

## 녹색 레이저 발진용 NYAB 단결정 성장

최덕용 · 정선태 · 박승익 · 정수진

서울대학교 무기재료공학과

(1994년 10월 14일 접수)

### Growth of Nd : YAl<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> Single Crystal for Green Laser

D. Y. Choi, S. T. Jung, S. E. Park and S. J. Chung

Dept. of Inorganic Matr. Eng., Seoul National University

(Received October 14, 1994)

#### 요 약

Nd : YAl<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>는 녹색 레이저 발진용으로 개발되고 있는 단결정 재료이다. 본 연구에서는 NYAB 단결정 육성에 적합한 용제, K<sub>2</sub>O/3MoO<sub>3</sub>/0.5B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 개발하였고, 이 용제를 사용하여 TSSG 방법으로 결정을 육성하였다. 용액의 냉각속도, 종자정의 방향, 회전속도 등을 조절하여 육성조건이 결정의 품질과 외형에 미치는 영향에 대하여 연구하였다. 냉각속도는 2.4°C/day 이하, 종자정의 회전속도는 30~35 rpm, 그리고 <001> 종자정 방향이 결정육성에 적합하였다. X-선 회절분석을 통하여 육성된 결정의 상, 결정육성시 공존하는 상과 휘발된 물질의 상을 규명하였다. 또한 흡광발광(UV) 분석을 통하여 레이저 발진 가능성을 조사하였다.

#### ABSTRACT

Nd : YAl<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (NYAB) single crystal has been developed for green laser. In this experiment, we found K<sub>2</sub>O/3MoO<sub>3</sub>/0.5B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> to be a suitable flux for NYAB crystal growth, and grew NYAB crystal by TSSG method using this flux. By varying the cooling rate of solution, seed orientation, and rotation speed, the effects of these growth conditions on the crystal quality and its morphology were examined. Suitable growth conditions were a cooling rate slower than 2.4°C/day, the rotation speed of 25~30 rpm, and the <001> seed orientation. The phases of grown crystal, coexisting and volatile materials were investigated by X-ray diffraction. In addition, the possibility of laser action was examined by UV analysis.

**Key words:** NYAB, Crystal, Growth, Green laser

#### 1. 서 론

1960년 Ted Maiman이 루비(Cr<sup>3+</sup> : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 결정을 xenon 램프로 여기하여 최초로 레이저 빛을 얻은 이후, 다양한 파장의 레이저에 대한 연구가 진행되어 왔다. 지금까지 개발된, 반도체 레이저를 여기광원으로 사용하는 고체 레이저의 출력파장은 적외선 근처이다. 수중통신이나 광을 이용한 정보저장에는 청색이나 녹색광의 레이저가 유리하다. 현재 대부분의 청색이나 녹색광의 레이저는 적외선 영역의 레이저를 비선형 광학결정으로 파장변환하여 얻어지는데, 이에 Nd : YAG와 KTP의 조합이 널리 이용되고 있다<sup>1)</sup>. 하지만 자체 주파수 이배화(self-frequency doubling) 효과를 가진 레이저 발진재료를

사용하면 Nd : YAG와 KTP의 조합에 비하여 매우 간단하게 녹색광을 얻을 수 있다.

1981년 Dorozhkin<sup>2)</sup>은 NYAB가 이러한 목적에 적합한 물질임을 발표하였다. 자체 주파수 이배화 물질인 NYAB 결정은 역치가 낮고 실온에서 사용가능하며, xenon 램프(필스파)는 물론 엑소 레이저와 반도체 레이저(연속파)로도 여기가 가능하다. 레이저 결정은 활성이온이 차지할 수 있는 적당한 자리를 제공할 수 있어야 한다. 지금까지 알려진 대부분의 비선형 광학결정은 이러한 자리를 제공할 수 없었다. NYAB는 공간군이 R32로 삼방정계에 속하며, YAB의 Y<sup>3+</sup> 자리에 Nd<sup>3+</sup> 이온이 치환되어 형성된 물질이다. YAl<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>에 Nd<sup>3+</sup> 이온을 첨가할 경우, Y<sup>3+</sup>와 Nd<sup>3+</sup>는 이온 크기가 서로 비슷하여 결정의 변형

없이 치환 가능하다. YAB 결정에서는 형광농도급냉(luminescence concentration quenching) 효과가 작으므로 많은 양의 Nd<sup>3+</sup> 이온을 첨가할 수 있다. 또한 YAG와 비슷한 정도를 가지므로 레이저봉으로의 가공이 용이하고, 레이저 발진시 흡습성이 없고, color center가 없다는 잇점이 있다<sup>6)</sup>.

NYAB는 비합치 용융을 하므로 용제법으로 단결정을 성장시켜야 한다. NYAB 단결정 육성은 최적의 용제나 육성조건, 성장기구 등이 밝혀지지 않아서 성장시키기 매우 어려운 물질로 알려져 있다. 용제의 선택은 용제법으로 단결정을 성장시킬 때 우선하는 중요한 요소이다. 지금까지 PbO+PbF<sub>2</sub>, Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, MoO<sub>3</sub>+K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>와 같은 용제가 제안되었으나<sup>6)</sup>, 이러한 용제로는 투명한 큰 결정을 얻을 수 없었다. 최근 Liu 등<sup>3)</sup>은 종자정을 용액에 담그어 용액 내부에서 단결정을 육성시켰다고 보고하였다. 그러나 이 방법은 결정육성시 관찰이 힘들고 성장된 결정내에 백금선이 포함되므로 소자의 수율이 적다는 단점이 있다. 이와 같은 단점을 보완하고 양질의 단결정을 육성하는 방법으로, 종자정을 용액 표면에 위치시켜 이로부터 단결정을 육성하는 TSSG 법이 제시되었다. 이 방법은 종자정 담금벌의 단점을 보완하는 것 이외에도, 결정의 크기를 조절할 수 있고, 결정을 통한 결정화 잠열의 방출에 의해 성장속도를 빨리 할 수 있는 장점이 있다<sup>7)</sup>.

본 실험에서는 NYAB 단결정 육성에 적합한 용제의 정확한 조성이 보고된 바가 없기 때문에 여러가지 용제를 선택하여 용해성과 휘발정도, 용해온도, 성장된 결정의 질 등을 고려하여 적합한 용제를 결정하였다. 선택된 용제를 사용하여 NYAB 단결정을 성장시킬 수 있는 성장조건을 찾기 위해 여러가지 조건에서 육성실험을 행하였다. XRD 분석을 통하여 육성된 결정과 용액 내부에서 형성된 물질과 도가니 외부에 형성된 물질의 상 분석을 하였다. 육성된 NYAB 결정의 광투과율을 측정하여 흡수단을 조사하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 용제의 선택

TSSG 방법은 용제를 사용하여 육성시키고자 원하는 물질을 용해시킨 후 결정화 구동력을 주어 결정을 육성시키는 방법으로, 결정육성에 적합한 용제의 선택이 다른 육성조건보다도 중요하다. 적합한 용제를 결정하는 것에 관하여 이론적인 체계가 확립되어 있지 못하고 경험적인 기준이 설정되어 있는 정도이다<sup>8)</sup>. 많은 연구

결과로부터 경험적으로 밝혀진 기준에 의해, NYAB 단결정 육성에 적합한 용제를 찾기 위하여 다음과 같은 방법으로 실험하였다. 첫째, NYAB와 비슷한 구조 및 성질을 가지는 NdAl<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (NAB)에 사용되어 왔던 BaO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>7)</sup> 용제와 K<sub>2</sub>O-MoO<sub>3</sub><sup>8)</sup> 용제에 대해 용해도를 검토하였다. 둘째로는 Y과 Al의 산화물 단결정에 많이 사용되어 왔던 WO<sub>3</sub>와 MoO<sub>3</sub> 용제에 대한 용해도 실험을 하였다. 이러한 용제들의 조성을 달리하며 NYAB 용질과 혼합하여 10g의 혼합물을 만들어 백금 도가니에 넣은 후 1130℃로 가열하여 용해 여부를 조사하였다. NYAB 단결정 육성에 적합한 용제와 NYAB 혼합용액의 점도를 Haarke method를 사용하여 측정하였다.

### 2.2. NYAB 단결정 육성

본 실험에서 성장로는 수직 원통로를 사용하였다. Kanthal-A1 발열체와 Eurotherm 818P를 사용하여 온도를 조절하였다. 결정육성시 지속적인 관찰과 이를 통한 기조작을 위하여 로의 상단부에 가시창과 조명장치를 설치하였다. 50 cc 백금 도가니(φ 40×45 L)에 용액을 80% 정도 채운 후, 도가니 바닥을 로의 중앙부에 위치시켜 온도를 보정하였다. 도가니 가운데 용액 표면에서의 수직 온도 구배는 1~2℃/cm이고, 수평 온도 구배는 2℃/cm이었다. 도가니를 2 cm 정도 내렸을 때는 수직 온도 구배가 0~1℃/cm이었다. 성장에 적합한 온도 구배에 도가니를 위치시킬 수 있도록 도가니의 높이를 조절할 수 있는 장치를 로의 하단부에 설치하였다.

용제와 NYAB는 무게비 80 : 20으로 하고 원료 물질에서 Nd 이온의 첨가량은 5 mol%로 고정하였다. 이들을 조성에 맞게 칭량하여 50 cc 백금 도가니에 충전하였다. 용액의 균질화와 미반응물의 완전반응을 위하여 성장온도보다 100℃ 정도 높은 온도에서 50시간 이상 유지하였다. 10℃/hr의 냉각속도로 포화온도라고 생각되는 온도까지 냉각하여 수시간 유지한 후, 백금선으로 종자정을 매달아 dipping 하였다. 종자정을 용액에 담그어 하루 이상 유지해도 녹지 않고 결정성장도 거의 일어나지 않는 온도를 포화온도로 결정하였다. dipping 후 포화온도에서 서부터 2.4~4.8℃/day로 냉각하면서 결정을 성장시켰다. 이때 종자정의 회전속도는 30~35 rpm으로 고정하였다. 성장온도 구간은 냉각속도에 따라 다르나, 자발핵 생성이 많지 않고 결정의 크기가 도가니 직경의 절반 정도일 때까지를 성장온도로 하였다. 성장이 완료되면 결정을 용액으로부터 분리시킨 후, 800℃까지는 15℃/hr로 냉각시키고 실온까지는 40℃/hr로 냉각시켰다.

### 2.3. X-선 회절 분석

성장된 단결정의 상과, 결정성장시 함께 생성되는 물질들의 상을 확인하기 위하여 X-선 분말 회절 분석을 하였다. 이때 사용한 기종은 Phillip 사의 X-선 분말 회절기를 사용하였고, X-선은 Cu- $\alpha$ ( $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$ )이었다.

### 2.4. 편광 현미경 관찰 및 광 투과율 측정

성장된 단결정을 박편으로 가공하여 편광 현미경으로 결정내부 결함 및 쌍정의 존재 유무를 관찰하였다. 또한 흡광 발광계로 결정시편의 투과율을 측정하였다. 이때 사용된 기종은 Hewlett-Packard HP 8452 A 이었고, 측정 파장영역은 190~820 nm였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 용제의 선택

여러가지 가능성 있는 용제를 사용하여 NYAB의 용해성을 측정할 결과를 Table 1에 나타내었다. 먼저 NYAB와 구조가 비슷한  $\text{NdAl}_3(\text{BO}_3)_4$  (NAB) 결정을 육성시키는데 사용하는 것으로 알려진  $\text{BaB}_4\text{O}_7$  용제를 사용하여 용해 여부를 실험하였다. 이 용제는 점도가 높아 결정 성장 속도가 느리나, 혼입물이 잘 생기지 않는다는 장점이 있는 것으로 알려져 있다<sup>2)</sup>.  $\text{BaB}_4\text{O}_7$  용제를 사용하여 용제 대 NYAB를 44 대 56의 무게비로 칭량하였다.  $\text{BaB}_4\text{O}_7$  용제를 사용한 경우에는 원료 충전 후 용융된 용액은 연보라색 유리질로 굳어져 있었고, 백금 도가니 바닥에는 흰색의 침전물이 형성되었다. 이는 미반응된  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 와  $\text{Al}_2\text{O}_3$  분말이 가라앉아 있는 것으로 생각되었다. 이를 용성로에 넣고 1120°C로 승온시켜 24 시간 유지시킨 결과 녹지 않았다. 그러므로 이 조성은 1120°C 이상에서 용해온도를 갖는 것으로 볼 수 있었다. 그러나 이 온도는 본 육성실험에 사용코자 한 용성로에서는 적합하지 않으므로 용해온도를 낮추기 위하여 NYAB의 포함율을 낮추고 용제의 조성을 점차 증가시켜 가며 실험하였다. 용제의 조성을 50, 60, 70, 80 퍼센트의 무게비로 증가시켜 가면 용해도 실험을 한 결과 NYAB가 완전히 반응하여 녹지 않으므로  $\text{BaB}_4\text{O}_7$  용제는 NYAB 단결정 육성에 적합하지 않은 것으로 판단할 수 있었다.

$\text{K}_2\text{WO}_4$ 를 용제로 사용하여 용해도 실험을 한 경우 원료 충전시 흰색 거품이 형성되면서 백금 도가니 안에 있는 혼합분말을 덮었고, 20분 이상 유지해도 완전히 녹지 않았다.  $\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10} + 0.5\text{B}_2\text{O}_3$  용제를 17 mol%의  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 를 첨가하여 용제실험을 행하였으나, 용질을 용해시키지 못하였다. TSSG 방법으로 NAB 단결정 육성시  $\text{BaB}_4\text{O}_7$

**Table 1.** The Composition of Fluxes Testing for Solubility of NYAB.

|    | Flux  | Flux : NYAB (wt.%) | Result    |
|----|---|--------------------|-----------|
| 1  | $\text{BaB}_4\text{O}_7$  | 46 : 54            | insoluble |
| 2  |   | 50 : 50            | insoluble |
| 3  |   | 60 : 40            | insoluble |
| 4  |   | 70 : 30            | insoluble |
| 5  |   | 80 : 20            | insoluble |
| 6  | $\text{K}_2\text{WO}_4$   | 80 : 20            | insoluble |
| 7  | $\text{K}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$   | 80 : 20            | insoluble |
| 8  | $\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10} + 0.5\text{B}_2\text{O}_3 + 0.17\text{Y}_2\text{O}_3$ | 80 : 20            | insoluble |
| 9  | $\text{K}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$   | 80 : 20            | insoluble |
| 10 |   | 85 : 15            | soluble   |
| 11 | $\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10} + 0.5\text{B}_2\text{O}_3$                            | 80 : 20            | soluble   |
| 12 | $\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10} + 0.75\text{B}_2\text{O}_3$                           | 80 : 20            | soluble   |

보다 점도가 낮은  $\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$  용제와 이 용제에 다른 첨가물을 넣어 용제의 특성을 향상시킨 용제가 좋다는 보고<sup>3)</sup>가 있었지만, 기능이 향상된 용제의 조성이 구체적으로 무엇인가에 대해서는 보고되어 있지 않다. 그러므로 먼저  $\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$  용제에 대한 용해도 여부를 조사하고  $\text{B}_2\text{O}_3$ 를 첨가하여 용액의 변화를 관찰하였다.

$\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$  용제를 사용한 Table 1의 9번 실험의 경우 처음에는 완전히 녹는 것처럼 보였으나, 계속 유지하는 동안 표면에 녹아 있지 않은 물질이 떠 있고, 용제의 휘발 등으로 인하여 용액의 상태를 유지하지 못하였다. NYAB의 조성을 15 wt.%로 낮추어 실험한 결과 1130°C에서 완전히 용해시킬 수 있었고 용액이 움직이는 대류현상도 보였다. 그러나, 이 조성은 용질의 용해도가 낮아 결정성장이 이루어져도 성장되는 결정의 크기가 작다는 단점이 있고 휘발량이 제어하기 힘들 정도로 많았다. 휘발을 줄이고 NYAB의 용해도를 증가시키기 위하여  $\text{B}_2\text{O}_3$ 를 첨가하였다.  $\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$  기본용제 1 mole에 대하여 0.5 mole의  $\text{B}_2\text{O}_3$ 를 첨가한 결과 1100°C 이하에서 20 wt.%의 NYAB를 용해시킬 수 있었고 휘발이 많이 억제되었다. 그러므로  $\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10} + 0.5\text{B}_2\text{O}_3$  용제를 적합한 용제로 결정하고 육성에 필요한 기본적인 점도를 조사하기 위하여 용제 + NYAB 20 wt.% 용액의 점도를 측정하였고, 그 측정결과를 Fig. 1에 나타내었다. 일반적으로  $\text{B}_2\text{O}_3$ 를 첨가하면 용해도를 증가시키고, 포화 온도를 내리며, 준안정상 영역의 폭을 증가시켜 자발핵 생

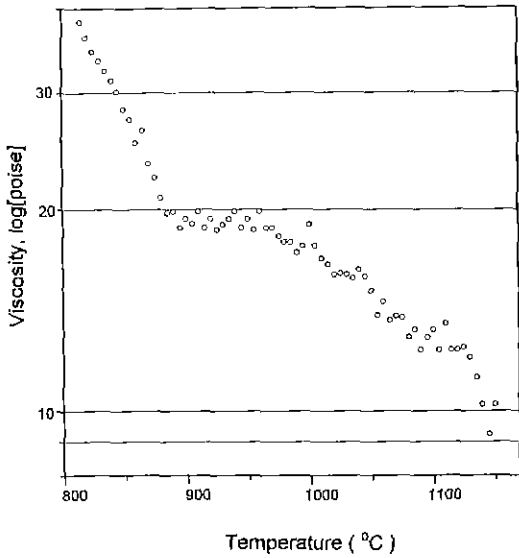


Fig. 1. Viscosity vs. temperature of 80 wt.% flux ( $K_2Mo_3O_{10} + 0.5B_2O_3$ ) + 20 wt.% NYAB solution.

성을 억제한다고 알려져 있다<sup>6)</sup>. 그러나  $B_2O_3$ 가 과량으로 첨가되는 경우 점도의 증가로 인하여 결정육성을 방해할 수도 있다. 그러므로 본 실험에서는  $K_2Mo_3O_{10}$  기본 용제 1 mole에 대하여 각 0.5 mole의  $B_2O_3$ 와 0.75 mole의  $B_2O_3$ 를 첨가한 용제를 사용하여 단결정 육성실험을 행하였다.

3.2. NYAB 단결정 육성

3.2.1. 용액의 냉각속도와 용제의 조성이 NYAB 단결정 성장에 미치는 영향

실험 초기에는 NYAB 결정성장에 대한 정보가 없기 때문에 TSSG 방법으로 육성하는 다른 결정의 성장조건과 비교하여 보았다. NYAB와 성질이 비슷한  $NdAl_3$

( $BO_3$ )<sub>4</sub> (NAB) 결정성장의 경우 냉각속도는 2.4°C/day 이하, 결정의 회전속도는 30~40 rpm으로 하여 결정을 육성하였다<sup>7)</sup>. 그러나 본 실험에서 사용한 용액은 NAB 성장에 사용한 용액보다 점도가 더 낮기 때문에 용액의 냉각속도를 4.8°C/day부터 실험하였고, 결정의 회전속도는 30~35 rpm으로 고정하였다. 용액의 냉각속도를 4.8°C/day에서 2.4°C/day로 낮추어 그 변화를 살펴보았다. 냉각속도와  $B_2O_3$ 의 첨가에 따른 변화를 관찰하기 위한 성장조건을 Table 2에 나타내었다. 이때 실험 C1은 가장 초기의 실험으로 NYAB 종자점이 없기 때문에 구조적으로 비슷한 NAB 단결정을 사용하여 육성시킨 것이다.

초기실험인 C1의 경우에는 초기에 실험조건을 찾기 위하여 냉각속도를 12°C/day로 빠르게 냉각시키면서 성장과정을 관찰하였다. TSSG 법에서 종자점이 없는 경우에는 백금선을 용액에 담그고 용액을 파내각시켜 자발핵 생성을 통하여 종자점을 얻어야 하지만, 구조적, 화학적 조성이 비슷한 결정을 사용하면 자발핵의 수를 줄이고 백금선을 사용할 때보다 더 작은 과냉각에서도 결정육성이 가능하다. 그러나 실험 C1에서 사용한 NAB의 경우에는 NYAB와 격자상수에 차이가 있고 성장속도가 너무 빨라서 깨끗한 결정으로 성장시키기는 힘들었다. 실험 C1의 경우 많은 혼입물과 균열이 존재하였는데 이는 NAB와 NYAB의 격자 상수 차이와 빠른 냉각속도 때문인 것으로 생각된다. 실험 C1에서 육성한 NYAB 결정을 절단 가공하여 C2 성장실험에서 종자점으로 사용하였다.

NYAB 단결정 육성에 적합한 용액의 냉각속도를 조사하기 위하여 실험 C2에서는 냉각 속도를 4.8°C/day로 하고, 실험 C3에서는 2.4°C/day의 냉각속도로 실험하였다. 이때 용제의 조성은  $K_2Mo_3O_{10} + 0.5B_2O_3$ , 종자점의 방향은 <100>으로 고정하여 실험하였다. 실험 C2와 C3에서 성장된 결정의 사진을 Fig. 2-(a), (b)에 나타내었고, Fig. 2-(c)에 성장된 결정의 외형을 나타내었다. 실험 C2의

Table 2. Growth Conditions (flux composition and cooling rate) of NYAB Single Crystal.

|                  | C1                          | C2                       | C3                      | B1                           | B2                      |
|------------------|-----------------------------|--------------------------|-------------------------|------------------------------|-------------------------|
| Flux composition | $K_2Mo_3O_{10} + 0.5B_2O_3$ |                          |                         | $K_2Mo_3O_{10} + 0.75B_2O_3$ |                         |
| Cooling rate     | 12°C/day                    | 4.8°C/day                | 2.4°C/day               | 4.8°C/day                    | 2.4°C/day               |
| Seed direction   | random                      | <100>                    |                         |                              |                         |
| Rotation speed   | 30~35 rpm                   |                          |                         |                              |                         |
| Growth range     | 1020~965°C                  | 1030~977°C               | 1050~1013°C             | 1050~986°C                   | 1050~1005°C             |
| Crystal size     | 8×8×10 mm <sup>3</sup>      | 15×15×25 mm <sup>3</sup> | 4×10×20 mm <sup>3</sup> | 5×12×18 mm <sup>3</sup>      | 6×14×18 mm <sup>3</sup> |
| Crystal quality  | bad                         | bad                      | not bad                 | bad                          | not bad                 |

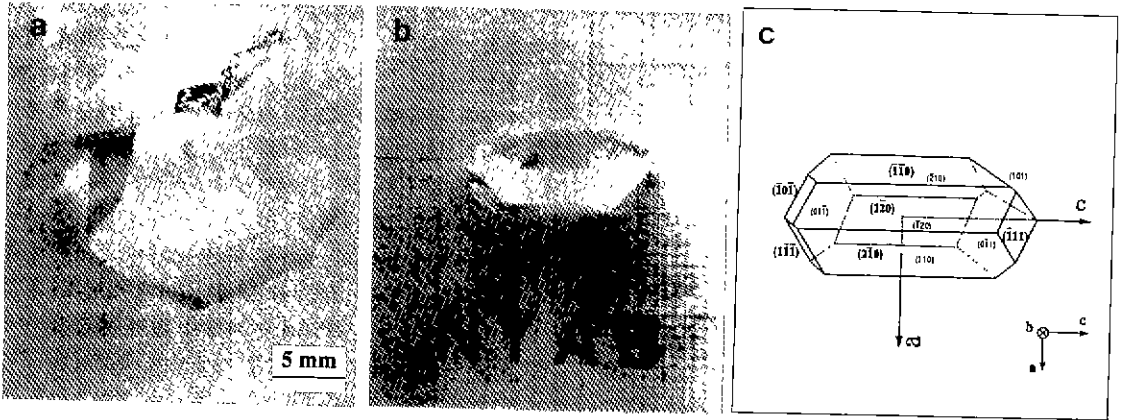


Fig. 2. NYAB crystal grown at different cooling rate ( $\langle 100 \rangle$  seed orientation)  
(a) 4.8°C/day, (b) 2.4°C/day, (c) schematic morphology

조건에서 성장된 결정에는 균열과 혼입물이 많았으나, 성장된 결정의 외곽부분은 투명하게 성장하였다. 그리고 균열은 rhombic 면 중에서도 특정면에 평행한 방향성을 가지고 발달되어 있었다. 실험 C3의 경우에는 결정내부에 약간의 혼입물이 존재하였지만, 큰 균열은 존재하지 않는 비교적 깨끗한 결정을 얻을 수 있었다. 냉각속도가 감소할수록 결정의 품질은 향상되었으나, 성장기간이 길어져 용제의 휘발량이 증가하였다. 위의 결과로부터 2.4°C/day 이하가 결정성장장에 적당한 냉각속도임을 알았다.

$K_2Mo_3O_{10} + 0.5B_2O_3$  용제는 냉각속도가 2.4°C/day일 때, 40°C 정도의 결정성장 구간에서 용제의 약 20 wt.%가 휘발했다. 과도한 휘발이 발생할 경우, 상대적으로 용질의 농도가 증가하여 자발핵이 생성될 수 있고, 서냉에 의해 인가된 것보다 더 큰 과포화도가 생겨 성장된 결정의 품질을 저하시킨다. 그러므로 실험 C1, 2, 3에서 사용한 용제의 단점인 휘발량을 억제하기 위하여  $B_2O_3$ 를 더 많이 넣은  $K_2Mo_3O_{10} + 0.75B_2O_3$  용제를 사용하였다. 실험 B1에서는  $\langle 100 \rangle$  종자정 방향으로 4.8°C/day로 냉각하여 결정을 성장시켰다. 실험 C2에서와 같이 혼입물의 양은 많았으나 균열은 거의 존재하지 않았다. 실험 B2에서는 B1과 동일한 실험조건에서 냉각속도를 2.4°C/day로 낮추어 결정을 성장시켰다. 결정내부에 균열은 존재하지 않았으나, 냉각속도가 같고 용제의 조성이 다른 실험 C3에서 성장된 결정보다는 결정내부에 혼입물이 많이 포획되었다. 이는  $B_2O_3$ 의 과량첨가로 인한 점도의 증가가 결정성장에 좋지 않은 영향을 준 것으로 생각된다. 또한  $B_2O_3$ 를 용제내에 43 mol% 첨가하였을 때는 33 mol% 첨가하였을 때보다 휘발이 줄어 들지 않았다. 그러므로 이후 실험에서는 휘발은 비교적 많지만 깨끗한

결정을 육성시킬 수 있는  $K_2Mo_3O_{10} + 0.5B_2O_3$  용제를 사용하여 종자정의 방향을 변화시켜 결정을 육성시켰다.

### 3.2.2. 종자정의 방향에 따른 NYAB 단결정 육성

앞서 행한 냉각속도와 용제의 조성 변화에 따른 실험 결과 냉각속도는 2.4°C/day, 용제의 조성은  $K_2Mo_3O_{10} + 0.5B_2O_3$ 가 적합함을 알 수 있었다. 그러므로 용제의 조성을  $K_2Mo_3O_{10} + 0.5B_2O_3$ , 냉각속도를 2.4°C/day로 고정하고 종자정의 방향을  $\langle 100 \rangle$ ,  $\langle 120 \rangle$ ,  $\langle 001 \rangle$ 로 변화시켜 가며 실험하였다. NYAB 단결정 육성시 실험조건에 따라 약간의 차이는 있지만 가장 빨리 성장하는 방향은  $\langle 001 \rangle$  방향이었다. 그러므로 이 방향에 수직인  $\langle 100 \rangle$ ,  $\langle 120 \rangle$  방향과,  $\langle 001 \rangle$  방향으로 결정을 육성시켜 비교하여 보고자 하였다. 이상의 실험조건과 결과를 Table 3에 나타내었다.

종자정의 방향이  $\langle 100 \rangle$ 인 S1 실험조건에서 결정내부에는 냉각속도가 4.8°C/day 일 때 많이 발생한 벽면에 의한 균열은 존재하지 않았고, 약간의 혼입물이 존재하였으나 비교적 깨끗한 결정을 얻을 수 있었다.  $\langle 100 \rangle$ 의 경우에는 이 방향에 수직인  $\{100\}$  면이 용액의 중간에서 넓게 발달한다. 결정의 회전을 일정방향으로 계속 회전한 결과 용액의 일방향 흐름으로 인하여 특정면의 면성장속도를 억제시켜 넓게 만든 것으로 볼 수 있다. 실험 S2에서는 결정의 회전에 의해 발생하는 비대칭적인 용액의 흐름으로 인하여 발생한 불균일한 과포화도를 제거하기 위해 용액의 흐름을 제어하였다. 실험방법은 결정의 회전을 시계방향과 반시계방향으로 주기적으로 바꾸어 가며 결정을 육성시켰다. 24시간을 주기로 회전방향을 바꾸어 준 결과 rhombic 면들의 넓이가 서로 비슷하게 성장하였고, 비교적 깨끗한 결정을 얻을 수 있었다. 실험

Table 3. Growth Conditions (seed orientation) and Results of NYAB Single Crystal.

|                    | S1                          | S2                     | S3                    |
|--------------------|-----------------------------|------------------------|-----------------------|
| Flux composition   | $K_2Mo_3O_{10} + 0.5B_2O_3$ |                        |                       |
| Cooling rate       | 2.4°C/day                   |                        |                       |
| Seed direction     | $\langle 100 \rangle$       | $\langle 120 \rangle$  | $\langle 001 \rangle$ |
| Rotation speed     | 30~35 rpm                   |                        |                       |
| Growth range       | 1050~1013°C                 | 1040~1010°C            | 1040~1007°C           |
| Crystal size       | 4×10×20 mm <sup>3</sup>     | 6×8×10 mm <sup>3</sup> | 8×8×8 mm <sup>3</sup> |
| Crystal quality    | not good                    | not bad                | good                  |
| Rotation direction | not change                  | change                 | not change            |



Fig. 3. NYAB crystal grown at 2.4°C/day,  $\langle 120 \rangle$  seed orientation and periodic rotation direction change.

S2에서 성장시킨 결정의 외형을 Fig. 3에 제시하였다.

용액의 흐름이 전체적으로 대칭이 되기 위해서는 R32 구조의 대칭성에서  $\langle 001 \rangle$  방향으로 성장시켜야 할 것이다. 실험 S3에서는  $\langle 001 \rangle$  종자정 방향으로 결정을 육성시켰다. 그리고 결정성장시 또는 냉각과정에서 발생하는 벽면면과 용액의 혼입에 의한 균열을 방지하기 위하여, 도가니의 위치를 수직온도 구배가 0~1°C/cm인 균일 온도 대역에 위치시켰다. 그 결과 Fig. 4-(a)에 나타난 바와 같이 육안으로는 혼입물과 균열을 관찰할 수 없는 깨끗한 결정을 육성할 수 있었다.  $\langle 001 \rangle$  종자정을 사용한 경우는 Fig. 4-(b)에 나타난 바와 같이  $\langle 001 \rangle$  방향으로의 성장이 억제되어  $\{001\}$  면이 발달하였다. 실험 S1, S2, S3의 결과로부터 종자정의 방향이 결정육성에

미치는 영향이 매우 큼을 알 수 있었고, 이는 결정의 성장 이방성, 용액의 흐름과 연관지어 생각해 볼 수 있을 것이다.

### 3.3. 상분석

성장된 결정의 조성을 알아보기 위하여 WDS 분석을 하였다. Nd<sup>3+</sup> 이온의 함유율은 3 at.%로 측정되었고, Y와 Al의 비는 오차 범위내에서 맞는 조성비를 나타내었다. 성장된 단결정의 X-선 분말 회절도를 Fig. 5에 나타내었다. NYAB에 대한 표준 분말 회절도는 보고되어 있지 않지만, Nd와 Y 이온은 이온가가 같고, 이온 반경이 비슷하고 YAB에 Nd가 미량 첨가된 것이므로 격자상수에는 영향을 주어도 YAB의 R32 구조를 변화시키지는 않을 것으로 생각할 수 있다. Table 4에 나타난 바와 같이 NYAB의 분말회절도에서 얻은  $d_{hkl}$  값은 JCPDS 카드의 YAB 회절값<sup>9)</sup>과 잘 일치하는 것을 보여준다.

성장이 종결된 후 냉각된 용액은 세개의 서로 다른 부분으로 구성되어 있었다. 이들은 자발핵생성에 의해 성장된 NYAB 결정과 푸른색을 띠는 얇은 판상물질, 그리고 흰색의 분말형 물질이다. 판상물질은 염산과 질산에 녹으며, X-선 분말 회절 분석 결과  $KY(MoO_4)_2$  화합물임을 알았다. 그리고 분말형 물질은 물에 녹으며 특히 KOH를 첨가할수록 잘 녹았다. 이 물질은 분말 회절 결과  $Y_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Y_4MoO_9$ ,  $Al_3B_2O_{15}$  등의 물질이 혼재해 있었다. 두 물질의 분말 회절도를 Fig. 6-(a), (b)에 나타내었다.

결정 성장시 용액에서는 많은 양의 휘발이 있었다. 휘발된 물질을 분석하기 위하여 로의 가시창 주위에 달라 붙어 있는 물질을 모아 X-선 분말 회절도를 구하였고 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 분석결과 이 물질은  $K(MoO_3)_3$ ,  $K(MoO_3)_4$ ,  $K_2Mo_4O_{13}$  등의 K와 Mo의 산화물 질들로 결정성장시 휘발되는 주물질은 용액의 혼합물이

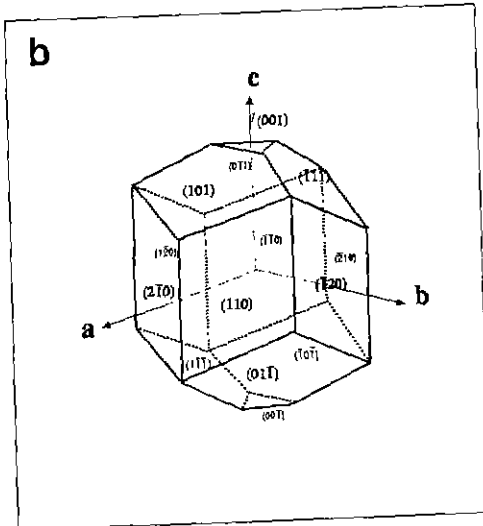
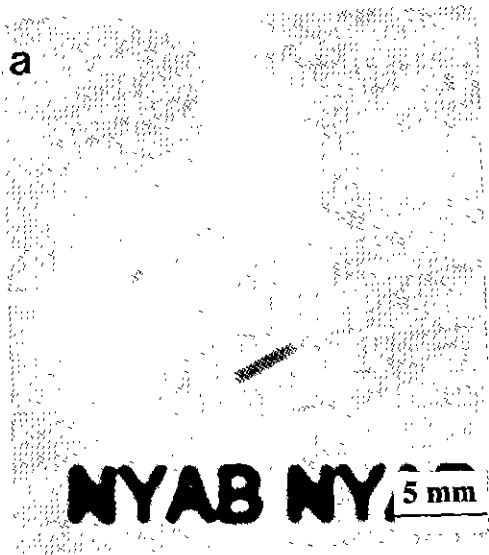


Fig. 4. (a) NYAB crystal grown at 2.4°C/day and <001> seed orientation, (b) schematic morphology.

었다.

### 3.4. 광 투과율(LV)

결정의 (001), (110), (101) 면에 평행하게 박편을 만들어 편광 현미경으로 관찰한 결과 Dauphine 쌍정이 존재한다는 기존의 보고<sup>10)</sup>와는 달리 쌍정은 존재하지 않았다.

결정의 광투과율 측정결과를 Fig. 8에 나타내었다. 590 nm와 810 nm 근처에서 흡수 피이크가 나타났는데 이는

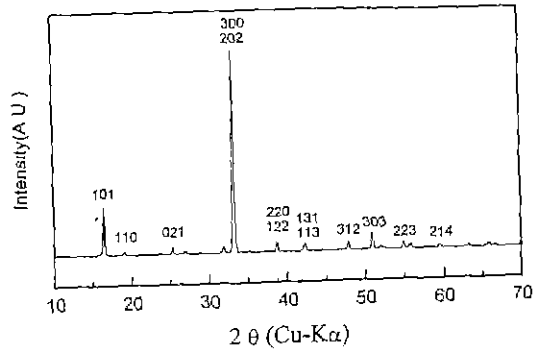


Fig. 5. X-ray powder diffraction pattern of NYAB crystal.

Table 4. X-ray Diffraction Data of NYAB

| No. | 2θ    | d <sub>obs</sub> | 1/I <sub>o</sub> | hkl     |
|-----|-------|------------------|------------------|---------|
| 1   | 16.38 | 5.407            | 23               | 101     |
| 2   | 18.94 | 4.682            | 2                | 110     |
| 3   | 25.28 | 3.520            | 4                | 021     |
| 4   | 26.96 | 3.305            | 2                | 012     |
| 5   | 31.88 | 2.805            | 4                | 211     |
| 6   | 33.24 | 2.693            | 100              | 202,300 |
| 7   | 38.62 | 2.329            | 6                | 122,220 |
| 8   | 42.26 | 2.137            | 6                | 113,131 |
| 9   | 46.74 | 1.942            | 1                | 401     |
| 10  | 47.84 | 1.900            | 5                | 312     |
| 11  | 50.86 | 1.794            | 10               | 303     |
| 12  | 51.94 | 1.759            | 3                | 104,410 |
| 13  | 54.84 | 1.673            | 4                | 223     |
| 14  | 55.70 | 1.649            | 4                | 024     |
| 15  | 59.48 | 1.553            | 3                | 214     |
| 16  | 63.20 | 1.470            | 1                | 502     |
| 17  | 65.74 | 1.419            | 3                | 413,511 |
| 18  | 66.58 | 1.403            | 1                | 134,422 |
| 19  | 69.96 | 1.344            | 3                | 404     |
| 20  | 72.34 | 1.305            | 2                | 125,333 |
| 21  | 73.42 | 1.289            | 2                | 520     |
| 22  | 77.12 | 1.236            | 2                | 342     |

기존의 보고<sup>3)</sup>와 일치하는 결과이다. 색소 레이저와 반도체 레이저의 출력파장이 흡수 피이크의 파장과 일치하므로, 이들 레이저에 의해 NYAB 결정의 레이저 발진이 가능함을 알 수 있다.

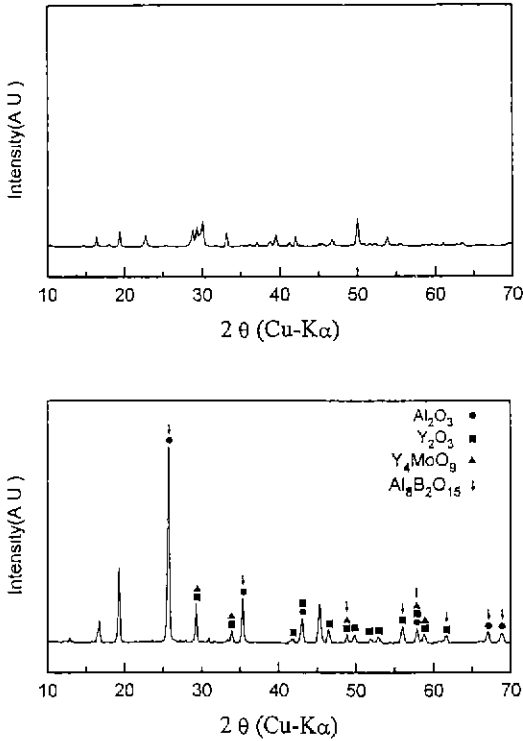


Fig. 6. X-ray powder diffraction pattern of solution. (a) plate-like crystal, (b) white powder.

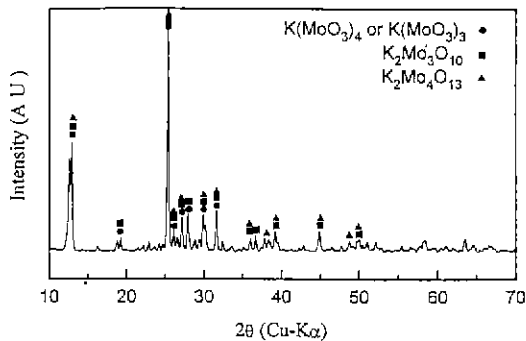


Fig. 7. X-ray powder diffraction pattern of evaporites

#### 4. 결 론

TSSG 법으로 NYAB 결정을 육성하기 위해 NYAB를 용해시킬 수 있는 용제를 찾는 실험을 하였다. 여러가지 용제와 조성에 대하여 NYAB의 용해 여부를 조사하여 NYAB 단결정 육성에 적합한  $K_2Mo_3O_{10}/xB_2O_3$  용제를 개발하였다.  $K_2Mo_3O_{10} + xB_2O_3$ 를 첨가한 용제와 2.4°C /

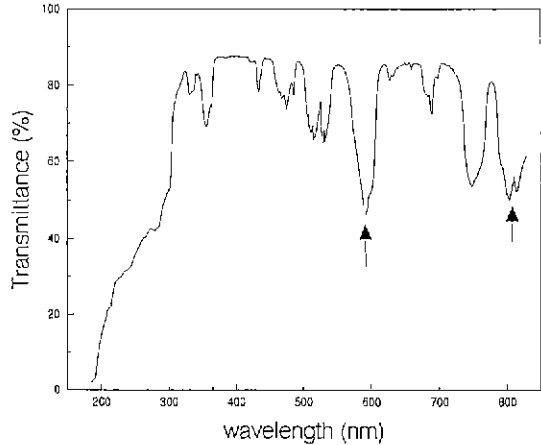


Fig. 8. Transmission spectrum of NYAB crystal.

day의 냉각속도, 그리고 <001> 방향 증자정을 사용할 때 레이저 발진용 소자로 사용 가능한 깨끗한 단결정을 육성시킬 수 있었다. 그러나 이 용제는 휘발량이 많아 수 cm 크기의 큰 단결정을 육성하기 힘든 단점이 있으므로, 좀 더 안정된 육성을 위해서 휘발량을 억제시키는 방법이 요구된다.

#### 감사의 글

본 연구는 과학기술처 지원 선도기술개발사업의 연구비로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

#### REFERENCES

1. R.E. Stone, R.C. Spitzer and S.C. Wang, "A Q-switched diode-pumped neodymium yttrium aluminum borate laser," *IEEE Photonics Technology Letters*, **2**, 769 (1990).
2. L.M. Dorozhkin, I.I. Kuratov, N.I. Leonyuk, T.I. Timchenko and A.V. Shestakov, "Optical second-harmonic generation in a new nonlinear active medium; neodymium-yttrium-aluminum borate crystals," *Sov. Tech. Phys Lett*, **7**, 555 (1981).
3. Z.D. Luo, J.T. Lin, A.D. Jiang, Y.C. Huang and M.W. Qui, "Feature and applications of a new self-frequency-doubling laser crystal-NYAB," *Growth, Characterization, and Applications of Laser Host and Nonlinear Crystal*, **1104**, 132 (1989).
4. B.S. Lu, J. Wang, H.F. Pan, M.G. Liu and M.H. Jiang, "Laser self-doubling in neodymium yttrium aluminum borate," *Proceedings of the Topical Meeting on Laser*



- Materials and Laser Spectroscopy (World Scientific, 1988).
5. C.G. Chao, Q.Z. Qiang, T.G. Kui, S.W. Bao and T.H. Gao, "Top seeded growth of  $\text{KTiOPO}_4$  from molten tungstate solution," *J. Crystal Growth*, **112**, 294 (1991).
  6. D. Elwell and J.J. Scheel, *Crystal Growth from High-Temperature Solutions* (Academic Press, New York, 1975) Ch. 3.
  7. S.T. Jung, J.K. Kang, J.H. Kim and S.J. Chung, "Growth of  $\text{NdAl}_3(\text{BO}_3)_4$  single crystal for miniature solid state laser," *Korean Ceramic Society*, **30**(8), 643 (1993).
  8. Isao Tate and Shuji Oishi, "Synthesis of  $\text{NdAl}_3(\text{BO}_3)_4$  crystals from high-temperature solutions," *Chemical Letter*, 1301 (1981).
  9. The Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Card No. 15-117.
  10. J.G. Zhang, H.F. Pan and B.S. Lu, "Investigation on surface feature of neodymium yttrium aluminum tetraborate crystal," *Chinese Science Bulletin*, **36**, 2088 (1991).