

용액인상법에 의한 Nd:YAG 단결정 성장시 온도구배의 변화에 따른 결함거동

김한태 · 배소의 · 이상호 · 정수진*

쌍용중앙연구소 신소재연구실
서울대학교 재료공학부[†]
(1997년 8월 14일 접수)

Effect of Temperature Gradient on the Defects of Nd:YAG Single Crystal Grown by Czochralski Method

Han Tae Kim, So Ik Bae, Sang Ho Lee and Su Jin Chung*

New Ceramics Research Lab., SsangYong Research Center,

*Dept. of Materials Engineering, Seoul National University,

(Received August 14, 1997)

요 약

Czochralski법으로 Nd:YAG 결정 성장시 로내의 온도구배를 변화시키면서 결정 내부에 발생하는 결함과 core 영역의 변화를 관찰하였다. 온도구배가 증가함에 따라 결정 내부 결함은 감소하였으며, 용액 내 수직방향의 온도구배는 40°C/cm 이상이 적정 온도구배임을 알 수 있었다. 또한 <111> 방향으로 성장시, 용액 내부의 온도구배를 증가시킴에 따라, 결정 중심부위에 발생하는 {211} facet의 크기는 감소하였다. 한편, core 에서의 유효 편석계수는 core-free 영역에 비해 약 20% 증가하였는데, core-free 영역에서의 유효 편석계수는 0.18, core 에서의 유효 편석계수는 0.22 였다.

ABSTRACT

In the Nd:YAG crystal growth by Czochralski method, the relationship between the core formation and the solid-liquid interface was observed by controlling the temperature gradient in the furnace. When the crystal was grown along <111> direction, defects and core area were reduced as the temperature gradient increased. The optimum temperature gradient was found to be higher than 40°C/cm. The Nd⁴⁺ concentration analysis by ICP-Mass showed that the segregation coefficient was about 20% higher in the core region than core-free region, where the segregation coefficients of core region and core-free region were 0.22 and 0.18, respectively.

Key words : Nd:YAG, Czochralski, Temperature gradient, Defect, Core, Segregation coefficient

1. 서 론

레이저 발전소자는 크게 고체 레이저, 반도체 레이저 및 기체 레이저로 분류되며 이중 고체 레이저는 레이저 가공분야, 반도체 레이저는 정보처리 기기 및 광통신 분야, 기체 레이저는 고효율의 레이저 발생에 주로 응용되고 있다. 고체 레이저는 Nd doped Y₃Al₅O₁₂(이하 Nd:YAG라 칭함) 단결정이 수요의 90% 이상을 점유하고 있고, 그 응용분야에 있어서도 레이저 가공 이외에도 marking, 의료용, 군사용 및 정보처리 분야에 이르기까지 점차 다양화되고 있는 추세이다.¹⁾ Nd:YAG 단결정은 고효율과 단색성, 지향성이 우수한 레이저광(파장 : 1064

nm)을 발생하는 소재로서 약 2000°C의 고온에서 용액인상법(Czochralski method)에 의해 성장된다.

YAG는 결정학적으로 입방구조이며, YAG 결정에 Nd⁴⁺ 이온을 첨가할 경우 Nd⁴⁺ 이온은 Y³⁺ 이온을 치환한다. Nd⁴⁺ 이온의 크기(1.11 Å)가 Y³⁺ 이온(1.02 Å) 보다 약 9% 정도 크며²⁾, 약 0.15~0.2 정도의 낮은 편석계수(segregation coefficient)를 가진다.³⁾ 따라서 다량의 Nd³⁺ 이온을 첨가할 경우 격자의 뒤틀림 등으로 인해 양질의 결정성장이 불가능하게 된다. 용액인상법에 의해 Nd:YAG 결정을 <111> 방향으로 성장시켰을 경우, {111} 이외에 {110} 및 {211} 면의 facet 성장이 발생하게 되는데, 이중 중심부위에 3개의 {211} facet이 모

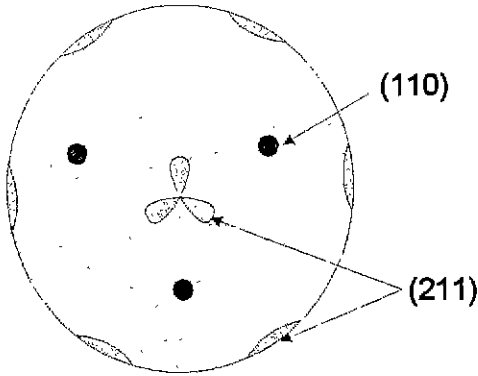


Fig. 1. Schematics of facets in the Nd:YAG crystal grown along <111> direction.

여있는 부분을 core라고 부른다(Fig. 1). core 부분은 Nd^{3+} 이온의 농도가 다른 부위에 보다 많이 편석되어 광학적 불균질성을 나타내므로^{4,7)} 레이저발진용 소재로서 사용할 경우 성능이 저하되는 부분이다. 따라서 core의 영역을 최소화하는 것이 Nd:YAG 결정성장시 매우 중요한 관건이 되고 있다.

core는 성장중 고·액계면에 형성되는 facet에 의해 발생하는데, 고 액계면이 용액 쪽으로 볼록할 때 (convex solid-liquid interface) 현저히 나타나며, 고 액계면이 편평하게 되면 사라진다고 알려져 있다.^{8,9)} 고 액계면을 편평하게 하기 위해서는 계면의 온도구배를 작게 하여, 계면에 있는 용질 이온이 동일한 결정화 속도를 가져야 한다. 그러나 온도구배가 작게되면 조성적 과냉각(constitutional supercooling)에 의한 각종 결함이 발생하게 된다.¹⁰⁾ 따라서 실제 성장에서는 대부분 고·액계면이 용액 쪽으로 볼록하게 해주면서 core 크기가 작아지도록 공정변수를 조절하게 된다.

본 연구에서는 Nd:YAG 단결정 성장시 로내의 온도구배를 조절함으로써 고 액계면의 형상변화에 따른 core 영역의 변화를 관찰하였다. 또한 결정의 각 부위별 Nd^{3+} 이온의 농도변화를 측정함으로써 core 영역과 core-free 영역의 Nd^{3+} 이온 농도분포를 고찰하였다.

2. 실험방법

2.1. 결정성장

실험의 개괄적인 공정도를 Fig. 2에 나타내었다.

순도 99.99%의 Al_2O_3 , Y_2O_3 및 Nd_2O_3 분말을 출발원료로 사용하여, $Nd_{3.3}Y_{3.3}Al_{12}$ 의 화학식에서 Nd^{3+} 이온의 유효 편석계수를 0.2로 가정하고, 성장된 결정의 Nd^{3+} 이온농도가 각각 0.6at%, 0.8at% 및 1.0at%가 되도록 칭량하였다. 칭량된 각 원료분말은 우레탄 jar 및 nylon

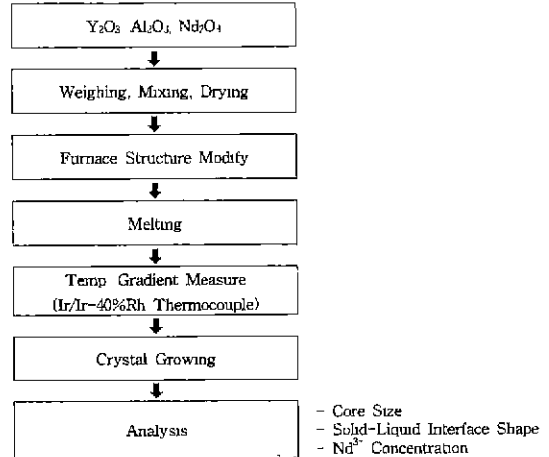


Fig. 2. Flow chart for the experimental procedure.

ball을 사용하고 용매로 순도 99.9% 이상의 ethanol을 사용하여 12시간 동안 혼합한 후 슬러리를 인출하여 건조 후 사용하였다. 건조된 분말은 rubber mold에 충전하고 2000 kg/cm^2 의 압력으로 실린더 모양으로 등방가압 성형하여 장입하였다. 장입된 원료는 40 kW 고주파 유도가열로를 사용하여 완전히 용융시킨 후 <111> 방향의 seed를 이용하여 용액 인상법으로 Nd:YAG 결정을 성장하였다. 결정 성장 시에는 Fig. 3에 나타낸 것과 같이 자동직경제어장치(ADC system)를 사용하여 결정의 직경이 일정하게 성장되도록 제어하였다.¹¹⁾ 사용한 도가니는 직경 100 mm, 높이 100 mm의 Iridium 제일이었으며, N_2 가스를 사용하여 도가니의 산화를 방지하였다. Table 1에 결정 성장조건을 나타내었다.

결정 성장시 고·액계면의 형상을 변화시키기 위하여

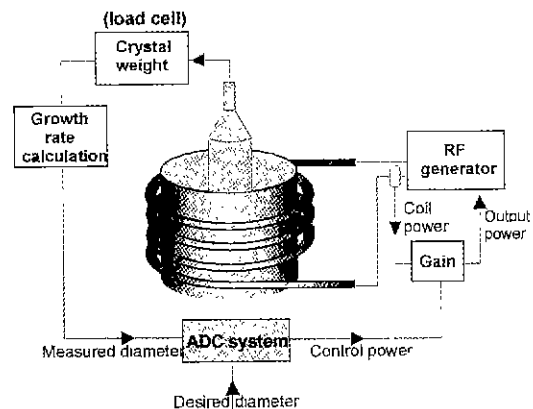


Fig. 3. Schematic diagram for the ADC(Automatic Diameter Control) system in the Czochralski growing furnace.

Table 1. Growth Conditions of Nd:YAG Single Crystals

Growth condition	Sample A	Sample B	Sample C
Nd concentration (at%)	0.6	1.0	0.6
Temperature gradient (°C/cm)	29.5	45.0	55.0
Seed orientation	<111>	<111>	<111>
Growth rate (mm/hr)	0.5	0.5	0.5
Rotation speed (rpm)	10.0	10.0	10.0
Atmosphere (Flow rate)	N ₂ (2.0 l/min)	N ₂ (2.0 l/min)	N ₂ (2.0 l/min)

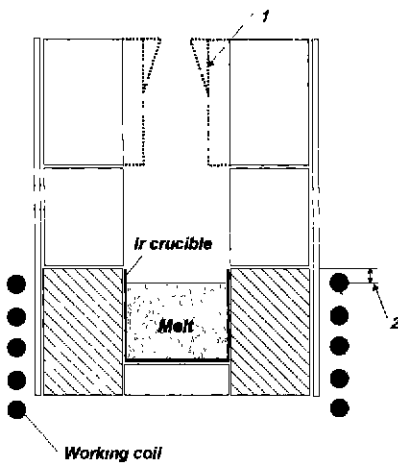


Fig. 4. Furnace structure for the variation of temperature gradient by changing the shape of insulator(1) and/or the position between the crucible and working coil(2).

로내 내화물 구조의 변경 및 working coil과 Ir 도가니의 상대적 높이를 조절함으로써 용액내의 온도구배를 조절하였다. Fig. 4에 온도구배를 조절하도록 설계된 도가니와 내화물 구조를 도시하였다. 온도는 Ir/Ir-40% Rh thermo-couple를 사용하여 용액 표면의 상부를 측정하였다.

2.2. 결정의 특성분석

성장된 결정의 상분석, 면방위 및 tilt angle 등은 성장된 결정을 육성방향에 수직하도록 절단된 박편을 준비하여 X선 회절분석과 rocking curve 분석을 통하여 실시하였다. 사용한 장비는 Diffraction Technology사의 DX-Wafer X-ray diffractometer였으며, X선 target은 CuK α , 가속전압 및 전류는 40 kV, 20 mA 이었으며, 2 θ 와 θ 의 측정범위는 30~70° 및 15~35°로 하였다.

결정성장시 발생한 facet 영역을 확인하기 위하여 결정

을 성장방향으로 중심부를 통과하도록 절단하고 양면을 경면 연마한 후 백색광원 및 편광편을 사용하여 cross-nicol 상태에서 결정내부의 core 영역을 확인하였다.

성장된 결정의 성장길이에 따른 Nd³⁺ 이온의 농도변화 및 core 영역과 matrix 영역과의 Nd³⁺ 농도변화를 측정하기 위하여 Perkin-Elmer사의 Elan 5000 ICP-Mass를 이용하여 분석하였다. 측정시편은 성장결정을 분쇄하여 미세한 분말형태로 만든 후 인산에 용해시켜 용액상태로 제조하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 성장된 단결정

Fig. 5에 농도 및 온도구배 변화에 따라 성장된 결정의 사진을 나타내었다. 결정은 모두 투명하고, 연한 보라색을 나타내며, 직경제어가 잘 된 상태로 성장되었다. 표면은 매끈하였고 육안 상으로 결함이 관찰되지 않았으나, 온도구배가 작은 29.5°C/cm인 상태에서 성장된 결정(a)는 내부에 기공(pore) 등의 결함이 많았다. 이는 온도구배가 작을수록 성장시 결함발생의 가능성이 증가함을 보여준다. 성장된 결정을 X선 회절 분석한 결과 모두 YAG상임을 확인 할 수 있었고, 성장방위도 seed의 방위와 일치하는 <111> $\pm 1^\circ$ 임을 알 수 있었다.

3.2. 온도구배 변화와 결함

용액인상법에서의 온도구배는 로 내의 내화물 구조, after-heater 사용여부 및 도가니와 working coil의 상대적 위치조절 등으로 제어할 수 있다. 본 실험에서는 after-heater는 사용하지 않고, 내화물의 구조 및 도가니와 working coil의 상대적 위치제어를 통하여 용액 내 수직방향의 온도구배를 조절하였는데 실제 결정을 성장할 경우 도가니 상부의 내화물 구조를 조금만 변화시켜도 용액 내부의 온도구배는 큰 차이를 보였다. Fig. 4의 1의 위치에 있는 내화물의 구멍크기 및 형상을 변화시킴에 따라 온도구배가 약 30°C/cm에서 55°C/cm까지 변화하였다. 결정 성장에 필요한 적정 온도구배보다 성장 용액 내부의 온도구배가 적을 경우에는 결정 내부에 미세한 기공(pore)이나 전위 등의 결함이 발생함을 관찰할 수 있었으며(Fig. 5 (a)), Nd:YAG 결정을 0.5 mm/hr로 성장할 경우에는 용액 내 수직방향의 온도구배가 40°C/cm 이상이 적정 온도구배임을 알 수 있었다.

결정 성장시 용액 내의 온도구배는 결정성장의 구동력이 되는 매우 중요한 요소이다. 일반적으로 용액인상법에 의해 결정을 성장할 때 고주파 유도가열방식에 의해 가열되는 경우에는 전도, 대류, 복사에 의해 열 전달이 일어나므로 고 액계면을 중심으로 하여 그 주위에

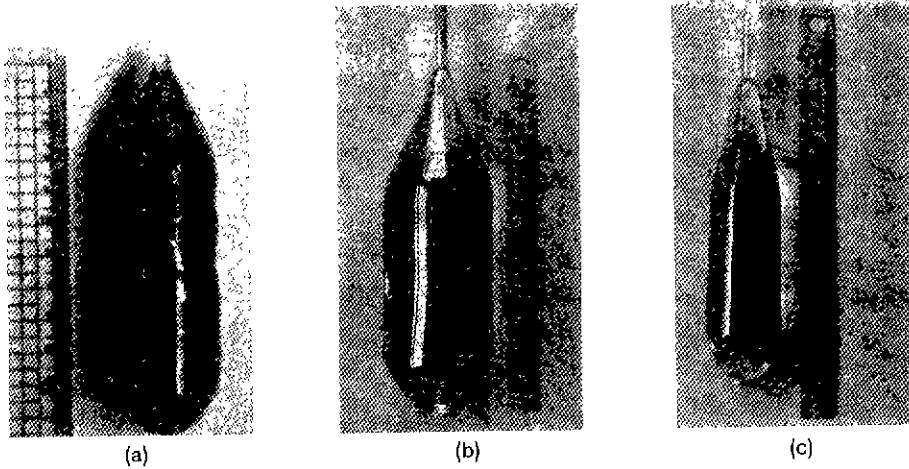


Fig. 5. Nd:YAG crystals grown under different temperature gradient. (a) temperature gradient : $29.5^{\circ}\text{C}/\text{cm}$, (b) temperature gradient : $45.0^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ and (c) temperature gradient : $55.0^{\circ}\text{C}/\text{cm}$.

온도구배가 발생하게 된다. 도가니 내부를 생각했을 때 수평방향의 온도구배는 도가니 외벽부분이 가장 고온이고 용액의 중심부위가 가장 차가운 온도분포를 가지며, 수직방향의 온도구배는 도가니 바닥부분이 가장 뜨겁고 위로 올라갈수록 온도가 낮아지는 분포를 가지게 된다. 이러한 온도구배는 조성적 과냉각 현상과 밀접한 관련을 갖는다.⁹⁾ 즉, 용액 중의 온도구배가 결정 성장에 요구되는 액상의 온도구배보다 적은 부위가 발생할 경우 고·액계면에서 용질의 국부적인 축적이 발생하게 되며, 일단 이러한 현상이 발생하게 되면 그 부분의 과냉현상이 더욱 심화되므로 결정에는 기공이나 전위 등의 결함이 유발된다. 이러한 현상은 유효편석계수가 1보다 매우

작을 경우 더욱 심하게 나타나게 된다.

3.3. core 크기 및 고·액계면 형상

Fig. 6에 성장된 결정을 성장방향과 평행한 방향으로 각각 절단하여 양면을 경면 연마한 시편의 core 영역을 관찰한 결과를 나타내었다. 결정의 중심부위에 $\{211\}$ facet이 관찰되었으며 온도구배 변화에 따라 중심부의 core 영역의 지름 및 고·액계면의 각도가 변하였다. 즉, 온도구배가 낮은 $29.5^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ 인 조건에서 성장된 결정은 core 영역의 지름이 약 6 mm 정도로서 비교적 크며, 고·액계면의 각도는 54.5° 로 측정되었다. 그러나 용액 내부의 온도구배를 증가시키에 따라 성장된 결정 내

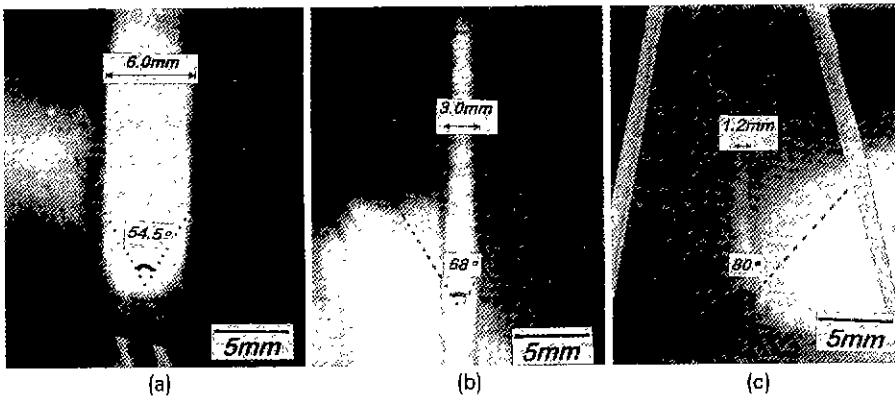


Fig. 6. $\{211\}$ facet regions of Nd:YAG crystals observed under crossed nicol polarizers. Samples were cut parallel to the grown axis. (a) temp gradient : $29.5^{\circ}\text{C}/\text{cm}$, solid-liquid interface angle : 54.5° , (b) temp. gradient : $45.0^{\circ}\text{C}/\text{cm}$, solid-liquid interface angle : 68° and (c) temp. gradient : $55.0^{\circ}\text{C}/\text{cm}$, solid-liquid interface angle : 80° .

부의 core 영역의 크기와 고 액계면의 각도는, 온도구배가 45°C/cm인 조건에서 성장된 결정은 core 영역의 지름과 계면의 각도가 각각 3.0 mm 및 68°정도로 관찰되었고, 온도구배가 55°C/cm인 경우에는 1.2 mm 및 80°로 측정되었다. 이는 용액 내부의 온도구배를 증가시키면, 결정 중심부에 생성되는 core 영역의 지름은 작아지며, 고 액계면의 각도는 증가함을 의미한다. 또한 고 액계면의 형상을 온도구배의 변화에 따라 제어할 수 있다는 것을 보여준다.

Fig. 7에 용액인상법에 의한 결정 성장시 용액 내부의 온도구배 변화에 따라 발생할 수 있는 현상을 모식적으로 나타내었다. 즉, 용액 내부의 온도구배가 존재하면 용액 내부에서는 대류현상이 나타나게 된다. 이때 대류의 방향은 도가니 하부에서부터 상부로, 또 도가니 외벽에서부터 도가니 중심으로 이동하게 될 것이다. 고 액계면의 형상이 용액 내부에서의 등온곡선을 나타내는 것이라고 가정한다면 온도구배가 증가함에 따라 등온선의 형상은 A에서 C로 변화될 것이다. 예를 들어 용액 내부의 온도구배가 상대적으로 작다면 도가니 내부에서 상부와

하부, 외부와 내부의 온도차가 작다는 것을 의미하고, 이것은 결국 등온곡선의 모양이 Fig. 7의 A와 같이 아래쪽으로 볼록한 형상을 갖게 될 것이다. 반대로 온도구배가 클 경우에는 상 하부 및 내·외부의 온도차가 크기 때문에 등온곡선의 모양이 Fig. 7의 C와 같이 덜 볼록한 형상을 갖게 될 것이다. 결국 용액 내부의 온도구배가 커지게 되면 고액계면의 사잇각(θ)은 점점 커지게 된다. 물론 용액 내의 온도구배에 의한 자연대류 이외에도 결정의 회전속도 조절에 의해 고 액계면의 모양을 제어할 수 있지만, 본 실험에서는 세 가지 경우 모두 회전속도를 10.0 rpm으로 고정하여 실험하였기 때문에 회전속도에 의한 영향은 무시할 수 있다고 판단된다.

또한, 결정성장 방향인 (111)면과 결정 중심부위에 생성되는 {211} facet 사이의 각도는 이론적으로 19.5° 및 61.9°이다. 따라서 고 액계면의 각도가 56.2°와 141.0°일 때는 (211)면과 일치하게 되므로 facet 영역의 크기가 최대가 된다. 그리고 고 액계면의 각도가 56.2°와 141.0° 사이일 경우에는 각도가 커짐에 따라 facet 영역의 크기는 점차 작아지는 경향을 나타낼 것이다. Fig. 6의 결과는 이러한 경향을 보여주고 있으며 고 액계면의 각도가 큰 결정에서 facet 영역은 더 작게 관찰되었다.

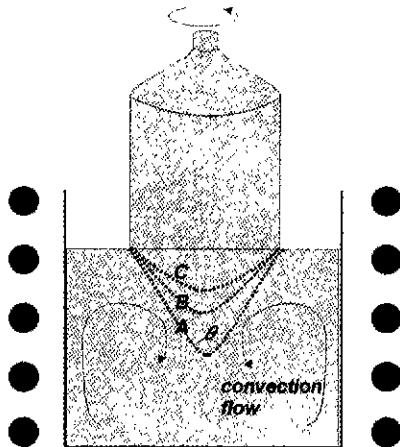


Fig. 7. Illustration showing the isothermal line and solid-liquid interface angle(θ) by the change of temperature gradient in melt.

3.4. Nd³⁺ 농도 변화

Nd³⁺ 농도가 0.6 at% 및 1.0 at%가 되도록 각각 원료 조합 하여 성장한 결정을 성장방향인 <111> 방향과 수직인 방향으로 절단한 시편의 core 영역과 core-free 영역의 Nd³⁺ 농도 분석결과를 Table 2에 나타내었다. 이때 유효분석계수(k)는

$$C_s/C_0 = k(1-g)^{k-1}$$

의 관계식으로부터 구하였다. C_s 와 C_0 는 결정 및 용액 중의 Nd³⁺ 농도이며, g 는 결정화 분율이다. 시편의 절단 부위는 두 가지 시편 모두 결정의 초기 어깨부위이다.

core 영역의 Nd³⁺ 농도가 core-free 영역보다 높게 측정되었으며, core 영역에서의 Nd³⁺ 농도 증가량은 Nd³⁺ 농도가 1.0 at%인 시편의 경우가 더 큰 것으로 측정되었다. 그러나 ICP-Mass 측정상의 오차를 감안하면 두 경

Table 2. Nd³⁺ Concentrations in Core and Core-Free Region

Sample	Nd ³⁺ concentration(at%)		Segregation Coefficient		k_i/k_{if}	
	0.6at% Nd	1.0at% Nd	0.6at% Nd	1.0at% Nd	0.6at% Nd	1.0at% Nd
Core region	0.658	0.976	0.219	0.217	1.203	1.186
Core-free region	0.545	0.823	0.182	0.183		

* k_c : effective segregation coefficient of core region
 k_{cf} : effective segregation coefficient of core-free region

우 모두 facet 영역에서의 Nd^{3+} 농도 증가량이 약 20% 정도임을 확인할 수 있었다.

이러한 결과는 $\langle 111 \rangle$ 방향으로 Nd:YAG 결정을 성장시킬 때 나타나는 일반적인 현상으로서 다른 연구자들의 연구결과⁷⁻⁹⁾와 일치하였다.

한편 Nd:YAG 결정 성장시 Nd^{3+} 이온의 유효편석계수는 core-free 영역의 경우 0.18, core 영역의 경우 0.22 정도로 측정되었다.

4. 결 론

Czochralski법에 의한 Nd:YAG 결정 성장시 로내의 온도구배를 제어하여 결정 내부에 발생하는 결함과 고·액계면의 형상을 조사하였다. 온도구배 변화에 따라 고·액계면의 형상 및 core 영역의 크기를 변화시킬 수 있었다. 온도구배가 증가함에 따라 결정 내부 결함은 감소하였으며, 용액 내 수직방향의 온도구배는 40°C/cm 이상이 적정 온도구배임을 알 수 있었다. 또한 온도구배가 증가함에 따라 고·액 계면의 각도는 증가하였고, core 면적은 감소하였다. 이는 결정 성장 면인 (111)면과 {211} facet 면이 만나는 각도가 변화됨에 따라 나타나는 것으로 판단된다. ICP-Mass에 의해 Nd^{3+} 농도변화를 측정한 결과, core-free 영역에서의 유효 편석계수는 0.18, core 영역에서의 유효 편석계수는 0.22로, core 영역에서의 유효 편석계수가 약 20% 증가하였다.

감사의 글

본 연구는 과학기술처의 지원을 받아 선도기술개발사업의 일환으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. W. Koechner, *Solid-State Laser Engineering*, Vol. 1, pp. 48-53, Springer-Verlag, Berlin & Heidelberg, 1992.
2. R. D. Shannon and C. T. Prewitt, "Effective Ionic Radius in Oxides and Fluorides," *Acta Cryst.* **B25**, 925-946 (1969).
3. Z. Yongzong, "Growth of High Quality Large Nd:YAG Crystals by Temperature Gradient Technique (TGT)," *J. Crystal Growth*, **78**, 31-35 (1986).
4. J. Basterfield, M. J. Prescott and B. Cockayne, "An X-ray Diffraction Topographic Study of Single Crystals of Melt-Grown Yttrium Aluminum Garnet," *J. Mat. Sci.* **3**, 33-40 (1968).
5. J. B. Willis and M. Dixon, "Assesment and Control of Imperfection in Crystals for Laser Devices," *J. Crystal Growth*, **3/4**, 236-240 (1968).
6. C. Janusz, W. Jelenski and A. Niklaus, "Disclosure of Defects in YAG:Nd Crystals by Thermoluminescence Method," *J. Crystal Growth*, **57**, 593-596 (1982).
7. K. Kitamura, Y. Miyazawa, Y. Mori and S. Kimura, "Origin of Difference in Lattice Spacings On-and Off-Facet Regions of Rare-Earth Garnets Grown from the Melt," *J. Crystal Growth*, **64**, 207-216 (1983).
8. B. Cockayne, M. Chesswas and D. B. Gasson, "The Growth of Strain-Free $Y_3Al_5O_{12}$ Single Crystals," *J. Mat. Sci. Lett.* **3**, 224-225 (1968).
9. W. R. Wilcox, "The Influence of a Temperature Gradient on Crystal Faceting," *J. Crystal Growth*, **7**, 203-208 (1970).
10. D. T. J. Hurle, *Crystal Pulling from the Melt*, pp. 101-124, Springer-Verlag, Berlin & Heidelberg, 1993.
11. 배소익, 이상호, 김한태, "Czochralski법에 의한 단결정 자동직경 제어시스템 개발; Nd:YAG 단결정 성장," *한국결정학회지*, **7(1)**, 1-7 (1996).