

용액인상법에 의한 $Y_3Al_5O_{12}$ 및 $Nd : Y_3Al_5O_{12}$ 단결정 육성

유영문, 이영국, 박로학
한국 화학 연구소

Crystal Growth of $Y_3Al_5O_{12}$ and $Nd : Y_3Al_5O_{12}$ by Czochralski Technique

Young Moon Yu, Young-Kuk Lee and Ro Hak Bak
Korea Research Institute of Chemical Technology

요 약

용액인상법으로 $Y_3Al_5O_{12}$ 및 $Nd : Y_3Al_5O_{12}$ 단결정을 육성하였다. 인상속도, 회전속도 및 Nd^{3+} 이온의 주입농도가 결정의 품질에 미치는 영향을 분석하였다. 광탄성효과 및 화학부식법을 이용하여 여러가지 종류의 결함을 검출하고, 육성된 결정의 분광학적 성질과 레이저 가능성을 조사하였다.

양질의 단결정을 육성하기 위한 인상속도는 Nd^{3+} 이온의 주입농도에 따라 달라진다. $Y_3Al_5O_{12}$ 단결정은 2~4mm/hr, Nd^{3+} 이온 주입농도가 3.0~3.5a/o 일때 0.6~0.5mm/hr, 4.0a/o 이상일 때 0.4mm/hr 이하가 적당하였다. 회전속도가 27~60rpm 일때 불룩하고, 80~100rpm 일 때 오목한 고액계면을 형성하였다. 육성된 결정은 <111> 방위로 성장되었으며 격자상수는 12.017Å로 측정되었다. 결함으로서 core, {211} facet, 줄무늬, 금속입자 함유물, 전위 및 광학적 불균질상이 검출되었다.

$Y_3Al_5O_{12}$ 단결정에 대한 Nd^{3+} 이온의 4준위 레이저 천이과정을 확인하고, 육성된 결정으로부터 직경 40mm, 길이 63mm 크기의 레이저 발진봉을 제조한 후 레이저 공진한 결과 lasing threshold 1.81J, slope efficiency 0.49%로 측정되었다.

Abstract

$Y_3Al_5O_{12}$ and $Nd : Y_3Al_5O_{12}$ single crystals were grown by Czochralski technique. The effect of pulling rate, rotation rate, and doping level of Nd^{3+} ion on the crystal quality were studied. Various types of defects were analysed by photo-elastic effect and chemical etching method. Finally, spectroscopic and laser properties of grown crystal were measured.

Optimum pulling rate for good quality was dependant on the doping level of Nd^{3+} ion. It was found that the

suitable pulling rates for pure $Y_3Al_5O_{12}$, for 3.0~3.5 a/o Nd^{3+} ion doped $Y_3Al_5O_{12}$, and for more than 4.0 a/o Nd^{3+} ion doped $Y_3Al_5O_{12}$ were 2~4mm/hr, 0.6~0.5mm/hr, and less than 0.4mm/hr respectively. Solid-liquid interface was convex at the rotation rate of 27~60rpm, and concave at the rotation rate of 80~100rpm. Growth axis was confirmed to $\langle 111 \rangle$ direction and lattice parameter was measured to 12.017Å. Core, {211} facets, striations, inclusions of metal particles, dislocations and optical inhomogeneities were detected.

Four level laser transition of Nd^{3+} ion in $Y_3Al_5O_{12}$ single crystal were identified by the spectroscopic measurements. Laser rod with 4.0mm diameter and 63mm length was fabricated from grown Nd : $Y_3Al_5O_{12}$ single crystals. 1.81J of lasing threshold and 0.49% of soope efficiency were measured by the pulsed laser action.

1. 서 론

Yttrium Aluminum Garnet (약칭 YAG)로 불리우고 있는 $Y_3Al_5O_{12}$ 단결정은 $O_h^{10}-Ia3d^{11}$, 12.01\AA^{12} 의 공간군과 격자상수를 갖는 garnet 구조의 산화물이다.

YAG 단결정은 비교적 큰 열전도도($0.0320\text{ cal/sec}\cdot\text{C}\cdot\text{cm}$)와 작은 열팽창계수($7.7\sim 8.2\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$)를 가지며 경도(Mohs 8.5)와 강도(인장강도 $25\sim 30 \times 10^3\text{ lb/in}^2$)가 크기 때문에 레이저 모재로서 요구되는 열적·기계적 성질이 우수한 것으로 알려져 있다.³⁾ 또 YAG 단결정에서 Y^{3+} 이온의 일부를 Nd^{3+} 이온으로 치환하면 $1.06\mu\text{m}$ 파장의 단색광을 방출하는 특성을 나타내는데 Nd^{3+} 이온이 주입된 $Y_3Al_5O_{12}$ (약칭 Nd : YAG) 단결정은 4준위 레이저로서 동작하므로 레이저 발진이 쉽게 이루어지고 레이저이득이 크다는 것이 장점이다.⁴⁾ 이러한 Nd : YAG 단결정의 장점을 이용하여 고효율 레이저 기기가 제조되고 있으며 산업용 초정밀 가공분야, 의료분야, 광통신 분야 등으로 활용되고 있다.⁵⁾

YAG 및 Nd : YAG 단결정은 용제법⁶⁾, 용액인상법⁷⁾, 수열육성법⁸⁾, 부유대용융법⁹⁾, 화염용융법¹⁰⁾, Bridgman-Stockbarger¹¹⁾법 및 열교환법¹²⁾ 등으로 각각 육성된 바 있으나 양질의 대형 단결정을 육성할 수 있는 방법으로서 용액인상법이 가장 적합한 것으로 평가받고 있다. 그러므로 이 연구에서는 용액인상법에 의해 YAG 및 Nd : YAG 단결정을 육성할 때 인상속도, 회전속도, Nd^{3+} 의 주입농도가 결정의 품질에 미치는 영향을 조사함으로써 단결정 육성 요소를 규명하고자 하였으며, 육성된 결정의 구조동

정, 성장방위평가, 결합검출 등을 시도하고, 육성된 결정을 이용하여 레이저봉을 제조한 후 레이저 기능성을 조사하고자 하였다.

2. 실험 및 결과

2-1. 원료 조합

초기 출발원료로서 Al_2O_3 (99.995%, Sumitomo Chem. Co.)와 Y_2O_3 (99.995%, Shinetsu Chem. Co.) 및 Nd_2O_3 (99.99%, Shinetsu Chem. Co.)의 분말을 사용하였다. 원료조합시 습분 및 강열감량 손실분 등을 예비 측정 후 $Y_2O_3 : Al_2O_3$ 의 몰비가 3 : 5가 되도록 각각의 원료를 조합하였으며, Nd^{3+} 이온을 주입할 때는 화학식 $Y_{3-3x}Nd_{3x}Al_5O_{12}$ 에서 $x=0.03, 0.035, 0.04, 0.045$ 가 되도록 조합하였다. 원료채취시 도가니의 내용적을 측정 후 YAG 단결정의 밀도와 용융시의 부피팽창을 고려하여 원료 소요량을 계산 후 오염 및 비산에 유의하며 채취·혼합하였다.

그후 고무몰드에 넣어 $2,000\text{ kg/cm}^2$ 로 정수압으로 냉간가압 성형하였으며, 1250°C 에서 5시간 동안 소결한 후 iridium 금속도가니에 충전하였다.

2-2. 결정육성실험 및 결과

실험에 사용된 단결정육성장치 및 결정육성결정 이미 보고¹³⁾한 바와 같았다. 이 실험에서 사용한 결정육성조건 및 육성결과를 정리하여 Table 1에 나타내었다. 인상속도는 Nd^{3+} 이온의 주입농도에 따라 0.32~

4.0mm/hr, 회전속도는 27~100rpm 범위에서 조절하였다. 또한 육성된 결정 중 1, 3, 8, 10, 11번 결정을 임의로 선택하여 Fig. 1에 각각 제시하였다. 결정육성시 iridium 금속도가니를 사용하였고, 분위기는 질소를 1.5ℓ/min의 유속으로 흘려 조성하였다. 종자결정은 최초 실험에서 iridium wire 를 사용하였으며 이 후에는 육성된 결정으로부터 채취한 종자결정을 사용하였다. 이 실험에서 결정 육성부를 조립할 때 afterheater 의 종류와 work coil과 도가니 간의 상대적인 위치를 달리하여 조립하였다. 이로 인해 Table 1에서 볼 수 있는 바와 같이 고주파출력의 감소가 발생되었다.

2-3. 품질평가 실험 및 결과

X선 분말법에 의해 투명하게 성장된 결정과 불투명하게 성장된 다결정의 결정상을 구조동정하고 Nd : YAG 단결정의 격자상수를 측정하였다. 결정편을 마노유발에서

분쇄하여 얻은 200mesh 이하의 분말을 Rigaku 사의 회절분석기 (Model No. Geigerflex D/Max-2A)로 Cu 타겟 및 Ni 필터를 이용하여 15~65°의 2θ 범위에서 측정 한 후 JCPDS card와 비교하였다. Table 2에 YAG, Nd : YAG 단결정과 Nd : YAG 단결정의 X선회절 분석결과 계산된 d, I/I₀, (hkl) 값을 나타내었다.

Laue back reflection 법에 의해 결정성장 방향을 측정하였다. 결정성장 방향에 대해 수직하게 두께 1mm로 절단하여 경면연마한 박편을 제조한 후 Cu 타겟, 15mA, 30kV에서 필름과 시편간의 거리를 3cm로 하여 Laue back reflection spot을 촬영하였다. Fig. 2(a)에 Nd : YAG 단결정의 Laue back reflection spot을 분석된 pole과 함께 나타내었다. 또한 Fig. 2(b)에 YAG 단결정에서 채취한 박편으로부터 X선 회절하여 얻은 회절 peak를 나타내었다.

Table 1. Growth Conditions for YAG and Nd:YAG Single Crystal

Crystal Number	Single Crystal	Pulling Rate (mm/hr)	Rotation Rate (rpm)	RF. Power (m V)	As Grown Crystal	
					Size (mmφ x mmL)	Color
#1	Y ₃ Al ₅ O ₁₂	2.0	50	19.18	25 x 110	Colorless
#2	Y ₃ Al ₅ O ₁₂	4.0	60	19.15	25 x 66	"
#3	Y ₃ Al ₅ O ₁₂	4.0	80	19.44	25 x 130	"
#4	Y _{2.85} Nd _{0.15} Al ₅ O ₁₂	0.32	100	19.42	18 x 117	Pale Violet
#5	Y _{2.85} Nd _{0.15} Al ₅ O ₁₂	0.6	40	20.03	28 x 55	"
#6	Y _{2.85} Nd _{0.15} Al ₅ O ₁₂	0.6	40	20.24	20 x 103	"
#7	Y _{2.91} Nd _{0.09} Al ₅ O ₁₂	0.6	40	16.86	16 x 73	"
#8	Y _{2.85} Nd _{0.15} Al ₅ O ₁₂	0.5	27	16.75	18 x 128	"
#9	Y _{2.88} Nd _{0.12} Al ₅ O ₁₂	0.5	50	13.44	17 x 109	"
#10	Y _{2.88} Nd _{0.12} Al ₅ O ₁₂	0.4	60	13.56	23 x 112	"
#11	Y _{2.88} Nd _{0.12} Al ₅ O ₁₂	0.4	50	13.28	22 x 81	"

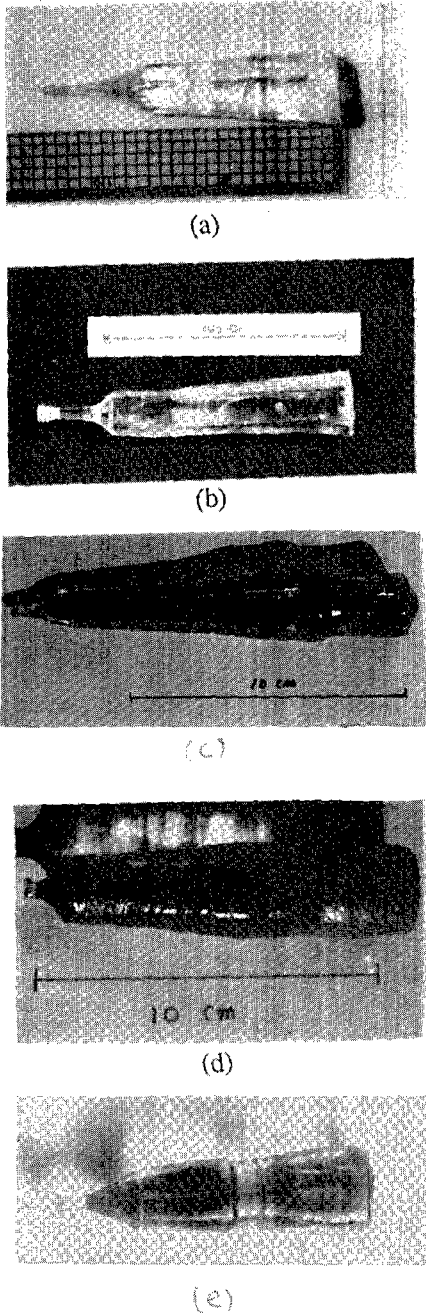


Fig. 1 As grown YAG and Nd^{3+} :YAG single crystals. (a) crystal #1, (b) crystal #3, (c) crystal #3, (d) crystal #10 and (e) crystal #11

단결정 내부에 존재하는 결함을 관찰하기 위하여 Jena Carl Zeiss사(독일)의 편광현미경(Model No. Jena pol u 250-CF series)을 사용하여 결정의 내부조직을

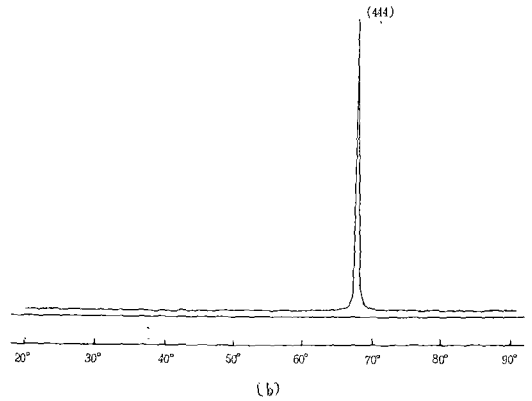
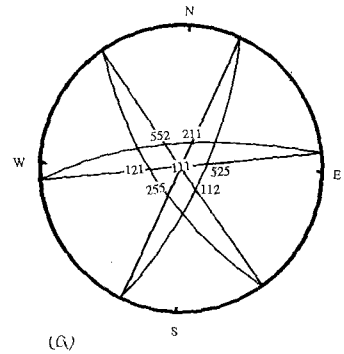


Fig. 2. (a) Laue pattern of Nd:YAG single crystal and (b) X ray diffraction pattern from growth normal wafer of YAG(#3) single crystals.

분석하였다. 결정의 결합분석을 위하여 결정성장 방향에 대해 수직 및 평행한 두께 1mm의 박편을 각각 제조하였다. Fig. 3에 Nd^{3+} 이온이 주입되지 않은 YAG 단결정(3번)의 박편으로부터 검출된 각종의 결합을 표기하여 나타내었다.

또 Fig. 4에는 Nd^{3+} 이온이 4 a/o 주입된 10번결정에서 검출된 줄무늬를 확대하여 나타내었다. Fig. 5에는 10번결정을 성장방향에 대해 수직하게 제조한 박편으로부터 얻은 결정의 조직을 나타내었다. 또 Fig. 6에는 Fig. 5에서 검출된 결함을 확대하여 나타내었다.

편광현미경에 의해 관찰된 결함을 분석하고 전위밀도를 측정하기 위하여 제조한 박편을 80% 인산으로 150°C 에서 5분간 etching 하였다. Etching 실험 결과

Table 2. X-ray pattern analysis of single crystal phases of YAG, Nd : YAG and Nd : YAG polycrystal

d					d					(hkl)				
YAG	Nd : YAG	poly-crystal	JCPDS		YAG	Nd : YAG	poly-crystal	JCPDS		YAG	Nd : YAG	poly-crystal	JCPDS	
			YAG	YAlO ₃				YAG	YAlO ₃				YAG	YAlO ₃
4.911	4.9278	4.9279	4.89		31	37	35	35	211	211	211	211		
4.249	4.2704	4.2704	4.24		8	6	5	10	220	220	220	220		
-	-	3.7078	-	3.70	-	-	5	-	35	-	-	-	101	
3.212	3.2203	3.2103	3.21		16	19	24	20	321	321	321	321		
3.005	3.0178	3.0178	3.00		24	28	31	30	400	400	400	400		
2.687	2.6905	2.6905	2.69		100	100	100	100	420	420	420	420		
-	-	2.6217	-	2.61	-	-	5	-	100	-	-	-	121	
2.453	2.4551	2.4551	2.45		15	19	35	25	422	422	422	422		
2.358	2.3559	2.3559	2.36		4	5	5	6	431	431	431	431		
2.194	2.1961	2.1961	2.19		24	26	24	30	521	521	521	521		
-	-	2.1560	-	2.154	-	-	3	-	20	-	-	-	022	
2.126	2.1222	2.1222	2.12		4	4	4	6	440	440	440	440		
1.949	1.9529	1.9529	1.952		20	23	25	30	611	611	611	611		
1.771	1.7712	1.7693	2.772		1	2	7	2	631	631	631	631		
1.734	1.7354	1.7354	2.734		9	14	20	25	444	444	444	444		
1.666	1.6681	1.6681	1.666		29	32	15	40	640	640	640	640		
1.636	1.6352	1.6352	1.635		5	9	11	10	633	633	633	633		
1.606	1.6040	1.6040	1.608		19	28	25	35	642	642	642	642		
1.526	1.5267	1.5267	1.528		2	4	5	6	651	651	651	651		
1.502	1.5021	1.5021	1.503		10	9	42	16	800	800	800	800		

얻어진 etch pit 사진을 Fig. 7, Fig. 8에 각각 나타내었다. Fig. 7은 Fig. 3의 shoulder에서 검출된 불균질상의 etch pits 이고 Fig. 8은 Fig. 5에 나타낸 결함을 etching 한 결과이다.

2-4. 레이저 기능성 평가실험 및 결과

육성된 Nd : YAG 단결정(10번결정)의 분광학적 특성을 조사하기 위하여 실온에서 흡수 및 형광방출 스펙트럼을 측정하였다. 흡수 스펙트럼은 일본 Shimadzu사의 UV-240 spectrophotometer를 사용하였다. 형광방출 스펙트럼은 실온에서 Ar Laser, Im-monochromator (Mc Pherson 2601), Si photo-diode detector를 사용하여 back scattering법으로 측정하였다. 실험결과로 얻어진 흡수스펙트럼 및 형광방출 스펙트럼을 Fig. 9 및 Fig. 10에 각각 나타내었다.

육성된 Nd : YAG 단결정(8번결정)을 이용하여 직경 4.0mm, 길이 63mm 크기의 레이저봉을 제조하였다. 간섭계로 가공상태를 조사한 결과 제조된 레이저봉의 유

효경은 3.5mm이고 평면정도는 λ/4 로 측정되었다. 제조된 레이저봉을 laser cavity 에 설치한 후 Xe lamp 로 펌핑하여 레이저 공진실험을 하였다. 레이저 공진장치 중 출력거울은 85%의 반사도를 갖는 다층유전 박막코팅된 것을 사용하였다. 결정의 품질과 레이저 기능성을 비교하기 위하여 시판되고 있는 레이저봉을 동일한 조건하에서 pulse공진시켜 이 실험에서 제조된 발진봉의 레이저 출력과 비교하였다. Litton Airtron사로부터 구입한 레이저봉은 동일한 크기이고, λ/20로 평면 연마한 후 1.06μm AR coating을 할 것이었다. 제조된 시제품의 1.06μm AR coating은 생략하였다. 실험 결과 얻어진 레이저 출력을 Fig. 11에 나타내었다.

3. 고 찰

3-1. 결정 육성 요소

Mizuno 등¹⁴⁾은 Y₂O₃-Al₂O₃ 계의 상평형 연구를 통해

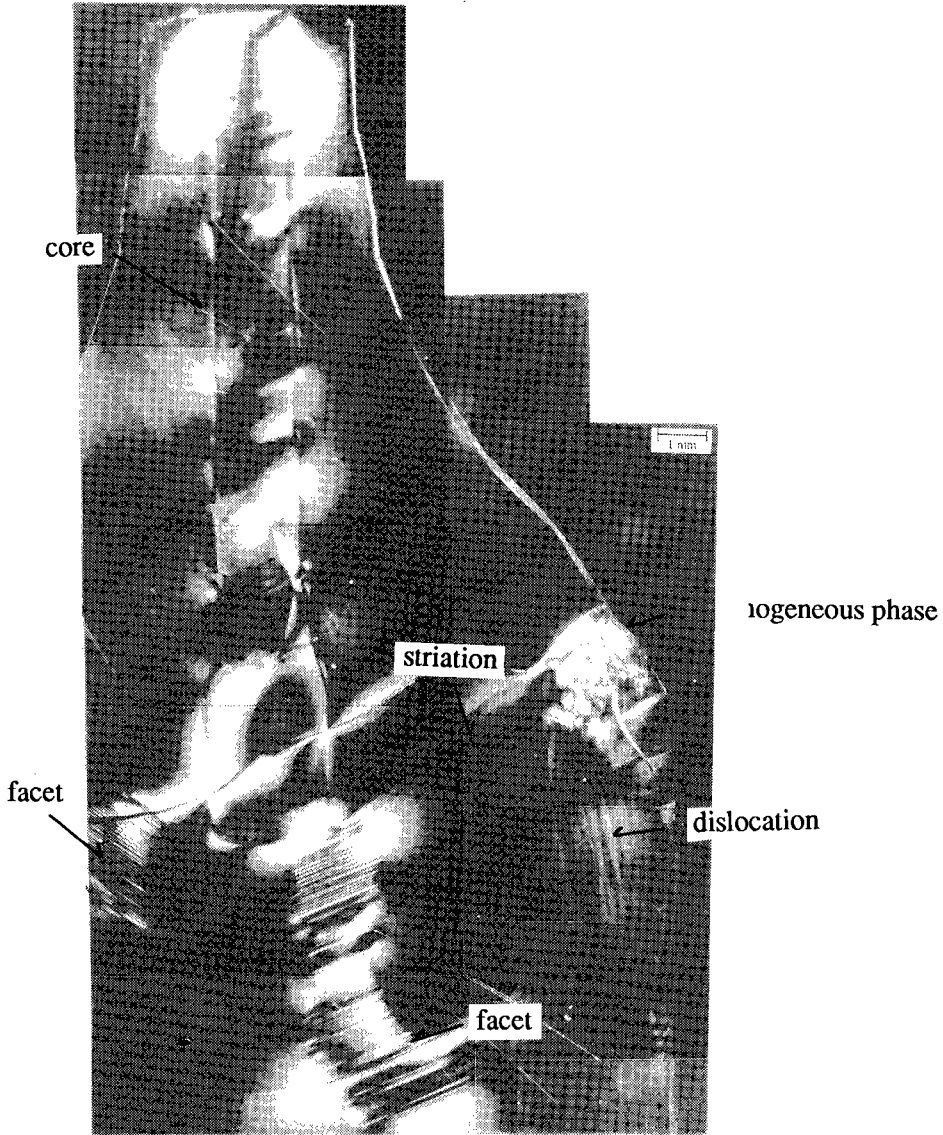


Fig. 3. Stress-birefringence image of YAG(#3) single crystal showing various types of defects (growth parallel wafer).

$Y_2O_3 : Al_2O_3$ 의 비가 3 : 5인 조성은 congruent melting 조성으로 garnet 구조를 갖는다고 보고한 바 있으며, Oganesyanyan¹⁵⁾ 등은 YAG 용액 표면의 단위 면적당 증발속도를 온도와 분위기 기체압력의 함수로서

$V_T = (0.829 \pm 0.026) \times 10^5 \exp(-5.487 \times 10^4 / T) \text{ g/cm}^2 \cdot \text{sec}$, $V_P = 10^{-5} / [(-2.614 \pm 2.690) + 3.113P] \text{ g/cm}^2 \cdot \text{sec}$ 로 보고한 바 있다. YAG용액이 갖고 있는 이같은 성질은 용액인상법에 의한 결정육성 중에 congruency



Fig. 4. Striations in $Y_{28}Nd_{0.12}Al_5O_{12}$ (#10) single crystal (wafer parallel to the growth direction).

가 잘 유지될 수 있음을 예측할 수 있게 한다. 실제로 YAG 단결정은 비교적 빠른 인상속도하에서도 투명성이 양호하고 growth node와 habit plane이 잘 발달된 결정으로 성장하였으며 Table 1에 주어진 결정육성 조건하에서 파괴적인 상변태나 유리화경향, 용액의 증발과 분해현상 등이 검출되지 않았다.

예비실험을 통해 YAG 단결정의 인상속도는 20mm/hr로 인상하였을 때 다결정으로 성장하며 직경 10mm 이하의 크기로 육성할 때 15~8mm/hr에서 투명성이 나타나기 시작하는 것이 관찰되었다. 결정의 품질은 인상속도의 감소에 따라 양호해지므로 직경 25mm 크기의 YAG 단결정을 2~4mm/hr로 육성한 결과 육성된 1~3번 결정은 모두 투명성과 결정의 정벽이 선명한 양질 결정으로 얻어졌다.

Nd^{3+} 이온이 4.5a/o 주입된 6번 결정은 shouldering 종료 후 약 30mm 까지 body가 양질의 결정으로 육성되었으나 그 후 기포가 다량 발생되었으며 결정의 하

부에서는 다결정으로 성장되었다. Nd^{3+} 이온이 4.0a/o 주입된 9~11번 결정은 shouldering 종료 후 50~60mm 까지 양질의 결정으로 육성되었으나 결정의 하부에서 기포발생 및 실투현상이 나타났으며, Nd^{3+} 이온이 3.5 a/o 주입된 8번 결정은 육성된 결정 전체에 걸쳐 투명성이 양호한 결정으로 얻어졌다. 그러므로 Nd : YAG 단결정을 육성할 때 기포, cell구조 등의 거시적 결함이 발생하지 않고 투명성있는 결정으로 성장할 수 있는 결정화분율은 Nd^{3+} 이온의 주입농도에 대해 반비례하는 경향이 있음을 관찰할 수 있었다.

이같은 경향은 YAG단결정에서 Nd^{3+} 이온의 편석계수가 작아서 용액의 초기농도 고저에 따라 결정육성 가능시점이 달라지기 때문으로 생각된다. 즉 YAG단결정에 대한 Nd^{3+} 이온의 유효편석계수 k_{eff} 값은 0.21¹⁶⁾ 이므로 결정육성 초기에는 Nd^{3+} 이온 농도가 낮으나 결정성장 방향으로 Nd^{3+} 이온농도가 서서히 증가하다가 후기에는 급격히 높아지게 된다. Bychkov 등¹⁷⁾의

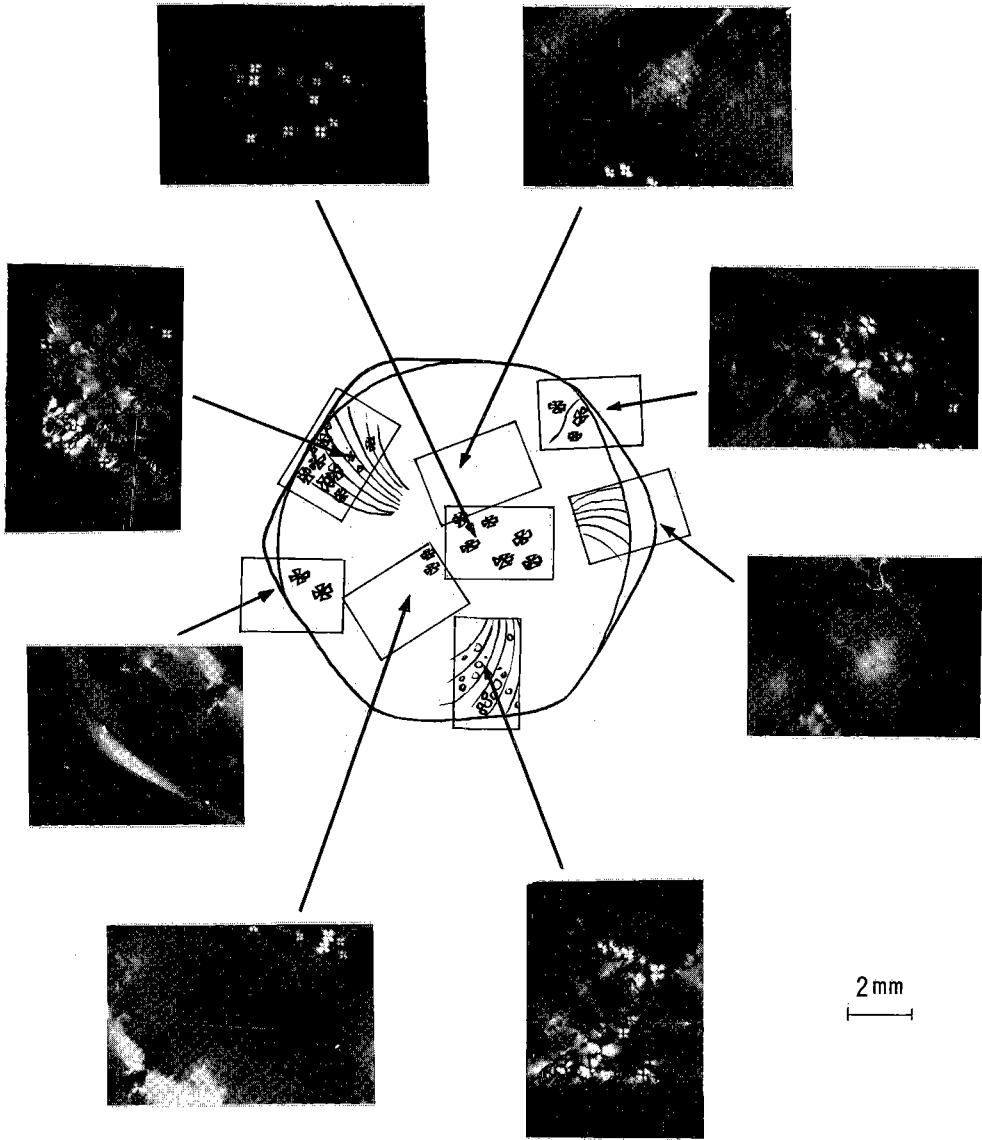


Fig. 5 Stress-birefringence images of $Y_{2.8}Nd_{0.12}Al_5O_{12}$ (#10) single crystal (wafer normal to the growth direction).

상평형 연구에 의하면 용액의 Nd^{3+} 농도가 $5a/o$ 가 되면 congruency가 상실되어 단결정육성이 불가능해지게 되며, 레이저봉의 Nd^{3+} 이온농도가 $1.5a/o$ 를 초과하여 고농도가 되면 concentration quenching 일어나는 것으로 보고⁴¹⁸⁾되어 있으므로 전자의 농도를 $Nd:YAG$ 단결정 육성의 한계 조성이라고 가정하고 modified Scheil¹⁹⁾ 식 $C_s = k_{eff} C_o(1-f_s)^{k_{eff}-1}$ 으로부터 용액의 초

기 Nd^{3+} 이온농도에 따른 용액의 단결정화 가능분율을 계산해보면 초기 Nd^{3+} 이온농도가 $4.5a/o$, $4.0a/o$, $3.5a/o$, $3.0a/o$ 일 경우 단결정화 가능 분율은 각각 26.1%, 36.3%, 46.2%, 55.8%가 된다. 여기서 C_s 와 C_o 는 결정과 용액의 초기 Nd^{3+} 이온 주입 농도, f_s 는 결정화 분율이다. 따라서 결정육성 초기에는 용액의 Nd^{3+} 이온농도가 비교적 높은 상태에서도 결정에 도입되는 Nd^{3+} 이온이

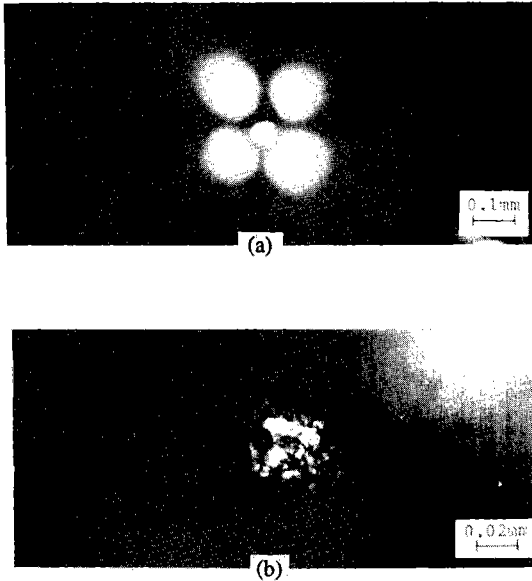


Fig. 6. (a) Stress-birefringence images of metal particle inclusion and (b) enlarged photograph of the central defect of (a) in lower polar.

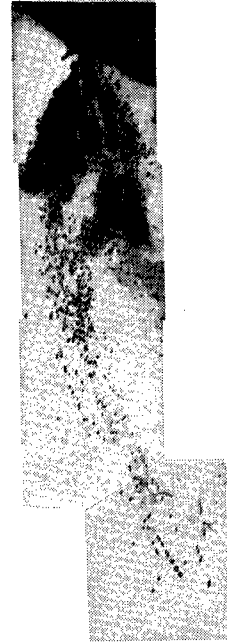


Fig. 7 Etch pits of inhomogeneous phases on the shoulder of YAG single crystal (#3).

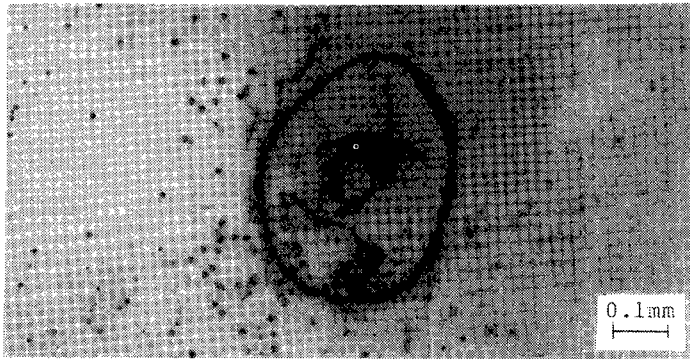


Fig. 8. Etch pits of metal inclusion shown in Fig. 6(b).

적으므로 투명하고, growth node와 habit plane이 잘 발달된 결정을 얻을 수 있었으나 결정육성이 진행됨에 따라 용액의 Nd^{3+} 이온농도가 높아짐으로서 조성적 과냉이 커지는 한편 많은 양의 Nd^{3+} 이온이 결정에 도입되게 된다. 이때 이온반경이 1.281Å인 Y^{3+} 와

1.321Å인 Nd^{3+} 간에 이온크기²⁰⁾의 차이가 심하므로 Nd^{3+} 이온의 농도가 높아지면 결정 내에 큰응력장이 형성되게 되고, 응력장의 축적은 결함을 유발하게 되므로 주어진 인상속도로서는 결함없는 단결정이 성장할 수 없게 되면서 용액에는 조성적과냉이 발생되어 이

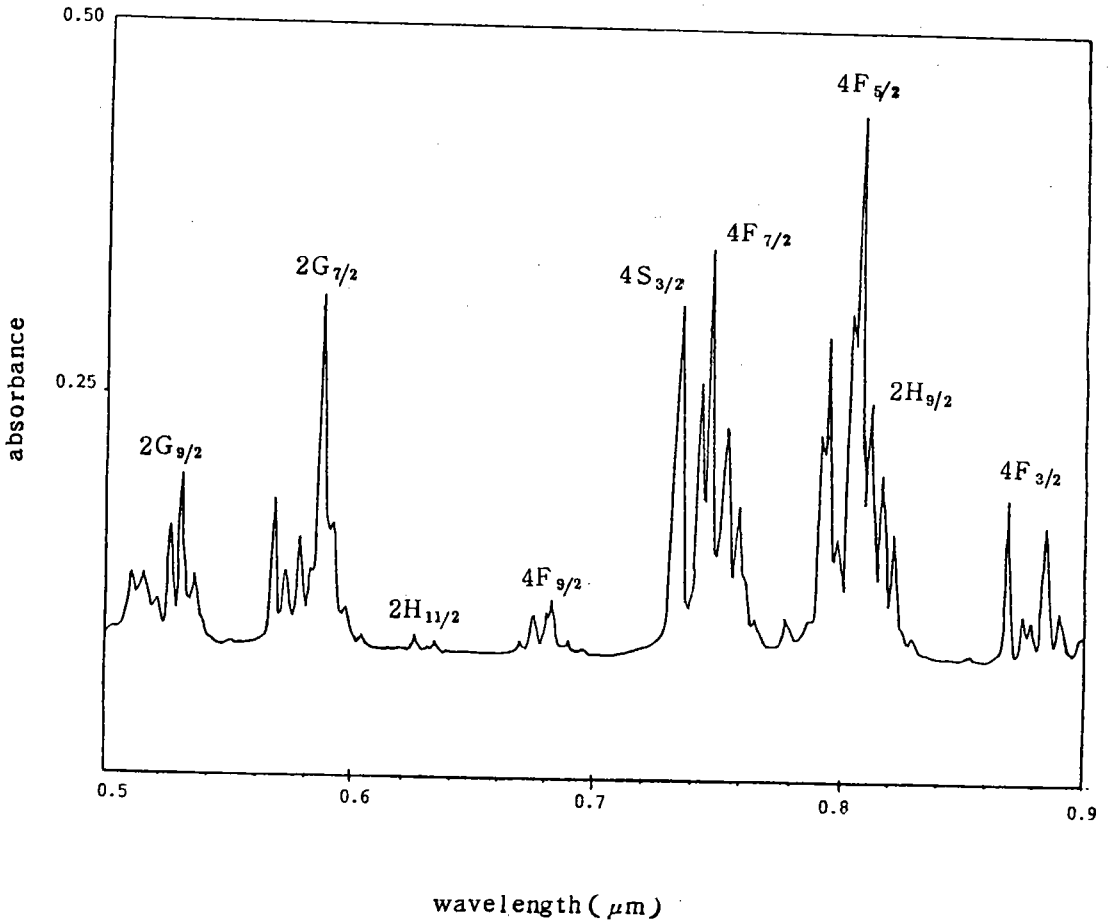


Fig. 9. Room temperature absorption spectra of Nd : YAG.

시점부터 기포와 cellar구조 등의 결함이 발생하게 되는 것으로 판단된다. 이 시점에서 결함의 발생을 피하기 위해서는 인상속도를 감소시켜야 한다. 따라서 cell 구조 및 기포 발생이 없는 양질의 결정으로 길이 63mm의 레이저 붐을 얻을 수 있는 크기까지 육성하는데 요구되는 인상속도는 Nd³⁺이온의 주입농도에 따라 달라지게 되었다. 이 실험에서 Nd³⁺이온이 주입되지 않았을 때는 2~4mm/hr의 인상속도로도 양질의 결정을 얻을 수 있었지만, Nd³⁺이온이 주입되면 인상속도가 급격히 낮아져서 Nd³⁺이온 주입농도가 3.0~3.5a/o 일 때 0.6~0.5mm/hr가 적당하였고, 4.0a/o 이상일 때는 0.4mm/hr 이하로 제어해야 한다고 판단되었다.

YAG 및 Nd : YAG 단결정을 일정한 회전속도로 육성할 때 고액계면의 모양은 결정육성 초기에는 곡률반경이 거의 변화하지 않았으나 중기에는 곡률반경이 조금씩 길어지고 있었고, 결정의 하단에서는 점차 오목해지는 경향이 있었다. 한편 결정의 직경이 20 ~ 25mm의 범위 내에서 결정 직경의 크기가 용액의 대류에 미치는 영향력은 뚜렷하지 않았다. 따라서 일정한 회전속도로 결정육성할 때 결정육성 초기에는 용액의 수면저하에 의한 영향이 크지 않았으나 용액의 소모가 많아지면 용액유동에 영향을 줌으로서 고액계면의 형태가 점진적으로 오목하게 변화되는 것으로 생각된다.

이에 비해 회전속도는 고액계면의 형태에 영향을 주

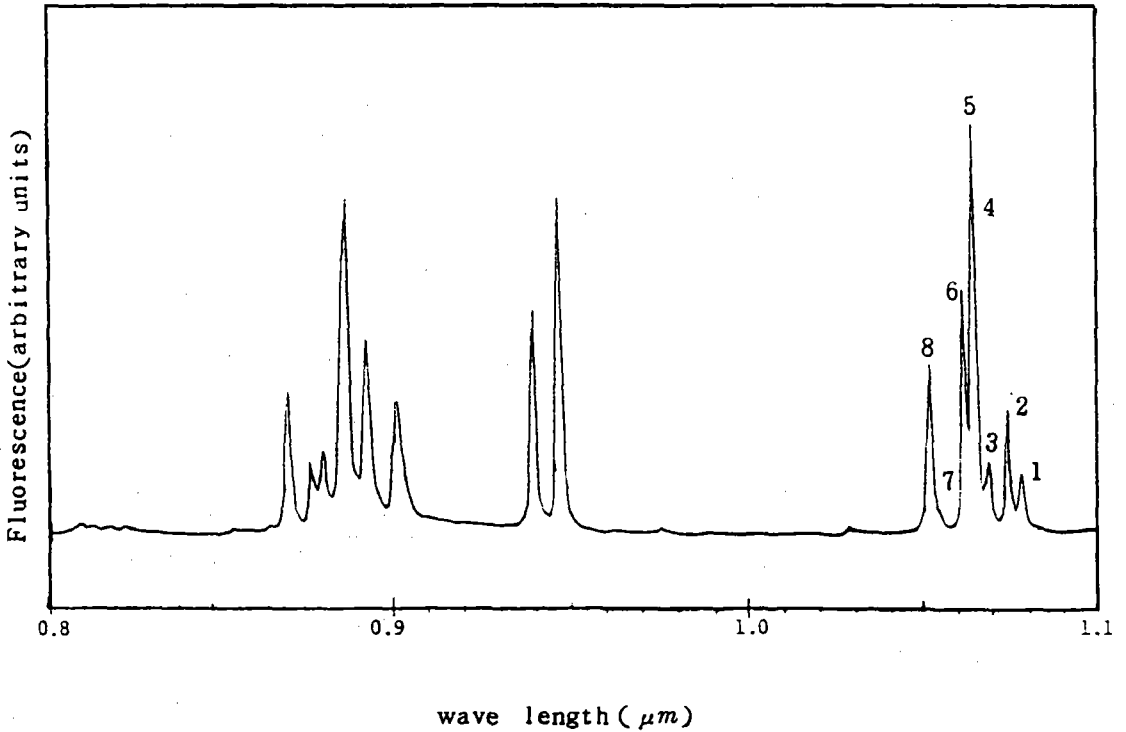


Fig. 10. Room temperature fluorescence spectra of $Nd:YAG$.

고 있었다. 50rpm의 회전속도로 육성된 1번 결정은 볼록한 고액계면으로 성장하였다. shoulder는 30rpm으로, body는 80rpm으로 육성한 3번결정은 shoulder에서 core를 형성하며 볼록한 고액계면으로 성장하였으나 80rpm으로 변화한 직후 core가 사라지고 facet가 발생하기 시작하였으며 결정의 하부에서 고액계면의 반전이 일어나 오목한 고액계면으로 성장하였다. 100 rpm으로 결정육성한 4번결정은 body의 상부부터 오목한 고액계면으로 성장하였으며, 결정 내 대형의 기포와 균열이 발생하였다. 회전속도가 27~60rpm의 범위에서 육성된 결정의 고액계면은 모두 볼록한 모양을 하고 있었으나 곡률반경은 회전속도의 증가에 따라 점진적으로 짧아지고 있었다. 또 27~50rpm으로 육성된 결정의 고액계면의 형태는 V자형의 고액계면을 나타내고 있었으나 60rpm으로 육성된 결정의 고액계면의 형태는 대체적으로 볼록하나 고액계면의 곡률반전이 3회 반복되는 물결형을 나

타내고 있었는데 이로부터 결정의 직경이 20~25mm일 때 회전속도를 27~50rpm으로 제어하는 경우 용액의 대류는 자연대류가 강한 유동형태를 나타내지만 60rpm으로 제어하는 경우에는 강제대류의 효과가 작용하여 용액유동이 크게 변화하는 것으로 생각되었다. 고액계면의 형태가 평탄하지 않고 물결형으로 고액계면이 형성되는 것은 용액의 유동과 결정육성로내의 온도구배에 영향을 받아 일어나는 것으로 생각되었다. 그러므로 YAG 및 $Nd:YAG$ 단결정에서 고액계면의 곡률반전이 일어나는 회전속도는 60~80rpm으로 판단되며, 이상적으로 평탄한 고액계면을 형성하기 위해서는 afterheater의 설계변경 등을 포함하는 결정육성로의 열적조건에 대한 연구가 앞으로 필요하다고 생각되었다.

3-2. 육성된 결정의 품질

3-2-1. 결정 구조 동정과 성장 방식

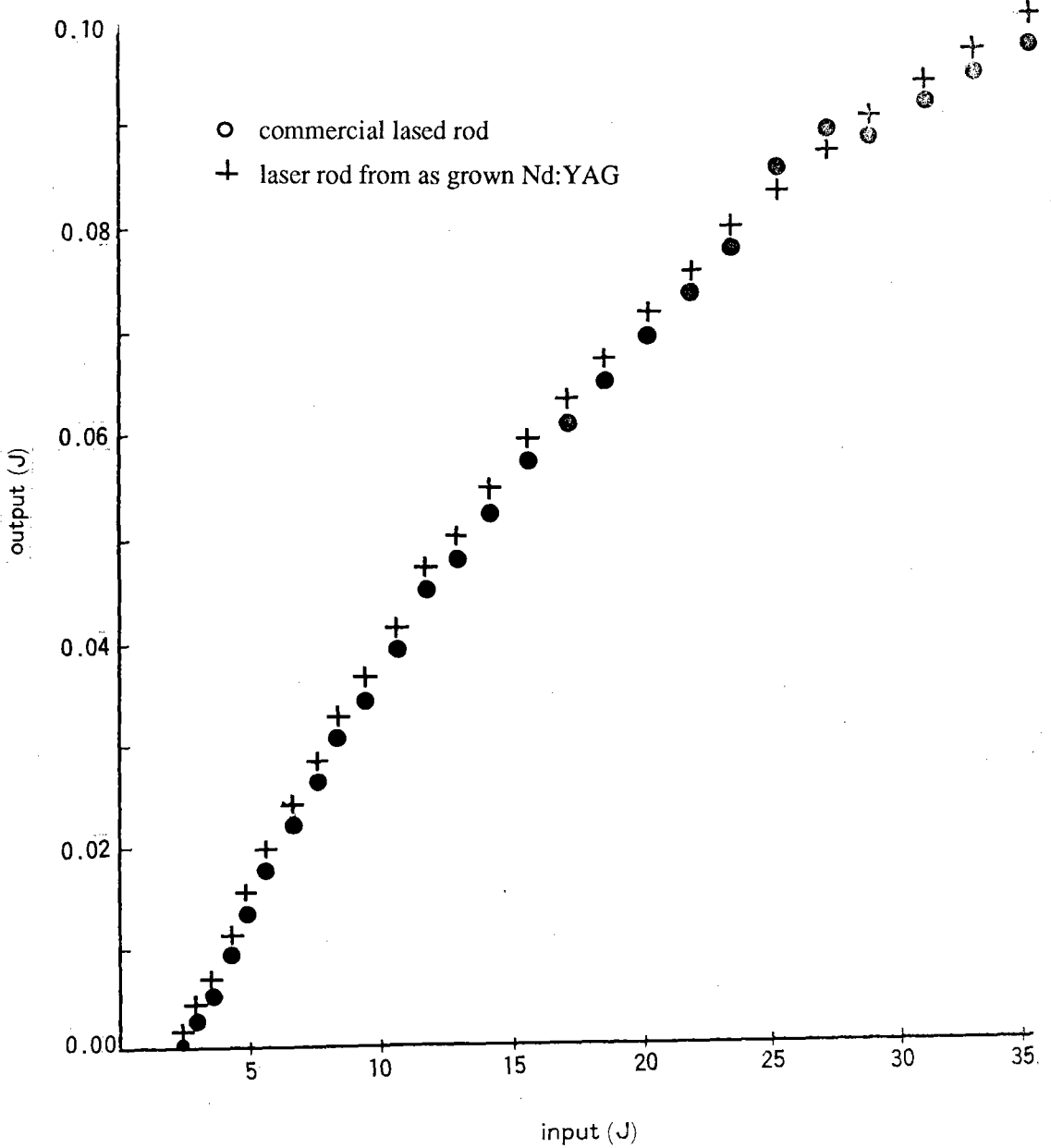


Fig. 11. Lasing curves obtained by the laser action.

Table 2에 나타난 X선 회절 결과에 의하면 단결정으로 성장된 YAG와 Nd:YAG는 JCPDS카드²¹⁾와 d, I/I₀ 및 (hkl)값이 잘 일치하고 있음을 알 수 있다. 따

라서 육성된 결정은 garnet구조를 갖는 입방정의 Y₃Al₅O₁₂임을 동정할 수 있었다. Nd:YAG단결정의 격자상수는 12.017Å로 측정되었다. 한편 다결정상으로

성장된 $Nd : YAG$ 에서는 YAG 와 $Nd : YAG$ 단결정에서 나타난 모든 회절상이 나타났으며, 그 이외의 회절선으로서 d 값이 3.7078, 2.6217, 2.1560Å의 위치에서 강도는 약하지만 뚜렷한 회절선이 나타났다. 이 회절선의 위치를 $YAlO_3$ 결정에 대한 Ross의 보고²²⁾와 비교한 결과 회절선의 위치가 잘 일치하고 있었는데 이로부터 다결정 $Nd : YAG$ 에서는 perovskite구조의 ABO_3 형 결정이 소량발생된다고 판단할 수 있었다.

한편 Fig. 2(a)로부터 $Nd : YAG$ 단결정은 $\langle 111 \rangle$ 방향으로 성장된 것임을 알 수 있으며, YAG 단결정의 성장 방향을 나타내는 Fig. 2(b) 또한 성장방위가 $\langle 111 \rangle$ 방향임을 알려주고 있다. 또한 육성된 결정의 외형은 육각형의 단면과 primary 및 secondary node가 각각 3개씩 선명하게 나타내고 있었는데 이같은 외형을 나타내는 것과 Fig. 8에 나타난 박편의 etch pits의 모양은 모두 $\langle 111 \rangle$ 방위로 성장하였을 때 나타나는 것으로서 Laue법에 의한 측정 결과와 잘 일치하는 것이었다. 다결정을 종자 결정으로 사용하였을 때 $\langle 111 \rangle$ 방위로 성장하게 되는 것은 seeding 및 necking 과정 중에 성장속도의 이방성으로 인하여 성장속도가 빠른 성장방위만이 살아남기 때문이므로 주어진 결정육성 조건 하에서 YAG 단결정의 가장 빠른 성장방위는 $\langle 111 \rangle$ 인 것으로 판단되었다.

3-2-2. 결합의 검출

Fig. 3에서 결정 전체에 걸쳐 아래로 불룩하게 배열된 줄무늬가 관찰되고 있다. 30rpm으로 육성한 neck와 shoulder부에서 곡률반경이 짧은 줄무늬가 나타나고 있고, 80rpm으로 육성한 body부에서는 곡률반경이 길어지면서 평탄한 형태에 가까운 불결형 줄무늬가 나타나고 있다. 줄무늬는 성장속도가 변동함으로써 형성되는 것으로 줄무늬의 배열형태는 결정성장 이력과 고액계면의 모양 변화 과정을 나타내준다. 제조된 시편으로부터 $Nd : YAG$ 단결정의 줄무늬가 YAG 단결정보다 선명한 줄무늬를 형성하고 있음을 관찰할 수 있었다. 이것은 Nd^{3+} 이온을 주입하는 경우 결정격자 내에 응력장이 쉽게 형성되는 것을 의미하며 Nd^{3+} 이온에 의한 조성적 과냉이 성장속도 변동에 큰 영향을 주는 것을 알

수 있다. Fig. 3과 Fig. 4로부터 줄무늬의 간격과 폭을 측정할 수 있다. 줄무늬의 간격은 $Nd : YAG$ 단결정의 경우 0.01~0.065mm, YAG 단결정은 0.5~1.3mm로 측정되었다.

YAG 단결정의 경우 성장띠의 간격은 약 6분~14분간, $Nd : YAG$ 단결정의 경우 약 1~7분간에 성장된 길이로 계산되었다. 한편 성장띠의 폭은 YAG 단결정의 경우 0.04~0.06mm로서 약 27~41초 동안에 발생되며 불균질광의 강도가 약한 반면 $Nd : YAG$ 단결정에서는 0.05~0.04mm로서 약 30초~4분 동안에 발생되고 빛의 강도도 강하게 나타났다. 띠폭의 크기와 불균질 빛의 강도는 불안정한 결정성장이 이루어진 정도를 나타내고, 띠간격의 형성시간은 용액의 불안정이 반복되는 주기를 나타낸다. 따라서 YAG 단결정에서는 장시간을 주기로 불안정한 성장상태가 짧은 시간 동안 발생하는 반면 $Nd : YAG$ 단결정에서는 짧은 시간을 주기로 하면서 불안정한 성장이 오랫동안 지속됨으로서 $Nd : YAG$ 단결정이 YAG 단결정보다 불안정한 상태에서 성장되고 있음을 알 수 있다.

Fig. 3에서 neck와 shoulder부의 결정 중앙에 core가 형성되어 있음을 알 수 있으며, body에서는 facet가 검출되었다. Facet면의 법선은 성장방향과 약 20°를 이루고 있는 것으로 측정되었다. 성장방향은 $\langle 111 \rangle$ 이므로 facet면은 $\{211\}$ 면으로 계산되었다.

Fig. 3에서 neck와 shoulder부의 결정 외곽에 응력광탄성 효과에 의한 광학적 불균질상이 형성되어 있음을 관찰할 수 있다. 이 광학적 불균질상은 결정의 회전속도를 30rpm에서 80rpm으로, 회전속도를 8mm/hr에서 4mm/hr로 급격히 전환하였기 때문에 결정의 직경이 갑자기 증가하면서 발생한 것이다. 이 불균질상을 etching하여 나타낸 Fig. 7에서 보는 바와 같이 광학적 불균질상이 발생한 곳에서 높은 밀도로 전위가 갑자기 생성되었는데 이로부터 결정 직경의 급격한 증가는 결정격자의 왜곡과 높은 밀도의 전위를 발생케 함을 알 수 있다. 그러므로 불균질상과 전위의 갑작스런 생성을 피하기 위해서는 인상속도 및 회전속도의 급격한 변화를 피하고 정교한 출력의 제어로 결정직경을 일정하게 유지하여야 한다고 판단된다.

Fig. 5에 나타난 바와 같이 Nd:YAG단결정의 중앙에 꽃모양의 패턴으로 나타나는 결함과 외곽부에 120° 간격으로 3곳의 불균질상이 검출되었다. Fig. 5의 중앙부에 발생된 꽃모양의 결함은 Fig. 6(a)에 확대하여 나타난 바와 같이 결함의 중심부에 위치하면서 복굴절을 일으키지 않고 항상 빛을 모든 방향으로 산란하는 부분과 중심부의 결함을 90°의 간격으로 둘러싸고 있으면서 편광현미경의 회전판을 돌리면 빛이 변화하는, 즉 복굴절현상을 나타내는 부분으로 이루어져 있었다. 이로부터 Fig. 6(a)의 중앙부에 위치한 결함은 비용융입자이며, 주위의 복굴절상은 이 입자로 인해 발생된 응력장임을 알 수 있었다. Fig. 6(a)의 중앙부에 위치한 결함을 더욱 확대하여 나타난 Fig. 6(b)로부터 이 결함이 미용융입자임을 확인할 수 있었다. Nd:YAG단결정에서 미용융입자가 발생할 수 있는 가능성으로서 iridium금속도가니 재료의 혼입과 내화물 등의 부스러진 입자의 혼입 등을 고려할 수 있다. 그러나 약 2000°C의 고온과 YAG용액의 부식성으로 인해 후자가 결정 내에 잔존할 가능성은 희박하다. 여러 보고자들^{23,24)}은 산화물 원료의 분해에 의한 미소한 산소 분압과 용액의 물리적인 유동력에 의해, 또는 분위기 기체 중에 존재하는 미량의 산소에 의해 금속도가니 재료가 산화되어 용액 속으로 혼입될 수 있다고 제안한 바 있다. 그러므로 Fig. 6의 결함은 iridium금속입자의 함유물인 것으로 판단하였다. Fig. 8에 금속입자 함유물의 etch pits 사진을 나타내었다. 부식으로 인해 금속입자가 분리이탈되었고, 금속입자가 존재하던 위치가 함몰되어 있으며, 주위에 금속입자를 둘러싼 전위가 형성되어 있음을 알 수 있다.

2mm/hr, 50rpm과 4mm/hr, 80rpm의 인상속도와 회전 속도로 육성한 YAG단결정에서 결함의 영향을 적게 받는 곳의 전위밀도는 각각 $3.8 \times 10^2 \sim 5.6 \times 10^3$ 개/cm², $2.3 \times 10^3 \sim 1.1 \times 10^4$ 개/cm²이었다. 후자가 전자보다 전위밀도가 높은 것은 후자의 큰 성장속도 및 회전속도에 기인하는 것으로 판단된다. 또 Nd:YAG단결정에서 8번 결정의 전위 밀도는 $2.1 \times 10^2 \sim 3.8 \times 10^3$ 개/cm²로 측정되었다.

Nd:YAG단결정에서 결함의 종류에 따라 전위의 밀도와 배열이 달리 나타났다. 금속입자함유물에서는 금

속입자 주위에 전위가 원형으로 배열되어 있었다. 줄무늬가 형성된 곳에서는 전위가 줄무늬를 따라 배열되어 있었다. Nd³⁺이온은 Y³⁺이온보다 원자반경이 크므로 Nd³⁺이온의 농도가 높은 곳에서 결정격자 내에 응력장을 형성되게 된다. 따라서 Nd³⁺이온의 농도가 높은 곳을 따라 전위가 발생됨을 알 수 있다. Nd:YAG단결정에서 검출된 불균질상에서는 전위가 불규칙한 배열을 하고 있었으며 전위밀도는 결함이 발생되지 않은 곳보다 전위밀도가 10²~10³배 높은 1.7×10^5 개/cm²로 측정되었다. 금속입자 함유물 주위의 전위밀도는 3.4×10^2 개/cm², 줄무늬에서는 4.8×10^3 개/cm²로 측정되었다. 여러가지 결함 중에서 불균질상과 금속입자함유물은 광의 굴절을 일으키므로 반드시 제어되어야 할 것으로 판단된다.

3-3. 레이저 물성의 평가

3-3-1. 분광학적 물성

Fig. 9에 나타난 각각의 흡수 peak에 해당하는 에너지준위항은 다음과 같이 분석되었다.

0.51 ~ 0.54	:	⁴ I _{9/2}	-	² G _{9/2}	
0.56 ~ 0.59	:	⁴ I _{9/2}	-	² G _{7/2}	
0.62 ~ 0.63	:	⁴ I _{9/2}	-	² H _{11/2}	
0.67 ~ 0.68	:	⁴ I _{9/2}	-	² F _{9/2}	
0.73 ~ 0.75	:	⁴ I _{9/2}	-	² F _{7/2}	⁴ S _{3/2}
0.78 ~ 0.82	:	⁴ I _{9/2}	-	² H _{9/2}	⁴ F _{5/2}
0.86 ~ 0.89	:	⁴ I _{9/2}	-	⁴ F _{3/2}	

Fig. 10에 나타난 형광방출 peak 중에서 0.86~0.96 μm에서 나타나는 형광 spectra는 ⁴F_{3/2}-⁴I_{9/2}의 천이에 의한 것이며, 1.05~1.08 μm에서 나타나는 형광 ⁴F_{3/2}-⁴I_{11/2}의 천이에 의한 것이었다. ⁴F_{3/2}-⁴I_{11/2} 천이에 의한 형광방출선은 8개의 peak으로 나타났는데 이것은 J. A. Koingstein 과 J. E. Geusic²⁵⁾이 보고한 바와 같이 2개로 분리된 ⁴F_{3/2}의 sub-level과 6개로 분리된 ⁴I_{11/2}의 sub-level 중 아래의 4개 sub-level 간의 천이로 인해 발생된 것이다.

Nd³⁺ 이온은 4d¹⁰ 4f³ 5s² 5p⁶의 외곽전자 배열을 가

진다. 이때의 기저상태를 Lussel-Sanuder 항으로 표시하면 $^4I_{9/2}$ 가 된다. 이 기저상태에 광에너지를 가하면 더 높은 에너지 준위로의 f - f 전이가 일어나면서 선상 spectrum을 나타내게 되며, 여기된 전자는 여러가지 천이과정을 거치면서 선상의 형광 spectrum을 방출하며 기저상태인 $^4I_{9/2}$ 로 떨어지게 된다.

여기서 흡수 및 형광 spectrum으로부터 다음과 같은 천이 과정을 확인할 수 있다. $Nd:YAG$ 단결정에 입사광을 조사하면 $^4I_{9/2}$ 로부터 $^4I_{3/2}$ 이상의 높은 에너지 준위로 전자가 여기되며 주로 $^4F_{5/2} + ^2H_{9/2}$ 및 $^4F_{7/2} + ^4S_{3/2}$ 로 전이한다. 그후 $^4F_{3/2}$ 로 비방사천이되며, $^4F_{3/2}$ 로부터의 형광방출 천이는 기저상태인 $^4I_{9/2}$ 로의 천이와 $^4I_{11/2}$ 로의 천이가 일어난다. 이때 $^4I_{11/2}$ 의 천이를 레이저 동작에 이용하게 되면 4준위 레이저 동작을 얻을 수 있게 된다.

3-3-2. 레이저 기능성

Fig. 11에서 보는 바와 같이 두 레이저봉의 출력은 동일한 결과를 나타내고 있다. 제조된 레이저봉으로부터 측정된 lasing threshold는 1.81J이고 slope efficiency는 0.49%이었다.

$Nd:YAG$ 레이저봉의 slope efficiency는 2.5%로 보고²⁹⁾된 것도 있으나 이것은 직경 6.3mm, 길이 105mm의 대형 레이저봉의 경우이며, 양질로 성장된 곳에서 발취되어 $\lambda/10$ 이상으로 정밀가공된 경우이었다. 레이저봉의 효율은 결정 내 결함의 유무 뿐만 아니라 광학적 배열, 레이저봉의 가공정도와 크기등에 따라 차이가 발생한다. 그러므로 시판 외산 레이저봉과 육성된 단결정으로부터 제작한 레이저봉의 출력 비교 결과는 가공상의 문제로 인한 효율저하 효과를 고려하지 않더라도 육성된 단결정의 레이저기능성이 시판 레이저봉의 기능성과 대등한 수준이며, 레이저봉의 초정밀 가공기술이 확보되면 레이저효율이 더욱 향상될 것으로 판단되었다.

4. 결 론

Nd^{3+} 이온의 편석계수가 작고, 이온의 크기가 큰 Nd^{3+} 이온이 결정격자 내에 치환될수록 결함 발생이 쉬어지

므로 양질의 결정을 육성하기 위한 인상속도는 Nd^{3+} 이온의 주입 농도에 반비례하는 경향이 있는 것으로 나타났다. 이 실험을 통하여 YAG단결정의 인상속도는 2~4mm/hr, Nd^{3+} 이온주입농도가 3.0~3.5a/o일 때는 0.6~0.5mm/hr가 적당하였고, 4.0a/o 이상일 때는 0.4mm/hr 이하로 제어해야 함을 알 수 있었다.

결정의 직경을 20~25mm의 크기로 육성할 때 27~60rpm의 회전속도 범위에서는 자연대류가 강한 영향을 주어 용액을 향해 불룩한 고액계면이 형성되지만 80~100rpm에서는 강제대류가 강하게 작용하여 오목한 계면을 형성하였다. 한편 60rpm에서는 용액유동이 비교적 크게 변동됨으로서 물결형의 고액계면을 보였는데 이로부터 고액계면 반전이 일어나는 회전속도는 60~80rpm일 것으로 판단 되었다.

육성된 결정은 <111>방위로 성장하였으며, garnet구조의 입방정 YAG결정으로 구조동정되었고, 격자상수는 12.017Å로 측정되었다.

육성된 결정으로부터 core, {211}facet, 줄무늬, 금속입자함유물, 전위 및 광학적 불균질상 등이 검출되었다. 줄무늬 분석으로부터 $Nd:YAG$ 단결정은 YAG단결정 보다 매우 불안정한 상태에서 성장하고 있는 것으로 나타났다. 줄무늬에서는 전위가 줄무늬를 따라, 금속입자함유물 주위에서는 원형으로, 불균질상에서는 불규칙한 배열을 하고 있었다. 불균질상에서는 결함의 영향이 적은 곳보다 $10^2 \sim 10^3$ 배 높은 전위가 발생하였고, 금속입자 함유물과 불균질상은 광을 변형시키는 작용을 하는 결함으로 판명되었다. 불균질상 및 그로 인한 전위의 생성을 피하기 위해서는 인상속도 및 회전속도의 급격한 변화를 피하고 정교한 출력의 제어가 필요하였다.

육성된 $Nd:YAG$ 단결정으로부터 펄핑광의 흡수에 의한 $^4I_{9/2} - ^4F_{5/2} + ^2H_{9/2}$, $^4F_{7/2} + ^4S_{3/2}$ 전이 및 $^4F_{3/2}$ 로 비방사천이, $^4F_{3/2} - ^4I_{9/2}$ 또는 $^4I_{11/2}$ 로 형광방출천이가 일어남을 확인하였다.

육성된 $Nd:YAG$ 단결정으로부터 제조된 레이저 발진봉을 pulse 발진한 결과 lasing threshold는 1.81J이고, slope efficiency는 0.49%로 측정되었으며, 레이저기능성이 양호한 것으로 판단되었다.

참 고 문 헌

1. G. Menzer, *A. Krist.*, 69, 300 (1928).
2. H. S. Yoder and M. L. Keith, *Am. Mineral.*, 36, 519 (1951).
3. J. W. Jung, *Thesis*, Naval Postgraduate School, Monterey, CA, NTIS AD-A119363 (1982).
4. W. Koehner, *Solid State Laser Engineering*, Springer-Verlag, New York Inc, pp.53-61 (1976).
5. (a) 嶋田隆司, *Optronics*, 9, 1 (1982).
(b) 阿座上孝 등, *現代Laser工學*, Chap. 5, Ohm社, 東京 (1981).
6. R. A. Lefever et al., *J. Appl. Phys.*, 32, 62 (1961).
7. R. C. Linaries, *Sol. State Commun.*, 2(8), 229 (1964).
8. R. C. Puttbach et al., *J. Phys. Chem. Sol., Suppl.* No. 1, 569 (1967).
9. W. Class and H. R. Nester, *US Clearinghouse Fed. Sci. Tech. Inform.*, AD654656 (1967).
10. H. Hammer, *Rocz. Chem.*, 43(1) 213 (1969).
11. V. Nikolov et al., *Izv. Khim.*, 13(4), 667 (1981).
12. J. L. Caslavsky and D. Viechnicki., *J. Cryst. Growth*, 46,601 (1979).
13. (a) 박로학 등, *한국 결정학 및 결정성장학회지*, 3(2), 111 (1992).
(b) *ibid.*, *ibid.*, 4(1), 11 (1993).
14. M. Mizuno and T. Noguchi, *Rep. GIRI. Nagoya*, 16(5-6), 171 (1967).
15. L. A. Oginesyan, *Kristallografiya*, 25, 886 (1980).
16. (a) B. Cockayne et al., *J. Mater. Sci.*, 3, 224 (1968).
(b) K. Shiroki and Y. KuWano, *Nippon Kagaku Kaishi*, 7, 940 (1978).
17. V. Z. Bychkov et al., *Kristallografiya*, 14(6) 115 (1969).
18. T. Kushida et al., *Phys. Rev.*, 167, 289 (1968).
19. M. C. Flemings, *Solidification Processing*, McGraw-Hill Book Co., N.Y., pp. 31-64 (1974).
20. (a) G. P. Espinosa, *J. Chem. Phys.*, 37,2 344 (1962).
(b) E. Comperchio et. al., *R & D Tech. Rep.*, ECOM-0227-F, NTIS AD 872668 (1970)
21. Powder Diffraction File, Card 8-178, Joint Committee on Powder Diffraction Standard, Swarthmore, PA.
22. (a) *ibid.*, Card 11-662, *ibid.*, *ibid.*, *ibid.*, *ibid.*
(b) R. S. Ross, *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, 58, 75 (1957).
23. C. D. Brandle et al., *J. Cryst. Growth*, 12(5), 59 (1984).
24. S. Miyazawa, *ibid.*, 49,515 (1980).
25. J. A. Koningstein and J.E.Geusic, *Phys. Rev.*, 136, 711 (1964).
26. A. Nakamura et al., *New Materials New Processes*, 3, 325 (1985).