

# NYAB 결정육성시 종자정의 방향이 성장외형 및 표면형상에 미치는 영향

정선태, 최덕용, 김한균, 정수진

서울대학교 무기재료공학과

## The Effect of Seed Orientation on Growth Form and Surface Morphology in Growing NYAB Crystal

S. T. Jung, D. Y. Choi, H. K. Kim and S. J. Chung

Department of Inorganic Materials Engineering

Seoul National University

### 요 약

$K_2O/3MoO_3/0.5B_2O_3$  용제를 사용하여 TSSG 법으로 육성한  $Nd:YAl_3(BO_3)_4$  (NYAB) 단결정의 결정외형 및 표면형상을 연구하였다.  $\langle 100 \rangle$ 과  $\langle 120 \rangle$  종자정을 사용한 경우는 서로 다른 크기의 프리즘 면들과  $\{101\}$  면들이 발달하였고  $\langle 001 \rangle$  종자정을 사용하였을 때는  $\{001\}$  면이 함께 발달하였다. 종자정의 방향이  $\langle 100 \rangle$  또는  $\langle 120 \rangle$  일때 프리즘 면 위에 성장구릉이 많이 형성되었으나,  $\langle 001 \rangle$  일때는 이웃하는  $\{101\}$  면에 평행한 줄무늬가 형성되었다.  $\{101\}$  면은 이차원 핵생성에 의한 성장이 지배적이고,  $\langle 001 \rangle$  종자정을 사용할 때 발달하는  $\{001\}$  면은 나선형 전위에 의한 성장이 지배적이었다. 종자정의 방향은 성장외형을 변화시키고 성장외형과 결정의 질을 결정하는 중요한 성장변수로 작용하였다.

### Abstract

Growth form and surface morphology of NYAB single crystal grown by TSSG technique using a  $K_2O/3MoO_3/0.5B_2O_3$  flux was investigated. In the crystal grown from  $\langle 100 \rangle$  or  $\langle 120 \rangle$  seed, prismatic and  $\{101\}$  faces were well developed with different size each other.  $\{001\}$  face was also developed in the crystal grown from  $\langle 001 \rangle$  seed. While growth hillocks were observed on the prismatic face of the crystal grown from  $\langle 100 \rangle$  seed, surface striations parallel to neighbor  $\{101\}$  faces were formed on that face of the crystal grown from  $\langle 001 \rangle$  seed. The  $\{101\}$  faces were grown by two dimensional nucleation growth.  $\{001\}$  face which was developed at slow growth velocity of  $[001]$  direction was grown by screw dislocation. Anisotropy of growth velocity as to seed orientation affected on crystal morphology and surface morphology.

## 1. 서 론

Nd:YAl<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (NYAB)는 한 결정내에서 레이저 여기 및 주파수 이배화를 동시에 하는 복합 기능성 재료이다<sup>1)</sup>. Y<sup>3+</sup>와 Nd<sup>3+</sup>는 이온 크기가 서로 비슷하여 YAl<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>에 Nd<sup>3+</sup>을 첨가할때 결정의 변형없이 치환 가능하다. 이 결정구조는 많은 양의 Nd<sup>3+</sup> 이온을 첨가할 수 있으므로 레이저 발전효율이 좋다. 또한 흡습성이 없고, Mohs 경도가 8로 YAG와 비슷한 경도를 가지므로 레이저 봉오로의 가공이 용이하다. NYAB의 공간군은 R32, 격자상수는 a=9.233Å, c=7.245Å로 삼방축계에 속하는 결정체이다<sup>2)</sup>.

NYAB는 1200°C 이상에서는 분해되기 때문에 용액법으로 육성시켜야한다. 양질의 대형 단결정을 육성시키기 위해서는 적합한 용제를 사용하여 상단종자정 성장법(TSSG)으로 육성시키는 것이 좋은 방법이다. NYAB 단결정 육성은 적합한 용제가 확립되지 못하여 매우 어려운 것으로 알려져왔다. 최근 개발된 K<sub>2</sub>O/3MoO<sub>3</sub>/0.5B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 용제는 휘발이 많이 발생하는 단점이 있지만 깨끗한 NYAB 단결정 육성에 적합한 것으로 보고되었다<sup>3)</sup>. 그러나 육성조건에 따른 결정외형 및 표면형상에 대한 연구는 보고되지 않았다. 성장된 결정의 표면형상은 용액의 흐름, 성장의 안정성 등 성장조건과 관련된 결정화 과정을 보여주는 중요한 증거가 된다. 이러한 성장 표면을 관찰하여 성장조건에 의존하는 면성장기구를 유추할 수 있다<sup>4)</sup>.

본 연구에서는 K<sub>2</sub>O/3MoO<sub>3</sub>/0.5B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 용제를 사용하여 육성된 NYAB 단결정의 성장외형과 결정표면을 관찰하였다. TSSG 법으로 육성시 종자정의 방향이 결정의 형과 결정품질에 미치는 영향에 대하여 고찰하고 용액의 흐름과 관련한 NYAB 단결정의 표면형상의 변화를 고찰하였다.

## 2. 실험

K<sub>2</sub>O/3MoO<sub>3</sub>/0.5B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 용제를 사용하여 TSSG 법으로 NYAB 단결정을 육성하였다<sup>3)</sup>. 육성조건은 Table 1에 나타낸 바와같이 냉각속도는 2.4°C/day, 결정의 회전속

도는 30~35 rpm, 냉각구간은 약 30°C, 수직온도구배는 0~1°C/cm, 수평온도구배는 1~2°C/cm 였다. 종자정은 <100>, <120>, <001> 세 방향의 작은 결정을 사용하였다.

결정 분리시 결정에 남아있던 용제를 물로 제거하고 알콜로 세척한 후 프리즘 면, {101}, {001} 면들의 표면형상을 반사 편광현미경을 이용하여 관찰하였다. 결정 표면의 높낮이는 초점을 변화시키고, 음영을 만들어 확인하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 종자정의 방향에 따른 외형변화

TSSG 법으로 육성한 NYAB 단결정을 Fig. 1에 제시하였다. Table 1에 나타낸 바와같이 결정외형은 육성조건에 관계없이 6개의 프리즘 면({110}&{2 $\bar{1}$ 0})과 6개의 {101} 면들이 주로 발달하였으나, 종자정의 방향에 따라 약간의 차이를 나타내었다. Fig. 2-(a)에 나타낸 것과 같이 <100> 또는 <120> 방향을 사용하여 육성시킨 NYAB 결정들은 R32 공간군이 갖는 이상적인 결정외형과는 다른 성장외형이 발달하였다. 동가의 {101} 면들인 (101), ( $\bar{1}$ 11), (0 $\bar{1}$ 1), (01 $\bar{1}$ ), ( $\bar{1}$ 0 $\bar{1}$ ), (1 $\bar{1}$  $\bar{1}$ ) 면들의 크기가 서로 다르고, 같은 면 간격을 갖는 프리즘 면들 - (2 $\bar{1}$ 0), (110), ( $\bar{1}$ 20), ( $\bar{2}$ 10), ( $\bar{1}$ 10), (1 $\bar{2}$ 0)-의 크기가 서로 다른 결정외형을 하고

Table 1. Growth parameters and results of NYAB crystal growth.

No.	seed orientation	crystal habit	relative size of each face	aspect ratio(c/a)
1	<100>	{2 $\bar{1}$ 0}+{110}+{101}	different	2.3~2.5
2	<120>			
3	<001>	{2 $\bar{1}$ 0}+{110}+{101}+{001}	almost equal	1.2~1.5

cooling rate : 2.4°C/day, rotation speed : 30~35 rpm  
vertical temperature gradient : 0~1°C/cm,  
radial temperature gradient : 1~2°C/cm,



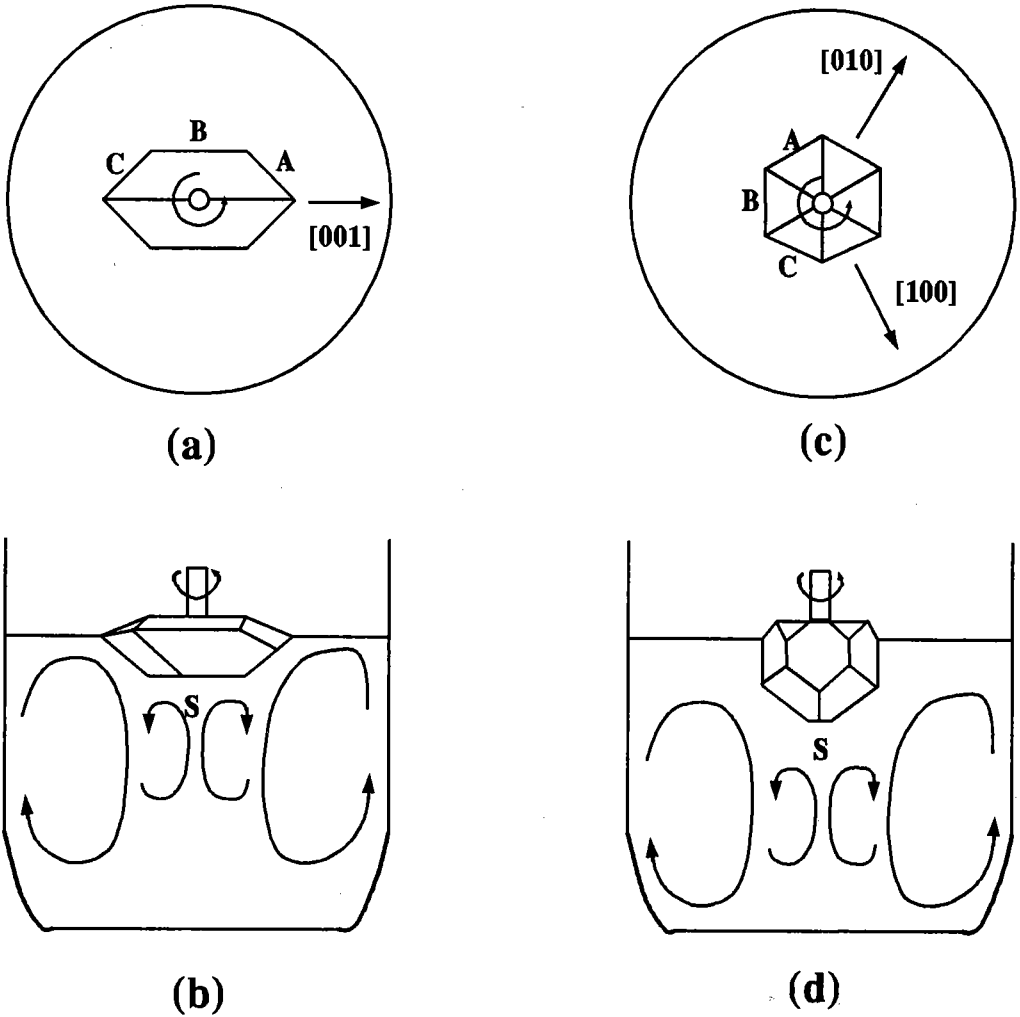


Fig. 3 Morphologies of NYAB crystal growing in the solution at different seed orientation. (a) top view, (b) side view in  $\langle 100 \rangle$  seed orientation, (c) top view, (d) side view in  $\langle 001 \rangle$  seed orientation. S : stagnant region.

에 의한 용액의 흐름이 차이를 보이게 된 것이다.

종자정의 방향이  $\langle 100 \rangle$ 인 경우는 Fig. 3-(a), (b)에 나타난 바와 같이  $\langle 001 \rangle$ 방향에 더 길게 발달한 육각형이 회전하는 것과 같은 형태이다. 표면에서의 성장이 용액속으로의 성장보다 빠르게 일어나기 때문에  $\langle 001 \rangle$  방향으로 더 길게 육성된 결정이 회전할때 용액과 접하는 A, B, C 지역은 서로 다른 용액의 흐름이 형성될 것이다. 서로 다른 용액의 흐름은 각각의  $\{101\}$  면과 프리즘 면에 걸리는 과포화도의 차이를 발생시킬 것이다. 과포화도가 크게 형성된 면은 성장속도가 빨라

저서 면의 면적이 작고, 과포화도가 작게 형성된 면은 성장속도가 느려져 표면적이 넓게 발달하였다고 생각할 수 있다. 이와같은 과포화도의 불균일을 줄여주기 위해 종자정의 회전 방향을 주기적으로 바꾸어 주며 결정을 성장시켰다. 성장된 결정에서  $\{101\}$  면들의 표면적이 거의 같게 발달하였다. 그러므로 성장하는 결정의 회전주기를 바꾸어 주면  $\{101\}$  면에 접하는 용액의 흐름을 바꾸는 것이고 이는 면성장 속도를 일정하게 하는 역할을 한다고 볼 수 있다.

Fig. 3-(c), (d)와 같이  $\langle 001 \rangle$  종자정을 사용하는 경

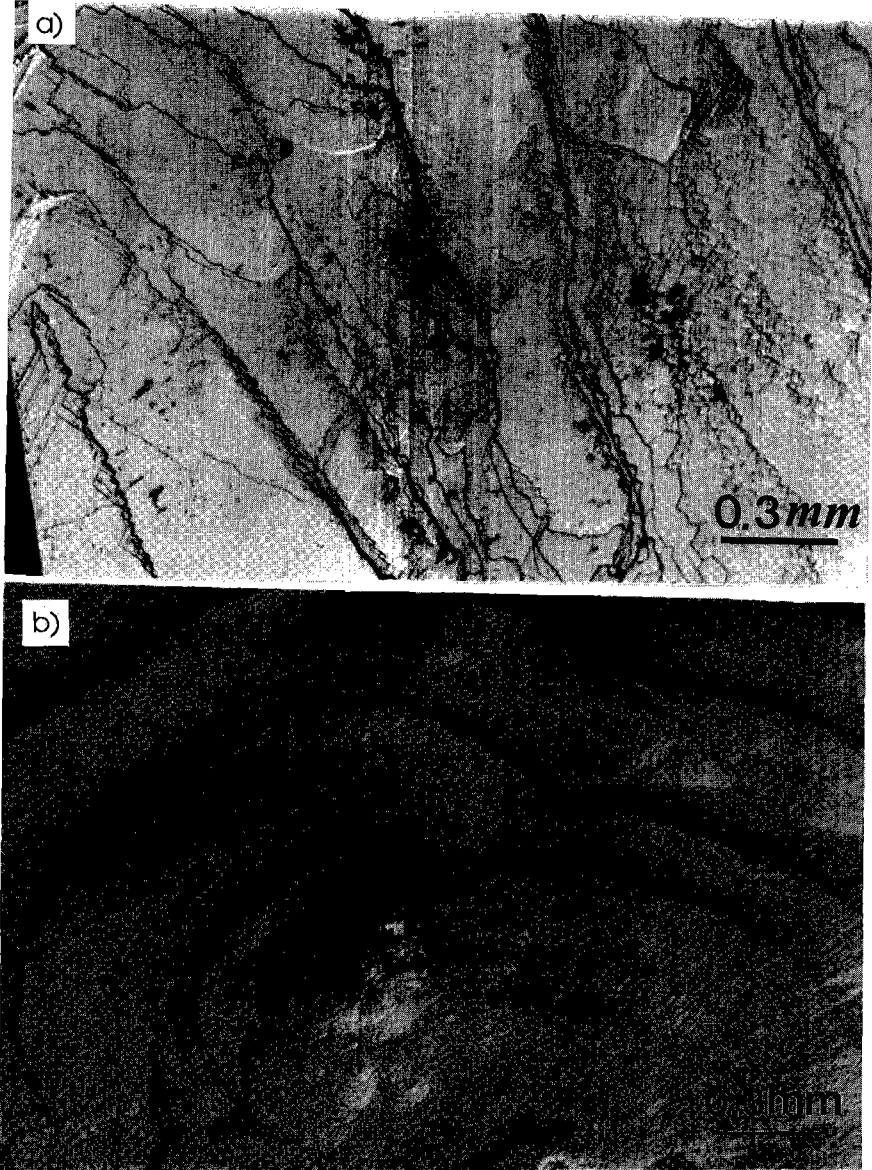


Fig. 4 Surface morphologies of NYAB crystal grown at  $\langle 100 \rangle$  seed orientation ; (a) rhombic face, (b) prismatic face.

우 수평방향으로 거의 같은 속도로 프리즘면이 성장하였다. 여섯개의 프리즘 면은 면각이  $120^\circ$ 로 거의 등각외형을 가지고 있어 Fig. 3-(a)와는 달리 각 지점의 용액흐름이 비슷하게 형성될 것이다. 그러므로 각각의 프리즘 면에서의 과포화도가 거의 같게 형성되고 그 결과 Fig. 2-(b)와 같은 결정외형을 형성한다고 볼 수 있

다.

종자정의 방향을  $\langle 001 \rangle$ 로 하여 성장시킨 결정에서는  $\{001\}$  면이 발달하였다. 종자정의 방향이  $\langle 100 \rangle$  또는  $\langle 120 \rangle$  방향일 때는  $\langle 001 \rangle$  방향으로의 성장속도가 빨라  $\{001\}$  면이 나타나지 않지만,  $\langle 001 \rangle$  방향으로 성장시킨 경우는  $\langle 001 \rangle$  방향으로의 성장속도가 억제

장시 발생하는 결정화 잠열이 용액표면에서 방출이 용이하므로 결정화를 촉진시킬 것이다. 그러므로 용액에 수평한 방향으로의 성장이 수직방향에 비하여 빠르게 진행할 것이다. 둘째 강제대류에 의한 정체지역(stagnant region)을 생각할 수 있다. 정체지역은 회전체의 아랫부분에 형성되고 이 부분은 결정의 다른 곳에 비하여 낮은 과포화도를 갖는다. 이러한 이유로  $\langle 001 \rangle$  방향의 성장이 억제된 것으로 생각하였다.

### 3.2. 표면형상 및 면성장기구

결정의 표면형상은 종자정의 방향에 따라 변화하였다. Fig. 4는 종자정의 방향이  $\langle 100 \rangle$ 일 때 성장된 결정의 표면을 반사 현미경으로 관찰한 것이다. Fig. 4-(a)에 나타낸 바와 같이  $\{101\}$  면의 표면형상은 성장계단이 주로 발달하였다. 이와 같은 성장계단은  $\{101\}$  면이 주로 이차원핵 생성에 의하여 성장했음을 보여주는 것이다.

프리즘 면에서는 주로 나선형 전위에 의한 성장이 관찰되었고 부분적으로  $\{101\}$  면에 평행한 표면 줄무늬를 나타내고 있었다. 그러나 Fig. 4-(b)에서 보듯이 프리즘 면에 발달한 성장구릉은 낮은 과포화도에서 나타나는 성장구릉이 아니라 불안정한 결정성장시 나타나는 거시적인 나선형 계단으로 형성되어 있다. 이와 같은 표면형상은 block structure와 비슷한 형태를 하고 있다<sup>6)</sup>. 이와같은 표면형상은 결정의 회전에 의한 용액의 흐름이 시간에 따라 매우 불안정한 상태로 변화했음을 나타내는 것이다. 이러한 용액의 흐름은 일정한 정류가 아니라 불규칙적으로 변하는 와류일 것이다. 그러므로  $\langle 100 \rangle$  종자정으로 결정육성시 프리즘 면은 와류의 영향을 많이 받았고 그 결과 거시적인 나선형 계단의 형태를 보여준다고 볼 수 있다. 국부적인 성장의 불안정성으로 인하여 용액의 혼입이 발생하였고, 결정의 품질이 저하된 것으로 생각할 수 있었다.

종자정의 방향을  $\langle 001 \rangle$  방향으로 하여 육성한 결정의 표면사진을 Fig. 5에 나타내었다.  $\{101\}$  면과 프리즘 면 모두 나선형 전위에 의한 성장구릉은 관찰되지 않고 이차원적 핵 생성에 의한 성장에 의한 성장계단이 많이 관찰되었다.  $\{101\}$  면위에 발달한 성장계단은 일

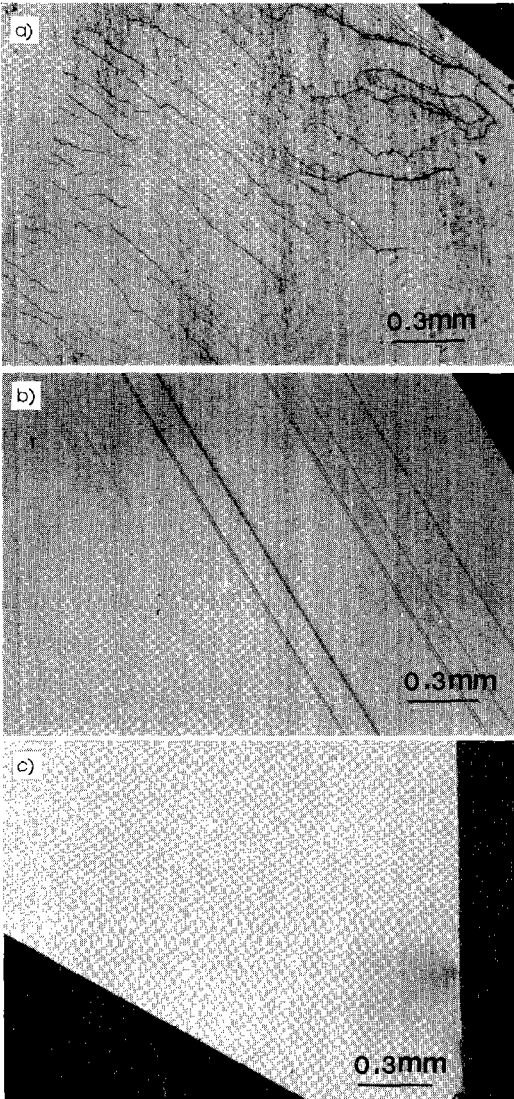


Fig. 5 Surface morphologies of NYAB crystal grown at  $\langle 001 \rangle$  seed orientation ; (a) rhombic face, (b) prismatic face, (c)  $\{001\}$  face.

되어  $\{001\}$  면이 나타난다고 생각된다. Table 1에 나타낸 바와같이 성장된 결정의 외형비(c/a)도  $\langle 001 \rangle$  방향으로의 성장이 억제된 것을 보여준다.  $\langle 001 \rangle$  방향으로 성장속도가 억제된 것을 두가지로 생각하였다. 결정성

정한 방향성이 없게 형성되어 있지만 프리즘 면위에는 이웃하는 {101} 면들과 평행한 직선으로 발달해 있음을 볼 수 있다. 이는 프리즘면 위에 2 차원 핵이 생성된 후 <211>과 <122> 방향으로의 성장이 우선적으로 일어나고 면전체로 성장된 결과로 볼 수 있다. <100> 종자정을 사용해 성장시킨 결정의 프리즘 면과는 달리 표면줄무늬 만이 발달하였고 매우 안정된 깨끗한 결정 표면을 나타내고 있다. 이는 <001> 방향의 종자정을 사용할 때 안정된 성장이 가능하고 결정결함이 적은 깨끗한 결정을 육성시킬 수 있음을 나타낸다.

<001> 종자정으로 육성할 때 발달하는 {001} 면의 표면형상에서 Fig. 5-(c)와 같이 나선 전위에 의한 성장 구릉이 관찰되었다. <001> 방향은 3 회전축을 가지고 있으므로 결정성장시 결정에 흡착되는 성장단위가 나선형으로 붙을 수 있기 때문에 다른 방향에 비하여 성장이 쉬운 방향일 것이다. 특정한 방향으로의 온도구배가 없는 일정온도 대역에서는 <001> 방향이 다른 방향에 비하여 성장이 빠르게 일어나고 {001} 면은 나타나지 않는다. 그러므로 {001} 면이 발달하고 표면에서 성장구릉이 관찰된 것은 <001> 방향으로의 과포화도가 매우 낮고 성장이 억제된 것을 의미하는 것이다<sup>5)</sup>.

#### 4. 결 론

성장된 결정의 외형은 종자정의 방향에 의해 많은 영향을 받았다. <100> 종자정으로부터 성장된 결정은 <001> 방향으로 성장이 빠르게 일어나 <001> 방향이 길죽한 외형을 하고 {210}, {110}, {101} 면들이 발달하였다. 또한 결정학적으로 동가면인 각면들의 크기가 서로 다르게 발달하였다. <001> 종자정으로부터 성장된 결정은 동가면들의 크기가 거의 비슷하였고 {001} 면이 함께 발달하였다. 과포화도의 균일도와 결정성장 기구는 성장된 결정의 표면을 관찰함으로써 알 수 있었다. 종자정의 방향이 <001> 일 때 성장된 결정의 전 표면에 일정한 과포화도를 줄 수 있는 용액흐름을 만들 수 있었고, 결정 일부부분으로의 성장을 억제시켜 {001} 면이 발달하도록 하였다.

종자정의 방향에 따라 다르게 나타나는 결정의 외형은 용액의 흐름을 제어하고, 용액의 흐름은 과포화도의 균일도를 제어하여 결정 성장에 영향을 미치는 것으로 해석할 수 있었다.

#### 감사의 글

본 연구는 과학기술처 지원 선도기술개발사업의 연구비로 수행되었으며 이에 감사드립니다

#### References

1. L. M. Dorozhkin, I. I. Kuratev, 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 (1981) 555.
2. 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 (1989) 132.
3. D. Y. Choi, S. T. Jung, S. E. Park and S. J. Chung, "Growth of Nd:YAl<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> single crystal for green laser generator", *J. of the Korean Ceramic Society* (in press.).
4. I. Sunagawa, "Morphology of Crystals" (Terra Scientific Publishing Co., 1987) p. 321-326.
5. D. Elwell and J. J. Scheel, "Crystal Growth from High-Temperature Solutions" (Academic Press, 1975) p. 239-257.
6. K. Sangwal and R. R. Clemente, "Surface Morphology of Crystalline Materials" (TransTech Public, 1991) p. 133-135.