Korean J. Crystallography
Vol. 10, No 1, pp.76~82, 1999

융액인상법에 의한 Cr^{4+}:YAG 단결정 성장 연구

송도원* · 정석종 · 조성일* · 유영문
한국화학연구소, *서울시립대학교 화학공학과

Study on Growth of Cr^{4+}:YAG Single Crystals by Czochralski Method

Do Won Song*, Suk Jong Jeong, Sung Ill Cho* and Young Moon Yu
Korea Research Institute of Chemical Technology
**Department of Chemical Engineering, University of Seoul*

요 약

융액인상법에 의하여 Garnet 구조내 결정학적 8면체 및 4면체의 양이온 자리에 전하 보상이온 Mg^{2+}, 구조 수식이온 Sc^{3+} 및 laser 활성이온 Cr^{4+}을 다양한 농도로 주입한 융액으로부터 Cr^{4+}:YAG 단결정을 성장하고, 주입된 불순이온이 흡수계수에 미치는 영향을 규명하였다. 양질의 단결정을 성장하기 위한 인상속도와 회전속도는 각각 1.5 mm/h와 10 rpm이었으며, Cr^{4+}:YAG 단결정은 <111> 방위로 성장하였다. 성장된 결정의 결정구조 동정 및 결정격자 상수를 측정하고, 1.064 μm에서의 결정화분율에 따른 흡수계수, 형광방출 스펙트럼, 유효편석계수(k_{eff})를 보고하였다.

Abstract

High quality Yttrium Aluminum Garnet single crystals doped with Cr^{4+} ion were grown by Czochralski method. Cr^{4+}:YAG single crystals were grown by substitution of octa- and tetrahedral sites with charge compensation ion Mg^{2+}, structure modifier ion Sc^{3+} and laser active ion Cr^{4+} in different concentrations. The effects of each impurity ions on absorption coefficient at 1.064 μm were investigated. Optimum growth conditions for high quality Cr^{4+}:YAG were 1.5 mm/h of pulling rate and 10 rpm of rotation rate. Cr^{4+}:YAG crystals were grown with <111> direction. Crystal structure and cell parameters of grown crystals, absorption coefficient at 1.064 μm, fluorescence spectra and effective distribution coefficient (k_{eff}) were reported.

1. 서 론

Cr^{4+} 이온이 주입된 Yttrium Aluminum Garnet (Cr^{4+}:YAG) 단결정에서 Cr^{4+} 이온은 garnet 구조 내 사면체 Al^{3+} 자리에 치환되어 $^3T_2$–$^3A_2$ 전이를 일으키므로 1 μm 영역에서의 넓은 흡수영역을 가지게 된다.[1] 이로인해 Cr^{4+}:YAG 단결정은 1.064 μm 파장의 Nd:YAG 및 Nd:YVO_4 레이저에서 Passive Q-switch 소자와 1.3~1.6 μm 범위의 파장가변형 레이저 매질로 실용화가 가능하여 많은 응용연구가 이루어지고 있다.[2,3]

Cr^{4+}:YAG 단결정의 분광물성을 향상시키기 위하여 A. Sugimoto 등은 Cr,Ca:YAG 단결정을 부유대용융법 및 융액인상법으로 성장하고 열처리 전후 및 Ca/Cr의 농도비에 따른 연구를 수행한 결과 YAG 격자 내에서 Cr 이온은 3가, 4가 및 6가 상태로 존재하며, Ca/Cr=6일 때 $Cr^{4+}/(Cr^{3+}+Cr^{4+}+Cr^{6+})$ 이온의 농도의 비가 최대가 되고 Ca/Cr>6일 때 일정한 값을 가지며, 산소분위기로 열처리하면 Cr 이온들이 높은 산화상태로 전이된다고 보고하였다.[4]

S. A. Markgraf 등은 부유대용융법에 의하여 여러 종류의 금속이온을 co-dopants로 사용한 Cr^{4+}:YAG

단결정을 성장시켜 Ca^{2+}, Mg^{2+} 이온의 경우 산소 및 아르곤 분위기하에서 Cr^{4+}:YAG 단결정의 성장이 가능하지만 Co^{2+}, Co^{3+}, Cu^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Mn^{2+}, Mn^{3+}, Ni^{2+}, Ni^{3+}, Zn^{2+}, Sr^{2+} 이온은 불가능하다는 것을 보고한 바 있다.[5]

그러나, Cr^{4+}:YAG 단결정이 saturable absorber 소자 및 파장가변형 레이저 소자로서 실용화되어 있음에도 불구하고, 양산성을 가지고 있는 용액성장법에 의한 결정성장 연구보고는 매우 드물다. 특히, 용액성장법으로 Mg^{2+}, Sc^{3+} 및 Cr^{4+} 이온의 농도를 달리하여 YAG 단결정을 성장하는 경우 각 이온의 농도가 saturable absorber로서 중요한 물성인 1.064 μm에서의 흡수계수에 미치는 영향 및 결정성장 특성에 관한 연구는 아직까지 전혀 보고된 바 없다.

그러므로 본 연구에서는 Cr^{3+} 이온을 Cr^{4+} 이온으로 원자가를 변화시키기 위한 전하 보상이온으로 Mg^{2+}을 선택하고 구조 수식이온으로서 Sc^{3+}을 선택한 다음, Mg^{2+}, Sc^{3+}, Cr^{4+} 이온을 다양한 농도로 주입한 YAG 단결정을 용액인상법으로 성장하고, 성장된 Cr^{4+}:YAG 단결정의 결정성장 특성, 분광물성 및 Cr^{4+} 이온의 유효편석계수, 단결정의 용액조성과 결정화분율에 따르는 흡수계수의 변화 특성을 보고하고자 한다.

2. 실 험

2-1. 결정성장용 다결정 합성

순도가 99.99%인 Y_2O_3, Cr_2O_3, Al_2O_3, Sc_2O_3, MgO 분말을 이용하여, Table 1에 나타낸 바와 같이 원료를 조합하였다. 혼합한 원료 300 g를 볼밀에서 24시간 혼합한 후, 고무튜브에 충진하고 2000 kg/cm^{2}의 압력의 냉간 정수압 성형기로 성형하였다. 성형된 원료를 전기로에 넣고 1500°C에서 2시간 동안 가열함으로써 결정성장용 다결정을 합성하였다. 소결 전후의 무게변화를 측정한 결과 휘발손실은 발생되지 않았다.

Table 1. Composition of melt for the growth of Cr^{4+}:YAG

No.	Compositions of melt
#1	$Y_3[Mg_{0.0030}Al_{0.9970}]_2(Cr_{0.0020}Al_{0.9980})_3O_{12}$
#2	$Y_3[Mg_{0.0075}Sc_{0.0025}Al_{0.9975}]_2(Cr_{0.0017}Al_{0.9983})_3O_{12}$
#3	$Y_3[Mg_{0.0060}Al_{0.9940}]_2(Cr_{0.0040}Al_{0.9960})_3O_{12}$
#4	$Y_3[Mg_{0.0045}Sc_{0.0015}Al_{0.9940}]_2(Cr_{0.0040}Al_{0.9960})_3O_{12}$

2-2. 결정성장

합성한 다결정을 직경 50 mm, 높이 50 mm 크기의 Iridium 도가니에 충전한 다음, 유속 1.5 l/min의 질소분위기 속에서 고주파 유도가열방식으로 가열하여 용융하였다. 완전 용융후 soaking 공정을 거친 후, 종자결정을 융액의 상부중앙에 접촉시킨 다음 인상함으로써 단결정을 성장하였다. 이때, 종자결정의 인상속도와 회전속도는 각각 1.5 mm/h와 10 rpm이었고, 종자결정으로는 <111> 방위의 YAG 단결정을 사용하였다. 본 연구에서 사용된 결정성장로 내의 내화물 조립도는 Fig. 1과 같다.

2-3. XRD 분석

성장한 단결정에서 시료를 채취하여 분말법에 의한 X선 회절법에 의하여 결정구조를 동정하고, CAD4 Single Crystal Diffractometer를 사용하여 α, β, γ 및 격자상수를 측정하였다.

2-4. 결정결함 분석

성장된 각각의 결정으로부터 결정을 성장방향에 평행한 방향으로 절단하여 채취한 다음, 연삭, 연마,

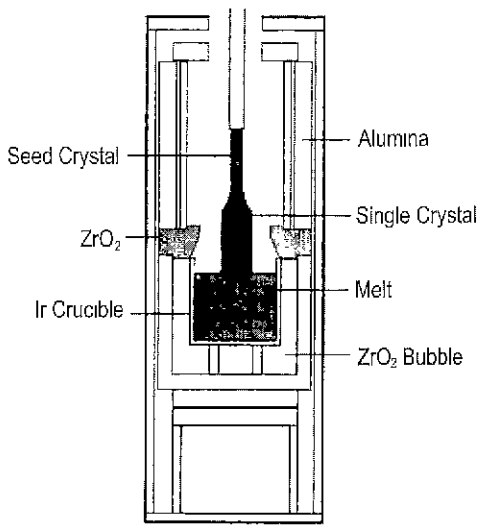


Fig. 1. Diagram of thermal set up for the growth of Cr^{4+}:YAG.

광학연마의 공정을 거침으로써 두께 1.0~1.5 mm의 결정결함 및 분광물성 측정용 박편시료를 제작하였다. 그 후, 제조된 박편시료를 crossed nicol 상태의 편광현미경으로 관찰함으로써 결정 각부에 존재하는 stress-induced birefringence를 유발하는 각종의 결정결함을 검출하였다. 또한 결정성장 방향에 수직한 박편시료를 동일한 방법으로 제작하였으며, 결정결함 관찰 및 분광물성측정에 사용하였다.

2-5. 흡수스펙트럼 측정

제작된 박편시료를 사용하여 MB150 FT-IR Spectrometer(Bomem Co., Netherland)로 0.6 μm~3.4 μm 범위에서 흡수스펙트럼을 측정하였다. 측정된 흡수스펙트럼으로부터 Cr^{4+} 이온에 의한 흡수파장인 1.064 μm에서의 흡수계수를 계산하였다. 흡수스펙트럼 측정시 각 측정위치를 정밀하게 측정하여 결정화분율로 환산함으로써 결정화분율에 따른 흡수계수의 변화를 도출하였다. 흡수계수는 Cr^{4+} 이온의 농도에 비례하므로 Relley-Pfann의 식(1)과 흡수계수로부터 유도된 (2)식을 이용하여 계산된 흡수계수로부터 유효편석계수를 계산하였다. 여기서 g는 결정화분율, k_{eff}는 유효편석계수, C_s 및 C_l는 각각 결정 및 융액에서의 농도, λ_1 및 λ_2는 1.064 μm에서의 흡수계수이다.

$$C_s = C_l\, k_{eff}\,(1-g)^{k_{eff}-1} \quad (1)$$

$$k_{eff} = \ln(\lambda_1/\lambda_2)/\ln\{(1-g_1)/(1-g_2)\}+1 \quad (2)$$

2-6. 형광방출스펙트럼 측정

형광방출 스펙트럼 측정장치의 개요도를 Fig. 2에 나타내었다. #2, #3의 조성을 가진 결정으로부터 제작한 측정용 박편시료를 사용하여 광 펌핑소스로 Nd:YAG 레이저, 에너지 검출기로 Ge detector를 사용하였으며, 측정범위는 1.0~1.6 μm로 하였다.

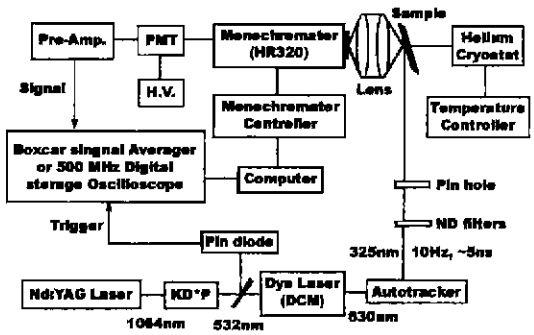


Fig. 2. Schematic diagram of experimental apparatus for fluorescence spectra.

3. 실험 결과 및 고찰

3-1. 성장된 결정

본 연구에서 성장된 결정의 사진을 Fig. 3에 나타내었다. 성장된 결정은 직경 15~32 mm, 길이 95~115 mm, 무게 100~220 g이었다. 성장한 단결정의 결정화 분율은 32~45%이었다. 조성 #1과 #2는 결정화 분율이 증가함에 따라 갈색에서 초록색으로 색이 선명하게 변화하였다. 그러나, 조성 #3과 #4에서는 결정 전체에 걸쳐 흑갈색이었으며 초록색은 거의 나타나지 않았다. YAG 단결정에서 Cr^{3+} 이온을 주입하는 경우 초록색 결정이 얻어지며 Cr^{4+} 이온은 흑색이 되므로 성장된 결정 1과 2에서는 결정화분율의 증가에 따라 Cr^{4+}/Cr^{3+}의 비가 현저하게 감소함을 알 수 있고, 결정 3과 4에서는 결정화분율이 38%에 도달할 때까지 매질 속에 Cr^{4+} 이온이 높은 농도로 존재한다는 것을 예측할 수 있었다.

3-2. 결정구조 동정 및 격자상수

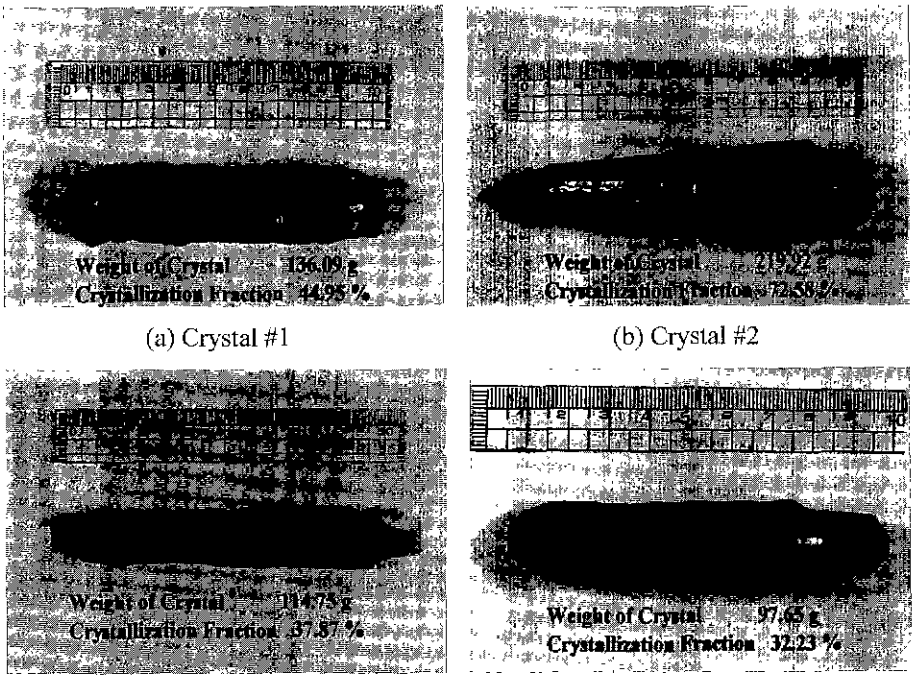
분말법에 의한 X선회절 분석 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 회절 Pattern은 JCPDS Card 8-178과 비교하여 구조동정한 결과 d, I/I_0 및 hkl 값이 잘 일치하였다. 이로부터 성장된 결정이 Cubic 구조의 Garnet 상으로 성장했음을 알 수 있었다.

성장한 단결정으로부터 미립의 단결정을 채취하여 CAD4 Single Crystal Diffractormeter로 측정한 성장결정의 격자상수 및 결정축간의 각도를 Table 2에 나타내었다.

3-3. 결정결함

crossed nicol 상태의 편광현미경을 사용하여 광학연마한 박편시료로부터 검출한 각종 결정결함의 사진을 Fig. 5에 나타내었다.

결정결함으로서 striation, {211} core facet, inclusion, 복굴절상 등이 검출되었다. striation의 모양으로부터 Fig. 1에 의해 주어진 열적환경 및 10 rpm의 회전속도하에서 성장된 모든 결정은 융액을 향해 볼



(a) Crystal #1 (b) Crystal #2

(c) Crystal #3 (d) Crystal #4

Fig. 3. Cr^{4+}:YAG single crystals grown by Czochralski method.

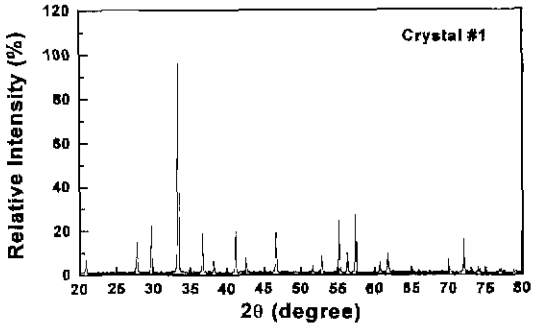


Fig. 4. X-ray diffraction pattern of Cr^{4+}:YAG single crystal.

Table 2. Measured cell parameter of crystal #2 and #3

Cell parameter	Crystal #2	Crystal #3
a (Å)	11.9984	12.0011
b (Å)	11.9941	11.9957
c (Å)	11.9893	11 9954
α (°)	90.0374	90.0128
β (°)	90.0379	89.9850
γ (°)	89.9905	90.0238

록한 고액계면을 가지면서 성장하였음을 알 수 있었다. 단결정의 중심부에 발생된 결함은 단결정이 <111> 방위로 성장할 때 나타나는 전형적인 결정결함인 {211} core facet이다. 조성 #2의 경우 shoulder의 표피부에서 응력복굴절상과 inclusion이 형성되어 있음이 관찰되었으며, 결정화분율이 20%일 때 결정 내에 많은 수의 미세기포와 균열이 발생되었는데 이것은 결정직경이 30 mm를 초과함으로써 성장속도가 크게 증가되고 따라서 고액계면 주위에 growth instability가 발생되었기 때문이다. 그러나 조성 #1, #3, #4에서는 striation과 core facet 이외의 결정결함은 관찰되지 않았으며, 성장된 모든 결정에서 Q-switch 소자의 제조에 활용되는 body에서는 기능성 발휘에 장애를 주는 결정결함이 관찰되지 않았다.

3-4. 흡수계수의 변화

광학연마된 박편시료로부터 측정 및 계산된 흡수계수의 변화를 Fig. 6에 나타내었다.

Fig. 6으로부터 흡수계수는 결정의 융액조성, 측정파장, 결정화분율에 따라 크게 달라짐을 알 수 있다.

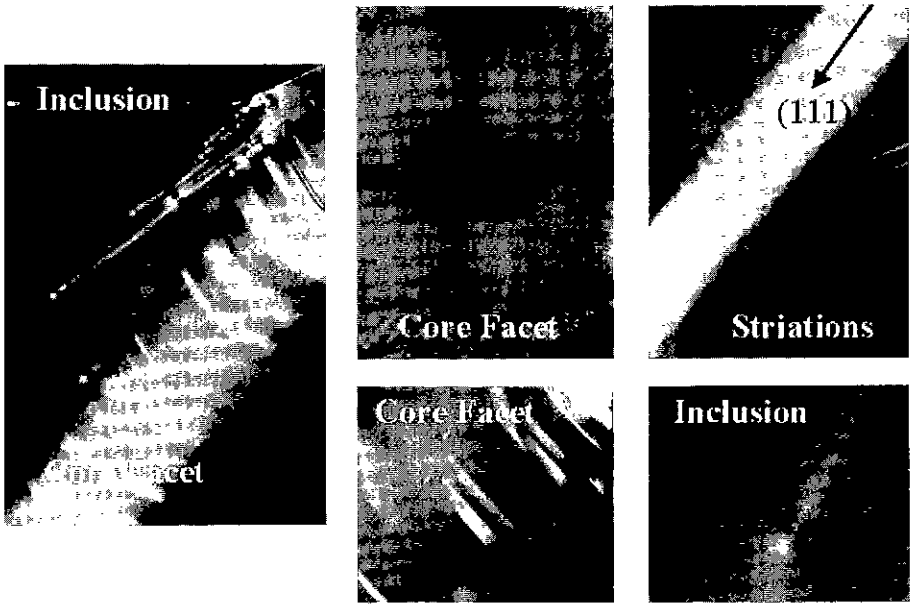


Fig. 5. Crystal defects detected in Cr^{4+}:YAG crystal.

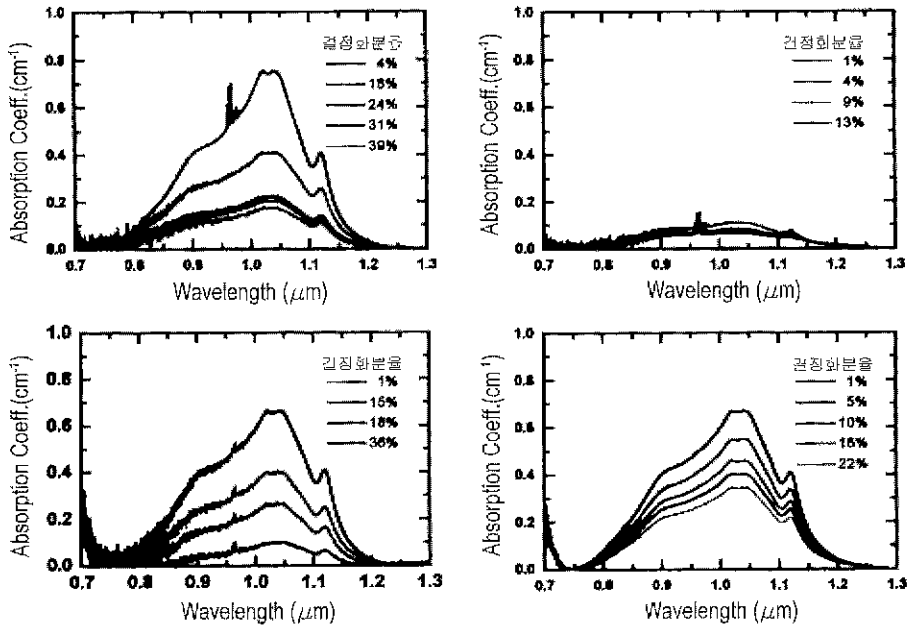


Fig. 6. Change of absorption coefficients for Cr4+:YAG crystals.

Fig. 6으로부터 흡수계수의 값은 성장한 결정 모두에서 결정화분율이 증가함에 따라 감소함을 보여주고 있다. 이 흡수계수의 감소는 Cr^{4+}:YAG 단결정의 성장시 Mg^{2+}–Cr^{4+} 이온쌍의 격자내 혼입과 Cr^{3+} 이온의 혼입에 의해서 복합적으로 영향을 받아 Cr 이온의 급속한 소모가 발생되기 때문에 발생한다. Fig. 6으로부터 Cr^{4+} 이온의 유효편석계수(k_{eff})는 1 보다 훨씬 크다는 것을 쉽게 예측할 수 있다.

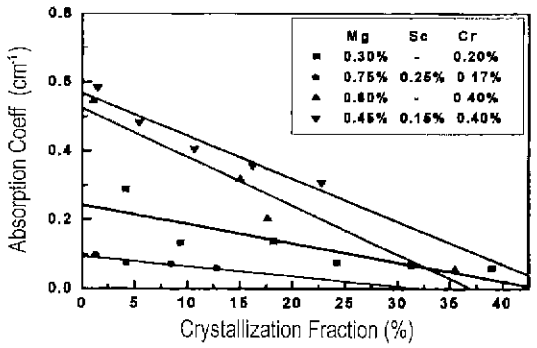


Fig. 7. Change of absorption coefficients at 1.064 μm as a function of crystallization fraction and concentration of co-dopant.

측정파장에 따르는 흡수계수 값 중에서 가장 중요한 값은 Nd:YAG 레이저의 파장인 1.064 μm에서의 흡수계수이다. 그러므로 YAG 단결정에 주입한 Mg^{2+}, Sc^{3+} 및 Cr^{4+} 이온의 영향을 살펴보기 위하여 Fig. 7에 결정화분율에 따르는 1.064 μm에서의 흡수계수 값의 변화를 정리하여 나타내었다. 또한 Table 3에는 각 단결정의 결정화분율에 따르는 1.06 μm에서의 흡수계수 및 계산된 유효편석계수를 나타내었다. 실험 결과 Cr^{4+} 이온의 유효편석계수 k_{eff}는 주입 이온의 농도에 따라 3.5~6.5의 범위의 값을 갖는 것으로 측정 및 계산되었다.

YAG 단결정의 격자내에 고용되는 Cr^{3+}와 Sc^{3+} 이온의 유효편석계수는 각각 2.6과 약 1.0이고, 결정학적 8면체 위치에서 Sc^{3+}, Mg^{2+}, Al^{3+} 및 Cr^{3+} 이온의 크기는 각각 0.75 Å, 0.72 Å, 0.53 Å 및 0.62 Å이다. Cr^{4+}:YAG 단결정을 성장할 때 YAG 격자 내에 Cr^{3+} 이온이 혼입되어 결정화가 진행됨에 따라 Cr 이온의 농도 소모가 Mg^{2+} 이온의 소모 보다 많이 발생하므로 융액은 곧 화학양론조성으로부터 벗어나 Mg^{2+}과잉 및 Cr 결핍의 상태가 된다. 따라서 Table 3에 나타낸 유효편석 계수의 값은 1.064 μm에서의 흡수계수로부터 계산된 Cr^{4+} 이온에 대한 값이지만 Mg^{2+}–Cr^{4+} 이온쌍의 생성에 의한 순수한 유효편석 계수의 값이 아니라 Cr^{3+}:YAG 단결정의 생성으로 인한 Cr 이온 결핍의 영향을 포함하고 있는 유효편석 계수의 값이다. 그러므로 Fig. 7 및 Table 3의 실험결과로부터 추론할 수 있는 흡수계수의 변화에 대한 불순이온의 영향으로서 첫째, Cr 이온과 Mg^{2+} 이온의 농도는 흡수계수와 비례관계에 있고 유효편석계수를 증가시키는 경향이 있으며, 둘째, Mg^{2+} 이온은 Cr^{4+} 이온의 생성을 촉진시키지만 화학양론 조성의 경우보다 과량로 첨가하는 경우에는 유효편석계수를 증가시키고 부족하게 첨가하는 경우에는 유효편석계수를 감소시키는 효과를 주고 있으며, 셋째, Sc^{3+} 이온의 경우 Cr^{3+} 이온의 결점격자내 혼입을 억제하므로 유효편석계수를 감소시키는 효과를 나타내는 것으로 분석되었다.

Table 3. Calculated absorption coefficients at 1.064 μm as a function of crystallization fraction and distribution coefficients

Crystal	Crystallization fraction (%)	Absorption coefficient (cm^{-1})	Distribution coefficient
#1	4.2	0.2864	4.2
	18.3	0.1360	
	24.3	0.0736	
	31.4	0.0681	
	39.0	0.0573	
#2	1.4	0.0977	4.5
	4.3	0.0744	
	8.5	0.0705	
	12.9	0.0597	
#3	1.1	0.5439	6.5
	15.1	0.3174	
	17.7	0.2023	
	35.5	0.0550	
#4	1.5	0.5848	3.5
	5.5	0.4831	
	10.7	0.4056	
	16.3	0.3570	
	22.8	0.3082	

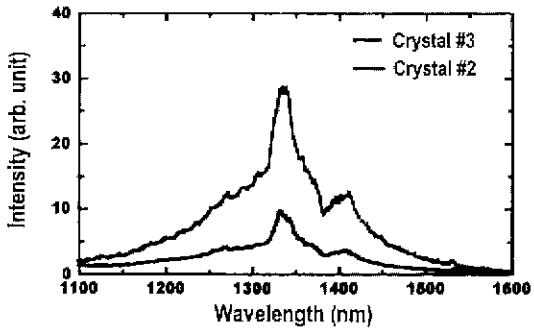


Fig. 8. Fluorescence spectra of Cr^{4+}:YAG crystal pumped by Nd:YAG laser.

3-5. 형광방출 스펙트럼

Fig. 8은 결정번호 2와 3에서 제조한 박편시료로부터 측정한 형광방출 스펙트럼이다. 1.33 μm와 1.41 μm를 peak로 하면서 1.1~1.6 μm 영역에서 연속적인 형광을 방출하는 특성을 나타내고 있다. Fig. 8로부터 Cr^{4+} 이온의 주입농도가 높을수록 형광방출스펙트럼의 강도가 증가됨을 알 수 있다.

4. 결 론

레이저 활성이온으로 Cr^{4+}을 선택하고 전하보상 이온으로 Mg^{2+}, 구조수식 이온으로 Sc^{3+}을 선택한 다음 이온 농도를 각각 달리하는 융액으로 부터 융액인상법으로 Cr^{4+}:YAG 단결정을 성장하였다. 양질의 단결정은 인상속도 1.5 mm/h, 회전속도 10 rpm으로 하였을 때 얻어졌으며, <111> 방향으로 성장하였다. 성장된 단결정은 a=b=c=12.00 Å, α=β=γ=90° 인 cubic 구조의 Garnet상으로 판명되었다. 결정결함으로는 {211} core facet, striation, inclusion 및 응력복굴절상 등이 검출되었다. 실험 결과 Cr^{4+} 이온의 유효편석계수 k_{eff}는 주입이온의 농도에 따라 3.5~6.5의 범위의 값을 갖는 것으로 측정 및 계산되었다. 1.064 μm 파장에서의 흡수계수에 미치는 주입이온의 영향으로서 Cr^{4+} 및 Mg^{2+} 이온은 주입농도에 비례하여 흡수계수가 증가하는 경향을 나타내었으며, 유효편석계수 k_{eff}를 증가시키는 것으로 나타났다. Mg^{2+} 이온은 과량시 유효편석계수를 증가시키고 부족시에는 유효편석계수를 감소시키는 효과를 주고 있으며, Sc^{3+} 이온은 Cr^{4+} 이온의 유효편석계수를 감소시키는 것으로 분석되었다. Cr^{4+}:YAG 단결정의 형광방출 특성은 1.33 μm, 1.41 μm를 peak로 하는 1.1~1.6 μm 영역에서 연속적인 형광방출 특성을 나타내며, 형광의 광도는 Cr^{4+} 이온의 주입농도에 비례하였다.

참고문헌

1) M. G. Brik and V. V. Zhorin, *J. Lumin*, 72-74, 149-151 (1997).
2) N. N. il'chev, A. V. Kir'yanov, P. P. Pashinim, S. M. Shpuga and E. S. Gulyamova, *Quantum Electron.*, **24**(9), 771-776 (1994).
3) B. M. Tissue, W. Jia, L. Lu and W. M. Yen, *J. Appl. Phys.*, **70**(7), 3775-3777 (1991).
4) A. Sugimoto, Y. Nobe and K. Yamagishi, *J. Cryst. Growth*, **140**, 349-354 (1994)
5) S. A. Markgrof, M. F. Pangborn and R. Dieckmann, *J. Cryst. Growth*, **180**, 81-84 (1997).