Korean J. Crystallography
Vol.9, No.1, pp.21~29, 1998

$LaSc_3(BO_3)_4$ 單結晶 성장조건

장영남 · 배인국 · 채수천 · *Zavartsev, Yu.D.
한국자원연구소 단결정육성팀,
General Physics Institute, RAS, Russia

The effect of Thermal Distribution on $LaSc_3(BO_3)_4$ Crystal Growth by Cz Method

Y. N. Jang, I. K. Bae, S. C. Chae and *Zavartsev Yu.D.
Korean Institute of Geology, Mining & Materials, 30 Kajung Dong, Yusung Ku, Taejon, Korea
**General Physics Institute of RAS, 117942 Moscow, Russia*

요 약

현재까지 알려진 마이크로 레이저 호스트용 물질 중에서 가장 우수한 물리적 특성을 갖고 있는 $LaSc_3(BO_3)_4$를 융액 인상법 조건하에서 단결정으로 육성시킬 수 있는 최적 성장조건을 규명하고자 하였다. 우선 $LaSc_3(BO_3)_4$의 용융특성을 규명하기 위해 DTA에 의해 $La(BO_3)$-$Sc(BO_3)$계의 상평형도를 작성한 결과, 이 2성분계에서 $LaSc_3(BO_3)_4$는 유일한 중간상(Intermediate phase)이었으며, 용융 전에 1495±2℃에서 $Sc(BO_3)$와 융액으로 분리되는 비조화 분해반응(peritectic reaction)을 나타내었다: $LaSc_3(BO_3)_4$=$Sc(BO_3)$+melt 히타 및 도가니의 상호관계와 단열 혹은 보온상태를 적절히 조절함으로써, 성장로의 열구조를 단결정 성장에 적합하게 하기 위해 열전대를 애프터히타 최상부로부터 융체 내부까지 상승 또는 하강시키면서 4개의 열 구조에 대해 온도분포와 온도구배를 측정 및 산출하였으며, 장단점을 비교하여 최적 성장조건을 확립하였다. $LaSc_3(BO_3)_4$는 부조화 용융특성이 있으므로 화학양론적 조성에 $La(BO_3)$를 다소 추가하여 특정 성분의 융액을 만들고, 인상속도를 0.7 mm/hr 이하, 회전속도는 7~10 rpm의 환원조건 하에서 단결정을 성장시킬 수 있었다. 또한 결정성장때, Ir 및 백금 도가니를 사용할 수 있으나, 도가니의 수명은 가열/용융/냉각 주기가 최대 8~10회이다. 실험 결과 배플판 직경 등의 애프터 히타의 구조를 변화시킴으로써, 도가니 상부의 온도를 50~100℃ 증가시키는 것이 가능하였으며, 수직 및 수평적 온도구배는 배플판의 직경에 정비례하여 증감하였고, 특히 수평적 온도구배는 열구조에 대한 의존성이 크다는 것이 확인되었다.

Abstract

The rare-earth orthoborate family, $RM_3(BO_3)_4$ is known to be the most promising material for the microlaser host. To grow $LaSc_3(BO_3)_4$ single crystal, the phase relation of the system $LaBO_3$-$ScBO_3$ was investigated by DTA method. $LaSc(BO_3)_4$ was the unique intermediate compound in the binary system the peritectic reaction point of which was 1495± 2℃. Owing to the peritectic behavior of the compound, the crystal growth of the rare-earth Sc-borate was carried out by pulling from the melt-solution of $La_{1+x}Sc_{3-x}(BO_3)_4$. The optimal conditions for the growth of $LaSc_3(BO_3)_4$ were determined by traditional CZ method: pulling speed 0.7 mm/hr, rotation speed 7~10 rpm under reduction condition. Pt and Ir crucibles could be used for about 8~10 times of growth. The effect of thermal configurations on the temperature distribution was investigated. A special two-coordinate manipulator was made for the precise movement of thermocouples from the melt to the top of the furnace for several thermal configurations. The radial gradient on the melt surface depends strongly on the construction of the afterheater. On the other hand, the axial gradient was mainly

propotional to both the opening degree of baffle plate and the mutual positions of crucible and heater.

1. 서 론

Nd 마이크로 레이저 모체(host) 결정으로 현재 상업적으로 개발된 단결정들은 YAG($Y_3Al_5O_{12}$), YLF($YLiF_4$), YVO_4 등이 있다. 이 결정들의 연마 및 코팅 가격은 저렴하지만 모두 Nd 도핑 농도(≈1%)가 낮기 때문에 레이저 여기를 위해 두꺼운 시료(≈5 mm)가 요구되고, Laser Diode로부터 분산되어 나오는 레이저를 집중하기 위해 부가적인 광학 구성요소들이 필요하며 또한 두꺼우므로 단일 모드 조작이 어렵다[1]. 따라서 낮은 여기 출력(<100 mW)에서 레이저의 효율을 향상시키기 위해 낮은 閾値(threshold)와 높은 경사효율(slope efficiency) 즉, 유도방출단면적 수명積(emission cross section lifetime product: $\sigma \cdot \tau$)을 최대로 하는 새로운 물질을 찾을 필요성이 있다.

최근 Matsushita, Ltd. Japan에서는 0.5 mm 두께의 3% Nd:YVO_4, Type II KTP와 50 mW 레이저 다이오드를 사용하여 높은 파장변환 효율(11 mW 혹은 22%)을 보고하였으며[2] St. Andrews University에서는 10개의 triple 0.5 W diode array로 펌핑하여 50 mW 녹색 레이저의 단일 모드출력을 보고하였다.

최적의 레이저 호스트용 단결정은 투명도가 높고, 높은 흡수와 유도방출 단면적[3], 높은 Nd 분산계수, 성장의 용이성 및 경제성 등이 실용화의 전제조건인데, 이러한 조건을 만족시키는 소재로서 Nd-$YAl_3(BO_3)_4$ 및 Nd-$LaSc_3(BO_3)_4$을 포함하는 $RM_3(BO_3)_4$ 계열의 단결정(R: 희토류원소, M: +3의 금속원소)이 최근 활발히 연구되고있다. 특히 $YAl_3(BO_3)$와 비교하여 $LaSc_3(BO_3)_4$은 Nd 분산계수와 비선형계수가 높으므로 diode pumping과 intracavity doubling용으로[4] 그리고 (Ce,Gd)$Sc_3(BO_3)_4$는 SHG 및 OPO용 단결정으로 적합한 것으로 판단된다.

따라서 본 연구에서는 당 연구소 단결정육성 연

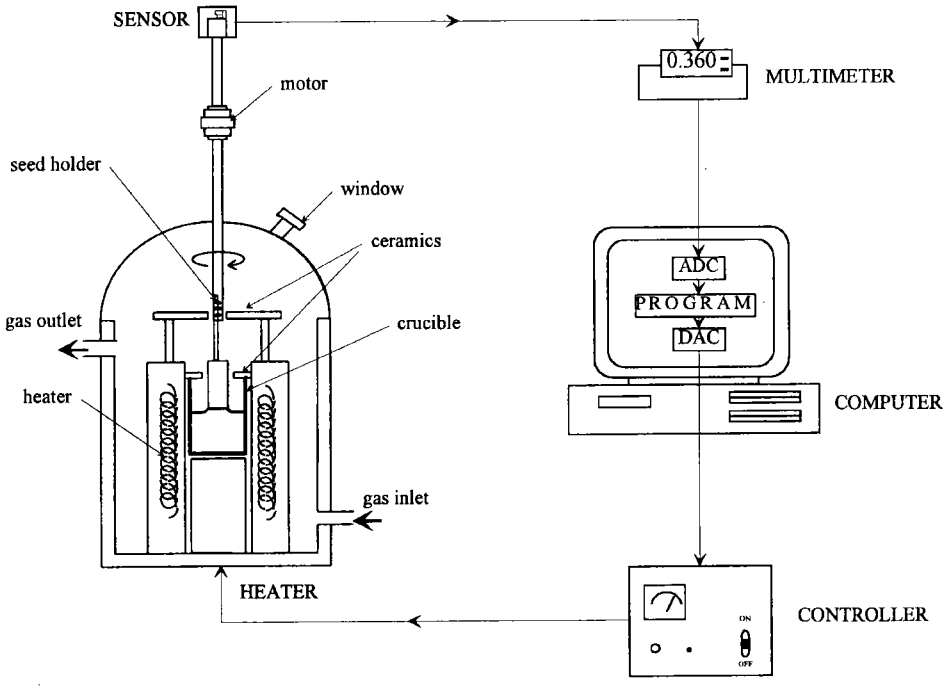

Fig. 1. The schematic diagram of crystal growth system.

구팀과 러시아 일반물리 연구소가 공동으로 LSB 단결정을 육성하고 이것을 이용하여 CW 50 mW SHG 녹색 레이져를 개발하고자 하였다. 본 논문에서는 단결정 성장조건 부분만 취급하며 기타 특성 규명 및 녹색 마이크로 레이져 개발에 대한 결과는 별도의 논문으로 준비하였다.

2. 결정성장시스템의 특징

본 연구를 위하여 사용된 CZ 장치는 인상장치(Pulling System), 성장로(Chamber & Furnace) 그리고 조절계(Controller) 부분으로 대분된다. 인상장치는 자동직경조절을 위한 무게 감지장치, 결정을 상승, 회전시킬 수 있는 장치, 그리고 성장로는 열을 공급하는 전기로와 결정성장시 필요한 분위기 조절 및 진공장치로 구성된다. 한편 조절계는 인상 및 회전장치, 무게감지장치 및 온도를 조절하는 부분과 전력공급장치 그리고 직경 자동제어용 컴퓨터 등으로 이루어져 있다(Fig. 1).

수냉을 위해 2중벽으로 되어있는 성장로는 세 개의 부분으로 분리가 가능하며, 최하부는 지지대(Table)에 안정하게 고정되어 있으며 진공장치(Vacuum Unit), 열전대, 압력계 등을 장착할 수 있도록 설계되었고, 도가니의 인상 및 회전이 가능하도록 해주는 특수장치와 연결될 수 있는 Branch Pipe가 있다. 한편, 최상부에는 육성과정에서 육안관찰 혹은 비디오 촬영이 가능하도록 윈도우가 설치되어 있다.

직경자동제어장치에는 전원공급과 신호교신을 무접촉으로 실행함으로써 노이즈 문제를 획기적으로 향상시킬 수 있는 주파수 무게센서(Frequency Weighing Sensor)를 사용하였다[5]. 온도제어는 ±0.1℃ 오차범위의 Eurotherm 904 P를, 발열체는 $MoSi_2$를 장착하여 사용하였다.

3. $RM_3(BO_3)_4$ 융체특성

함 희토류 orthoborate 계통의 $RM_3(BO_3)_4$ 화합물(R: 희토류원소, M: +3의 금속원소)들은 huntite 결정구조(R32)(Fig. 2)를 가지며, 고체 상태에서 모든 B^{3+} 이온들의 대칭특성은 평면 삼각형의 중심에 위치하는 것이다. 그러나 온도가 비조화 분해반응점에 도달하면 $RM_3(BO_3)_4$의 용해가 시작되면서 융액에는 lamination 현상과 유리체가 형성될 것이고, 이 결과 끝없는 3차원적인 망상구조$(MB_2O_6)_\infty$가 야기될 것이다. 이러한 망상구조는 metaborate glasses $(B_1B_2O_6)_\infty$의 일반적 특징으로서, 한 개의 B^{3+} 이온은 정사면체의 중심에, 그리고 다른 두 개의 B^{3+} 이온들은 평면 삼각형의 중심을 점한다[6,7]. 또한 Al^{3+} 혹은 Ga^{3+} 등의 금속이온들은 사면체 구조(tetrahedron site)를 선호하지만, huntite 구조에는 팔면체 결정구조 단위(Octahedron Unit)만 존재한다[8].

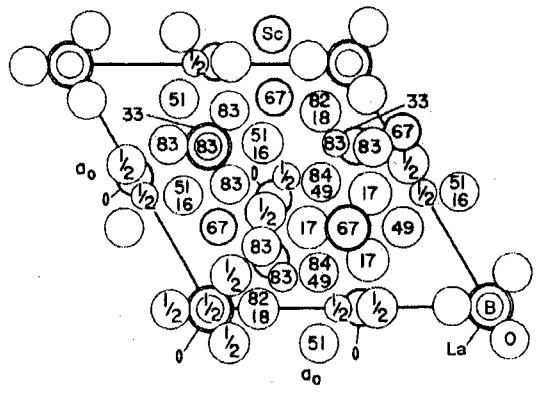

Fig. 2. A projection of the hexagonal (rhombohedral) structure of huntite[$LaSc_3(BO_3)_4$], along its principal axis[9].

결과적으로 고액계면에서 고체 액체 전이되는 과정 동안, 이온의 확산작용 보다는 상당한 에너지가 소모되는 재결정 작용이 우세하게 되므로 $RM_3(BO_3)_4$의 용융체가 결정화될 때 불안정하게 된다. 따라서 $RM_3(BO_3)_4$의 결정성장속도는 매우 낮게 되며, 성장된 결정에는 융액의 포유물이 쉽게 포획되고, 또한 쵸크랄스키법에 의한 성장자체가 매우 어렵다. 그러므로 $RM_3(BO_3)_4$ 단결정을 융액 인상법에 의해 성장시키기 위한 전제조건은 이 물질이 고온의 용융체에서 huntite 결정구조를 유지할 수 있어야 한다.

Al^{3+} 혹은 Ga^{3+}와 달리 Sc^{3+}는 다른 3가의 양이온들이 공존할 때 팔면체 구조(octahedron coordination)를 선호한다는 사실이 잘 알려져 있으므로, Al^{3+}를 Sc^{3+}로 치환하면 고온융액에서도 huntite 구조가 안정화될 수 있으며 또한 이온반경이

큰 Sc^{3+}가 치환되려면 결정격자가 팽창되어야 하므로 이온반경이 큰 La^{3+} 역시 치환될 수 있을 것이다. 따라서 쵸크랄스키법에 의해 $LaSc_3(BO_3)_4$ (이하 LSB로 표기)를 성장시킬 수 있을 것으로 판단할 수 있다.

4. $LaBO_3$-$ScBO_3$ 시스템의 상관계

$LaBO_3$-$ScBO_3$ 시스템의 상관계를 규명하기 위해 $ScBO_3$ 30, 50, 60, 80 mol%에 대해 DTA(Differential Thermal Analysis) 실험을 실시하였다. 사용된 기기는 러시아 일반물리 연구소에서 자체 제작된 것으로 최대 가열온도는 1,600℃였다. 1000℃로 공기 중에서 반응시켜 산화물을 합성하여 시료를 제작하고 합성된 시료 0.1 g을 커다란 Pt/Rh 용기 내의 소형 백금용기에 넣어 공기 중에서 3℃/hr 가열하였다. 과냉각 현상(수 100℃까지 가능)을 억제키 위해 냉각속도를 1℃/min로 하고, 융액 내의 핵 형성을 위해 소량의(≈0.1 Wt%) 초기성분 분말을 교반기가 장착된 모세관을 통해 융액에 첨가하였다. 실험 결과는 Fig. 3와 같다. 이 2 성분계에서 공융점(Eutectic Point)은 약 1390℃/$Sc(BO_3)$-40%에 존재하였고 화학양론적 조성의 LSB가 유일한 중간상(Intermediate Phase)이었으며 용융 전에 1495℃에서 $Sc(BO_3)$와 융액으로 분리되는 비조화 분해반응(Peritectic Decomposition)을 하였다.

$$LaSc_3(BO_3)_4 = Sc(BO_3) + \text{melt}$$

전술한 바와같이 LSB는 비조화 분해반응 특성 때문에 재구성형 상전이(Reconstructive Phase Transition)를 하지만, 비조화용융점이 $LaSc_3(BO_3)_4$ Isopleth로 부터 1 mol% 이내에서 이탈하므로 $YAl_3(BO_3)_4$ 경우와 달리 LSB는 용융체로 부터 인상법에 의해 성장될 가능성이 있다. 결정성장을 위해서는 융액의 화학조성을 적절히 조절한 솔벤트, 즉 Solution-melt가 필요하며, 이러한 종류의 융액에 의해 결과적으로 물질의 융점이 낮춰지고 바람직하지 않은 상전이도 피할 수 있다. 본 연구에서는 LSB 성분에 $LaBO_3$를 다소 첨가함으로써 융액조성을 $ScBO_3$-$LaBO_3$ 이성분계 시스템에서 공융점 쪽으로 이동시켰다(Fig. 3 Point A).

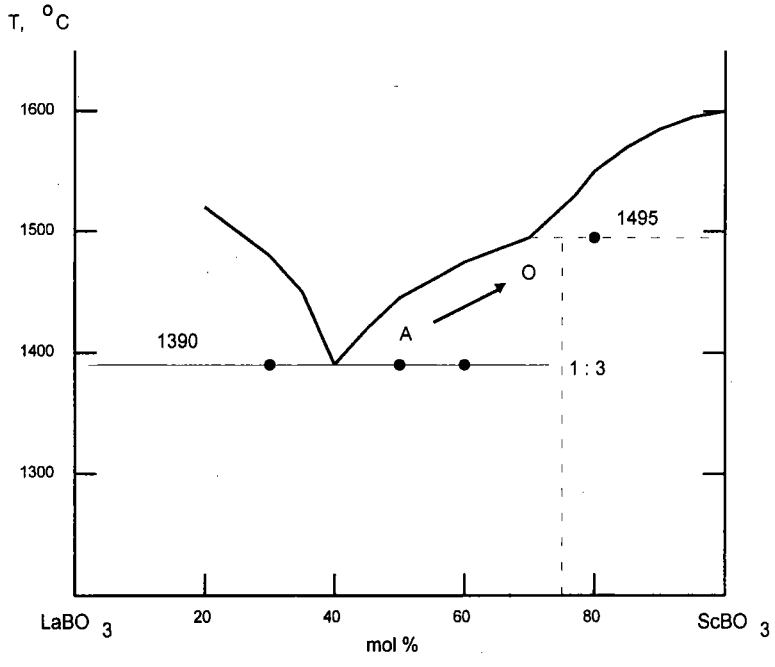

Fig. 3. Tentative phase diagram of the $LaBO_3$-$ScBO_3$ system deduced from the DTA data. The closed circles represent the experimental data: 30, 50, 60 and 80 mol% $ScBO_3$.

5. 열 구조(thermal configuration)와 온도구배

단결정 성장을 위한 예비실험을 RF 히타를 사용하여 시도해 본 결과 LSB는 낮은 온도구배 조건에서의 성장이 유리하므로 수퍼칸탈 발열체와 애프터히타를 적절히 배열하여 성장로를 자체 설계하였다. 알루미나 세라믹 단열재를 원통형으로 만들어 수퍼칸탈 열선 6개를 대칭적으로 배열한 후 백금도가니를 로의 중심에 위치시키고 알루미나 치밀체 및 다공질 알루미나를 그 위에 놓아 Fig. 4의 기본 성장로를 제작하였다. '커버'(cover)와 배플판(baffle plate)은 각각 다공질 알루미나와 알루미나 치밀체를 가공하여 제작되었다.

발열체 조절용 B 타입(Pt/PtRh)의 열전대 'Cont'는 도가니 벽면으로부터 5~6 mm인 지점에 발열체와 나란히 설치되었고 이와는 별도로 융체 온도변화를 점검하기 위한 제 2의 열전대 'Extra'를 도가니 밑에 장착하였다. 한편, 제 3의 열전대 'Exp.'를 종결정 홀더(crystal holder)에 장착하여 하강 혹은 상승시키면서 온도분포를 측정하였으며, 이때 평형상태 도달을 위해 각각의 측정점에서 5~10 분간의 휴지기간을 두었다. 가열방법은 시스템의 열적 평형을 고려하여 1,200℃까지는 300℃/hr, 1,200℃에서 1,500℃까지는 150℃/hr, 1,500℃에서 최고온도까지의 평균 승온속도는 20℃/hr로 가열하였다. 도가니는 순수백금과 Ir 재질을 실험조건에 맞게 선택하여 사용하였다. 용융 및 온도분포 측정실험은 Fig. 4의 성장로에서 알루미나 세라믹을 이용하여 분위기 가스의 순환 및 단열정도를 변화시킴으로써 4가지 타입의 열구조에 대해 실시하였다.

제 1 실험은 기본 성장로(Fig. 4)의 열 구조(thermal configuration)에서 백금도가니를 충진시키는 동안 예비적으로 실시하였다. 배플판의 개공률은 약 77%이었다. 열전대 'Exp'와 상부 융체표면 사이의 거리는 50 mm로 유지시키고 온도를 T_{Cont}= 1,550℃까지 가열하였다. 이때 충진물은 용기의 바닥 근처에서 일부분만 용융되었으므로 제 1 실험의 열 구조는 온도구배가 크고 백금용기는 과열된 것을 시사하는 것이다. 400℃부터 용융점까지 15회 온도분포를 측정한 결과 온도차는 450~480℃ 범위였으므로(수평적 온도구배는 48~50℃로 추산됨), 온도구배가 백금 도가니에 대해 매우 큰, 'cool condition'이 형성되었음을 알 수 있었다.

제 2 실험의 성장로는 기본 성장로(Fig. 4) 상단부에 '커버'를 2개 추가하고 백금 도가니 위에 제 1 실험과 같은 직경의 배플판으로 구성하였다. 온도를 T_{Cont}=1,570℃까지 제 1 실험과 동일하게 가열한 후, 평형을 위해 2시간 동안 유지하였다. 이 온도에서 도가니 내의 충진물은 완전히 용융되지 않았으나 물질의 표면은 시각적으로 균질하였으므로, 결정성장을 위한 충분한 온도는 5℃ 더 높은 것으로 판단되었다.

2차 실험조건에서의 온도분포 측정실험 결과 융

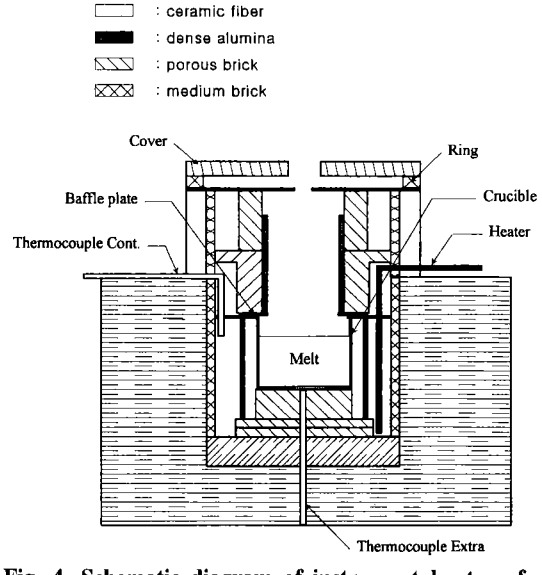

Fig. 4. Schematic diagram of instrumental set-up for the Czochralski crystal growth designed in this study.

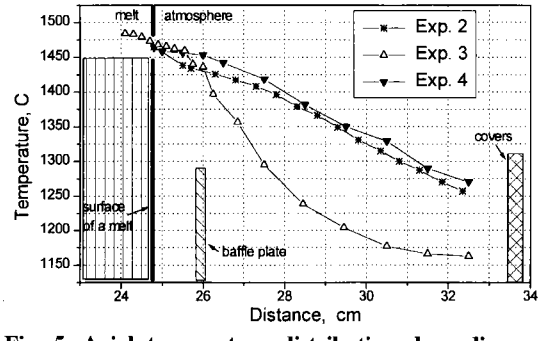

Fig. 5. Axial temperature distribution depending on the various thermal configurations.

체의 표면으로 부터 애프터히타 최상부까지 매우 균질하게 온도가 분포하여 융체에서 상부로 갈수록 직선상으로 온도가 감소하는 양상을 나타내었다 (Fig. 5). 열전대 'Cont'와 'Exp' 사이의 평균차이는 410~430℃로서 제 1 실험에 비해 40~50℃ 감소하였다. 수직 온도구배(axial temperature gradient)는 배플판 상부에서 대체로 일정하여 30℃/cm였으며 배플판 부근에서는 15~30℃/cm로 감소하다가 융액표면에서는 40℃/cm로 다시 증가되었다(Fig. 6). 그러므로 제 2 실험에서의 온도분포 및 구배는 결정성장과정 및 성장 후의 열적 조건으로서 적당한 것으로 판단되었다.

제 3 실험은 융액 표면에서의 수평적인 온도구배(radial gradient)를 감소시키기 위해, 배플판의 내경을 제 2 실험조건에서와 비교하여 1/2 정도로 축소하였다. 제 1 및 2 실험과 동일한 과정으로 가열한 결과 T_{cont}=1,562℃에서 충진물이 완전히 용융되었음이 확인되었다. 그 후, 온도를 3℃/hr 속도로 하강시키면서 열전대 'Exp'를 융액 속으로 매시간 1~2회 'dipping' 하였으나 20℃ 하강 때까지 열전대에서의 seeding 현상은 확인할 수 없었으며 25℃를 냉각시켰을 때 융액 표면의 고화가 시작되었다. 이러한 현상은 도가니의 하부 온도가 상부에 비해 낮았기 때문으로, 고화작용으로 인한 발열반응이 도가니 상부보다는 오히려 하부에 존재하므로 융액 표면의 화학조성은 Fig. 3에서 볼 때, 왼쪽으로 움직여 물질의 융점이 감소된 것이다. 따라서 제 3 실험조건은 "Very Warm Condition"에서 이루어졌다

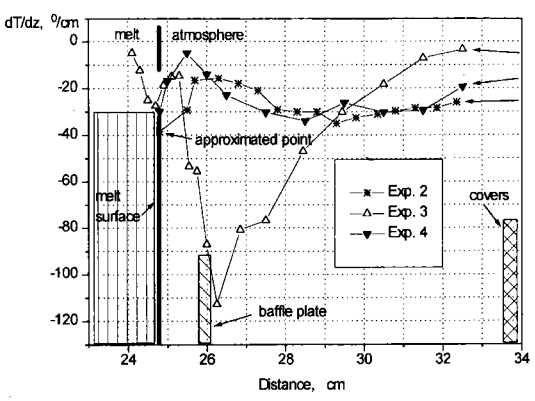

Fig. 6. Distribution of an axial temperature gradients depending on the various experimental conditions.

고 판단되었다.

제 3 실험조건에서의 열전대 'Cont.' 와 'Exp.' 사이의 평균차이는 320~350℃였으며 제 1 실험조건에서의 데이터에 비해 80~90℃ 감소하였다. 융액 상부와 융액 내의 온도분포를 측정한 결과(Fig. 5) '커버'로부터 배플판 방향으로 갈수록 온도가 2차 실험에 비해 다소 급진적으로 증가하며 배플판 근처에서는 갑작스런 온도증가가 있었고, 융액 표면에 접근할수록 온도변화는 작아졌다. 그러므로 이 조건에서 단결정을 성장시킨다면 인고트에 균열이 발생할 수 있다.

제 3 실험조건에서의 수직적 온도구배를 계산한 결과, '커버' 직하부에서는 5~10℃/cm로 매우 낮았으나 하부로 이동할수록 온도구배는 급격히 증가하여 배플판 직상부에서는 110℃/cm에 달했다. 그러나 배플판을 기준으로 온도구배는 다시 급격히 감소 하여 융액표면 직상부에서는 15℃/cm, 표면에서 25℃/cm 그리고 직하부에서는 24℃/cm였고 융액표면으로부터 도가니 바닥 방향으로 갈수록 구배는 점진적으로 감소하여, 융액표면으로부터 10 mm 하부에서는 거의 0℃/cm가 되었다. 그러므로 제 3 실험조건에서의 열구조는 백금도가니의 안전성을 보장할 수 있었으나, 단결정 성장은 부적합하였다.

제 4 실험은 "Warm" 조건에서 실시하였다. Fig. 4의 상부 최상단에 '커버' 한 개와 ring을 추가하였고, 또한 도가니 직상부에 위치한 배플판의 직경을 3 차 실험에 비해 다소 증가시켰다. T_{cont}=1585℃에서 충진물의 표면을 제외하고 용융되었으며 2 시간 유지시킨 뒤 2℃/hr 속도로 다시 상승시킨 결과 T_{cont}=1587℃(T_{exp}=1473℃)에서 완전히 용융되었다. 용융이 완료되었을 때 열전대 'Exp'를 융액표면에 접촉시키고 $La_{1+x}Sc_{3-x}(BO_3)_4$의 융점측정을 시도하였다. ±2℃ 온도범위에서 가열 및 냉각시키면서 관찰한 결과 융점은 다음과 같다 :

$$T_{melt} = T_{exp} + T_{room} - T_{overheat}$$
$$= 1473 + 20 - 5(\pm 2) = 1488 \pm 2℃;$$

즉, LSB 성분에 $LaBO_3$가 다소 첨가됨으로써 solution-melt의 융점은 화학양론적 LSB에 대한 DTA의 결과와 비교할 때 7±2℃ 낮아졌음을 알 수

있다. 한편 열전대의 끝을 융액 표면과 접촉후 온도를 1℃/hr 속도로 하강시키면서 종결정 홀더를 상승시킨 결과 T_{cont}=1584℃부터 LSB 결정성장이 시작되었다.

제 4 실험조건에서의 온도측정 결과, 열전대 'Cont'와 'Exp'의 평균차이가 360℃였다. 성장로의 온도분포는 제 2 실험결과와 유사하게 평탄하여 융체에서 상부로 갈수록 점차 온도가 감소하는 양상을 나타내었다(Fig. 5). 수직 온도구배는 '커버'에서 배플판까지 대략 일정하게 30℃/cm였으며 배플판과 융액 사이에서 5~10℃/cm로 감소하였지만 융액 표면의 온도구배는 20~30℃/cm였다(Fig. 6). 융액 표면에서의 이러한 구배값은 결정성장을 위해 비교적 높은 구배값은 아니지만, 인상속도를 1 mm/hr 이하로 낮추면 단결정이 성장될 수 있을 것으로 판단되었다. 따라서 제 4 실험조건은 백금 도가니의 안정에 대해 적합하고 쵸크랄스키법에 의한 결정성장도 가능하다고 판단되었다.

각각의 실험조건에 대해 수평적 온도구배를 히타의 온도 T_{cont}와 융액표면 중앙에서의 온도차이(T_{exp})로부터 산출했으며 융액표면의 온도를 측정하지 않은 경우는 수직적 온도구배 값으로부터 역산하였다. Fig. 7에서 볼 수 있듯이 수평적 온도구배는 배플판의 직경에 비례하여 증감하였고, 제 1 실험과 제 2 실험의 경우와 같이 동일한 배플판을 사용하더라도 상부 최상단에 위치하는 '커버'의 재질 및 수 등의 열 구조에 대한 의존성이 크다는 것이 확인되었다.

6. 결정 성장실험

온도와 B_2O_3 증기압의 관계는 $\log P(atm) = -19{,}000/T + 7.771$(온도범위: 1,141℃~1,354℃) 이므로 1,350℃에서 B_2O_3,의 증기압은 1.99×10^{-4}에 해당한다[7]. LSB를 성장시키기 위한 온도구배 측정 등 각종 예비실험 결과 B_2O_3 성분의 증발량은 실험조건, 특히 온도구배에 정비례하여 증감하였다. RF 발열체, Ir 도가니, He 분위기(O_2 비율: 1~2%) 그리고 온도구배가 약 100℃ 정도일 때, B_2O_3의 손실은 약 20시간 동안 14~15%로 가장 현저하였으며 $MoSi_2$ 발열체, Ir 도가니, Ar 분위기(O_2 비율: 1~2%) 그리고 온도구배 약 35℃ 정도의 실험조건에서는 약 12~13%에 달했다. 그리고 $MoSi_2$ 발열체, Pt/PtRh 도가니, 공기중, 온도구배 약 30℃의 조건에서는 약 10%의 B_2O_3가 증발되었으므로 성장실험에서는 각각의 조건에 따라 B_2O_3의 증발량을 보상하였다.

LSB에 대한 열적 팽창 자료는 보고된 바 없으며 고체의 밀도가 액체의 밀도보다 낮다는 사실만 알려져 있으므로 도가니는 LSB가 액체에서 고체로 전이될 때 주로 변형될 것이다. 따라서 도가니의 수명을 고려하여 특히 융액의 냉각과정에서는 매우 완만한 속도로 온도를 하강하였다.

원료분말은 계산에 의해 평량, 가압하여 원통형($\phi15\times30$ mm)으로 성형한 후, 1,470℃에서 3번 열처리하여 성형체의 부피를 점차 줄이는 방법으로 도가니에 약 90~95%를 채웠다. 실제 단결정성장 실험에서는 본 연구에서 성장에 가장 적절한 것으로 판단된 3차 및 6차 실험의 성장로 구조를 선택하였으며 백금과 Ir 도가니를 사용하여 공기 중 및 환원 분위기에서 단결정성장 과정을 비교하였다.

백금 도가니의 경우: 도가니(Pt/Pt-$Rh_{10\%}$, $\phi70\times70$ mm)의 안정성을 고려하여 우선 배플판 내경을 제 2실험 조건에 비해 개공률을 75% 정도로 다소 축소하여 수행하였다. 이때 융액상부에서의 수평 및 수직적 열구배는 각각 30℃/cm 및 29℃/cm로 추정 (Extrapolation)되었다(Fig. 7, point A). 온도는 우선 Fig. 3의 점 A에 해당되는 T_{cont}=1,560℃ (융체표면 중심에서 1,460℃에 해당)까지 가열 후, $La_{1+x}Sc_{3-x}(BO_3)_4$의 비조화 분해반응을 위해 1 시간 유지시키고 다시 T_{cont}=1,590℃을 목표로 가열하였다. 이때 시스템의 발열체로부터 도가니까지의 열전달 반응시간은 20~30 min이었다. 용융은 T_{cont}=1,585℃에서 달성되었으며, Nd:LSB 종자결정을 융액표면을 향해 하강시키고, 표면 상부 10 mm 부근에서 수분간 정지시켰을 때 Nd:LSB 종자결정이 용융되었다. 융액 상부 수직적 온도구배의 값을 고려할 때, 융액의 과열은 5~7℃ 이상 초과하지 않았다고 판단되었지만 안정한 seeding 과정과 성장속도 증가를 위해 온도구배를 증가시키는 것이 바람직하였다.

융액표면에서의 수평 및 수직적 열구배는 각각 ≈32℃/cm 및 35℃/cm가 되도록 배플판 직경을 개

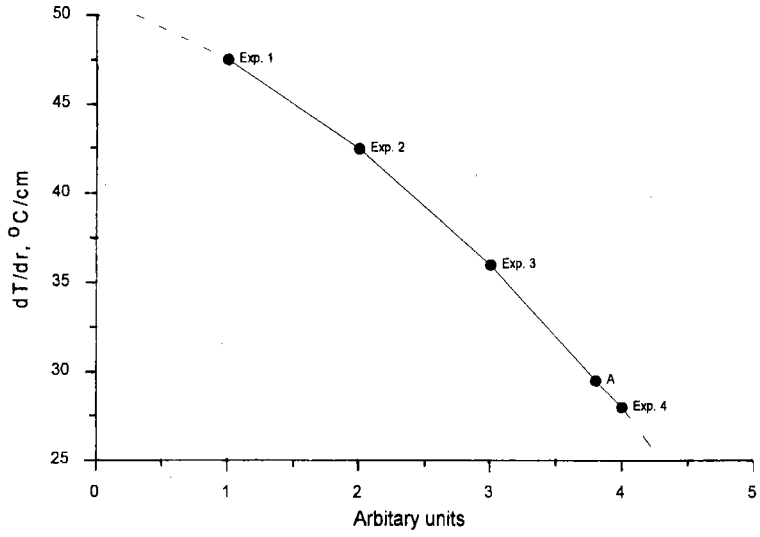

Fig. 7. The dependence of a radial temperature gradient on thermal configurations for experiment 1, 2, 3 & 4.

공률 77% 정도로 증가시키는 등 열구조를 조정하였다. 이러한 조건하에서 물질은 T_{cont}=1,590℃(도가니의 중심에서 T_{exp}=1,488℃)에서 균질하게 용융되었고, T_{exp}=1,446℃에서 Seeding을 할 수 있었다. T_{exp}=1,445℃에서 직경이 서서히 증가되었으므로 7~10 rpm으로 회전시키면서 1.5 mm/hr로 인상하여 20×30 mm의 다결정을 성장시킬 수 있었다.

백금 도가니로 LSB를 성장시킬 경우, 도가니의 최대수명은 가열/냉각 8~10회 정도이고 이때 도가니 직경은 8~10% 팽창하면서 파괴되었다. 따라서 백금 도가니는 낮은 온도구배 조건에서만 사용 가능하고 도가니 충진을 위한 가열작업을 고려한다면, 백금 도가니 1개로부터 최대 4개의 LSB 단결정을 성장시킬 수 있다고 판단된다.

이리듐 도가니의 경우: 백금 도가니의 제한적 사용성 때문에 55 mm×45 mm Ir 도가니에 90% 충진 후 백금봉을 종자결정으로 사용하여 단결정 성장을 시도하였다. 백금 도가니에 적합한 성장로의 열 구조 조건보다 안정한 seeding 과정을 위해 온도구배를 증가시키는 것이 바람직하므로 배플판의 내경과 애프터히타 부분의 세라H 내경을 증가시켜 융액으로 부터의 열방출(radiation emission)을 80% 정도로 증가시켰다. 이때의 수직 및 수평적 온도구배는 제 3 실험조건과 거의 일치하는 것으로 판단되었다. 열전대 'extra'는 도가니 밑의 30 mm 지점에 위치시켰다.

T_{cont}=1,618℃과 T_{extra}=1,428℃에서 물질이 용융이 시작되었으며 대략 2시간 후에, T_{cont}=1,610℃과 T_{extra}=1,433℃로 유지되면서 융액표면은 균질화되었고 로의 열적 평형이 이루어진 것으로 판단되었다. 그 후 Seeding은 T_{extra}=1,435℃에서 실시하였으며, 냉각속도 1℃/hr, 회전속도 7~10 rpm, 1.5 mm/hr로 인상하였을 때 T_{extra}=1,433℃에서 직경이 증가되기 시작하였다.

7. 결 론

1) DTA에 의해 $La(BO_3)$-$Sc(BO_3)$ 시스템의 상 평형도를 작성한 결과, 이 2 성분계에서 $LaSc_3(BO_3)_4$는 유일한 중간상이었으며 이 화합물은 용융 전에 1495±2℃에서 $Sc(BO_3)$와 융액으로 분리되는 비조화 분해반응을 나타내었다. 이 2 성분계에서 공융점(Eutectic Point)은 약 1390℃/$Sc(BO_3)$-40%에 존재하였다.

2) 전원공급을 일정하게 유지하고 성장로의 열구조를 점진적으로 변화시킴으로써 온도구배가 낮은 성장조건을 확립하였다. 온도측정 및 결정성장 실험결과, 저항 발열체 사용 때의 LSB 단결정 육성 최적조건을 설정하였다 :

· 도가니: Ir(혹은 백금)

· 분위기: N_2 99~98 Vol % + O_2 (1~2) Vol %
· 열구조: 제 2 실험조건
· 성장속도: 0.7 mm/hr 이하
· 회전속도: 7~10 rpm

3) 배플판 직경 등의 애프터 히타의 구조를 변화시킴으로써, 도가니 상부의 온도를 50~100℃ 증가시키는 것이 가능하였으며 수직 및 수평적 온도구배는 배플판의 직경에 정비례하여 증감하였고, 특히 수평적 온도구배는 열 구조에 대한 의존성이 컸다.

4) LSB 결정성장시, 낮은 온도구배조건에서 백금 도가니를 사용하는 것이 바람직하며 도가니의 수명은 가열/용융/냉각 주기가 최대 8~10회 정도이다.

Reference

1) G. J. Kintz and T. Baer, IEEE J. Quantum Electron., 26 (1990), 1457.
2) Y. Kitaoka, S. Ohmori, M. Yamada, N. Nada and T. Sasaki, OSA Technical Digest Series, 2 (1993), 402.
3) T. Sasaki, T. Kojima, A. Yokotani, O. Oguri and S. Nakai, Opt. Lett., 16 (1991), 1665.
4) T. Honda, H. Morimoto and H. Matsumoto, Jpn. J. Appl. Phys., 32 (1993), 97.
5) Y. N. Jang, I. K. Bae, S. C. Chae, N. H. Sung and I. J. Kim, Korean J. Crystallography, 8, 1 (1997), 38-47.
6) I. N. Chakrabotary, H. L. Ruts and D. E. Day, J. Non-Cryst. Solids, 84 (1986), 86.
7) Leonyuk *et al*, Geol. Depart of Moscow Univ., 1988.
8) V. V. Laptev, Osiko Doklady Acad. Nauk ser. Neorgan. Material, 20 (1984), 984.
9) W. G. Ralph, Wyckoff, Crystal structures Vol. 2, interscience publishers, 1964.