Journal of the Korean Crystal Growth and Crystal Technology
Vol. 25, No. 3 (2015) 111-115
http://dx.doi.org/10.6111/JKCGCT.2015.25.3.111

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

Core region and optical properties of Er^{3+} doped $Y_3Al_5O_{12}$ single crystals

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 May 29, 2015)
(Revised June 9, 2015)
(Accepted June 12, 2015)

Abstract Er^{3+} doped $Y_3Al_5O_{12}$ (Er : YAG) single crystals, in which the concentrations of Er^{3+} ion were 5, 7.3, 8, and 10 at.%, were grown by the Czochralski method under nitrogen atmosphere. The <111> oriented Er : YAG single crystals with diameters of up to 50 mm were grown at a pulling rate of 1.0 mm/h and rotation rate of 10 rpm. The thick part of the core region was generated mainly when there was a diameter change during the crystal growth. The concentrations of Er^{3+} ion in the crystals were the same as it was in the melt. Er^{3+} concentration of core region was slightly higher than the other regions in the compositional analysis. The fluorescence lifetime was saturated according to the increase of Er^{3+} doping concentrations.

Key words Er^{3+} doped $Y_3Al_5O_{12}$, Czochralski method, ICP-AES, Fluorescence lifetime

Er^{3+} doped $Y_3Al_5O_{12}$ 단결정의 core 영역 및 광학적 특성

심장보, 이영진, 강진기*, 이영국†

한국화학연구원, 박막재료 연구센터, 대전, 305-600
*(주)엔티에스, 인천, 405-100

(2015년 5월 29일 접수)
(2015년 6월 9일 심사완료)
(2015년 6월 12일 게재확정)

요 약 Er^{3+} 이온이 5, 7.3, 8, 10 at.% 치환된 $Y_3Al_5O_{12}$ 단결정을 Czochralski법으로 질소 분위기에서 성장시켰다. 1.0 mm/h의 인상속도와 10 rpm의 회전 속도로 50 mm의 결정 직경을 가진 <111> 방향의 Er : $Y_3Al_5O_{12}$ 단결정을 얻었다. 두꺼운 직경의 core 영역은 주로 결정 성장 중 직경 변화가 있는 영역에서 발생되었다. 결정 내에서 Er^{3+}의 농도는 융액 내의 농도와 같았다. Core 영역의 Er^{3+} 농도는 core가 없는 영역보다 다소 높게 검출되었다. Er^{3+} 이온의 도핑 농도가 증가함에 따라 형광 수명은 포화되었다.

1. 서 론

Er^{3+}의 레이저 전이는 $^4I_{11/2}$-$^4I_{13/2}$ 사이(2.94 μm)와 $^4I_{13/2}$-$^4I_{15/2}$ 사이(1.6 μm)에서 일어난다. 이러한 고효율의 2.9 μm 파장 대에서 발진하는 Er^{3+} 활성 이온을 치환한 $Y_3Al_5O_{12}$ 결정은 의료 기기용 레이저 재료로 주목을 받고 있다[1]. Er : $Y_3Al_5O_{12}$(Er : YAG) 레이저의 2.94 μm 발진 파장은 물의 광흡수 파장대와 일치하고 기존의 CO_2 레이저나 Nd : YAG 레이저는 시술 시에 탄화층이 형성되는 단점이 있으나 Er : YAG 레이저는 탄화층이 아닌 아밀로이드상의 변성이 초래되므로 치석 제거에도 탁월한 효과를 보이고 있다[2-5]. 또한 Er : YAG 레이저는 투과 깊이가 적으므로 조직의 정확한 절개와 제거가 가능한 마이크로 수술에 적합하다[6].

호스트 물질로서 yttrium aluminum garnet($Y_3Al_5O_{12}$, YAG)은 높은 열전도도, 우수한 물리, 화학적 특성을 가지고 있기 때문에 Er^{3+}를 치환하는 레이저 소자에 아주 적합하다. 또한 Er^{3+} 이온은 Y^{3+} 자리에 치환될 때 Y^{3+} 이온과 비슷한 직경을 가지고 있어 매우 유리하다[7].

본 연구에서는 Czochralski법으로 Er^{3+}를 10 at.%의 농도까지 치환하여 단결정을 성장시키고 성장된 결정의 길이 방향에 따른 core 영역의 변화 및 조성 변화에 대해

†Corresponding author
Tel: +82-42-860-7357
Fax: +82-42-861-4151
E-mail: leeyoung@krict.re.kr

www.kci.go.kr

고찰하였다. 또한 Er^{3+} 농도에 따른 흡수 스펙트럼 및 형광 수명에 대해서도 조사하였다.

2. 실험방법

2.1. 원료의 합성

본 실험의 원료는 고순도(99.99 %)의 Y_2O_3, Al_2O_3와 Er_2O_3 분말을 사용하였으며, 도가니 체적의 80 %가 되도록 각 실험 조건마다 일정한 양의 원료를 충진하였다. 충진 된 원료로부터 성장된 결정의 Er^{3+} 이온농도가 각각 5, 7.3, 8 및 10 at.%가 되도록 계산한 후 원료를 혼합하였다. 칭량된 각 원료들은 순도 99.9 % 이상의 에탄올과 Al_2O_3 ball을 사용하여 24시간 동안 ball milling을 실시한 후, 90°C에서 24시간 동안 건조 후 분쇄 공정을 거쳐 혼합하였다. 혼합된 원료는 1,600°C에서 24시간 동안 전기로에서 소결하여 YAG 결정상을 합성하였다.

2.2. 결정 성장

결정성장용 도가니는 YAG의 융점(1,970°C)과 융액과의 반응성을 고려하여 직경 100 mm의 이리듐(Ir) 도가니를 사용하였다. 도가니에 합성된 원료를 채우고 40 kW의 고주파 유도가열로를 사용하여 완전히 용융시킨 후 <111> 방향의 pure YAG seed를 이용하여 1.0 mm/h의 인상속도와 10 rpm의 회전속도의 조건으로 Er : YAG 결정을 성장시켰다. 높은 융점을 갖는 결정의 성장에서 도가니의 보호, 온도구배 제어 및 결정에 가해지는 열충격 방지를 위해 hot-zone 부에 ZrO_2로 된 원통형 단열재를 설치하였으며, 그 안에 이리듐 after-heater 및 ZrO_2 버블을 설치하여 실험을 진행하였다.

2.3. 결정 평가

결정 성장 방향에 수직하게 디스크 형태로 절단하여 양면을 경면 연마한 후 백색광원 및 편광판을 사용하여 결정 성장시 발생한 결정 내부의 core 및 stress striation에 대해 분석하였다. 성장된 결정의 성장 길이에 따른 Er^{3+} 이온의 농도변화 및 core 영역과 core가 없는 영역의 Er^{3+} 이온의 농도를 측정하기 위하여 SHIMADZU 사의 ICPS-1000IV를 사용하여 분석하였다. 측정시편은 분석하고자 하는 결정의 부위를 절단하고 분쇄하여 미세한 분말로 만들어 인산에 용해시킨 후 Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry(ICP-AES)로 분석을 진행하였다. 또한 Er : YAG 단결정의 흡수 스펙트럼을 Hitachi사의 U-4100 UV-Vis-NIR Spectrophotometer로 측정하였으며, 형광특성 측정 시스템을 통하여 펌프광 여기 파장을 790 nm로 설정하고, 형광 방출 파장을 1,030 nm로 설정하여 상온에서 형광 수명을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 성장된 단결정

Fig. 1에 Er^{3+} 치환 농도 변화에 따라 성장된 Er : YAG 단결정의 사진을 나타내었다. 결정은 모두 투명하고, 분홍색을 나타내며 직경 제어가 잘 되어 일정한 직경의 body를 가진 모습을 나타내었다. 결정 표면은 매끈하였으며, 육안 상으로 crack 및 내부의 pore 등의 결함은 관찰되지 않았다. 성장된 결정은 직경 46~50 mm, 길이 180~200 mm, 무게 1,000~1,200 g이었다.

3.2. 편광 분석

편광판을 사용하여 core 및 stress striation을 관찰한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 편광 사진을 보면, {211} 및 {110} facet면에 의해 형성된 core, 광학적 불균일성을 나타내는 stress striation이 관찰된 것 외에는 특별한 결함은 관찰되지 않았다. 또한 결정의 내부에 도가니 재료 즉, Ir이 용해되어 혼입되는 경우가 있으나 Er : YAG 시편에서는 검출되지 않았다.

Czochralski법에 의해 garnet 결정을 <111> 방향으로 성장시켰을 경우, {111} 이외에 {110} 및 {211} 면의 facet 성장이 발생하게 되는데, 이중 중심부위에 3개의 (211) facet이 모여있는 부분을 core라고 한다[8, 9]. 성

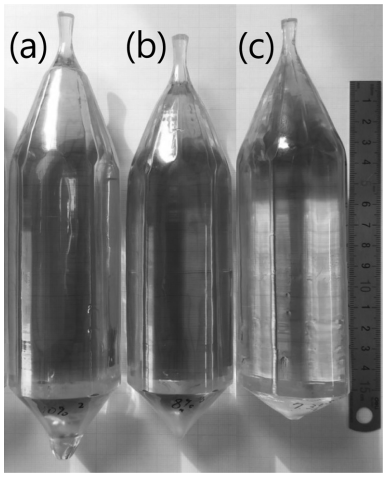

Fig. 1. Er : YAG single crystals (a) Er 10 at.%, (b) Er 8 at.%, and (c) Er 7.3 at.%.

www.kci.go.kr

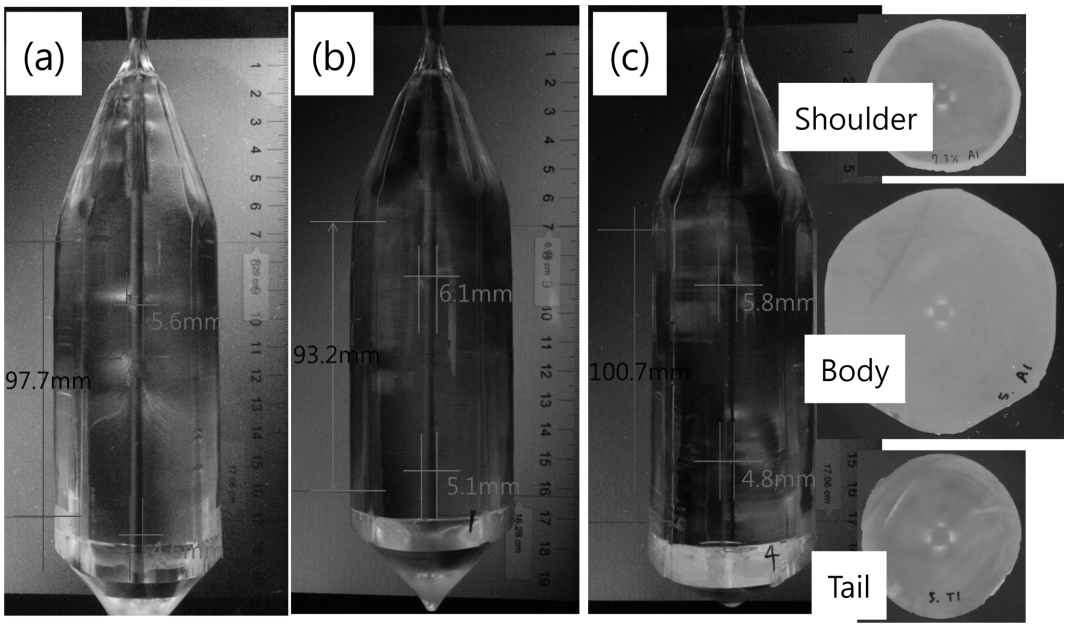

Fig. 2. Core regions of Er : YAG single crystals observed under crossed nicol polarizer (a) Er 10 at.%, (b) Er 8 at.%, and (c) Er 7.3 at.%.

장된 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[10].

Fig. 2(a)의 Er(10 %) : YAG 결정에서는 최대 직경의 core 영역이 5.6 mm로 측정되었고, Fig. 2(b)의 Er(8 %) : YAG 결정에서는 6.1 mm, Fig. 2(c)의 Er(7.3 %) : YAG 결정에서는 5.8 mm로 측정되었다. 상기 결정들의 최대 직경 core 영역을 결정 body 부분의 부피에 대한 비율로 계산하면 각각 1.2 %, 1.6 %, 1.5 %로 나타났다.

Fig. 2(c)의 성장된 결정을 수직 방향으로 절단하여 편광 분석을 한 결과를 보면, shoulder 영역 및 tail 영역의 core가 body 영역의 core 보다 두껍다. Core 영역의 직경이 두껍게 발생된 부분은 주로 결정 성장 중 직경 변화가 있는 영역이다. 이러한 두꺼운 core 영역 발생의 주원인은 고/액 계면의 변화에 의한 것으로 생각된다.

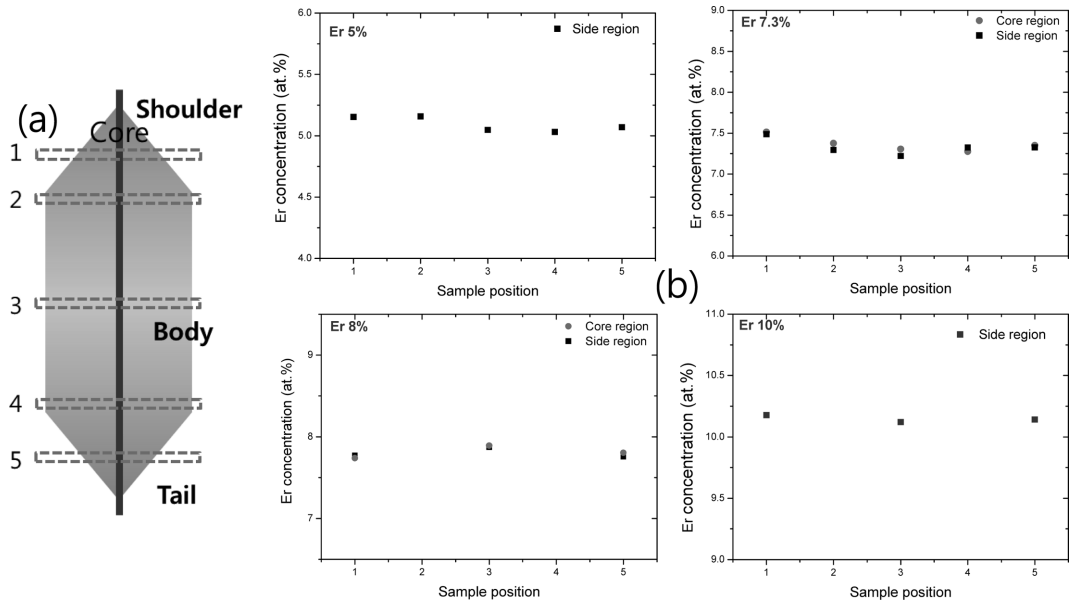

Fig. 3. (a) Schematic diagram of sample preparation regions for ICP-AES analysis and (b) concentrations of Er^{3+} ion in the crystals.

www.kci.go.kr

고/액 계면의 돌연 변화는 결정의 지름이 증대해가는 과정, 성장로 안에서의 온도 분포나 인상속도에 의해서도 영향을 받는다[10].

3.3. 조성 분석

ICP-AES 분석 부위를 표시한 모식도를 Fig. 3(a)에 나타내었다. Er : YAG 단결정 육성 시 융액 내부에 포함된 Er^{3+}의 양과 결정 내부의 Er^{3+} 양의 차이를 유효편석계수로 나타낸다. Er 이온의 이온반경(Er^{3+}_{VIII})은 1.004 Å으로 Y 이온의 이온반경(Y^{3+}_{VIII})은 1.019 Å과 서로 비슷하기 때문에 50 % 이상까지 치환이 가능하고, 유효편석계수가 1이다.

결정의 성장 길이에 따른 Er^{3+} 이온의 농도변화 및 결정의 수직 방향에 따른 core 영역과 core가 없는 영역의 Er^{3+} 농도 분포의 ICP-AES 측정 결과를 Fig. 3(b)에 나타내었다. 결정 길이 방향에 따른 Er : YAG 결정 내의 Er^{3+}의 농도는 융액 내의 Er^{3+} 농도와 동일하였다. 앞에서 설명한 바와 같이 Er^{3+}의 이온반경과 Y^{3+}의 이온반경이 서로 비슷하기 때문에 나타나는 결과이다. 또한 Er^{3+} 치환 농도가 7.3 at.%인 YAG 결정의 core 영역과 core가 없는 영역의 Er^{3+} 농도 분석결과를 보면, core 영역의 Er^{3+} 농도는 core가 없는 영역보다 다소 높게 검출되었다. 이 결과는 <111> 방향으로 성장시킨 Nd : YAG 결정의 결과[11]와 유사하며 결정 성장 중의 온도장과 Er^{3+} 편석의 차이에 기인 의한 것으로 사료된다.

3.4. 흡수 스펙트럼 및 형광 수명

Fig. 4(a)는 400~850 nm 파장 범위에서 분광광도계로 상온에서 측정한 Er : YAG 단결정의 흡수 스펙트럼이다. Fig. 4(a)에서 보는 바와 같이 524 nm, 647 nm 및 788 nm 영역에서 강한 흡수피크를 보여주었으며, 각 파장에서의 흡수계수의 값은 Er(5 %) : YAG 대비Er(10 %) : YAG가 더 크게 나타났다.

상온에서 790 nm 파장의 펌프광으로 여기한 Er(5 %) : YAG 결정의 형광 수명은 0.088 ms로 측정되었다. 또한 Fig. 4(b)를 보면, Er^{3+}를 10 at.% 치환한 결정과 reference 결정(Er(20 %) : YAG)도 0.088 ms로 나타났다. 일반적으로 치환 농도가 증가함에 따라 활성 이온들 간의 거리가 가까워지며, 농도 소광 효과로 인한 형광 수명이 감소되는 결과를 나타나게 되는데, 본 Er : YAG 결정에서의 형광 수명은 Er^{3+} 이온의 치환 농도가 증가함에 따라 포화된 값을 나타내었다. 이것의 원인은 아직 명확하게 밝혀지지 않아서 추후에 5 at.% 미만의 Er^{3+}가 치환된 결정에서 형광 수명 등을 측정하여 원인을 고찰할 계획이다.

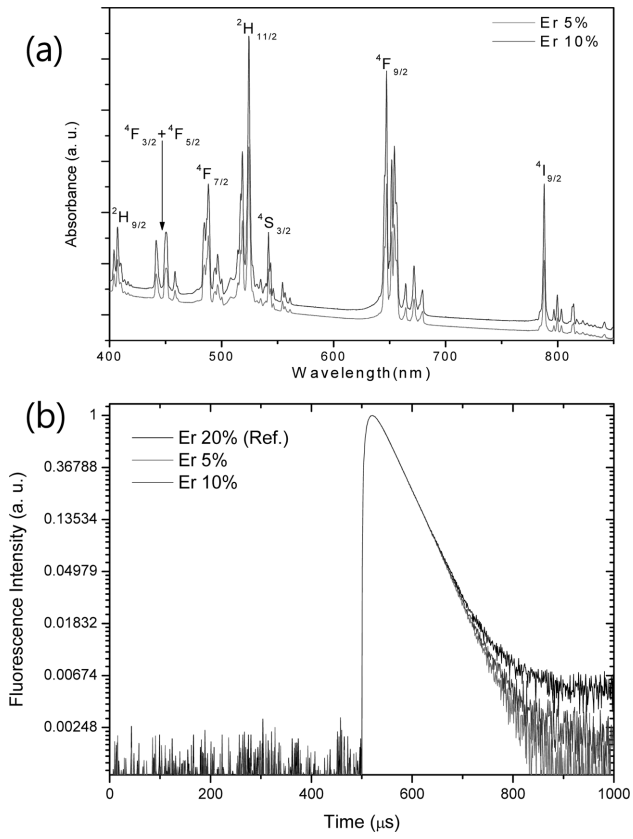

Fig. 4. (a) Absorption spectra of Er : YAG single crystals and (b) fluorescence lifetimes of Er : YAG single crystals with different doping concentration.

4. 결 론

Czochralski법으로 Er^{3+} 이온이 5, 7.3, 8, 10 at.% 치환된 Er : YAG 단결정을 성장시켰다. 성장된 결정은 직경 제어가 잘 되어 일정한 직경의 body를 가졌고, 육안상으로 crack 및 내부의 pore 등의 결함은 관찰되지 않았다. 직경이 두꺼운 core 영역은 주로 결정 성장 중 직경 변화가 있는 shoulder 영역 및 tail 영역에서 발생되었다. Er^{3+}의 이온반경과 Y^{3+}의 이온반경이 서로 비슷하기 때문에 결정 길이 방향에 따른 결정 내의 Er^{3+}의 농도는 융액 내의 농도와 동일하였다. Core 영역의 Er^{3+} 농도는 core가 없는 영역보다 다소 높게 검출되었다. Er^{3+} 이온의 치환 농도가 증가함에 따라 형광 수명 값은 포화된 0.088 ms를 나타내었다.

감사의 글

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

www.kci.go.kr

References

[1] B.J. Dinerman and P.F. Moulton, "3-μm cw laser operations in erbium-doped YSGG, GGG, and YAG", Opt. Lett. 19 (1994) 1143.

[2] G. Huber, E.W. Duczynski and K. Petermann, "Laser pumping of Ho-, Tm-, Er-doped garnet lasers at room temperature", IEEE J. Quantum Electron. 24 (1988) 920.

[3] R. Hibst and U. Keller, "Experimental studies of the application of the Er:YAG laser on dental hard tissue: I. Measurement of the ablation rate", Laser Surg. Med. 9 (1989) 338.

[4] R. Hibst and U. Keller, "Experimental studies of the application of the Er:YAG laser on dental hard tissue: II. Light Microscopic and SEM investigation", Laser Surg. Med. 9 (1989) 345.

[5] U. Keller and R. Hibst, "Laser surgery, advanced characterization: Therapeutics and systems II: Ultrastructural changes of enamel and dentin following Er:YAG laser radiation on teeth", Proc. SPIE 1200 (1990) 408.

[6] I. Miller, "Aesthetic laser surgery: an emerging marketplace", Biophotonics International 3 (1996) 40.

[7] R.D. Shannon, "Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides", Acta Cryst. A32 (1976) 751.

[8] J.R. Carruthers, "Flow transitions and interface shapes in the Czochralski growth of oxide crystals", J. Crystal Growth 36 (1976) 212.

[9] Cz. Janusz, W. Jelenski and A. Niklas, "Disclosure of defects in YAG : Nd crystals by thermoluminescence method", J. Crystal Growth 57 (1982) 593.

[10] J.B. Shim, Y.J. Lee, J.K. Kang and Y.K. Lee, "Optical properties of Yb^{3+} doped $Y_3Al_5O_{12}$ single crystals derived by the Czochralski method according to growth atmosphere and doping concentration", J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol. 25 (2015) 68.

[11] 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.

www.kci.go.kr