

용액인상법에 의한 Cr:Al₂O₃ 및 Ti:Al₂O₃ 단결정 육성

유영문, 이영국, 박로학

한국 화학연구소

Crystal Growth of Cr:Al₂O₃ and Ti:Al₂O₃ by Czochralski Technique

Young Moon Yu, Young Kuk Lee and Ro Hak Bak

Korea Research Institute of Chemical Technology

요 약

용액인상법에 의해 Cr:Al₂O₃ 및 Ti:Al₂O₃ 단결정을 육성한 후 인상속도, 회전속도, 주입이온 및 결정육성 분위기와 같은 결정육성요소가 결정의 품질에 미치는 영향을 조사하고, 육성된 결정의 레이저 효율과 분광학적 물성을 측정하였다.

직경 20mm, 길이 100~135mm 크기의 결정을 <001> 방향으로 육성하였다. Cr₂O₃의 주입농도 0.5w/o, 인상속도 2.0mm/hr, 회전속도 30rpm으로 할 때 질소기체에 의한 비활성 분위기하에서 양질의 Cr:Al₂O₃ 결정이 얻어졌다. Ti:Al₂O₃ 단결정은 TiO₂를 0.25w/o 주입하고 인상속도 1.5mm/hr, 회전속도 30rpm으로 육성할 때 수소기체에 의한 환원성 분위기하에서 양질의 결정이 얻어졌다. 원자가가 변화하지 않는 Cr³⁺이온은 원자가가 변화하는 Ti⁴⁺이온을 주입할 때보다 효과적으로 탈포되었으며, Fe³⁺이온은 Ti³⁺이온에 대해 탈포를 촉진하는 효과가 있었다. Ti:Al₂O₃ 단결정 육성시 90% N₂ - 10% H₂ 혼합기체를 사용하여 환원성 분위기를 조성하는 것이 원자가 변화 및 탈포에 좋은 효과를 나타내었다.

흡수 및 형광방출 스펙트럼 조사 결과 Cr:Al₂O₃ 단결정에서 ⁴A₂ → ⁴F₂ 및 ⁴F₁ 천이에 의한 흡수와 E → ⁴A₂(R₁) 및 2A → ⁴A₂(R₂) 천이에 의한 형광방출 천이를 확인하였다. R₁ 및 R₂ 천이의 레이저 주파장은 각각 696±5nm 및 692±5nm이고, 각 천이의 형광선폭은 12Å, 형광수명은 152 μsec로 측정되었다. Ti:Al₂O₃ 단결정에서는 ⁴T₂ → ⁴E의 흡수천이와 E → ⁴T₂의 천이에 의해 650nm~1050nm 범위에서 파장가변이 가능한 형광방출천이가 일어남을 확인하였으며 형광수명은 147 μsec, figure of merit는 125.4로 측정되었다. Ti:Al₂O₃ 단결정으로부터 제조한 레이저봉을 이용하여 레이저 공진한 결과 레이저 발진효율은 9%로 측정되었다.

Abstract

Cr:Al₂O₃ and Ti:Al₂O₃ single crystals were grown by Czochralski method, and the effects of crystal growth parameters such as pulling rate, rotation rate, dopant and growth atmosphere on crystal quality were investigated. And spectroscopic properties including lasing efficiency were also measured.

Single crystals, sized of 20mm in diameter and 100~135mm in length, were successfully grown from the seed of <001> direction. With the doping level of 0.5w/o Cr₂O₃, pulling rate of 2.0mm/hr, rotation rate of 30rpm and inert atmosphere by nitrogen gas, high quality crystals of Cr:Al₂O₃ were grown. While in case of Ti:Al₂O₃ crystals, high quality crystals were grown under the conditions of the doping level of 0.25w/o TiO₂, pulling rate of 1.5mm/hr, rotation rate of 30rpm and reducing atmosphere by hydrogen - nitrogen mixed gas. It was confirmed that Cr³⁺ ion which maintains its ionoc valence during growth easily de-bubbled than Ti⁴⁺ ion which changes its valence, Fe³⁺ ion also has de-bubbling effect to Ti:Al₂O₃ crystal and the reducing atmosphere by 90% N₂ - 10% H₂ mixed gas gave effective result on the changing of Ti⁴⁺ to Ti³⁺ and de-bubbling.

As a result of spectroscopic measurements of Cr:Al₂O₃ crystal, ⁴A₂ → ⁴F₂ and ⁴F₁ absorption transitions and $\bar{E} \rightarrow ^4A_2(R_1)$ and $2\bar{A} \rightarrow ^4A_2(R_2)$ fluorescence transitions were confirmed. And it was measured that wavelengths of laser R₁ and R₂ transitions were 696±5nm and 692±5nm respectively, line width of these transitions were 12Å, and life-time of fluorescence was 152 μsec. In case of Ti:Al₂O₃ crystals, it was confirmed that absorption transition of ⁴T₂ → ⁴E and fluorescence transition of ⁴E → ⁴T₂ with wide range of 650~1050nm was occurred. And 147 μsec of life-time of fluorescence, 125.4 of figure of merit and 9% of laser efficiency were also measured.

1. 서 론

순수한 Al₂O₃ 단결정은 비교적 열전도도가 좋고, 강도가 높으며, 약 300nm 이상의 파장의 빛에 대한 투과성이 매우 우수한 장점¹⁾을 가지고 있다. 이 Al₂O₃ 단결정에 천이금속이온을 주입하면 천이금속 이온의 종류에 따라 특정한 흡수 및 형광 방출 패턴을 나타내게 되는데 이같은 현상을 이용하여 Cr³⁺ 이온을 주입하여 가시광선 레이저²⁾, Ti³⁺ 이온을 주입하여 파장가 변형 레이저³⁾에 각각 응용하고 있다.

레이저광 발생용 단결정은 매우 높은 균질성과 우수한 분광학적 특성이 요구되며 고경도와 내열충격성 및 굴절율의 온도 안정성 등 까다로운 열적, 기계적 특성 또한 요구되고 있다. 지금까지 개발된 레이저 단결정 중에서 Al₂O₃ 단결정은 이와같은 매질로서의 장점

을 비교적 잘 갖추고 있는 결정이다.

그러나 이 결정은 저자 등이 이미 보고⁴⁾한 바와 같이 용융온도가 극히 높고, 용액의 점도가 높아 기포 등을 비롯한 광산란 센터가 발생되기 쉽다. 또 이 결정에 Cr³⁺ 및 Ti³⁺와 같은 이온을 주입하는 경우 이온의 종류 및 주입량에 따라 결정육성 조건이 달라질 것이 예상된다. 또한 Ti:Al₂O₃ 단결정을 육성하는 경우 N₂+20% H₂로 환원분위기를 조성하면 결정 중에 기포가 발생하는 것을 억제하는 것으로 보고⁵⁾된 바 있으나 Cr³⁺ 및 Ti³⁺ 이온주입에 따른 결함의 발생도와 환원성 분위기의 사용조건을 달리하였을 때 나타나는 탈포효과 및 Ti⁴⁺ 이온에 대한 환원효과의 적절성 등은 여전히 불명확한 상태로 남아 있다.

그러므로 본 연구에서는 용액이상법에 의한 Al₂O₃ 단결정 육성 연구의 후속연구로서 Cr:Al₂O₃ 및

Ti:Al₂O₃ 단결정의 육성조건을 조사하고, Cr³⁺, Ti³⁺ 및 Fe³⁺ 등의 활성이온과 90% N₂ - 10% H₂의 약한 환원성 분위기가 육성된 결정의 품질에 미치는 영향을 분석하고, 실용성을 가지고 있는 Cr:Al₂O₃ 및 Ti:Al₂O₃ 단결정의 광학적 성질을 조사하고자 하였다.

2. 실험 및 결과

2-1. 원료 분말 및 조합

Cr:Al₂O₃, Ti:Al₂O₃ 및 (Fe, Ti):Al₂O₃ 단결정 육성을 위한 원료 분말로서 Al₂O₃, Cr₂O₃, TiO₂ 및 Fe₂O₃ 분말 시약을 사용하였다. Al₂O₃ 분말시약은 Sumitomo Chemical Co.에서 제조한 99.995%의 고순도시약을 사용하였으며 화학성분은 이미 보고⁴⁾한 바와 같다. 활성이온의 미량 주입을 위해서 Cr₂O₃분말시약은 일본 고순도 화학연구소(주)에서 제조한 99.99%의 Cr₂O₃를 사용하였고, TiO₂와 Fe₂O₃ 분말시약은 Aldrich사에서 제조한 99.99%의 TiO₂와 99.998%의 Fe₂O₃를 원료로 사용

하였다.

도가니의 내용적을 측정하고, 단결정의 밀도와 용융시 부피팽창을 고려하여 용융후 도가니에 대한 용액의 충전율이 약 95% 정도가 되도록 원료 소요량을 계산하였다. 600°C에서 30분간 원료를 가열하여 분해 성분 및 수분을 제거한 후 잘 건조된 glove box에서 실온으로 냉각하였으며, 냉각 후 비산 및 오염되지 않도록 주의하여 원료를 채취하였다. 채취한 원료를 충분히 혼합한 후 고무몰드에 넣고 냉간 정수압 성형기(cold isostatic press)로 가압성형한 다음 iridium도가니에 충전하였다. 원료 조합방법은 Table 1에 나타난 바와 같이 Al₂O₃+0.25~0.5w/o Cr₂O₃ 또는 TiO₂+0~1.0w/o Fe₂O₃로 하여 조합하였다.

2-2. 결정육성 실험 및 결과

결정육성에 사용한 단결정육성장치, 결정육성 챔버의 구성 및 결정육성 공정은 이미 보고⁴⁾한 바와 동일하였다. 결정육성시 인상속도는 2.0 또는 1.5mm/hr로 조절하였고, 회전속도는 15 또는 30rpm으로 조절하였다.

Table 1. Growth Conditions and Their Results of Cr³⁺, Ti³⁺, Fe³⁺ Ion Doped Al₂O₃ Single Crystals.

Single Crystals		Growth Conditions				Results of Growth				
No	Composition	Pulling Rate (mm/hr)	Rotation Rate (rpm)	R.F.Power (mV)	Growth Atmosphere	Diameter (mm)	Length (mm)	Weight (g)	Color	Transparency
R1	Al ₂ O ₃ +0.5w/o Cr ₂ O ₃	2.0	15	14.90	N ₂	19.5	135.5	123.7	Red	Transparent
R2	Al ₂ O ₃ +0.5w/o Cr ₂ O ₃	2.0	30	14.56	N ₂	19.3	134.2	115.2	Red	Transparent
T1	Al ₂ O ₃ +0.5w/o TiO ₂	2.0	15	14.74	N ₂	22.1	108.2	107.3	Bluish Pink	Bubble Opaque
T2	Al ₂ O ₃ +0.5w/o TiO ₂	2.0	15	15.01	90%N ₂ - 10%H ₂	20.0	107.3	103.9	Pink	Transparent
T3	Al ₂ O ₃ +0.5w/o TiO ₂	1.5	30	14.88	90%N ₂ - 10%H ₂	21.5	74.8	111.5	Pink	Transparent
T4	Al ₂ O ₃ +0.25w/o TiO ₂	1.5	30	14.58	90%N ₂ - 10% H ₂	21.2	103.1	178.7	Light Pink	Transparent
F1	Al ₂ O ₃ +0.5w/o TiO ₂ +1.0w/o Fe ₂ O ₃	2.0	15	14.82	90%N ₂ - 10% H ₂	21.5	126.9	159.7	Dark Pink	Transparent

Ti:Al₂O₃ 단결정 육성시 분위기 조절을 위하여 질소 또는 90% N₂ - 10% H₂의 혼합 기체를 각각 1.5 l/min의 유속으로 흘려 불활성 또는 환원성 분위기를 조성하였다. 종자결정은 <001>방향으로 성장된 Al₂O₃ 단결정⁴⁾으로부터

성장방위에 평행하게 채취한 것을 사용하였다. 이 실험에 사용된 결정육성 조건과 육성된 결정의 제원을 정리하여 Table 1에 나타내었다. 또한 육성된 결정의 사진을 Fig. 1에 각각 나타내었다.

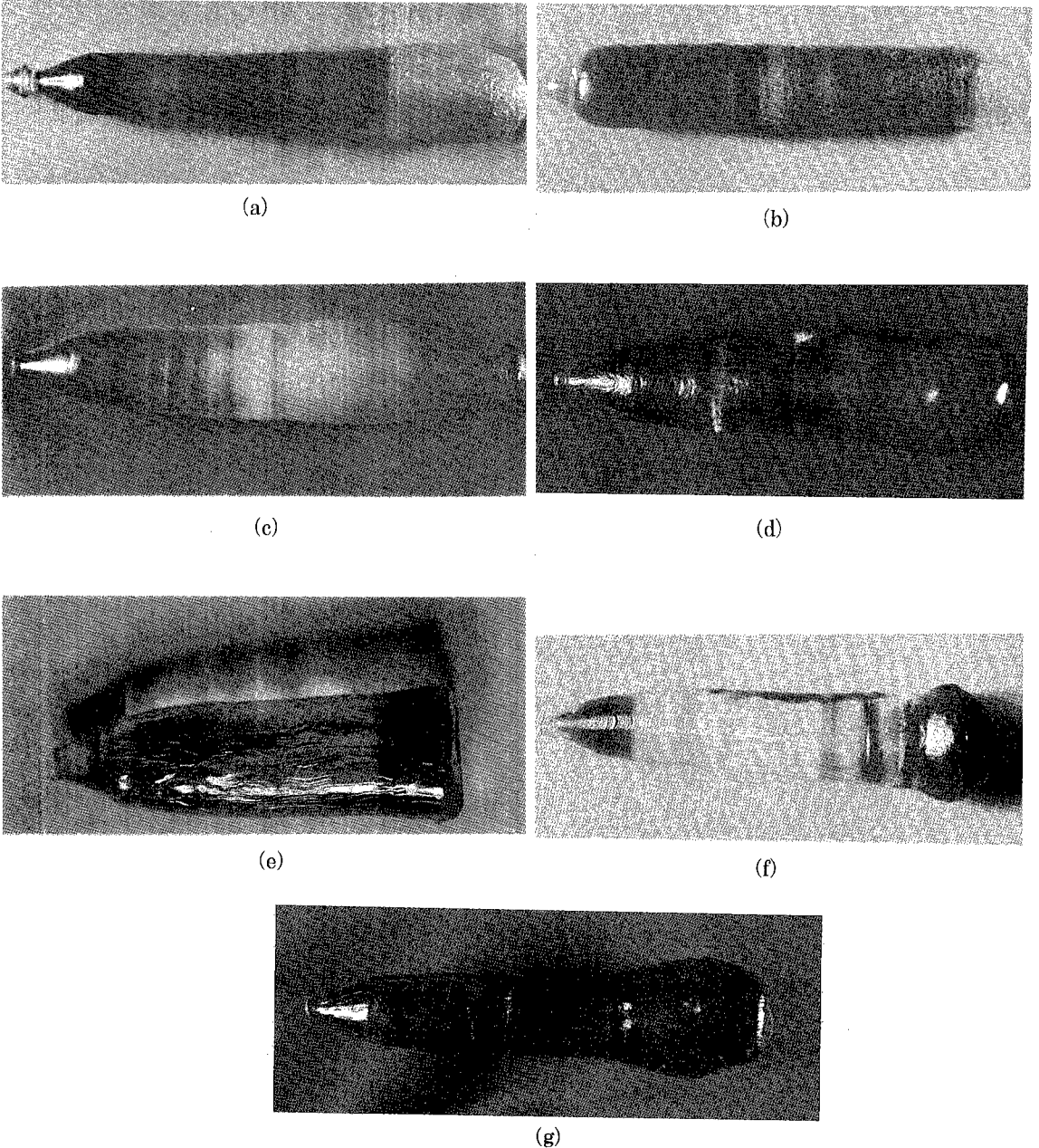


Fig. 1. Photographs of as grown (a)Cr:Al₂O₃ (R1), (b)Cr:Al₂O₃ (R2), (c)Ti:Al₂O₃ (T1), (d)Ti:Al₂O₃ (T2), (e)Ti:Al₂O₃ (T3), (f)Ti:Al₂O₃ (T4) and (g)Fe,Ti:Al₂O₃ (F1) single crystals.

2-3. 품질 검사 실험 및 결과

육성된 결정의 품질을 평가하기 위하여 육성된 결정의 외형을 관찰한 후 X선 분말법에 의해 결정구조를 동정하고 격자상수를 측정하였으며, Laue법에 의해 결정성장 방위를 측정하고, 편광현미경으로 결함을 관찰하였다. 결정의 품질평가 실험은 이미 보고⁴⁾한 바와 같은 방법으로 실험하였다. 편광현미경으로 결함을 관찰하기 위하여 육성된 결정의 shoulder부에서 성장방향에 평행하게, body의 상하부에서 성장방향에 평행한 방향으로 각각 1개씩의 박편을 채취한 후 경면 연마하였다.

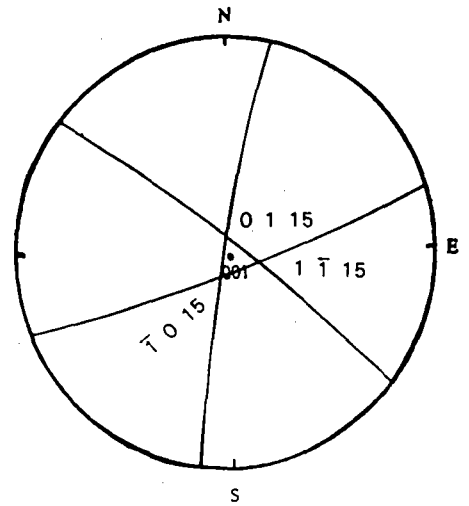
분말법에 의해 얻어진 X선회절 패턴을 α-Al₂O₃의 JCPDS⁶⁾ 카드와 비교하여 구조동정한 결과 d, I/I₀ 및 (hkl)값이 카드와 잘 일치하였다. 결정격자 상수 측정 결과 a=4.4578Å, c=12.9872Å로 분석되었다. Fig. 2에 Laue법에 의한 실험결과로부터 분석된 정대 및 역격자점의 면지수를 나타내었다. 육성된 결정은 3개의 growth node와 함께 원형 또는 육각형에 가까운 원형의 단면적을 갖는 결정외형을 나타내었는데 이것은 결정이 [001]방위로 성장했음을 나타내는 것으로서 [001]방향으로 성장한 것으로 분석된 Laue법에 의한 실험결과와 잘 일치하고 있었다.

육방정구조를 갖는 단결정은 일축성 광학이방체로서 현미경의 stage를 회전할 때 90° 간격으로 소광하므로 crossed polar하에서 대각위에 제조된 박편을 놓고 결함을 관찰하였다. Fig. 3, Fig. 4 및 Fig. 5에 Cr:Al₂O₃, Ti:Al₂O₃ 및 Fe, Ti:Al₂O₃ 단결정의 박편에서 검출된 결함을 사진으로 나타내었다. 검출된 결함은 구형이었으며 기포로 판단되었다. 육성된 결정에서 발견되는 결함은 기포 뿐이었으며, 줄무늬, 함유물 등을 비롯한 기타의 결함은 발견되지 않았다.

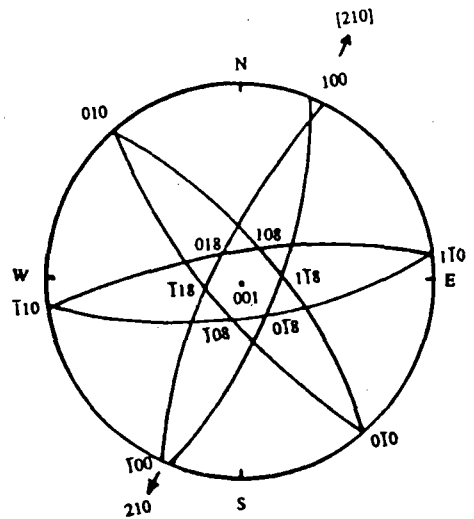
2-4. 광학적 물성 평가 실험 및 결과

흡수분광, 형광방출, 형광수명 및 figure of merit(FOM)값 등의 광학적 특성을 평가하기 위하여 육성한 결정을 15mm×10mm×5mm 크기로 가공, 경면연

마하여 물성측정용 시편을 가공하였다. 또한 육성된 Ti:Al₂O₃ 단결정의 레이저 특성을 조사하기 위하여 평면정도가 λ/2인 레이저봉을 가공하였다.



(a)



(b)

Fig. 2. Stereographic projection of (a)Cr:Al₂O₃ and (b)Ti:Al₂O₃ single crystals.

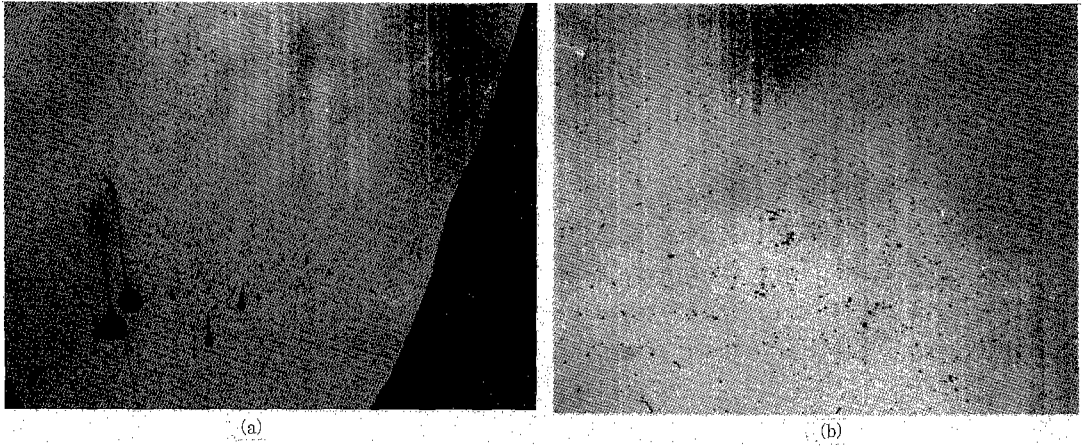


Fig. 3. Photographs of Ti:Al₂O₃ (T2) single crystal showing the distribution of bubbles at the region of (a) neck and shoulder and (b) body.

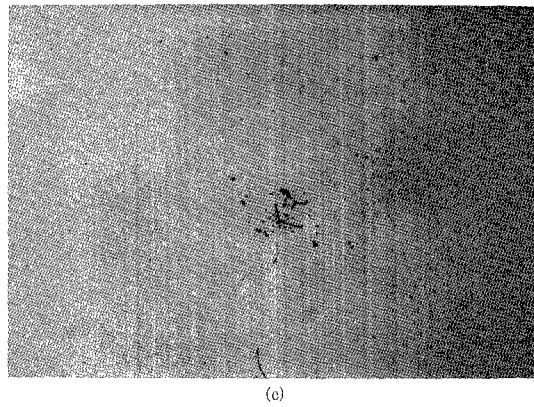
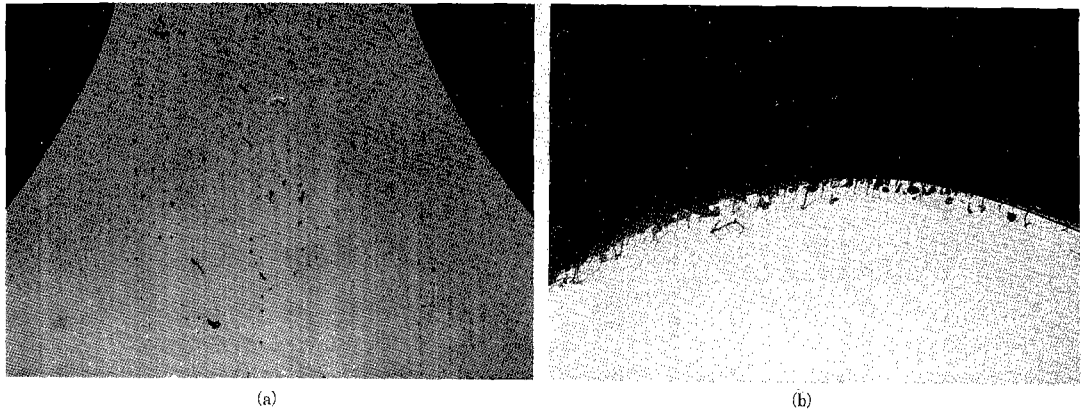


Fig. 4. Photographs of Cr:Al₂O₃ (R1) single crystal showing the distribution of bubbles at the region of (a) neck and shoulder, (b) upper part of the body and (c) lower part of the body.

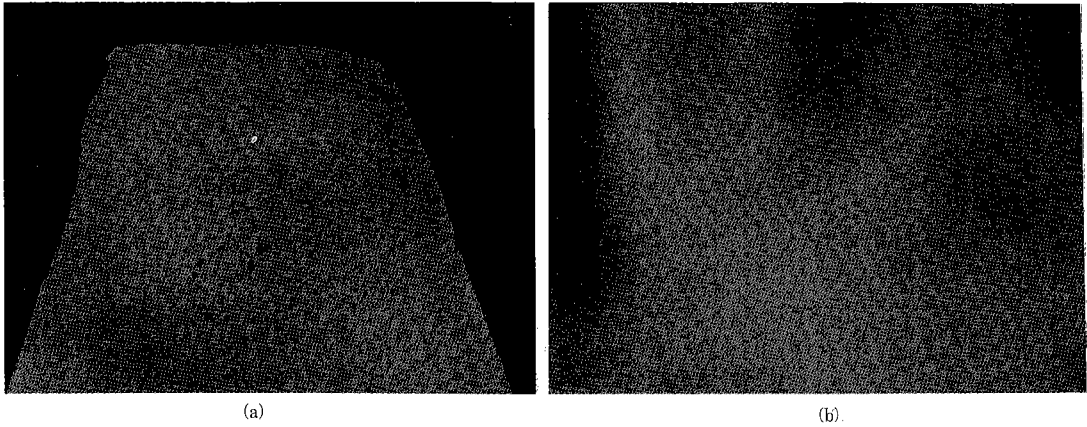


Fig. 5. Photographs of Fe, Ti:Al₂O₃ (F1) single crystal showing the distribution of bubbles at the region of (a) neck and shoulder and (b) body.

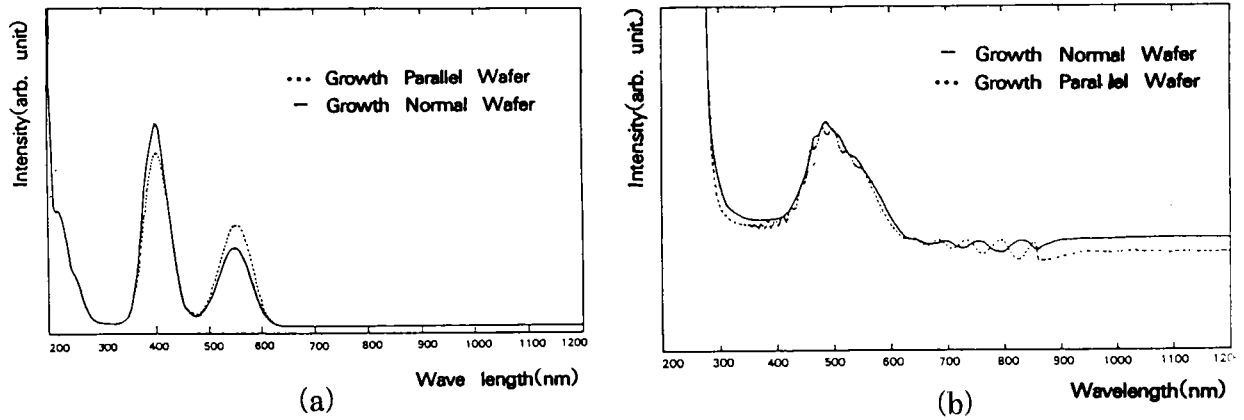


Fig. 6. Room temperature absorption spectrum of (a) Cr:Al₂O₃ and (b) Ti:Al₂O₃ single crystals.

Cr:Al₂O₃ 및 Ti:Al₂O₃ 단결정의 흡수분광 특성을 조사하고 결정축에 따른 흡수특성의 차이를 비교하기 위하여 200~1200nm 파장구간에 대하여 자외/가시-근적외 분광광도계(UV/VIS-NIR Spectrophotometer, Perkin Elmer, Lambda-9)를 사용하여 실온에서 δ 방향과 π 방향으로 흡수스펙트럼을 측정하였다. 실온에서 측정된 흡수스펙트럼을 Fig. 6에 나타내었다.

FOM값의 측정은 Ti³⁺ 이온이 가장 큰 흡수를 일으

키는 490nm 부근에서 peak파장의 흡수계수를 측정하고, Ti³⁺-Ti⁴⁺ 이온쌍집단에 의해 residual absorption을 일으키는 800nm 부근의 peak파장의 흡수계수를 측정한다. 다음 그 비율을 계산하여 구하였다. 측정결과 성장방향으로의 FOM값은 125.4이었다.

Cr:Al₂O₃ 및 Ti:Al₂O₃ 단결정의 형광특성을 조사하기 위하여 분광 형광광도계(spectrofluoro-photometer)를 사용하여 실온에서 δ 방향과 π 방향으로 측정하였다. 실온

에서 측정된 형광방출 스펙트럼을 Fig. 7에 나타내었다.

형광수명(τ)은 형광수명 측정장치를 사용하여 Cr^{3+} 및 Ti^{3+} 이온의 형광감쇄신호를 peak 세기에서부터 peak 세기의 e^{-1} 까지 감쇄되는 데까지 소요되는 시간을 측정하여 구하였다. 활성이온이 Ti^{3+} 인 경우 ${}^2E \rightarrow {}^2T_2$ 천이, Cr^{3+} 인 경우 $E \rightarrow {}^4A_2$ 천이에 해당하는 형광 파장 (laser 파장)을 형광방출 spectrum 으로부터 측정하였다. 실온에서 측정된 형광수명을 Fig. 8에 나타내었다.

제조된 레이저발진봉을 Fig. 9에 나타낸 바와 같이 배열된 Ti:sapphire laser 공진장치에 설치한 후 레이저 공진하여 입력에너지와 출력에너지를 측정하였다. Nd:YAG laser를 second harmonic generation하여 얻은 582nm 파장을 pumping 광원으로 하여 증폭하였다. $R_{\text{max}}=780\text{nm}$, $T_{\text{max}}=532\text{nm}$ 인 2색 거울(dichromic mirror)을 입력거울로 설치하고 출력거울은 780nm에서 반사율 70%인 거울을 사용하여 공진기를 구성하였다. 그후 Nd:YAG second harmonic 파장이 통과하지 못하도록 하기 위하여 $R_{\text{max}}=532\text{nm}$ 인 filter를 설치하였다.⁷⁾ 레이저 공진 실험 결과를 Fig. 10에 나타내었다.

3. 고 찰

3-1. 육성된 단결정의 일반적인 특징

본 실험에서 육성된 $\text{Cr:Al}_2\text{O}_3$ 단결정은 적색 투명하였다. $\text{Ti:Al}_2\text{O}_3$ 단결정은 결정육성 분위기 및 Fe^{3+} 이온의 주입 여부에 따라 투명성 및 색상이 다르게 나타났는데, 질소분위기 하에서는 청색빛이 도는 연한 주홍색, 90% N_2 - 10% H_2 의 환원분위기 하에서는 짙은 주홍색이었고, Fe^{3+} 이온이 함께 주입되었을 때 환원성 분위기 하에서 어두운 주홍색으로 발색되었다.

결정육성은 necking시에는 결정직경이 3~4mm가 되도록 제어하였고, 자연스러운 선으로 shoulder의 형태를 만들었으며, body는 발진관 전압을 수동조작하여 비교적 직경 변동이 적은 결정을 육성하였다. 육성된 결정은 투명성이 양호하며 growth node가 선명하게 발

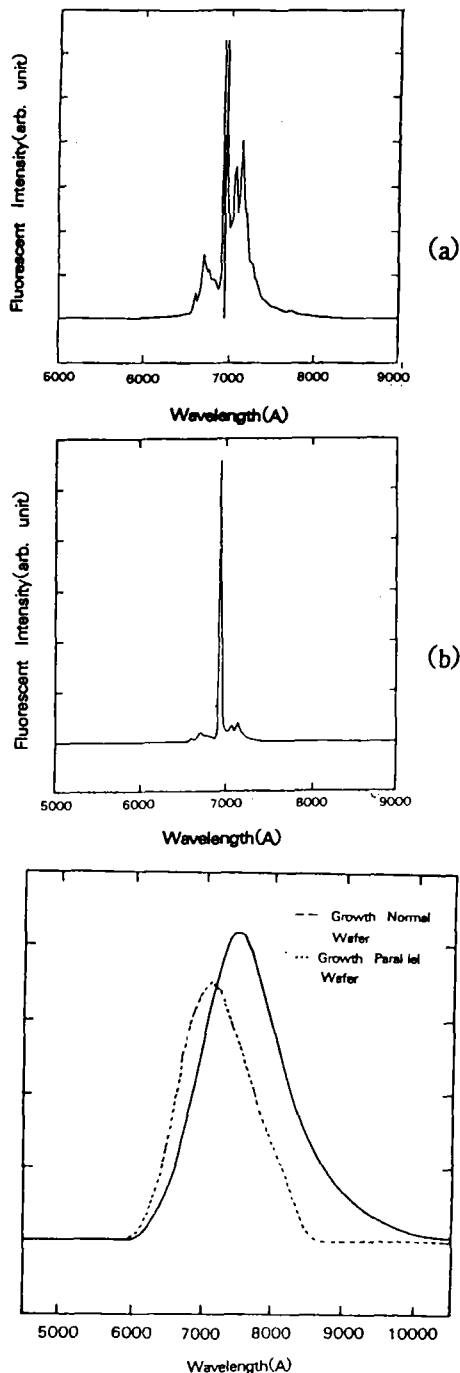


Fig. 7. Room temperature fluorescence spectrum of $\text{Cr:Al}_2\text{O}_3$ and $\text{Ti:Al}_2\text{O}_3$ single crystals.

(a) growth normal of $\text{Cr:Al}_2\text{O}_3$; (b) growth parallel of $\text{Cr:Al}_2\text{O}_3$; (c) growth normal and growth parallel of $\text{Ti:Al}_2\text{O}_3$

용액인상법에 의한 Cr:Al₂O₃ 및 Ti:Al₂O₃ 단결정 육성

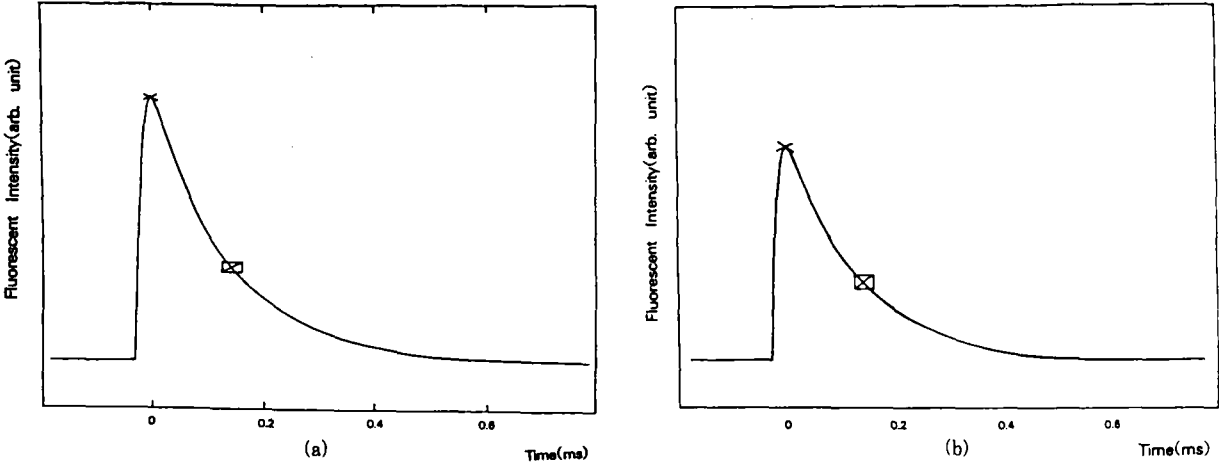


Fig. 8. Room temperature fluorescent decay of (a) Cr:Al₂O₃ and (b) Ti:Al₂O₃ single crystals.

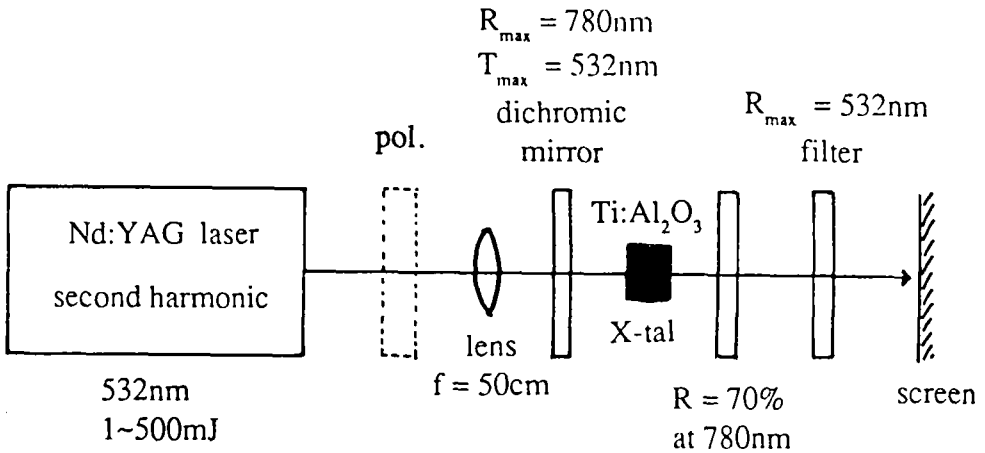


Fig. 9. Result of laser oscillation test for Ti:Al₂O₃ single crystals.

달하고 있었으며 [001]방향으로 성장하였다. 기포 이외에는 광산란을 일으키는 결함이 검출되지 않았으므로 Al₂O₃ 단결정의 육성에서와 마찬가지로 천이금속 이온을 주입할 때에도 탈포문제가 중요한 문제임을 알 수 있다.

3-2. 기포발생에 미치는 환원성 분위기의 영향

Fig. 1(c)에서 볼 수 있는 바와 같이 질소 분위기 하

에서 육성된 Ti:Al₂O₃ 단결정(T1)은 neck 및 shoulder에 높은 밀도로 기포가 존재하고 있었고, 결정육성이 진행됨에 따라 기포의 밀도가 점점 더 높아져 불투명한 결정으로 육성되었다.

반면 Fig. 1(d)와 (e)에서 볼 수 있는 바와 같이 90% N₂ - 10% H₂의 환원성 분위기 하에서 성장한 Ti:Al₂O₃ 단결정(T2와 T3)결정은 양호한 투명성을 나타내고 있었다. Fig. 3(a)와 (b)는 환원 분위기 하에서 성장된

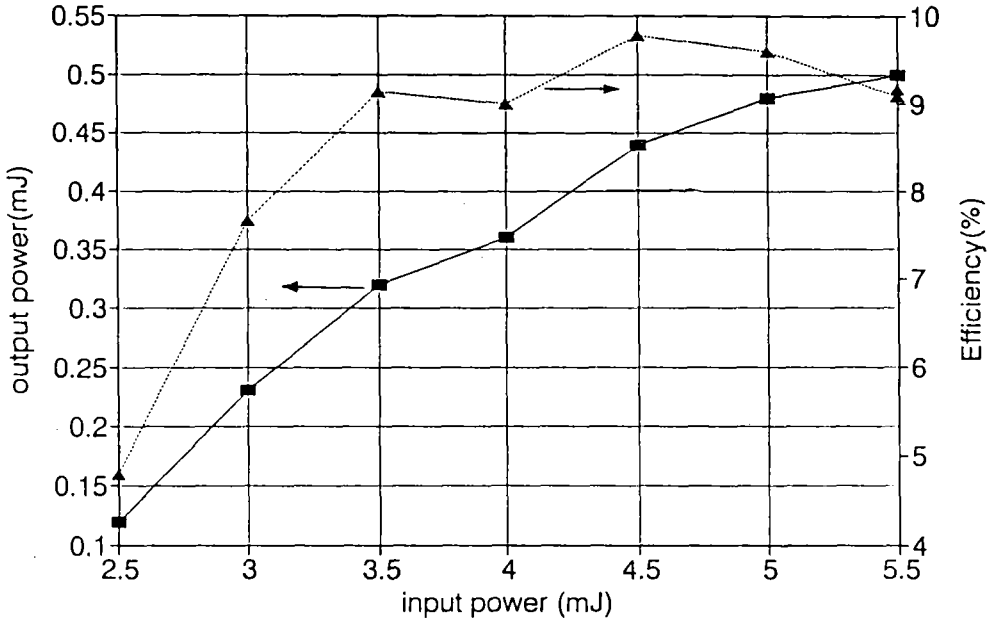


Fig. 10. Result of laser oscillation test for Ti:Al₂O₃ single crystals.

Ti:Al₂O₃ 단결정(T2)의 shoulder와 body에 분포하는 기포를 각각 나타낸 것이다. 주어진 결정육성 조건 하에서 완전한 탈포가 이루어지지 못하는 기포의 밀도가 질소분위기 하에서 육성한 결정보다 현저히 낮아졌다. 이것은 Ti:Al₂O₃ 단결정을 육성할 때 Ti⁴⁺ 이온을 불순물로 주입하므로 고온에서 2TiO₂ → Ti₂O₃ + 1/2O₂로 분해하는 반응이 발생되어 다량의 산소가 용액중에 용존하게 되는데 질소 분위기는 발생된 산소에 대해 비활성을 띠고 용액유동이 조용하게 일어나도록 하지만 90% N₂ - 10% H₂의 환원성 분위기 하에서는 첨가된 수소의 작용으로 산소에 대한 활성화와 용액의 표면장력에 영향을 주어 격렬한 용액유동을 발생시킴으로써 환원성 분위기가 탈포를 위한 구동력을 가지게 되기 때문으로 생각된다.

3-3. 기포발생에 미치는 활성이온의 영향

Fig. 4(a)는 성장방향에 대해 평행하게 채취한 박편의 Cr:Al₂O₃ 단결정(R1)의 shoulder에서 검출된 기포의 분포를 나타낸 것이다. Fig. 4(b) 및 (c)는 body의 상단

부와 하단부에서 성장방향에 수직인 방향으로 각각 채취한 박편으로부터 얻은 사진이다. Fig. 4(b)는 body의 상단부에서 기포가 결정의 표피직하에 분포하고 있음을 보여주고 있으며 결정의 중앙부에서는 기포가 검출되지 않았다. Fig. 4(c)는 body 하단부의 중앙에 낮은 밀도로 기포가 다시 발생하고 있음을 보여주고 있다. 이로부터 질소 분위기 하에서 육성한 Cr:Al₂O₃ 단결정은 결정육성 초기에는 많은 기포가 존재하나, shouldering 종료시 거의 탈포가 완료되며, 이때부터 대부분의 기포가 결정의 표피층 직하에 분포함을 알 수 있다. 그후 결정성장이 진행되면서 조성적 과냉의 발생으로 인하여 tailing 직전에 다시 기포가 발생하고 있음을 알 수 있다. 그러나 Fig. 1(c)에서 본 바와 같이 질소 분위기 하에서 육성된 Ti:Al₂O₃ 단결정(T1)은 neck 및 shoulder에 높은 밀도의 기포가 존재하고 있었고, body는 불투명한 결정으로 육성되었다. 그러므로 Cr³⁺ 이온과 Ti⁴⁺ 이온을 불순물로 주입하는 경우 Ti⁴⁺ 이온이 Cr³⁺ 이온보다 기포를 쉽게 발생시키는 것을 알 수 있다. 이같은 현상은 Cr³⁺ 이온이 비활성 분위기 하

에서도 주어진 원자기를 유지하므로 Cr:Al₂O₃ 단결정 육성이 진행됨에 따라 용액중의 기포가 감소되어 가는 반면 Ti:Al₂O₃ 단결정의 경우 Ti⁴⁺ 이온이 결정격자 내에 들어가기 어려우므로 고온의 용액 중에서 TiO₂ → Ti₂O₃+1/2O₂의 분해 및 산소 발생 반응이 발생되면서 분해된 Ti³⁺ 이온은 결정격자 내에 들어가고 산소는 용액을 기포로 포화시키기 때문으로 생각된다.

Fig. 5(a)와 (b)는 90% N₂ - 10% H₂의 환원분위기 하에서 성장한 Ti, Fe:Al₂O₃ 단결정의 shoulder 및 body에 분포하는 기포를 나타낸 사진이다. Fig. 5(a)와 (b)를 Fig. 3(a) 및 (b)와 비교하여 보면 이 두 결정은 모두 Cr:Al₂O₃ 단결정과 마찬가지로 결정육성 초기에는 기포가 많이 발생하였으나 결정이 성장함에 따라 기포의 밀도가 점차 감소하는 경향을 보여주고 있다. 또 환원성 분위기 하에서 Ti⁴⁺ 및 Fe³⁺ 이온을 함께 주입하는 경우가 Ti⁴⁺ 이온을 단독으로 주입하는 경우보다 기포의 밀도가 낮게 나타나고 있음을 알 수 있다. 이때 두 결정의 결정육성조건은 동일하므로 Fe³⁺ 이온이 용액의 점도 또는 Ti⁴⁺ 이온의 분해 반응 등에 영향을 줌으로써 Fe, Ti:Al₂O₃ 단결정 중에 기포의 밀도가 낮아지는 것임을 알 수 있다.

3-4. 기포와 결정육성 조건과의 관계

순수한 Al₂O₃ 단결정의 최적 인상속도는 4mm/hr로 이미 보고⁴⁾한 바 있다. 그러나 Al₂O₃ 단결정 매질 내에 활성이온을 주입하게 되면 활성이온의 전하 차이, 크기 차이 등에 따라 격자왜곡이 발생하게 되며 격자 왜곡의 정도는 활성이온의 매질과의 친화정도에 따라 크게 좌우되게 된다. 이때 격자왜곡이 심해지면 불순물의 편석계수가 1로부터 크게 벗어나 활성이온의 주입이 어려워지게 되고 조성적과냉이 쉽게 발생된다. 따라서 양질의 결정육성은 점점 더 어려워지게 되고 불순이온의 격자내 도입으로 인한 응력장의 영향으로 여러가지 결합발생 가능성도 높아지게 된다. 한편 매질내에 주입되는 Cr 이온 및 Ti 이온의 원자기는 +3가이고, 각 이온의 크기는 0.63 및 0.76Å인 반면 결정

모재인 Al 이온은 +3가의 원자와 0.51Å의 이온크기를 갖는다. 이 경우 이온 크기 차이에 의한 격자왜곡 및 결합 발생이 예상되므로 결정의 인상속도를 2mm/hr로 조정하여 결정육성하였다. 그 결과 2mm/hr로 육성한 단결정은 질소분위기 하에서 육성한 Ti:Al₂O₃ 단결정(T1)을 제외하고는 모두 투명하고 growth node가 잘 발달된 양질 결정이 얻어졌다. 그러나 15rpm의 낮은 인상 속도로 육성한 결정(R1, T2, F1)은 편광현미경에 의한 품질평가 결과 모두 미세 기포가 발생되었다. 기포의 발생원인은 이미 보고⁴⁾한 바와 같이 낮은 용액온도, 낮은 회전속도에 의한 약한 원심력, 과도한 인상속도로 인해 발생할 수 있으며 과다한 활성이온 주입 또한 원인이 될 수도 있다. Table 1에 나타낸 출력자료에서 알 수 있는 바와 같이 육성된 결정들은 모두 Al₂O₃ 단결정보다 높은 온도 하에서 육성되었으므로 기포발생이 낮은 용액온도로 인해 발생한 것은 아니다. 따라서 회전속도, 인상속도, 결정육성 분위기 및 이온주입농도를 조정한 결과 Cr:Al₂O₃ (R2) 결정은 회전속도를 증가시킴으로서 기포를 제어할 수 있었으며, Ti:Al₂O₃ (T3) 결정은 환원분위기 하에서 1.5mm/hr로 인상속도를 낮추고 회전속도를 증가시킴으로서 기포를 감소시킬 수 있었으며, Ti:Al₂O₃ (T4) 결정에서는 TiO₂의 주입량을 감소시킴으로서 기포발생을 제어할 수 있었다.

3-5. 육성된 R1, T2 단결정의 분광학적 물성 평가

Fig. 6(a)에 나타낸 Cr:Al₂O₃ 단결정의 흡수스펙트럼에서 470~630nm 구간의 흡수는 Cr³⁺ 이온에 의한 ⁴A₂ → ⁴F₂, 330~470nm 구간의 흡수는 ⁴A₂ → ⁴F₁의 흡수천이에 의해 일어난 것이다. Fig. 6(a)로부터 성장방향에 평행한 방향으로의 흡수와 수직인 방향으로의 흡수가 차이가 있음을 알 수 있다. 이같은 차이는 결정 내에서 Cr³⁺ 이온 주위의 결정장이 c축 방향과 c축에 수직인 방향으로 서로 다르기 때문이다. 또 Fig. 7(a)에 나타낸 형광방출 스펙트럼으로부터 Cr³⁺ 이온에 의한 2개의 R₁, R₂ no-phonon line을 관찰할 수 있다. 이 형광

방출선은 각각 E 와 $2A$ 로부터 4A_2 로의 천이임이 확인되었다. Fig. 7(b)에 나타낸 바와 같이 성장방향에 대해 수직인 방향으로로는 1개의 R_2 no-phonon line만 관찰되었다. 각 천이의 레이저 주파장은 각각 $696 \pm 5\text{nm}$, $692 \pm 5\text{nm}$ 이고, 형광선폭은 12A로 측정되었다. Cr:Al₂O₃ 단결정의 형광수명은 152 μsec 로 측정되었다.

Fig. 6(b)에 나타낸 Ti:Al₂O₃ 단결정의 흡수스펙트럼에서 400~640nm 구간의 흡수는 Ti³⁺ 이온에 의한 ${}^2T_2 \rightarrow {}^2E$ 의 흡수천이에 의해 일어난 것으로 최대 흡수 파장은 489.3nm이다. Cr:Al₂O₃ 단결정과 마찬가지로 Fig. 7(c)로부터 성장방향에 평행한 방향으로의 흡수와 수직인 방향으로의 흡수가 차이가 있음을 알 수 있다. 이것 또한 결정 내에서 Ti³⁺ 이온 주위의 결정장이 서로 다르기 때문에 발생한 것이다. Figure of merit(FOM) 값은 Ti:Al₂O₃ 단결정의 레이저성능에 장애를 주는 척도로서 활용되고 있는데 육성된 결정의 FOM 값은 125.4로 측정되었다. 이값은 결정 내에 존재하는 Ti 이온이 대부분 3+ 이온 상태로 존재함을 의미한다. 또 Fig. 7(b)에 나타낸 형광방출 스펙트럼으로부터 600nm~1050nm의 넓은 범위에 이르는 Ti³⁺ 이온에 의한 형광방출을 관찰할 수 있다. 이 형광방출은 $2E \rightarrow 2T_2$ 로의 천이임이 확인되었다. 성장방향에 대한 수직인 방향으로로는 600nm~850nm 범위에서 형광방출이 일어나며 성장방향에 평행한 방향보다 약간 좁아지고 있음이 관찰되었다. Ti:Al₂O₃ 단결정의 형광수명은 147 μsec 로 측정되었다.

3-6. Ti:Al₂O₃ 단결정의 레이저 발진 성능

육성된 Ti:Al₂O₃ 단결정의 양단면을 길이 30mm되게 절단한 후 양단면을 연마하여 레이저봉을 제조하였다. 제조된 레이저봉을 interferogram으로 측정한 결과 연마면은 $\lambda/2$ 의 평면정도를 갖는 것으로 측정되었다. 제조된 레이저봉을 Fig. 9에 나타낸 레이저 공진장치에 설치한 후 Nd:YAG second harmonic generation에 의해 줌핑 모드 레이저공진한 결과 Ti:Al₂O₃ 단결정의 레이저봉에서 Ti³⁺ 이온에 의한 적색의 레이저광

이 발진되었다. Fig. 10에 나타낸 레이저 공진 실험 결과로부터 9%의 레이저 효율이 측정되었다.

4. 결 론

이상에서 고찰한 바와 같이 직경 20mm, 길이 100~135mm 크기의 Cr:Al₂O₃ 단결정과 Ti:Al₂O₃ 단결정을 {001} 방위로 육성한 후 레이저 물성에 영향을 주는 결함으로서 육성된 결정 내에 존재하는 기포의 분포를 조사하고 결정의 광학적 물성 및 레이저 물성을 조사하였다.

결정육성 결과 Cr:Al₂O₃ 단결정은 2mm/hr, 30rpm 및 질소분위기 하에서 적색투명하고 기포의 밀도가 극히 낮은 결정을 얻을 수 있었다. Ti:Al₂O₃ 단결정은 1.5mm/hr, 30rpm 및 90%N₂ - 10%H₂의 환원분위기 하에서 짙은 주홍색에 기포의 밀도가 낮은 결정을 육성할 수 있었으며 Ti 이온의 주입량을 0.25w/o로 할 때 기포발생을 제어할 수 있었다.

Ti⁴⁺ 이온은 고온에서 분해되어 결정 중에 Ti³⁺ 이온으로 주입되면서 발포효과를 나타내는 반면 원자가가 변하지 않는 Cr³⁺ 이온은 발포되지 않음으로서 상대적인 탈포효과를 나타내며, Fe³⁺ 이온은 주입된 Ti⁴⁺ 이온에 대해 탈포효과를 주는 것으로 나타났다. 또한 90%N₂ - 10%H₂ 혼합기체에 의해 조성된 환원성 분위기는 Ti⁴⁺ 이온의 분해를 촉진하여 환원효과를 나타냄과 동시에 용액의 유동을 격렬하게 일어나도록 함으로서 기포에 대한 탈포효과를 나타내었다.

육성된 결정을 이용하여 흡수 및 형광방출 스펙트럼을 조사한 결과 Cr:Al₂O₃ 단결정에서 ${}^4A_2 \rightarrow {}^4F_2$ 및 4F_1 천이에 의한 흡수와 $E \rightarrow {}^4A_2$ 및 $2A \rightarrow {}^4A_2$ 천이에 의한 형광방출 천이를 확인하였으며 레이저 주파장은 각각 $696 \pm 5\text{nm}$ 및 $692 \pm 5\text{nm}$, 형광선폭은 12A, 형광수명은 152 μsec 로 측정되었다. Ti:Al₂O₃ 단결정에서는 ${}^4T_2 \rightarrow {}^4E$ 의 흡수천이와 ${}^4E \rightarrow {}^4T_2$ 의 형광천이에 의해 650nm~1050nm 범위의 파장변이 가능한 천이가 일어남

을 확인하였으며 형광수명은 147 μ sec, figure of merit 는 125.4로 측정되었다. Ti:Al₂O₃ 단결정으로부터 제조한 레이저봉을 레이저 동작한 결과 효율은 9%로 측정되었다.

참고문헌

1. R.L.Gentman et. al., Commun. Am. Ceram. Soc., C-116 (1981).
2. T.H.Maiman et. al., Phys. Rev., 123. 1151 (1961).
3. P.Albers et. al., J. Opt. Soc. Am. B., Vol. 3(1) 134 (1986).
4. 저자 등, 한국 결정학 및 결정성장학회지, 4(1) 11 (1994).
5. S. Morita et. al., J. Ceram. Soc. Jap., 101(1) 108 (1993).
6. Powder Diffraction File, Card No 10-173, Joint Committee on Power Diffraction Standard, Swarthmore. PA.
7. 고도경 등, 제 67 회 한국물리학 총회 논문초록집, 경북대학교, 11(2) pp.315, Paper No. IA-3, IA-25 (1993).