

## 부유대용융법에 의한 Yb : YAG 단결정 성장 및 광특성

이성영 · 김병호 · 정석종\* · 유영문\*

고려대학교 재료공학과, \*한국화학연구소

## Crystal Growth of Yb : YAG by Floating Zone Method and Their Optical Properties

S. Y. Lee, B. H. Kim, S. J. Jeong\* and Y. M. Yu\*

Department of Material Engineering, Korea University, Seoul, 136-701, Korea

\*Korea Research Institute of Chemical Technology, Taejon, 305-600, Korea

### 요 약

부유대용융법에 의하여  $(Y_{1-x}Yb_x)_3Al_5O_{12}$ 의 화학식으로부터  $Yb^{3+}$  이온이 각각 5, 10, 15, 20, 25, 33, 50, 75, 100 at% 주입된 Yb : YAG 단결정을 성장시켰다. 양질의 결정을 성장시킬 수 있는 결정성장 조건은 질소분위기에서 성장속도 3.5 mm/h, 회전속도 20 rpm이었다. 성장된 결정은 산소 결핍에 의해 엷은 청색으로 투명하였으나 대기 중에서 1450°C로 2시간 열처리했을 때 모두 무색 투명하게 변화하였다. 흡수 및 형광방출스펙트럼 측정결과  $Yb^{3+}$  이온의 농도가 높을수록 흡수계수는 선형적으로 증가하였고,  ${}^2F_{5/2}(1) \rightarrow {}^2F_{7/2}(3)$  전이에 의한 1031 nm 및  ${}^2F_{5/2}(1) \rightarrow {}^2F_{7/2}(4)$ 에 의한 1051 nm 파장을 중심으로 하여 1020~1050 nm 영역에서 선평확대된 강한 형광방출선을 나타내었으며,  $Yb^{3+}$  이온이 고농도로 치환되는 경우  $Yb^{3+}$  이온 농도 증가에 따라 형광수명이 감소하는 경향이 관찰되었다.

### Abstract

Yb : YAG single crystals were grown from the melt composition of  $(Y_{1-x}Yb_x)_3Al_5O_{12}$  where x equal to 5, 10, 15, 20, 25, 33, 50, 75 and 100 at% by floating zone method. Optimum growth parameters to get high quality single crystals were 3.5 mm/h of growth rate and 20 rpm of rotation rate under the  $N_2$  atmosphere. After the growth, color of crystals was appeared with pale blue due to the lack of oxygen, but it was disappeared after annealing at 1450°C for 2 hr. Absorption coefficients were linearly increased depending on the concentration of  $Yb^{3+}$  ions. Broad emission band was measured in the range of 1020 to 1050 nm with the peak intensity at 1031 nm and 1051 nm because of  ${}^2F_{5/2}(1) \rightarrow {}^2F_{7/2}(3)$  and  ${}^2F_{5/2}(1) \rightarrow {}^2F_{7/2}(4)$  transition respectively. When  $Yb^{3+}$  ions were substituted with high rates, there were tendency to decrease the measured fluorescent lifetime for Yb ions depending on the concentration of  $Yb^{3+}$  ions.

### 1. 서 론

$Yb^{3+}$  이온은 InGaAs LD 및 Nd : YAG OPO 레이저로 펌핑할 수 있는 940 nm에서의 흡수대를 가지고 있고, 1.03  $\mu$ m의 형광방출 특성을 가지고 있으며, 지금까지 알려진 1  $\mu$ m 파장대의 레이저 활성이온 중에서 가장 적게 열을 발생하는 특성을 가지고 있

음이 알려져 최근에는  $Yb^{3+}$  이온을 첨가한 여러 가지 레이저 매질이 연구되고 있다.<sup>1)</sup> 그 중에서도  $Yb^{3+}$  ion doped yttrium aluminum garnet(Yb : YAG) 단결정은 충분히 넓은 흡수선폭, 좋은 열광학적 특성, 고출력 작동을 하게 하는 stokes shift, 그리고 LD에 의한 펌핑을 가능하게 하는 940 nm 영역에서의 흡수 및 긴 여기시간을 가진 이상적인 매질로 알려져

있다.<sup>2)</sup> 이러한 특성으로 인해 Yb : YAG 단결정은 femtosecond 레이저 등 각종 레이저 시스템의 소형화<sup>3)</sup>를 가져왔으며, 레이저 결정 및 레이저 기기의 소형화에 따르는 시스템의 가격감소가 가능하므로 Yb : YAG microchip 레이저는 향후 고출력레이저 기술산업의 중추가 될 것으로 기대된다.

본 연구의 목적은 부유대용융법으로 Yb<sup>3+</sup> 이온의 농도를 달리하여 다양한 조성의 Yb : YAG 단결정을 성장시키고, 성장된 결정의 분광 물성을 Yb<sup>3+</sup> 이온의 함수로써 측정하며, 결정결함이 최대한 억제된 최적의 결정성장 조건을 규명하고자 하였다.

## 2. 실험 방법

### 2-1. 원료의 계산 및 합성

결정성장용 원료조합은 (Y<sub>1-x</sub>Yb<sub>x</sub>)<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>에서 x 값을 5, 10, 15, 20, 25, 33, 50, 75, 100 at%가 되도록 각 산화물의 소요량을 계산하였다. 결정성장용 원료로 순도가 99.99%인 Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분말을 사용하였다. 각각의 산화물을 알루미늄아 도가니에 각각 채운 후 전기로를 이용하여 1200°C에서 2시간 동안 공기분위기로 소성하여 충분히 건조한 다음 원료로 사용하였다. 건조된 각 산화물을 ±0.001 g의 오차 범위 내에서 채취한 다음 유발에서 균일하게 혼합하였다. 혼합된 원료를 직경 8 mm의 고무 튜브에 넣고 냉간정수압 장치에서 2000 kg/cm<sup>2</sup>의 압력으로 가압 성형한 후 1200°C에서 2시간 소결하여 결정성장용 다결정 원료를 합성하였다.

### 2-2. 결정성장

합성된 다결정 및 종자결정을 double ellipsoidal mirror 내에 설치하였고, 결정성장로의 설치가 완료된 후 1 //min의 유속을 갖는 질소분위기 속에서 원료와 종자결정을 서로 반대 방향으로 20 rpm의 회전 속도로 각각 회전시키면서 서서히 램프의 전압을 상승시켜 원료의 용융을 시작하였다. 가열이 진행되는 동안에 화면을 통하여 원료봉과 종자결정의 승온에 따른 형상의 변화를 관찰하였고, 원료봉과 종자결정의 끝이 용융되었을 때 원료봉을 아래로 이동하여 양 끝의 용액을 접촉시킨 후 necking을 하여 preferred

orientation으로 단결정이 성장되도록 제어하였다. 수시로 출력을 조절하여 일정한 결정 직경 및 안정적인 용융대가 유지되도록 하면서 성장속도를 3~5 mm/h 범위에서 조절하여 결정을 성장시켰다. 종자결정은 성장결정과 동일한 조성의 다결정을 사용하였다.

### 2-3. 결정평가

성장된 Yb : YAG 단결정의 결정 구조 동정을 위하여 분말법에 의해 X선 회절 실험을 하였다. X선 회절 장치는 일본 Rigaku 사의 Geigerflex D/Max-2A 를 사용하였다.

성장된 Yb : YAG 단결정을 성장방향에 수직하게 절단하여 박편을 만든 후 경면 연마하여 결함 관찰용 시편을 제조한 후 편광계를 사용하여 결정의 내부 결함을 관찰, 분석하였다.

제조된 박편시료를 사용하여 MB150 FT-IR spectrometer(Bomem Co., Netherland)로 0.6 μm~3.4 μm 범위에서 흡수스펙트럼을 측정하고, 측정된 흡수스펙트럼으로부터 흡수계수를 계산하였다.

Fig. 1에 나타낸 것과 같은 구조의 형광특성 측정 장치를 사용하여 형광방출스펙트럼 및 형광수명을 측정하였다.

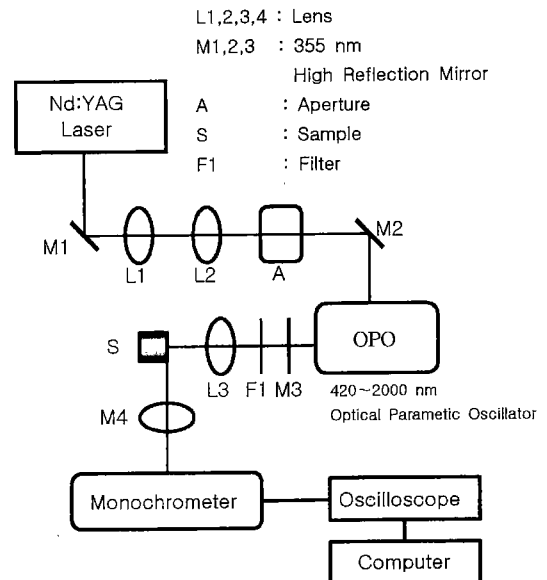


Fig. 1. Apparatus for the measurement of fluorescent spectrum and lifetimes.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3-1. 성장된 단결정

성장된 Yb:YAG 단결정 사진을 Fig. 2에 나타내었다. 성장된 직후의 결정은 옅은 청색으로 투명하였으나 대기 중에서 1450°C로 2시간 동안 열처리했을 때 모두 무색 투명하게 변화하였다. 성장 직후에 옅은 청색이 된 것은 Yin 등의 보고<sup>4)</sup>에서 설명된 바와 같이 Yb<sup>2+</sup>에 의한 Re-F color center가 발생한 것으로 성장 직후의 결정 중에 산소 결핍에 의해 국부적인 Yb<sup>3+</sup> 이온의 환원 현상이 발생하고 있음을 의미한다. 또한 Yang 등<sup>5)</sup>은 질소 분위기 하에서 용액인상법에 의해 성장된 결정이 370 nm와 625 nm에서 흡수를 일으킴으로써 옅은 청색을 띄지만 1600°C에서 36시간 동안 산소분위기 하에서 열처리하는 경우 흡수가 사라져 무색 투명한 결정으로 변하는 것을 보고한바 있으며, 이는 본 실험에서도 동일한 현상이 발생된 것으로 공기 분위기에서의 열처리에 의해 결

정 중의 산소 결핍이 해소되는 것으로 해석될 수 있다. 그러나 열처리 조건에 있어서 차이를 보이는 것은 본 실험에서 성장한 결정의 직경은 약 5 mm로써 직경 31 mm로 성장한 Yang 등의 결정보다는 직경이 작으므로 보다 낮은 온도에서 짧은 시간 동안 열처리하여도 충분히 Re-F color center의 제거가 이루어질 수 있음을 나타낸다. 결정의 직경이 5.0 mm 보다 크거나 성장속도가 5.0 mm/h 이상이었을 때 결정중심부에 성장방향을 따라 관형의 기포가 형성되어 성장된 결정에 균열이 발생함으로써 양질의 결정을 성장시킬 수가 없었으나 5.0 mm 이하의 직경, 5.0 mm/h 이하의 성장속도에서는 양질의 결정을 성장시킬 수 있었다. 따라서 양질의 결정을 성장시키기 위한 최적조건으로 성장속도와 회전속도는 각각 3.5 mm/h와 20 rpm으로 판단되었다.

#### 3-2. X선 회절 분석

성장된 결정에서 시료를 채취하여 분말법에 의해

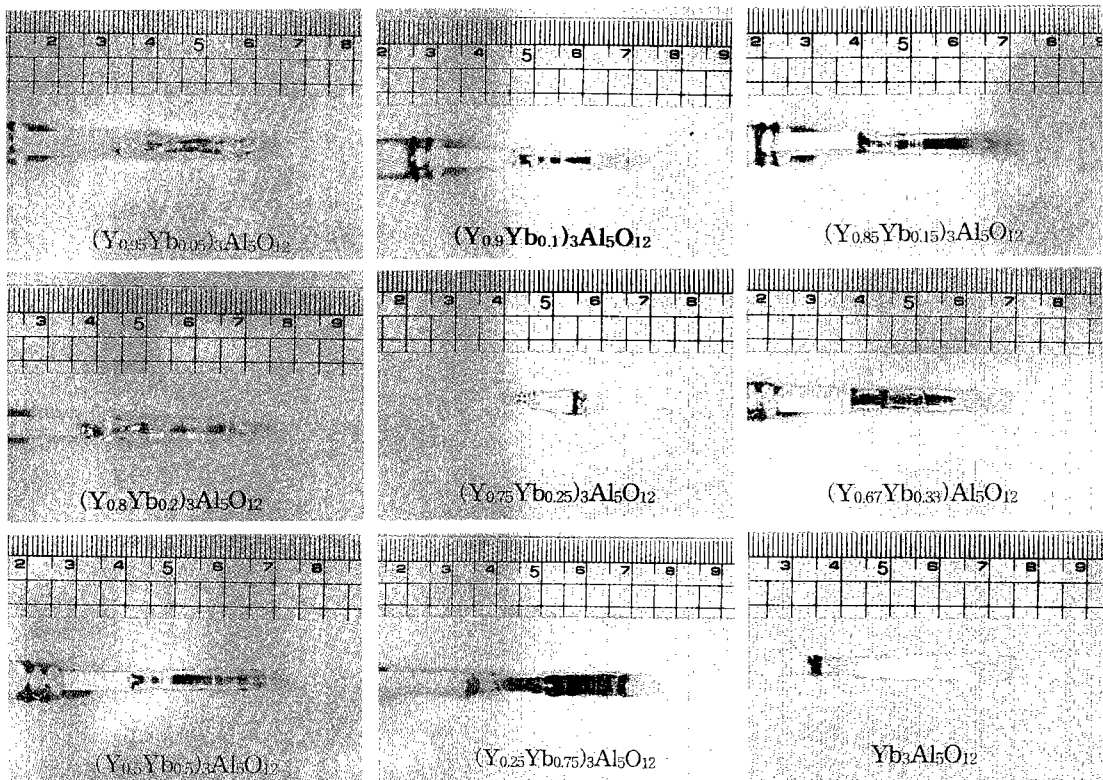


Fig. 2. Yb:YAG single crystals grown by floating zone method.

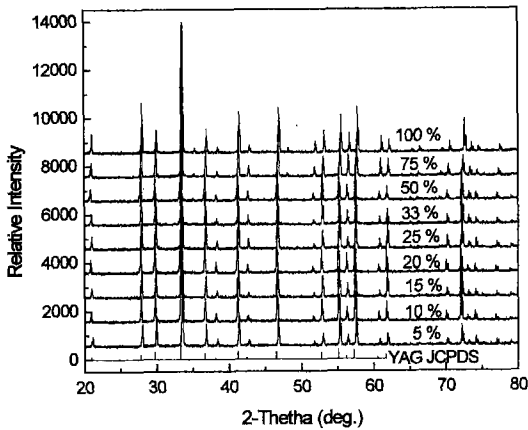


Fig. 3. X-ray patterns depending on the concentration of  $\text{Yb}^{3+}$  ions in  $\text{Yb} : \text{YAG}$  crystals measured by powder diffraction method.

X선 회절 실험한 결과를 Fig. 3에 나타내었다.  $\text{Yb}^{3+}$  이온의 농도의 함수로써 측정된 X선 회절 패턴은 YAG의 JCPDS Card와 비교한 결과 주입이온의 농도에 무관하게 모두 garnet의 결정구조를 갖는 것으로 분석되었다.  $\text{Yb}^{3+}$  이온의 주입농도가 증가함에 비례하여 회절 peak의 위치가 점진적으로 오른쪽으로 이동하는 경향을 나타내었는데 이것은  $\text{Yb}^{3+}$  이온의 크기가  $\text{Y}^{3+}$  이온의 크기보다 작기 때문에  $\text{Yb}^{3+}$  이온농도의 증가에 따라 격자상수  $a$ 가 점진적으로 작아지는 것을 의미한다. 따라서 성장된 결정이  $\text{Yb}^{3+}$  이온의 농도에 무관하게 모두 garnet의 결정구조를 나타내고, 점진적으로 격자상수가 변화하는 것으로부터  $\text{Yb} : \text{YAG}$ 와 YAG는 전율고용체를 형성한다고 판단되었다.

3-3. 편광계에 의한 결정결함 관찰

제조된 박편을 이용하여 편광계에 의하여 stress-induced birefringence를 관찰하였다. Fig. 4에 관찰한 결과를 나타내었다.

부유대용융법에 의해 성장된 단결정은 결정이 큰 온도구배 하에서 성장되므로 많은 열응력을 받아 stress-induced birefringence가 시편 전체에 걸쳐 분포하고 있음을 관찰 할 수 있었다.

3-4. 흡수스펙트럼 측정

본 실험에서  $\text{Yb}^{3+}$  이온 농도의 함수로써 측정한

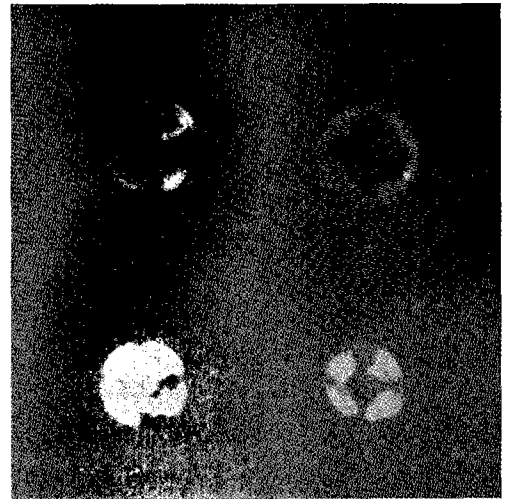


Fig. 4. Photographs of stress-induced birefringences in  $\text{Yb} : \text{YAG}$  crystals.

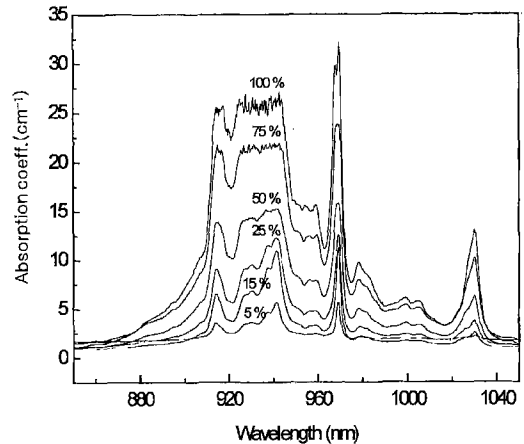


Fig. 5. Change of absorption coefficients depending on the concentration of  $\text{Yb}^{3+}$  ions in  $\text{Yb} : \text{YAG}$  crystals measured by MB150 FT-IR spectrometer at room temperature.

$\text{Yb} : \text{YAG}$  단결정의 흡수계수의 변화와 941 nm, 970 nm 및 1030 nm에서의 흡수계수의 변화를 Fig. 5와 Fig. 6에 각각 나타내었다. 940 nm, 970 nm 및 1030 nm 영역에서 선폭확대된 강한 흡수가 나타났으며, 각 파장에서의 흡수계수의 값은  $\text{Yb}^{3+}$  이온의 농도에 선형적으로 비례하여 증가하는 경향을 나타내었다.

3-5. 형광 방출 스펙트럼

형광방출스펙트럼 측정결과를 Fig. 7에 나타내었

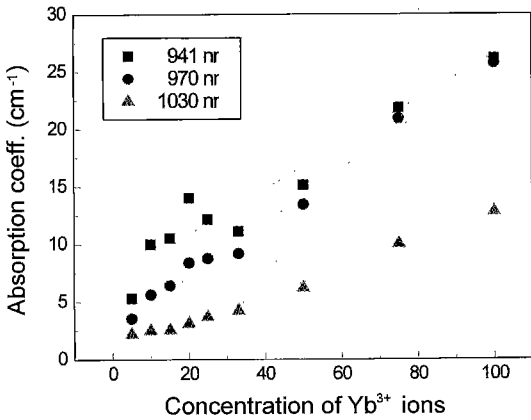


Fig. 6. Change of absorption coefficients at 941 nm, 970 nm and 1030 nm.

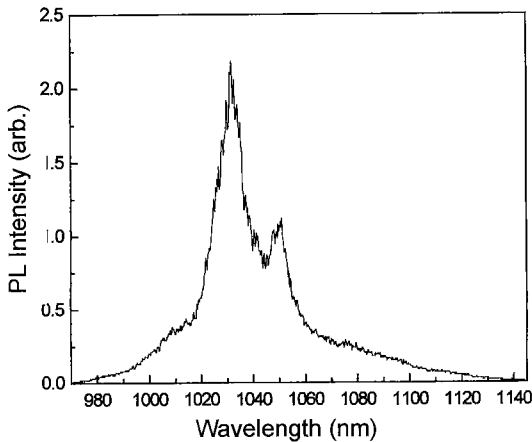


Fig. 7. Room-temperature emission spectrum of 25 at% Yb:YAG pumped by optical parametric oscillator with the wavelength of 940 nm.

다. 1031 nm와 1051 nm를 peak로 하고 1020~1050 nm영역에서 선폭확대된 강한 방출선을 나타내었다. 1031 nm와 1051 nm에서의 peak는 각각  ${}^2F_{5/2}(1) \rightarrow {}^2F_{7/2}(3)$  및  ${}^2F_{5/2}(1) \rightarrow {}^2F_{7/2}(4)$  전이에 의한 형광방출선으로 분석되었다.

3-6. 형광 수명

Yb<sup>3+</sup> 이온의 형광수명은 Yb<sup>3+</sup> 이온 20 at%에서 2.62 ms의 극대 값을 보이면서 Yb<sup>3+</sup> 이온 농도 변화에 따라 0.81~2.62 ms 범위의 값을 갖는 것으로 측정되었다. Yb<sup>3+</sup> 이온이 5~50 at%의 범위에서는 평균 2.1 +0.5/-0.36 ms의 높은 형광수명 값을 나타내었고,

50, 75 및 100 at% 치환 범위에서는 각각 1.88, 0.98 및 0.81 ms의 값을 나타내었다. 한편 D. S. Sumida 등<sup>6)</sup>은 radiation trapping의 효과를 억제할 수 있는 특수한 측정 기법을 개발하여 Yb<sup>3+</sup> 이온 1~25.1 at%의 치환 범위에서 Yb:YAG 단결정의 형광수명을 0.951±0.015 ms로 보고한 바 있다. 본 실험에서의 얻어진 측정값을 D. S. Sumida 등의 보고와 비교할 때 Yb<sup>3+</sup> 이온이 5~25 at%의 범위에서 형광수명이 평균 2.2배의 차이를 나타내고 있는데 본 측정에서는 radiation trapping 효과로 인해 실제 값 보다 큰 값으로 측정되었을 가능성이 있으며, 이를 보정해 주는 경우 보다 더 정확한 값을 얻을 수 있을 것으로 판단된다. 그러나 시편의 제조 및 형광수명의 측정 조건이 동일하므로 radiation trapping에 의한 효과는 모든 Yb<sup>3+</sup> 이온 농도에서 동일하게 나타날 것으로 가정한다면 Yb<sup>3+</sup> 이온을 20 at% 이상 치환하는 경우 Yb<sup>3+</sup> 이온 농도가 증가할수록 형광수명은 감소하는 경향을 나타낸다고 할 수 있으며, 특히 75~100 at%의 범위 내에서는 형광수명이 현저하게 감소하는 것이 관찰되었다.

4. 결 론

Yb<sup>3+</sup> 이온의 농도가 5~100 at%의 범위에서 다양한 농도로 치환된 분광분석용 Yb:YAG 단결정을 부유대용융법으로 성장시켰다.

양질의 결정을 성장시킬 수 있는 결정성장 조건은 유속 1 l/min의 질소 분위기, 성장속도 3.5 mm/h, 회전속도 20 rpm이었다. Yb:YAG 단결정에서 Y<sup>3+</sup> 이온과 Yb<sup>3+</sup> 이온은 Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>와 Yb<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>의 혼합물 형태로 garnet 구조의 전율고용체를 형성하며, 모든 조성에서 양질의 단결정 성장이 가능하였다.

분말법에 의해 X선 회절 실험 결과 성장된 Yb:YAG 단결정은 모두 garnet의 결정구조를 갖는 것으로 동정되었고, 결정결함으로써 stress-induced birefringence가 검출되었다.

흡수 및 형광 방출스펙트럼 측정결과 Yb<sup>3+</sup> 이온의 농도가 높을수록 흡수계수는 농도에 비례하여 선형적으로 증가하였고,  ${}^2F_{5/2}(1) \rightarrow {}^2F_{7/2}(3)$  전이에 의한 1031 nm 및  ${}^2F_{5/2}(1) \rightarrow {}^2F_{7/2}(4)$ 에 의한 1051 nm 파장을 중심으로 하여 1020~1050 nm 영역에서 선폭확

대된 강한 형광방출선을 나타내었으며, 형광수명은  $\text{Yb}^{3+}$  이온을 20 at% 이상 치환하는 경우  $\text{Yb}^{3+}$  이온 농도가 증가할수록 형광수명은 감소하는 경향을 나타내는 것이 관찰되었다.

### 참고문헌

- 1) Deloach, L. D., Payne, S. A., Chase, L. L., Smith, L. K., Kway, W. L. and Krupke, W. F., *IEEE J. Quantum Electron.*, **29**(4), 1179-1190 (1993).
- 2) Lacovara, P., Choi, H. K., Wang, C. A., Aggarwal, R. L. and Fan, T. Y., *Opt. Lett.*, **16**, 1089-1091 (1991).
- 3) Giesen, A., Hugel, H., Voss, A., Witting, K., Brauch, V. and Opower, H., *Appl. Phys. B*, **58**, 365-372 (1994).
- 4) Yin, H. B., Deng, P. Z. and Gan, F. X., *J. Appl. Phys.*, **83**, 3825-3828 (1998).
- 5) Yang, P., Deng, P., Xu, J. and Yin, Z., *J. Cryst. Growth*, **216**, 348-351 (2000).
- 6) Sumida, D. S. and Fan, T. Y., *Optics Letters*, **19**(17), 1343-1345 (1994).