Journal of the Korean Crystal Growth and Crystal Technology
Vol. 26, No. 4 (2016) 131-134
http://dx.doi.org/10.6111/JKCGCT.2016.26.4.131

p-ISSN 1225-1429
e-ISSN 2234-5078

Analysis of surface defect in RE : YAG (RE = Nd^{3+}, Er^{3+}, Yb^{3+}) single crystal using chemical polishing and etching

Jang Bo Shim, Jin Ki Kang* and Young Kuk Lee†

Thin Film Materials Research Center, Korea Research Institute of Chemical Technology, Daejeon 34114, Korea
**NTS Ltd., Incheon 21635, Korea*

(Received June 15, 2016)
(Revised July 11, 2016)
(Accepted July 22, 2016)

Abstract The conditions for chemical polishing and etching technique were investigated to reveal surface defects in RE : YAG (RE = Nd^{3+}, Er^{3+}, Yb^{3+}) single crystals grown by Czochralski method. The optimal condition for chemical polishing was in 85 % H_3PO_4 solution at 330°C for 30 minutes with a specimen fixed in the vertical direction. In addition, the optimal condition for chemical etching was in 85 % H_3PO_4 solution at 260°C for 1 hour, and 70~80 μm sized triangular etch pits were observed on (111) face. As a result of defect density analysis, $1.9 \times 10^3/cm^2$ for Nd(1 %) : YAG, $4.3 \times 10^2/cm^2$ for Er(7.3 %) : YAG, and $5.1 \times 10^2/cm^2$ for Yb(15 %) : YAG were measured.

Key words YAG, Chemical polishing, Chemical etching, Etch pit density

화학적 polishing 및 etching을 통한 RE : YAG (RE = Nd^{3+}, Er^{3+}, Yb^{3+}) 단결정의 표면 결함 분석

심장보, 강진기*, 이영국†

한국화학연구원, 박막재료 연구센터, 대전, 34114
*(주)엔티에스, 인천, 21635

(2016년 6월 15일 접수)
(2016년 7월 11일 심사완료)
(2016년 7월 22일 게재확정)

요 약 Czochralski 법으로 성장한 RE : YAG (RE = Nd^{3+}, Er^{3+}, Yb^{3+}) 단결정의 표면 결함을 측정하는 chemical polishing 및 etching 조건에 대하여 조사하였다. 최적의 chemical polishing 조건은 시편을 수직 방향으로 고정하고 85 % H_3PO_4 용액에서 330°C, 30분 동안 진행한 것이었다. 또한 최적의 chemical etching 조건은 85 % H_3PO_4 용액에서 260°C, 1시간 동안 진행한 것이었고, (111) 면에 70~80 μm 크기의 삼각형 etch pit들이 관찰되었다. 결함 밀도 분석 결과, Nd(1 %) : YAG는 1.9×10^3개/cm^2, Er(7.3 %) : YAG는 4.3×10^2개/cm^2, Yb(15 %) : YAG는 5.1×10^2개/cm^2로 측정되었다.

1. 서 론

호스트 물질로서 yttrium aluminum garnet($Y_3Al_5O_{12}$, YAG)은 높은 열전도도, 우수한 물리, 화학적 특성을 가지고 있기 때문에 Nd^{3+}, Er^{3+}, Yb^{3+} 등의 희토류 원소를 치환하는 레이저 소자에 아주 적합하다. 3가의 희토류를 치환한 YAG는 활성 레이저 재료, 형광체, 신틸레이터와 같은 넓은 영역의 응용을 가진 중요한 광자 재료이다 [1, 2].

Doped YAG 결정들은 후가공 즉, core-drilling, cutting, polishing으로부터 표면 손상이 발생한다. 이러한 표면 손상은 고온에서 wet chemical etching으로 감소 혹은 제거될 수 있다고 알려져 왔다. 그러나 합리적인 etching 속도로 Nd : YAG 결정의 바깥쪽 layer를 제거하는 chemical etchant는 800°C 이상의 용융 상태의 KOH, 250°C의 농축 (> 40 %) HCl[3], 농축 H_3PO_4[4, 5] 및 H_3PO_4과 H_2SO_4의 혼합 용액[6]으로 그 수가 제한적이다. 200~250°C에서 실시하는 YAG 결정의 chemical etching은 바깥쪽 layer를 제거할 뿐만 아니라 결정에 형성된 전위 etch

†Corresponding author
E-mail: leeyoung@krict.re.kr

pit을 우선적으로 식각하였다[7]. 그러나 지금까지 H_3PO_4을 사용하여 chemical polishing 및 etching 조건에 대해 자세하게 연구한 보고는 없었다.

본 연구에서는 H_3PO_4 용액에서 온도와 시간에 따른 RE : YAG 단결정 표면의 chemical polishing과 etching 거동에 대하여 고찰하였고 RE : YAG 단결정의 결함 밀도(Etch pit density, EPD)에 대한 분석도 실시하였다.

2. 실험 방법

본 실험의 측정 시편은 Czochralski법으로 성장된 직경 2인치의 Nd(1 %) : YAG, Er(7.3 %) : YAG, Yb(15 %) : YAG 단결정이었고, 단결정의 body 부분을 결정 성장 방향인 <111>에 수직하게 두께 1.7 mm의 디스크 형태로 절단하여 양면을 lapping한 후 chemical polishing과 etching 을 실시하였다.

격자의 결함을 알아보기 위한 chemical polishing과 etching은 모두 85 % H_3PO_4 용액을 사용했으며, chemical polishing은 온도를 330°C로 고정한 상태에서 시간을 20분, 30분, 40분으로 변화시켜가며 표면 상태를 확인하였다. 또한 시편이 bath 바닥에 수평 및 수직하게 위치한 영향에 대해서도 고찰하였다. Chemical etching은 시간을 20분으로 고정한 상태에서 온도를 220°C, 240°C, 260°C로 변화시킨 것과 온도를 260°C로 고정한 상태에서 시간을 20분, 1시간, 1시간 30분으로 변화시킨 것의 표면 상태 및 etch pit 형상을 확인하였다.

Chemical polishing 및 etching 후의 결정 표면 형상 및 EPD 측정은 Optical Microscopy(OM, Zeiss Imager Z1)로 실시하였고, 미세 형상은 Field Emission-Scanning Electron Microscopy(FE-SEM, Hitachi S-4700)로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

측정 시편의 lapping 면을 chemical etching한 후 표면 형상을 살펴보면, scratch 흔적이 많이 남아있고 scratch를 따라서 etch pit이 다수 존재하였다. 이 상태로는 정확한 EPD의 측정이 힘들고 잔존하는 scratch와 mechanically deformed layer를 없애기 위해서는 chemical polishing이 필요할 것으로 판단되었다.

S. Maekawa 등[7]의 330°C, 20분의 chemical polishing 조건을 참고로 chemical polishing의 온도는 330°C로 고정하고 시간만 변화한 시편 표면의 OM 이미지를 Fig. 1에 나타내었다. 330°C, 20분의 Fig. 1(a)는 wire saw로 절단한 흔적이 남아 있는 것으로 보아 chemical polishing 조건으로는 부족해 보였다. 330°C, 30분의 Fig. 1(b)는 wire saw로 절단한 흔적이 없어진 것으로 보아 chemical polishing 조건을 만족함을 알 수 있었고 dissolution rate는 약 4 μm/min 측정되었다. 330°C, 40분의 Fig. 1(c)는 전체적으로 과용해되고 부분적으로 약 300 μm의 홈이

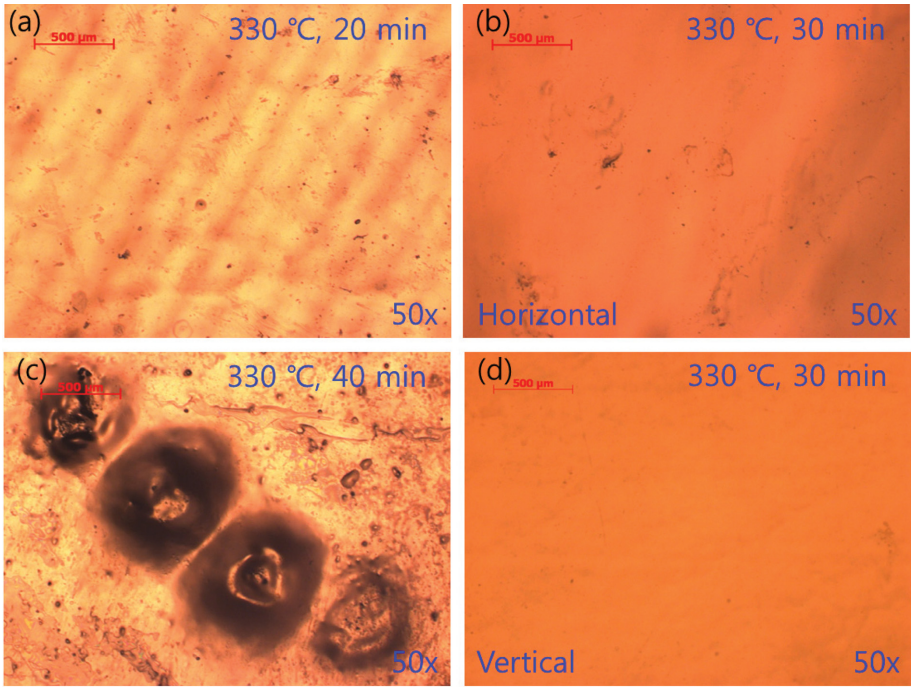

Fig. 1. OM images of Nd(1 %) : YAG single crystal polished in H_3PO_4 at 330°C for different times: (a) 20 min, (b) and (d) 30 min, and (c) 40 min. The specimen was fixed in the horizontal direction - (a), (b), and (c) and vertical direction - (d).

생성되었다. Fig. 1(d)는 330°C, 30분의 Fig. 1(b) 조건과 동일하게 하고, 시편을 bath 바닥에 수직으로 고정한 상태로 chemical polishing을 실시하였다. Fig. 1(b)의 수평 상태에서 chemical polishing을 실시한 것의 OM 이미지와 비교해 보면, 수직으로 고정한 시편이 더 깨끗함을 알 수 있다. 수평으로 놓은 시편은 좌, 우에 따라 약 150 μm의 두께 편차를 보였으나, 수직으로 고정한 시편은 동일한 두께를 나타내었다.

330°C, 30분, 수평 상태에서 chemical polishing을 한 후 260°C, 20분 동안 etching한 것의 Fig. 2(a)의 OM 이미지는 빛이 투과되어 사각형의 etch pit(90~100 μm)으로 보였다. Cubic 구조로 된 YAG 단결정의 (111) 면은 삼각형의 etch pit이 나타나게 된다[8, 9]. Fig. 2(a)의 시편을 FE-SEM으로 관찰한 Fig. 2(b)를 보면, 삼각형의 한쪽 꼭지점으로 etching이 더 진행된 것을 알 수 있었다. 이것을 Fig. 2(c)와 같이 etch pit이 정면으로 보이게 tilt해보면 내부에 약 40 μm 크기의 삼각형 etch pit이 확인되었다. 따라서 Fig. 2(a)와 같이 사각형의 etch pit이 나타나는 이유는 수평 상태에서 chemical polishing 시 330°C의 고온에서 H_3PO_4 용액의 활발한 요동으로 인하여 시편이 균일하게 용해되지 못하고 한쪽 방향으로 용해가 더 진행되면서 tilt되어 나타나는 것으로 사료된다[10, 11]. 따라서 최적의 chemical polishing 조건은 시편을 수직 방향으로 고정하고 H_3PO_4 용액에서 330°C, 30분 동안 진행한 조건으로 판단되었다.

최적의 chemical etching 온도 조건을 탐색하기 위해 330°C, 30분, 수직한 상태에서 chemical polishing을 한 후, 220°C, 240°C, 260°C에서 각각 20분씩 etching을 실시하였다. 220°C, 240°C 조건에서는 etch pit이 보이지 않았고, 260°C의 조건에서는 30~40 μm의 삼각형 etch pit이 관찰되었다.

최적의 chemical etching 시간 조건을 탐색하기 위해 온도는 260°C로 고정하고 20분, 1시간, 1시간 30분 동안으로 유지 시간을 변경하며 etching을 실시하였다. Fig. 3(a)의 20분 조건에서는 etching이 부족하며 30~40 μm의 삼각형 etch pit이 관찰되었다. Fig. 3(b)의 1시간 조건에서는 70~80 μm의 삼각형 etch pit이 관찰되었으며, Fig. 3(c)의 1시간 30분 조건에서는 과etching되어 약 150 μm의 삼각형 etch pit이 관찰되었다. 따라서 최적의 chemical etching 조건은 시편을 수직 방향으로 고정하고 H_3PO_4 용액에서 260°C, 1시간 동안 진행한 것으로 판단되었다.

최적의 chemical etching 조건으로 etching한 Nd(1 %) : YAG, Er(7.3 %) : YAG, Yb(15 %) : YAG 단결정의 OM 이미지를 Fig. 4에 나타내었다. EPD 분석 결과, Fig. 4(a)의 Nd(1 %) : YAG는 1.9×10^3개/cm^2, Fig. 3(b)의 Er(7.3 %) : YAG는 4.3×10^2개/cm^2, Fig. 4(b)의 Yb(15 %) : YAG는 5.1×10^2개/cm^2로 측정되었다.

Nd(1 %) : YAG 결정의 경우는 Er(7.3 %) : YAG와 Yb(15 %) : YAG에 비하여 EPD 값이 높게 측정되었는데, 그 이유는 Y^{3+} 자리에 치환되는 RE^{3+} 원소의 이온반경 차이에 기인한 것으로 사료된다. 즉, Nd 이온의 이온

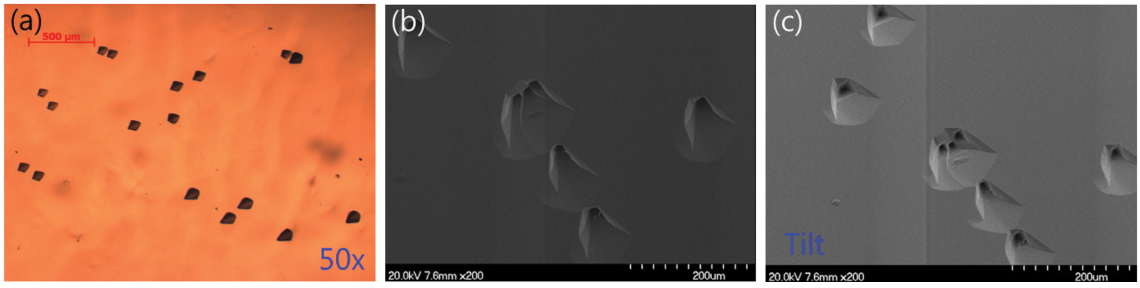

Fig. 2. Nd(1 %) : YAG single crystal etched in H_3PO_4 at 260°C for 20 min: (a) OM image, (b) FE-SEM image, and (c) tilted FE-SEM image.

Fig. 3. OM images of Er(7.3 %) : YAG single crystal etched in H_3PO_4 at 260°C for different times: (a) 20 min, (b) 1 hr, and (c) 1 hr 30 min.

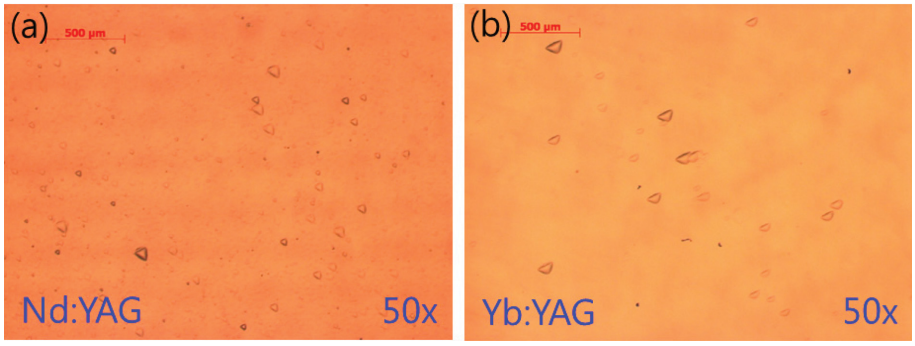

Fig. 4. OM images etched in H_3PO_4 at 260°C for 1 hr: (a) Nd(1 %) : YAG and (b) Yb(15 %) : YAG.

반경(Nd^{3+}_{VIII})은 1.109 Å으로 Y 이온의 이온반경(Y^{3+}_{VIII} = 1.019 Å)보다 크고, Er 이온의 이온반경(Er^{3+}_{VIII} = 1.004 Å)과 Yb 이온의 이온반경(Yb^{3+}_{VIII} = 0.985 Å)은 Y 이온의 이온반경과 서로 비슷하다[12].

4. 결 론

Czochralski법으로 성장한 RE : YAG(RE = Nd^{3+}, Er^{3+}, Yb^{3+}) 단결정의 표면 결함을 측정하기 위해 chemical polishing 및 etching을 실시하였다. Chemical polishing의 최적 조건은 시편을 bath 바닥에 수직으로 고정하고, 330°C의 85 % H_3PO_4 용액에서 30분 동안 진행한 것으로써 일반적인 mechanical polishing과 유사한 표면 품질을 얻었다. 또한 chemical etching의 최적 조건은 260°C의 85 % H_3PO_4 용액에서, 1시간 동안 진행한 것이었고, (111) 면에 70~80 μm 크기의 삼각형 etch pit이 관찰되었다. RE : YAG의 EPD분석 결과, Nd(1 %) : YAG는 1.9×10^3개/cm^2, Er(7.3 %) : YAG는 4.3×10^2개/cm^2, Yb(15 %) : YAG는 5.1×10^2개/cm^2로 측정되었다.

감사의 글

본 연구는 산업통상자원부 전략적 핵심소재 기술개발사업(과제번호: 10047571)과 KRICT Research Project (SI1603-02)의 지원으로 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

References

[1] A.A. Kaminski, "Laser crystals", Springer, New York (1981).
[2] M.A. Dubinskii, K.L. Schepler, V.V. Semashko, R.Yu. Abdulsabirov, S.L. Korableva and A.K. Naumov, "Spectroscopic analogy approach in selective search for new Ce^{3+}-activated all-solid-state tunable ultraviolet laser materials", J. Mod. Opt. 45 (1998) 221.
[3] Y. Shimony, Y. Kalisky, H. Lotem, Z. Goldbart and J. Kagan, "Growth and characterization of (Ho,Tm,Er) : YAG crystals for 2.09 μm laser", J. Appl. Phys. 68 (1990) 2966.
[4] C. Belouet, "About crystalline perfection of Nd-doped YAG single crystals", J. Crystal Growth 15 (1972) 188.
[5] M. Gerber and Th. Graf, "Optimum parameters to etch Nd : YAG crystals with orthphosphoric acid H_3PO_4", Optics & Laser Technology 33 (2001) 449.
[6] K.E. Shafer, D.E. Eakins, D.F. Bahr, M.G. Norton and K.G. Lynn, "Strength enhancement of single crystal laser components", J. Mater. Res. 18 (2003) 2537.
[7] S. Maekawa, T. Tohyama and I. Morita, "Etch pits at dislocations in yttriun aluminum garnet", J. Crystal Growth 18 (1973) 99.
[8] M. Świrkowski, M. Skórczakowski, J. Jabczyński, A. Bajor, E. Tymicki, B. Kaczmarek and T. Łukasiewicz, "Investigation of structural, optical and lasing properties of YAG : Yb single crystals", Opto-Electronics Review 13 (2005) 213.
[9] S. Kostic, Z.Ž. Lazarevic, V. Radojevic, A. Milutinovic, M. Romcevic, N.Ž. Romcevic and A. Valcic, "Study of structural and optical properties of YAG and Nd : YAG single crystals", Materials Research Bulletin 63 (2015) 80.
[10] Y. Peizhi, D. Peizhen, Y. Zhiwen and T. Yulian, "The growth defects in Czochralski-grown Yb : YAG crystal", J. Crystal Growth 218 (2000) 87.
[11] L. Burgess, F.J. Kumar and J. Mackenzie, "Orientation dependence of etch pit density in (111) and (211) CdZnTe everson etch", J. Electron. Mater. 44 (2015) 3277.
[12] R.D. Shannon, "Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides", Acta Cryst. A32 (1976) 751.