 나쁜 결과를 가져왔다(Fig. 3(b)).

화학적 불균일에 대한 두 번째 실험은 직경이 커짐으로써 bodying 공정시 온도상승에 기인하여 화학양론적 조성으로부터 Li_2O 및 MoO_3 의 성분 휘발에 의해 화학양론 조성으로부터의 이탈을 초래하여 더 많은 미세 균열이 발생한 것으로 사료된다. 이런 효과는 bodying 공정 초기의 결정화 온도 보다 시간이 지날수록 계속적으로 낮아지는 것으로 나타났다. 이는 Li_2O 및 MoO_4 성분의 증발에 의해 용액내의 조성 변화를 초래하여, 화학양론 조성으로부터 이탈을 초래하여 결정화 온도가 결정을 인상하는 동

Table 1. The Analyses of Grown Nd:LLM Crystal by PIXE

(unit : wt%)

| Oxide | Metal results ¹ | Recalculated oxide ² | Corrected oxide ³ | Weighing oxide in starting material ⁴ |
|-------------------------|----------------------------|---------------------------------|------------------------------|--|
| La_2O_3 | 27.10 ± 1.40 | 31.81 | 30.79 | 31.45 |
| Nd_2O_3 | 2.98 ± 0.16 | 3.47 | 3.36 | 3.60 |
| MoO_3 | 43.10 ± 2.20 | 64.70 | 62.64 | 61.74 |
| Li_2O | | | 3.20 | 3.20 |

Remarks

- 1 : analyzed by PIXE (unit : wt% as metal)
- 2 : recalculated from metals content to oxides content
- 3 : corrected from column 3 based on original Li_2O (3.2 wt%) content of starting material
- 4 : original content of oxides in starting material

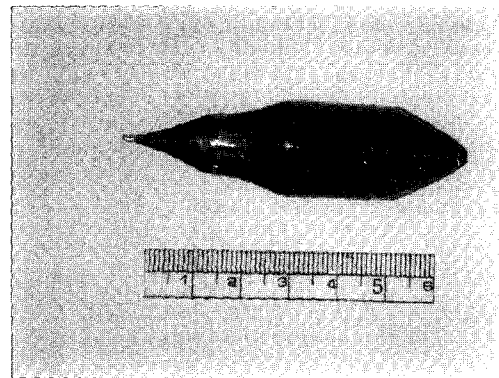
Table 2. X-Ray Powder Diffraction Data of the Nd:LLM Crystal

| hkl | $d(\text{\AA})^{(1)}$ | $I/I_0^{(1)}$ | $d(\text{\AA})$ | I/I_0 |
|-----|-----------------------|---------------|-----------------|---------|
| 101 | 4.82 | 10 | 4.85 | 9 |
| 211 | 3.15 | 100 | 3.17 | 100 |
| 004 | 2.91 | 10 | 2.93 | 22 |
| 200 | 2.65 | 16 | 2.66 | 11 |
| 211 | 2.33 | 4 | 2.33 | 3 |
| 204 | 1.96 | 16 | 1.97 | 17 |
| 220 | 1.87 | 8 | 1.88 | 23 |
| 116 | 1.72 | 8 | 1.74 | 40 |

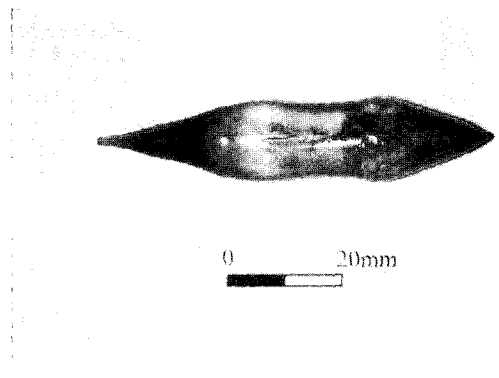
¹⁾JCPDS card No. 18-734, unrefined study.

안에 계속적으로 감소하였다. 따라서 Li_2O 및 MoO_3 의 성분을 각각 0~0.1 mol씩 화학양론 조성보다 더 첨가하여 육성하였다. 그러나 MoO_3 성분을 첨가하였을 때, 육성된 결정은 투명도가 낮아져 오히려 단결정의 품질을 저하시키는 결과로 나타났다(Fig. 3(d)). Li_2O 성분을 첨가하였을 때, 결정의 투명도는 향상되었으나 마찬가지로 미세한 균열이 육성된 결정의 내부에 포함되어 있었다(Fig. 3(c)). 하지만, Li_2O 성분의 경우도 0.1mol 첨가보다는 0.01mol 첨가의 경우가 좋은 결과를 나타냈다.

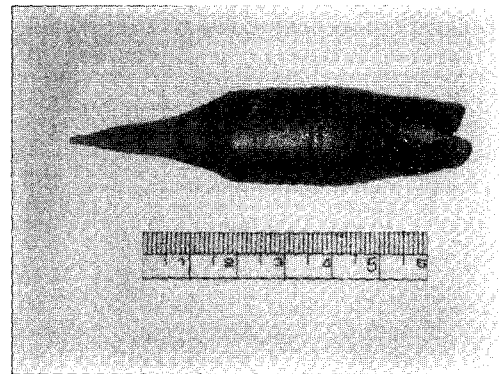
또한, 자체 개발된 저항발열식 로내의 열적 구조의 안정성은 도가니의 높이를 변화시켜 조절하였다. 최초의 도가니의 높이는 로의 중앙이었고, 이 위치로부터 약 5 mm 씩 도가니 높이를 위로 올리면서 육성을 실시하였다. 5 mm 상승한 결과, 육성된 단결정의 품질이 높아졌으나, 아직 미세 균열을 포함하고 있었다(Fig. 6(a)). 10 mm 상승한 결과, 몇 개의 큰 균열은 존재하나 단결정의 품질이 많이 향상되었다(Fig. 6(b)). 15 mm 이상 상승하였을 때, 결정 육성이 불가능하거나 또는 냉각시 너무 큰 수직온도구배 때문에 결정의 균열이 심화되어 아주 불투명하거나 육성된 결정이 파괴되는 결과를 초래하였다(Fig. 6(c)). 따라서, 자체 개발된 로의 Nd:LLM 단결정을 육성하기 위한 최적의 열적구배 조건은 중앙으로부터 10 mm 상승한 위치이었다.



(a)



(b)



(c)

Fig. 6. Photographs of Nd:LLM crystal according to crucible height : (a) 5 mm, (b) 10 mm, and (c) 15 mm.

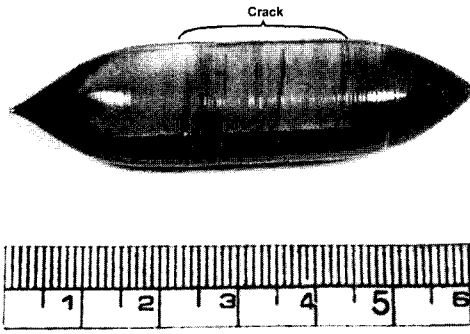


Fig. 7. Photograph of Nd:LLM single crystal grown direction [100].

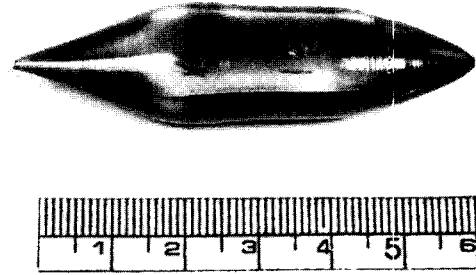


Fig. 9. Photograph of Nd:LLM single crystal grown with direction [101].

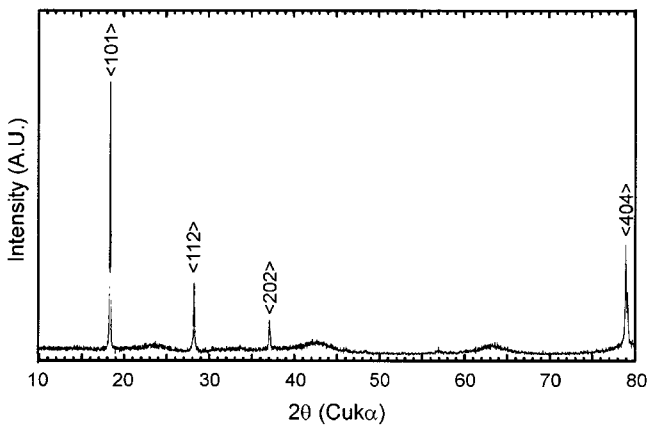


Fig. 8. XRD pattern of Nd:LLM single crystal grown with direction [101].

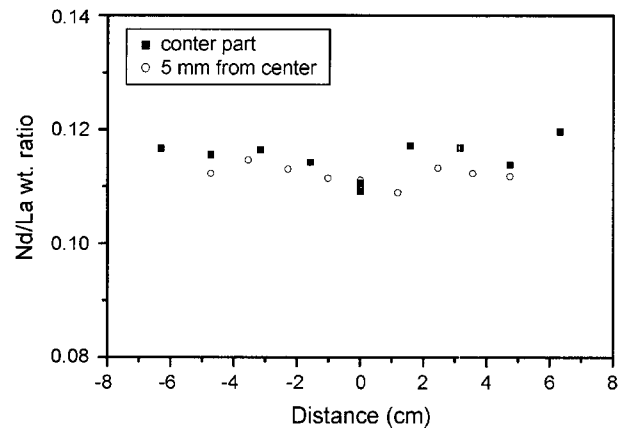


Fig. 10. The change of Nd/La ratio with distance from center of Nd:LLM (x=0.1) crystal.

Nd:LLM 결정은 정방정계에 속하므로 성장방향에 따라 결정의 품질에 영향을 미칠 수 있다. 따라서 [100] 방향으로 성장하였을 때, 육성된 단결정은 투명하였고, 수직 단면이 원형을 이루었지만, 성장축에 수직인 방향으로 큰 균열이 발생하였다(Fig. 7). 성장방향을 [101]로 하여 성장하였을 때는(Fig. 8), 성장축에 수직인 방향으로 발생한 균열이 현저하게 감소되었다(Fig. 9). 이는 Nd:LLM 결정이 정방정계에 해당되므로 종자결정의 방향에 따라 단결정의 품질에 영향을 받음을 알 수 있었다.

3.2. Nd³⁺ 이온의 단결내 분포양상 및 편석계수

육성된 Nd:LLM 단결정의 성분분석 및 Nd³⁺ 이온의 분포양상을 측정하기 위하여 PIXE 분석을 실시하였다. PIXE 분석시 경원소인 Li의 분석은 불가능하였으며, Li을 제외한 LLM의 구성성분인 La, Nd 및 Mo 등의 분석치는 metal 상태로 얻어졌다. 따라서 이들을 산화물 상태의 함량으로 재계산하였고, 원 초기물질에 포함되었던 3.2 wt%를 근거로 (Li₂O의 wt%가 단결정에서 불변이라는 가정하에), La, Nd, Mo 및 Li-oxides의 함량을 보정하였다 (Table 1). 이 분석 결과를 토대로, Nd³⁺에 대한 유효편석계수 k_{eff}를 아래

식에 의해 계산하였다.¹¹⁾

$$k_{eff} = k_{crystal} / k_{melt}$$

여기에서 k_{crystal} 및 k_{melt}는 각각 결정 및 용액에서의 Nd³⁺ 이온의 농도이며, 이 식으로부터 계산된 k_{eff}=0.94이며, 이러한 값은 LiLa_{0.9}Nd_{0.1}(MO₄)₂ 결정에 대한 Nd³⁺ 이온이 1에 가깝다는 것이며, 요컨대 이것은 높은 농도의 희토류 이온들을 도핑할 수 있다는 것을 의미한다.

Nd:LLM 단결정에서 Nd³⁺ 이온의 수직적 및 수평적 분포를 알아보기 위해, 성장축과 수직하게 두 개의 시료(각각 상부로부터 3 및 5cm지점)를 절단하였다. 그리고 두 개 시료 각각에 대하여 중심으로부터 외곽으로 9내지 10개 위치를 지정하여 분석하였다. Fig. 10은 위치에 따른 Nd/La비의 변화를 보여주고 있다. 그림에서 보여주는 바와 같이 전체적인 변화양상은 상부인 경우, 시료의 중앙을 중심으로 W자형을 이루며, 하부인 경우에는 M자형을 이루고 있다. 그러나 Nd/La의 비가 약 0.11±0.01 범위에 속함으로써, 뚜렷한 수직 및 수평적인 성분상의 변화가 관찰되지는 않았다. 즉, 본 연구에서 육성된 단결정의 Nd³⁺ 이온은 전 결정을 통해 균일하게 분포하고 있다고 할 수 있다.

4. 결 론

초크랄스키법으로 육성한 직경 $15 \times$ 길이 50 mm의 Nd:LLM 단결정의 육성 최적 조건은 성장속도 0.8 mm/h, 회전속도 15 rpm, shouldering 각도 33° 이내에서, 40° 이내의 tailing 공정이 필요하였다. 그러나 Nd:LLM 단결정은 육성시 균열 제거수단 및 균일향상 방법으로 Nd^{3+} 이온을 Gd^{3+} 이온으로 치환하였으나 별 영향을 주지 못하였다. 또한, 화학적 균일 향상을 위해 MoO_3 및 Li_2O 를 0.1몰까지 첨가하였으며, 이때 MoO_3 를 첨가한 경우는 악영향을 주었고, Li_2O 를 첨가한 경우는 품질이 향상되었으며, 그 중 0.01몰일 때 가장 품질이 향상되었다. 도가니 높이의 변화시켜 로내의 온도구배를 제어하였으며, 도가니를 로의 중앙으로부터 높이 10 mm 정도 상승시켰을 때 단결정의 품질을 향상시킬 수 있었다.

정방정계 LLM 결정을 종자결정의 방향에 따라 성장한 결과, 우선 성장방향인 [211] 방향에서는 많은 균열을 내포하였으며, [100] 방향에서는 성장방향에 수직으로 큰 균열이 발생하였고, [101] 방향일 때 균열을 포함하지 않는 단결정이 성장되었다.

또한, 성장된 단결정의 Nd^{3+} 이온의 분포는 단결정 내에 균질하게 분포하고 있었고, 유효편석계수(k_{eff})는 0.94 이었다.

REFERENCES

1. T. H. Maiman, "Stimulated Optical Radiation in Ruby," *Nature*, **187** 493-94 (1960).
2. P. P. Sorokin and M. J. Stevenson, "Stimulated Infrared Emission from Trivalent Uranium," *Phys. Rev. Lett.*, **5** 557-59 (1960).
3. E. Snitzer, "Optical Maser Action of Nd^{3+} in a Barium Crown Glass," *Phys. Rev. Lett.*, **7** 444-46 (1961).
4. L. F. Johnson and L. Nassau, "Harmonic Generation and Mixing of $\text{CaWO}_4:\text{Nd}^{3+}$ and Ruby Pulsed Laser Beams in Piezoelectric Crystals," *Phys. Rev.*, **128** 2175-79 (1962).
5. J. E. Geusic, H. M. Marcos, and L. G. Van Uitert, "Laser Oscillations in Nd-Doped Yttrium Aluminum, Yttrium Gallium, and Gadolinium Garnets," *Appl. Phys. Lett.*, **4** [10] 182-84 (1964).
6. G. J. Kintz and T. Baer, "Single-Frequency Operation in Solid-State Laser Materials with Short Absorption Depths," *IEEE J. Quantum Electron.*, **26** [9] 1457-59 (1990).
7. P. V. Klevtsov and L. P. Kozeeva, "Single-Crystal Synthesis and Single-Crystal Synthesis and Investigation of the Double Tungstates $\text{NaR}^{3+}(\text{WO}_4)_2$, where $\text{R}^{3+}=\text{Fe}, \text{Sc}, \text{Ga},$ and In ," *J. Solid State Chem.*, **2** [2] 278-82 (1970).
8. V. K. Trunov, V. A. Ephremov, and Y. A. Velikodny, "Crystal Chemistry and Properties of Binary Molybdates and Tungstates," Nauka, Leningrad (in Russian) (1986).
9. Y. N. Jang, N. H. Sung, S. C. Chae, I. K. Bae, and I. J. Kim, "Development of Frequency Weighing Sensor and Single Crystal Growth," *Kor. J. Cryst.*, **8** [1] 38-47 (1997).
10. T. K. Lee and S. J. Chung, "Exsolution of $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ in $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ Crystals Grown by Pulling Method," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **28** [2] 981-88 (1991).
11. A. A. Kaminski, D. Schultze, B. Hermoneit, S. E. Sarkisov, L. Li. J. Bohm, P. Reiche, R. Ehlert, A. A. Mayer, V. A. Lomonov, and V. A. Balashov, "Spectroscopic Properties and Stimulated Emission in the $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ and $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$ Transition of Nd^{3+} Ions from Cubic $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ Crystals," *Phys. Stat. Sol. (a)*, **33** 737-53 (1976).