

## Optical properties of Yb<sup>3+</sup> doped Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> single crystals derived by the Czochralski method according to growth atmosphere and doping concentration

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

Thin Film Materials Research Center, Korea Research Institute of Chemical Technology, Daejeon 305-600, Korea

\*NTS Ltd., Incheon 405-100, Korea

(Received March 5, 2015)

(Revised March 25, 2015)

(Accepted March 27, 2015)

**Abstract** Single crystals of Yb<sup>3+</sup> doped Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> up to 25 at.% were grown by the Czochralski method. Using the pulling rate of 0.8 mm/h and the rotation rate of 10 rpm, single crystals with diameters of up to 40 mm and lengths up to 160 mm were obtained. The growth atmosphere was either pure nitrogen or the mixture of nitrogen and oxygen. The crystal was bluish green when using pure nitrogen and the crystal was colorless when using the mixture of 99% nitrogen and 1% oxygen. The concentration of Yb<sup>3+</sup> ions decreased with increasing the length of the crystal and Yb<sup>3+</sup> concentration of core area was slightly higher than the other areas in the compositional analysis. The fluorescence lifetime decreased with increasing the doping concentration of Yb<sup>3+</sup> ions.

**Key words** Yb<sup>3+</sup> doped YAG, Czochralski method, ICP-AES, Fluorescence lifetime

## Czochralski 법으로 성장된 Yb<sup>3+</sup> doped Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> 단결정의 성장 분위기 및 도핑 농도에 따른 광학적 특성

심장보, 이영진, 강진기\*, 이영국†

한국화학연구원, 박막재료 연구센터, 대전, 305-600

\*(주)엔티에스, 인천, 405-100

(2015년 3월 5일 접수)

(2015년 3월 25일 심사완료)

(2015년 3월 27일 게재확정)

**요약** Yb<sup>3+</sup> 이온이 25 at.%까지 치환된 Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> 단결정을 Czochralski 법으로 성장시켰다. 0.8 mm/h의 인상속도와 10 rpm의 회전 속도로 40 mm의 결정 직경과 160 mm의 결정 길이를 가진 단결정을 얻었다. 결정 성장 분위기는 순수한 질소 혹은 질소와 산소를 혼합한 가스 분위기였다. 순수한 질소 분위기에서는 청록색을 띤 결정이 성장되었고 99%의 질소와 1%의 산소를 혼합한 가스 분위기에서 성장한 결정은 무색이었다. 농도 분석결과를 보면, 결정의 길이가 길어짐에 따라 Yb<sup>3+</sup>의 농도는 감소하고, core 영역의 Yb<sup>3+</sup> 농도는 core 없는 영역보다 다소 높게 검출되었다. Yb<sup>3+</sup> 이온의 도핑 농도가 증가함에 따라 형광 수명은 감소하였다.

### 1. 서론

최근 Diode-Pumped Solid-State Laser(DPSSL)의 빠른 발달에 더불어, Nd<sup>3+</sup> 도핑한 결정과 비교하여 낮은

열부하 및 높은 레이저 에너지 저장력을 가진 Yb<sup>3+</sup> 도핑한 결정들이 많은 주목을 받고 있다[1-3]. Yb<sup>3+</sup>는 약 10,000 cm<sup>-1</sup>로 분리된 단 2개 즉, <sup>2</sup>F<sub>7/2</sub> 바닥 상태와 <sup>2</sup>F<sub>5/2</sub> 여기 상태의 전자 준위를 가지고 있다. 이와 같은 Yb<sup>3+</sup>의 간단한 에너지 준위도는 다른 희토류 이온들에서 나타나는 여기 상태 흡수와 up-conversion 같은 유해한 문제들을 제거할 수 있다. 또한 흡수와 발광 파장 사이의 약 650 cm<sup>-1</sup>의 작은 stokes shift는 레이저 동작 동안 재

†Corresponding author

Tel: +82-42-860-7357

Fax: +82-42-861-4151

E-mail: leeyoung@kriict.re.kr

료의 열 부하를 감소시킨다[4, 5].

호스트 물질로서 yttrium aluminum garnet(Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, YAG)은 높은 열전도도, 우수한 물리, 화학적 특성을 가지고 있기 때문에 Yb<sup>3+</sup>를 도핑하는 DPSSL 소자에 아주 적합하다. 또한 Yb 이온은 Y 자리에 치환될 때 Y 이온과 비슷한 직경을 가지고 있어 매우 유리하다[6].

또한, Yb:YAG 디스크 레이저에서 열 효과를 최소화하기 위해서는 얇게 만들어야 하는데 이때 Yb의 농도를 높이는 것이 필수적이다. Yb:YAG는 높은 도핑 농도에서도 낮은 소광 효과를 보이기 때문에 높은 Yb 농도를 가진 고출력 마이크로 레이저 같은 소형의 레이저 디자인에 적합하다고 할 수 있다.

본 연구에서는 Czochralski 법으로 Yb<sup>3+</sup>를 25 at.%의 농도까지 도핑하여 단결정을 성장시키고 성장된 결정의 결정 길이 방향에 따른 조성 변화 및 core 영역의 변화, 어닐링에 따른 core 및 stress striation의 변화에 대해 고찰하였다. 또한 Yb<sup>3+</sup> 농도에 따른 형광 수명에 대해서도 조사하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 원료의 합성

Yb:YAG 원료 합성을 위한 초기 출발 물질로서 순도가 최소한 4N 이상의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분말을 사용하였다. Yb<sup>3+</sup> 이온의 치환량을 (Yb<sub>x</sub>Y<sub>1-x</sub>)<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>에서 10, 15, 25 at.%로 결정하여 원료 소요량을 계산한 후 원료를 조합하였다(± 0.01 g의 오차범위). 이 때 원료는 도가니 내의 원료 용융 시 부피팽창을 고려하여 도가니 부피의 86%가 채워지도록 계산하였다. 각각의 원료들은 원료 : 에탄올 : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ball = 1 : 2 : 2의 비율로 24시간 동안 Ball milling을 실시한 후, 90°C에서 24시간 동안 건조, 분쇄 공정을 거쳐 혼합하였다. 혼합된 원료를 1,600°C에서 24시간 동안 소결하여 다결정을 합성하였다.

### 2.2. 결정 성장

합성된 다결정 원료를 이리듐(Ir) 도가니(100 mm φ × 100 mm H, 2.0 mm T) 안에 채우고 40 kW, 100 kHz의 고주파 열원으로 유도 가열함으로써 용융시켰다. 본 실험의 성장로 Hot-zone부는 도가니 보호 및 성장되는 결정에 가해지는 열충격 방지 및 온도구배 제어를 위해 지르코니아로 된 원통형 after-heater를 설치하였으며, 그 안에 Ir after-heater 및 지르코니아 버블을 사용하였다. 결정 성장 시 종자 결정은 <111> 방향의 pure YAG를 사용하였고, 0.8 mm/h의 인상속도와 10 rpm의 회전 속

도의 조건을 사용하였다.

### 2.3. 결정 평가

성장된 결정의 Yb<sup>3+</sup> 농도는 SHIMADZU사의 ICPS-1000IV를 사용하여 분석하였다. 분석하고자 하는 부위를 diamond saw를 사용하여 적당한 크기로 절단, 세척 후 유발을 사용하여 분쇄한 분말을 인산에 가열(250°C)하여 완전히 용해한 후 ICP-AES(Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry) 분석을 실시하였다.

편광판을 사용하여 결정 길이 방향에 따른 core 영역의 변화를 관찰하였다. 또한 Yb(15%):YAG 결정을 성장 방향에 수직하게 디스크 형태로 절단하여 경면 연마하고 어닐링 전, 후로 편광판을 사용하여 결정 내부의 core 및 stress striation의 변화에 대해 분석하였다. 또한 Hitachi사의 U-4100 UV-Vis-NIR Spectrophotometer로 어닐링 전, 후의 흡수 스펙트럼을 비교하였다. 이 때 어닐링은 Air 분위기에서 1500°C, 18시간 동안의 조건으로 실시하였다.

형광특성 측정 시스템을 통하여 펄프광 여기 파장을 941 nm로 설정하고, 형광 방출 파장을 1,030 nm로 설정하여 상온에서 형광수명을 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 성장된 단결정

Fig. 1에 Czochralski법으로 성장된 Yb:YAG 단결정

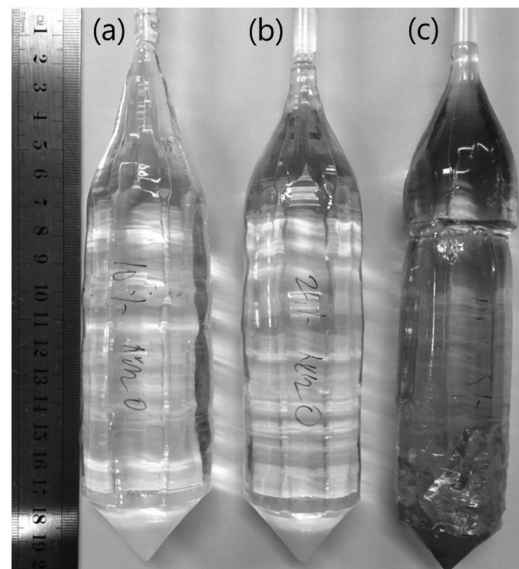


Fig. 1. Yb:YAG single crystals (a) Yb 10 at.%, (b) Yb 25 at.%, and (c) Yb 15 at.%.

의 성장 결과를 나타내었다. 3종류의 결정의 인상 속도 및 회전 속도 조건은 동일하였고, 약 40 mm의 결정 직경과 약 160 mm의 결정 길이를 가진 단결정을 얻었다.

결정 성장 분위기는 순수한 질소 혹은 질소와 산소를 혼합한 가스 분위기였다. 결정 성장 동안 투입되는 산소의 양에 따라서 Yb:YAG 결정의 색이 변함을 알 수 있었다. Fig. 1(a)의 산소 농도가 1.0 vol.%로 투입될 경우에는 투명한 결정이 성장되었고, Fig. 1(b)의 투입된 산소 농도가 0.7 vol.%일 경우는 하늘색을 띄고, Fig. 1(c)의 산소가 투입되지 않은 순수한 질소 분위기의 경우에는 청록색을 띤 결정이 성장되었다.

### 3.2. 편광 분석

편광판을 사용하여 core 영역을 관찰한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. Czochralski법에 의해 Yb:YAG 결정을 <111> 방향으로 성장시켰을 경우, {111} 이외에 {110} 및 {211} 면의 facet 성장이 발생하게 되는데, 이중 중심부위에 3개의 (211) facet이 모여있는 부분을 core라고 한다[7].

성장된 결정을 두 개의 편광판 사이에 위치하게 한 후 광원을 통과시키면 결정성장방향인 {111}면과 core 영역의 결정면인 {211}면의 결정면이 다르므로 결정을 통과하는 굴절율의 차이가 존재하게 되고 이 굴절율의 차이에 의한 이미지가 나타나게 되어 core 영역의 확인이 가능하다.

Fig. 2(a)의 Yb(10%):YAG 결정에서는 최대 직경의 core 영역이 4.4 mm로 측정되었고, Fig. 2(b)의 Yb(25%):YAG 결정에서는 최대 직경의 core 영역이 7.8 mm로 측정되었다. 상기 결정들의 최대 직경 core 영역을 결정 Body 부분의 부피에 대한 비율로 계산하면 각각 1.3 %,

3.4 %로 나타났다.

Core 영역의 지름이 두껍게 발생된 부분은 주로 결정 성장 중 직경 변화가 있는 영역이다. 즉 Shoulder 영역 및 Body 시작 영역이다. 지름이 두꺼운 core 영역 발생의 주원인은 고/액 계면의 변화에 의한 것으로 생각된다. 고/액 계면의 돌연 변화는 결정의 지름을 증대시키는 과정, 결정의 회전 수를 증가시키는 과정에서 발생한다. 성장로 안에서의 온도 분포나 인상속도에 의해서도 영향을 받는다.

### 3.3. 조성 분석

Yb:YAG 단결정 육성 시 용액 내부에 포함된 Yb<sup>3+</sup>의 양과 결정 내부의 Yb<sup>3+</sup> 양의 차이를 유효분포계수로 나타낸다. Xu[8]는  $1.08 \pm 0.01$ 로 보고하였다. 같은 결정 내에서도 육성길이에 따라 차이가 존재하는지 확인하였고 결정 내부 한 영역의 절대량도 분석하였다. 즉 결정 내 수평방향에서 core 영역과 core 영역이 아닌 가용영역의 차이를 분석하였다. ICP-AES 분석 부위를 표시한 결정 사진을 Fig. 3(a)에 나타내었다.

결정의 수직 방향에 따른 Yb<sup>3+</sup> 농도 분포를 core 영역과 core가 없는 영역으로 나누어 ICP-AES 측정한 결과를 Fig. 3(b)에 나타내었다. 측정 결과는 Yb<sup>3+</sup>의 편석계수를 1.08로 가정하여 계산한 결과와 비교하여 보면 다소 높은 결과를 나타내었다. 그 이유는 원료 조합 공정에서 Yb<sup>3+</sup> 농도를 결정할 때 Yb<sup>3+</sup>의 편석계수를 고려하지 않고 Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 원료를 첨가했기 때문이라고 판단된다. Fig. 3(b)의 결과에서 나타난 것과 같이 결정의 길이가 길어질수록 Yb<sup>3+</sup>의 농도가 감소하는 경향으로 나타났는데 이 결과는 용액의 결정화 분율이 증가함에 따라 용액 내에 잔류하는 Yb<sup>3+</sup>의 농도가 감소함으로써 나타나는 결과이다.

또한 Yb<sup>3+</sup> 농도가 10 at.%인 결정의 core 영역과 core가 없는 영역의 Yb<sup>3+</sup> 농도 분석결과를 보면, core 영역의 Yb<sup>3+</sup> 농도는 core가 없는 영역보다 다소 높게 검출되었다. 이 결과는 <111> 방향으로 성장시킨 Nd:YAG 결정의 결과[9]와 유사하며 결정 성장 중의 온도장과 Yb<sup>3+</sup> 편석의 차이에 기인 의한 것으로 사료된다.

### 3.4. 어닐링 효과

Yb:YAG 단결정의 color center는 결정 성장 동안에 형성되었다. Fig. 4(a)에서 어닐링을 하지 않은 Yb(15%):YAG 단결정의 흡수 spectrum을 보면 370 nm와 625 nm의 흡수 band를 볼 수 있다. 두 개의 흡수 band는 Yb<sup>2+</sup>에 의한 Re-F color center로 본다[4]. Inert 분위기에서 Yb:YAG의 결정 성장을 할 경우, 산소 결핍에 의

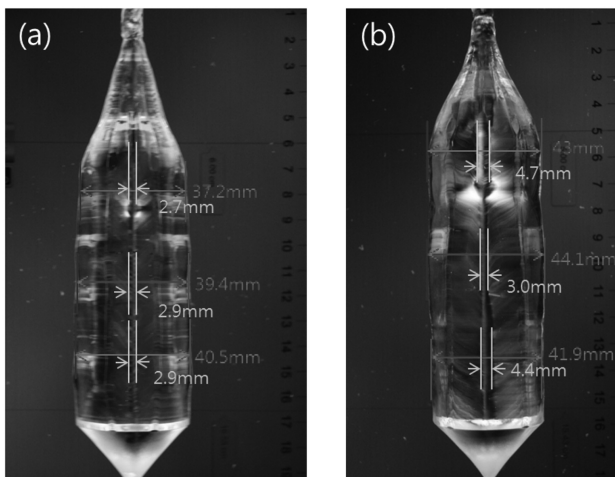


Fig. 2. Core regions of Yb:YAG single crystals observed under crossed nicol polarizer (a) Yb 10 at.% and (b) Yb 25 at.%.

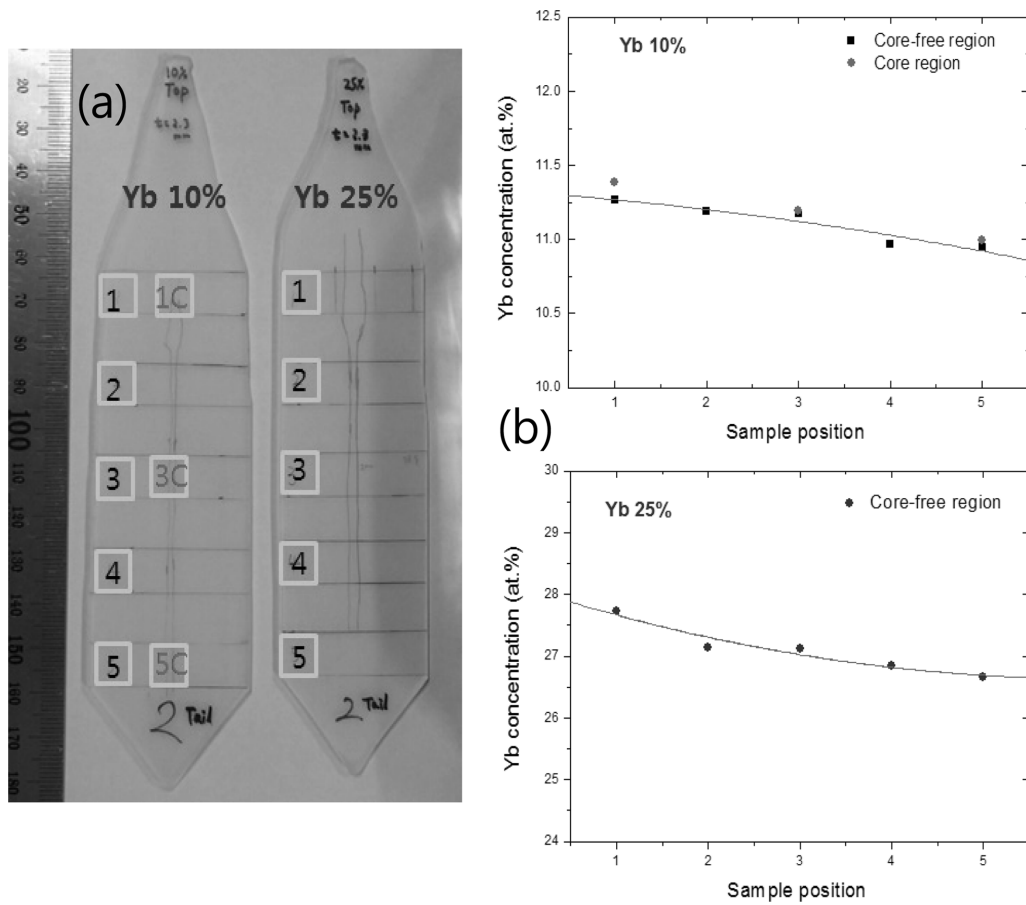


Fig. 3. (a) Photographs of sample preparation regions for ICP-AES analysis and (b) variation of Yb<sup>3+</sup> concentration in crystal along the crystal length.

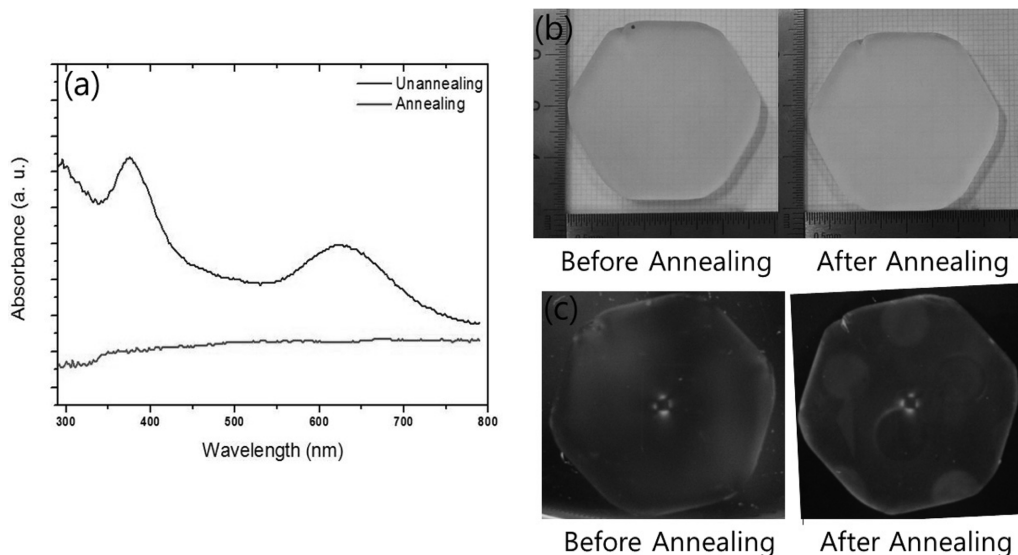


Fig. 4. (a) Absorption spectra of Yb(15%):YAG single crystal as-grown and after annealing, (b) Photographs of Yb(15%):YAG single crystal before and after annealing, and (c) Photographs of core region in Yb(15%):YAG single crystal before and after annealing.

해 국부적으로 Yb<sup>3+</sup> 이온은 Yb<sup>2+</sup>로 환원되어 color center 가 나타나는 것이다[10].

그러나 air 분위기, 1500°C, 18시간 동안 어닐링 후에 color center는 사라져서 보이지 않았다. 또한, Fig. 4(b)

에서 보는 것과 같이 결정의 색은 청록색에서 무색으로 변하였다. 이것은 air 분위기에서의 열처리에 의해 결정 중의 산소 결핍이 해소되며 환원된  $\text{Yb}^{2+}$  이온이  $\text{Yb}^{3+}$ 로 바뀌기 때문이다.

또한, 성장방향에 대해 수직으로 절단한  $\text{Yb}(15\%)$ : YAG 단결정 박편의 어닐링 전, 후 core와 stress striation 등의 결함을 편광판으로 관찰하였다. Fig. 4(c)의 어닐링 전의 사진을 보면,  $\{211\}$  및  $\{110\}$  facet면에 의해 형성된 core, 광학적 불균일성을 나타내는 stress striation이 관찰된 것 외에는 특별한 결함은 관찰되지 않았다. 그 밖의 결정 결함으로서 결정의 내부에 도가니 재료 즉, Ir 이 용해되어 혼입되는 경우가 있으나  $\text{Yb}$ :YAG 시편에서는 검출되지 않았다. Fig. 4(c)의 어닐링 후의 사진을 보면 core는 2.0 mm에서 1.8 mm로 약간 감소한 반면, stress striation의 영역은 변화가 없었다. 이 결과와 core 및 stress striation 영역이 모두 감소한 Yang[3]의 보고와 차이를 보이는 것은  $1600^\circ\text{C}$ , 36시간 동안 어닐링을 진행한 조건과 본 연구의  $1500^\circ\text{C}$ , 18시간의 조건 차이로 인한 것으로 추측된다.

### 3.5. 형광 수명

$\text{Yb}(10\%)$ :YAG 결정의  $\text{Yb}^{3+}$  이온의  $^2F_{5/2}$  준위의 수명은 1.61 ms로 측정되었다. 또한  $\text{Yb}^{3+}$ 를 25 at.% 도핑한 결정은 0.64 ms로 나타났다. 형광 수명은 Fig. 5에서 보는 바와 같이  $\text{Yb}^{3+}$  이온의 도핑 농도가 증가함에 따라 감소하였다. 일반적으로 도핑 농도가 증가함에 따라 활성 이온들 간의 거리가 감소되고, 그 거리가 1~2 nm 이하로 좁아지면 활성 이온들간의 상호 작용이 발생하여 농도 소광 효과가 나타난다. 그래서 고농도로  $\text{Yb}^{3+}$ 를 도핑한 YAG 결정에서 형광 수명이 더 감소한다. 또한

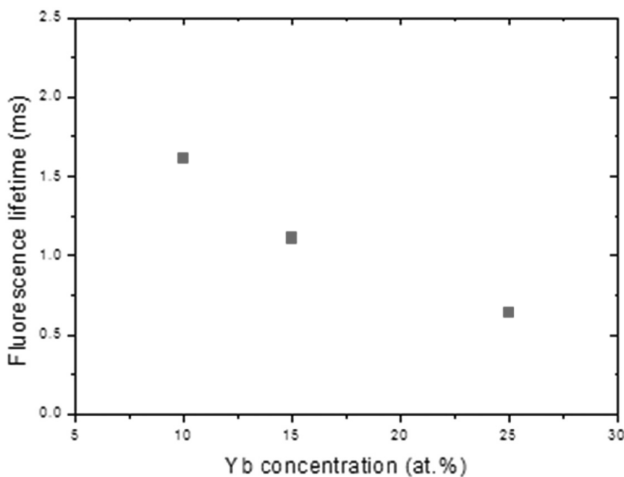


Fig. 5. Fluorescence lifetimes of  $\text{Yb}$ :YAG single crystals with different doping concentration.

$\text{Yb}$ :YAG의 color center 및 lattice distortion을 야기하는  $\text{Yb}^{2+}$  존재 및 불순물 등도 이러한 농도 소광 현상의 주요 원인이다[11].

## 4. 결 론

Czochralski법으로  $\text{Yb}^{3+}$  이온이 10, 15, 25 at.% 치환된 YAG 단결정을 성장시켰다.  $0.8\text{ mm/h}$ 의 인상속도와  $10\text{ rpm}$ 의 회전 속도로  $40\text{ mm}$ 의 결정 직경과  $160\text{ mm}$ 의 결정 길이를 가진 단결정을 얻었다. 순수한 질소 분위기에서는 청록색을 띤 결정이 성장되었고 1 vol.%의 산소를 혼합한 가스 분위기에서 성장한 결정은 무색이었다.

결정의 길이가 길어짐에 따라  $\text{Yb}^{3+}$ 의 농도는 감소하고, core 영역의  $\text{Yb}^{3+}$  농도는 core 없는 영역보다 다소 높게 검출되었다. Air 분위기,  $1500^\circ\text{C}$ , 18시간 동안 annealing 후에  $\text{Yb}$ :YAG 단결정의 color center는 사라져서 보이지 않았고, 결정의 색은 청록색에서 무색으로 변하였다. Annealing 후의 결정의 편광 사진을 보면, core는  $2.0\text{ mm}$ 에서  $1.8\text{ mm}$ 로 약간 감소하였다.  $\text{Yb}^{3+}$  이온의 도핑 농도가 증가함에 따라 농도 소광 효과로 인해 형광 수명은 감소하였다.

## 감사의 글

본 연구는 산업통상자원부 전략적 핵심소재 기술개발 사업(과제번호: 10047571)의 지원으로 인해 이루어졌습니다.

## References

- [1] T.Y. Fan, "Heat generation in Nd:YAG and Yb:YAG", IEEE J. Quantum Electron. 29 (1993) 1457.
- [2] W.F. Krupke, "New laser materials for diode pumped solid state lasers", Current Opinion in Solid State and Materials, Science 4 (1999) 197.
- [3] P. Yang, P. Deng, J. Xu and Z. Yin, "Growth of high-quality single crystal of 30 at.% Yb:YAG and its laser performance", J. Crystal Growth 216 (2000) 348.
- [4] H. Yin, P. Deng and F. Gan, "Defects in YAG:Yb crystals", J. Appl. Phys. 83 (1998) 3825.
- [5] P. Lacovara, H.K. Choi, C.A. Wang, R.L. Aggarwal and T.Y. Fan, "Room-temperature diode-pumped Yb:YAG laser", Opt. Lett. 16 (1991) 1089.
- [6] R.D. Shannon, "Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides", Acta Cryst. A32 (1976) 751.
- [7] Cz. Janusz, W. Jelenski and A. Niklas, "Disclosure of defects in YAG:Nd crystals by thermoluminescence

- method”, J. Crystal Growth 57 (1982) 593.
- [ 8 ] X. Xu, Z. Zhao, J. Xu and P. Deng, “Distribution of ytterbium in Yb : YAG crystals and lattice parameters of the crystals”, J. Crystal Growth 255 (2003) 338.
- [ 9 ] K. Kitamura, Y. Miyazawa, Y. Mori and S. Kimura, “Origin of difference in lattice spacings between on- and off-facet regions of rare-earth garnets grown from the melt”, J. Crystal Growth 64 (1983) 207.
- [10] D.S. McClure and Z. Kiss, “Survey of the Spectra of the Divalent Rare?Earth Ions in Cubic Crystals”, J. Chem. Phys. 39 (1963) 3251.
- [11] P. Yang, P. Deng and Z. Yin, “Concentration quenching in Yb : YAG”, J. Lumin. 97 (2002) 51.