

Defects analysis of RE : YAG (RE = Nd³⁺, Er³⁺) single crystal synthesized by Czochralski method

Cheong Ho Park, Young Jun Joo, Hye Young Kim*, Jang Bo Shim** and Cheol Jin Kim***,†

Div. of Materials Engineering & Convergence Technology, Gyeongsang National Univ., Jinju 52828, Korea

*Dept. of Nano & Advanced Materials Engineering, Gyeongsang National Univ., Jinju 52828, Korea

**Thin Film Materials Research Center, Korea Research Institute of Chemical Technology, Daejeon 34114, Korea

***Research Institute of Green Energy Convergence Technology, Gyeongsang National Univ., Jinju 52828, Korea

(Received December 28, 2015)

(Revised January 12, 2016)

(Accepted January 29, 2016)

Abstract RE : YAG (RE = Nd³⁺, Er³⁺) single crystals are laser diodes and generally grown by Czochralski method with controlling the various growth parameter. Since the defects occurred by temperature gradient or the rotation speed of solid-liquid growth interface act as the decline of crystal optical property during the growth procedure, crystalline quality improvement via defects analysis is necessary. The etch pit density (EPD) analysis was used to confirm the surface defect of grown RE : YAG single crystal and to select the area of transmission electron microscopy (TEM) analysis. Defects in the specimen produced by tripod polishing method such as buckling, rod shaped, bend contours by internal stress, segregation and others were observed by using 200 kV TEM and 300 kV FE-TEM.

Key words Czochralski, YAG, Nd, Er, TEM, Defect

Czochralski법으로 성장된 RE : YAG(RE = Nd³⁺, Er³⁺) 단결정의 결함분석

박청호, 주영준, 김혜영*, 심장보**, 김철진***,†

경상대학교 나노신소재융합공학과, 진주, 52828

*경상대학교 세라믹공학과, 진주, 52828

**한국화학연구원 박막재료 연구센터, 대전, 34114

***경상대학교 그린에너지융합연구소, 진주, 52828

(2015년 12월 28일 접수)

(2016년 1월 12일 심사완료)

(2016년 1월 29일 게재확정)

요약 RE : YAG 단결정은 레이저 발진 소재로 다양한 성장 변수를 제어하면서 Czochralski법으로 성장된다. 성장과정 동안 고액계면의 온도구배 및 회전속도에 의해 발생하는 결함들은 결정의 광학적 특성 저하로 작용하기 때문에 결함 분석을 통한 결정 품질의 향상을 필요로 한다. 격자결함 밀도 분석(EPD)을 통하여 성장된 RE : YAG 단결정의 표면 결함 존재를 확인하였고, 이를 통해 투과전자현미경(TEM) 분석영역을 선택하였다. 선택한 영역의 시편은 트라이포드 연마 방법으로 제작하였고, 200 kV 투과전자현미경과 300 kV 전계 방사형 투과전자현미경(FE-TEM)을 사용하여 buckling, rod shaped, 내부응력에 의한 bend contours, 편석 등의 결함들을 관찰하였다.

1. 서론

1960년에 Theodore H. Maiman이 최초로 가시광선 영역에서 유도 증폭에 의한 루비 레이저 발진을 발표한

이후 개발된 새로운 레이저는 산업분야, 의료분야, 군사분야 등 다양한 분야에 응용되고 있다.

레이저는 발진 매질에 따라 크게 고체 레이저, 액체 레이저, 기체 레이저, 반도체 레이저로 분류된다. 여러 매질의 레이저들 중 고체 레이저는 다른 레이저에 비해 비교적 구조가 간단하고, 큰 출력을 낼 수 있으며, 향상된 이동성 및 유지보수 측면에서 큰 이점이 있다[1, 2].

고체 레이저의 예로는 희토류 원소가 도핑된 YAG 단

†Corresponding author
Tel: +82-55-772-1685
Fax: +82-55-772-1689
E-mail: cjk@gnu.ac.kr

결정을 기반으로 하는 slab, rod, disk 형태의 RE:YAG 레이저가 있다. 순수한 YAG 단결정은 레이저를 발진시키는 기능이 전혀 없으므로 희토류 이온 등이 도펀트(dopants)로 첨가되어야만 레이저의 발진이 가능하다. 희토류 원소가 도핑된 RE:YAG 단결정의 성장은 결정의 회전 속도, 인장 속도, 온도 분포와 같은 다양한 성장 변수를 제어하며 약 2000°C의 고온에서 Czochralski법으로 성장된다[2, 3].

결정성장 후 도펀트의 농도가 다른 부분보다 많이 편석(segregation)되어 광학적으로 불균일성을 보이는 core 부분은 성장 중 고액계면(liquid-solid interface)에 형성되는 facet에 의해 shoulder-body 전이 영역에서 발생하여 tail 영역까지 계속된다. 성장 중의 고액계면 관찰은 결정성장을 중지시키고 분석해야 하므로 성장계면 자체의 분석은 실질적으로는 거의 이루어 지지 않지만 전산 모사를 통하여 대략의 형태를 유추할 수 있다. 단결정의 core 부분은 도펀트의 편석, 결정면에서의 facet 및 전위의 발생과 매우 밀접한 관계가 있으므로 미세구조 관찰이 필요하다[4-7, 10-12].

원자단위의 분해능을 가지고 결정의 미세구조 관찰을 수행할 수 있는 가장 대표적인 장비로는 투과전자현미경(Transmission Electron Microscopy; TEM)이 있다. RE:YAG 단결정은 길이 및 직경이 수 cm로부터 수십 cm로 성장된 정도가 각각 다르고 관찰영역이 광범위하기 때문에 결정 내 존재하는 결함을 관찰하기 위해서는 가능한 한 넓은 면적의 시편 제작이 중요하다.

전통적인 투과전자현미경 시편 제작 방법으로는 딥플링/이온밀링(dimpling/ion milling)이 있다. 이 방법은 시편의 중앙부분을 선택적 연마를 한 후 이온밀링을 하여 전자가 투과 할 수 있도록 시편을 얇게 만드는 방법이다. 이 방법에 의해 제작된 시편의 관찰영역은 수 μm^2 의 좁은 영역이기 때문에 광범위한 관찰영역을 필요로 하는 RE:YAG 단결정의 결함 등을 관찰하는 것에 어려움이 있다.

최근에 중요성이 크게 부각되고 있는 집속이온빔(Focused ion-beam; FIB) 방법은 관찰하고자 하는 영역을 정확하게 제어할 수 있는 장점이 있지만 고가이고 제작된 시편의 크기가 수십 μm^2 로 넓은 관찰영역을 필요로 하는 분석에는 적합하지 못하다.

일반적으로 짧은 시간에 비교적 적은 비용으로 넓은 영역을 분석하기 위한 투과전자현미경 시편의 제작 방법으로는 트라이포드 연마/이온밀링 방법이 있다. 트라이포드 연마 방법으로 제작된 시편의 두께는 편광 현미경(polarization microscope)을 사용하여 빛이 시편을 투과하면서 굴절되는 프리즘을 통해 확인할 수 있다. 투과전자현미경에서 일반적으로 사용하는 $2 \times 1 \text{ mm}$ 의 타원 형태로 구멍이 뚫린 구리 그리드(Cu-grid)를 사용할 경우,

최대 $2000 \times 5 \mu\text{m}$ 에 이르는 아주 넓은 영역을 확보할 수 있어 RE:YAG 단결정의 미세구조 관찰방법으로 적합하다.

본 연구에서는 성장된 RE:YAG 단결정의 결함 분석 영역을 선택하기 위해 표면의 전위 밀도를 관찰 할 수 있는 격자 결함 밀도분석(EPD)을 하였다. 격자 결함 밀도 분석은 화학적 부식을 통하여 단결정 내에 존재하는 결함을 표면에 나타나게 만드는 방법으로, 단결정의 결함 분포를 확인할 수 있다. 이를 통해 선택된 시편의 분석은 200 kV 투과전자현미경과 300 kV 전계 방사형 투과전자현미경(FE-TEM)을 사용하여 단결정 내부의 결함을 분석하였다.

2. 실험 방법

2.1. 투과전자현미경 분석을 위한 분석영역 선택

본 분석에 사용된 단결정은 Czochralski법으로 성장시킨 3.0 at.% Nd:YAG와 7.3 at.% Er:YAG였다. 두 결정의 성장 방향은 모두 $\langle 111 \rangle$ 이었다.

습식 에칭(wet etching) 시편을 준비하기 위해 시편절단기(diamond blade cutter)를 사용하여 Nd:YAG는 Fig. 1(a)와 같이 절단하였다. 절단된 시편의 한쪽 면을 600~2000 mesh의 SiC 연마지와 0.5 μm ~6 μm 의 다이아몬드 랩핑 필름(diamond lapping film)을 사용하여 스크래치(scratch)가 보이지 않는 수준의 시편을 얻었다.

습식 에칭은 식각액(etchant) 85% H_3PO_4 를 사용하여 3분간 실시하였다[5, 6].

Er:YAG의 경우 Fig. 1(c)와 같이 잉곳의 shoulder-body 전이 영역, body 영역, seed-tail 영역으로 절단하였다.

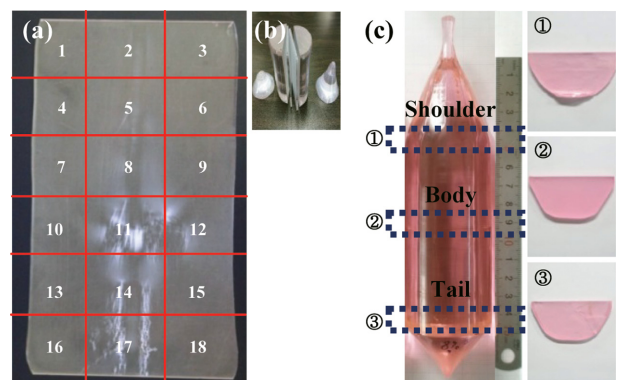


Fig. 1. Specimen position in the as-received RE:YAG single crystals for microstructure analyses, (a) core region of specimen selectively obtained from vertically cut Nd:YAG single crystal, (b) crystal image of Nd:YAG, and (c) specimen obtained from shoulder-body transition region, body region, and seed-tail region from Er:YAG single crystal.

투과전자현미경 분석영역의 선택은 J. Basterfield와 D.E. Eakins 등의 실험에서 core 부분은 도펀트의 농도가 다른 부분 보다 많이 편석 되어 있어서 광학적으로 불균일성을 나타낸다고 하여 각 영역에서의 core 부분을 분석 영역으로 선택하였다[6, 7, 9-11].

2.2. 투과전자현미경 분석을 위한 시편 준비

2.2.1. 절단 및 접합

습식 에칭을 통해 선택된 시편의 core에 해당하는 부분을 시편절단기를 사용하여 5×2 mm 크기로 각각 2개씩 절단한다. 절단면의 데미지를 최소한으로 하기 위해 최대한 깨끗이 절단하는 것이 중요하다. 절단된 시편은 아세톤, 에틸알코올, 초순수 순서로 초음파세척기로 세척한 뒤 건조시킨다. 다음으로 세척된 시편을 서로 마주보게 하고 양끝에 같은 크기로 절단된 Si 웨이퍼를 접착제로 Fig. 2와 같이 고정한다. 시편 고정을 위해 사용된 접착제는 충분히 얇아야 투과전자현미경 분석에 용이하고 고정된 시편은 연마과정 중 분리되지 않도록 충분히 건조시킨다. 최종적으로 접합된 시편 두께를 1~2 mm 정도로 절단하고 pyrex 유리봉 또는 슬라이드 글라스(slide glass)에 고정한다.

2.2.2. 연마

초기 연마는 SiC 연마지를 사용하여 시편의 두께를 약 500 μm까지 연마를 한다. 이때 연마는 각각의 SiC 연마지에서 충분한 시간을 두고 연마해야 시편의 절단과정에서 생성된 데미지를 제거할 수 있어 최종 연마 중에 시편이 파손되는 것을 방지할 수 있다. 이어서 다이아몬드 랩핑 필름을 사용하여 시편의 두께를 200 μm까지 미세 연마를 하고 syton(colloidal silica slurry; 0.05 μm, 0.02 μm)으로 첫 번째 연마면에 흠집이나 다른 결함이 없도록 경면연마를 한다. 시편을 연마하는 과정에서 도립현미경(OLYMPUS-CK40M)을 사용하여 시편의 두께 및 표면에 남은 흠집을 확인한다.

첫 번째 연마면이 syton까지 충분히 연마가 되었다면

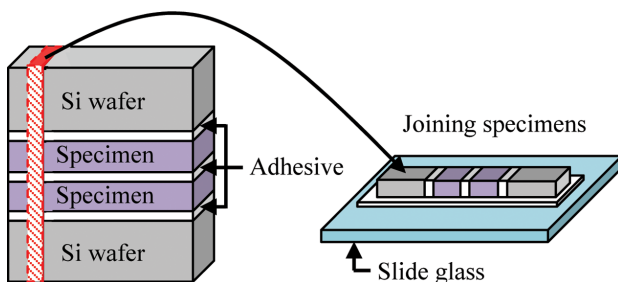


Fig. 2. The schematic procedure of specimen preparation for the TEM analysis.

두 번째 면을 연마할 수 있게 시편을 뒤집어서 pyrex 유리봉에 접착제로 고정한다. 두 번째 면은 첫 번째 면과 동일한 방법으로 연마를 하지만 투과전자현미경 관찰을 위해 트라이포드 연마기(tripod polisher)를 사용하여 끝부분의 시편 두께를 전자빔이 투과할 수 있는 두께인 50 nm 이하가 되는 췌기(wedge) 모양으로 연마한다. 최종적으로 연마된 시편이 전자가 투과할 수 있는 100 nm 이하의 두께를 가지는지 확인하기 위해 편광 현미경(NIKON OPTIPHOT-POL)을 사용한다. 편광 현미경에서 관찰할 수 있는 간섭 무늬는 빛의 간섭 현상으로 파동이 서로 중첩되어 보강간섭을 하거나 상쇄되어 소멸간섭을 하면 일련의 밝고 어두운 간섭 무늬가 형성되는 것을 말한다. 따라서 시편의 두께에 따라 무늬의 색과 폭이 변화하는 것을 관찰하면 시편에 기계적인 손상 없이 두께를 측정할 수 있다.

편광 현미경으로 관찰한 무늬의 폭이 넓고 췌기 모양의 끝부분에서 검정색 무늬가 관찰 되면, pyrex 유리봉에서 시편을 떼어내고 구리 그리드(grid slot 2×1 mm)에 접착제를 사용하여 접합한다. 마지막으로 접합된 시편은 이온밀링(PIPS, Gatan-691)을 통해 접합과정 중 시편 표면에 발생한 오염물질을 수 초 동안 제거한다. 과도한 이온밀링은 췌기 모양의 끝이 파손되거나 오염물질이 재증착 될 수 있음을 주의해야 한다.

2.2.3. 투과전자현미경 관찰

트라이포드 연마 방법으로 제작한 시편을 200 kV 투과전자현미경(200 kV TEM, JEOL, JEM2010), 300 kV 전계 방사형 투과전자현미경(300 kV FE-TEM, TECNAI-TF30ST)의 고분해능 투과전자현미경(High resolution TEM; HR-TEM) 이미지로써 명시야상(Bright field image; BF image)과 암시야상(Dark field image; DF image)을 관찰하였다.

구형의 입자들이나 rod shaped와 같은 결함에 대해서는 에너지 분산형 분광기(Energy dispersive spectrometer; EDS) 분석을 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Nd : YAG(3 at.%) 단결정의 결함 분석

3.1.1. 결함 밀도 분석

Fig. 3은 85 % H₃PO₄ 식각액을 사용하여 3분간 에칭한 각각의 시편들을 광학현미경으로 사진을 찍은 후, 배율 조정용 scale bar를 사용하여 보정된 사진 영역에 포함된 에치 핏(etch pit)을 cm²당 분석하였다.

결함 밀도는 #5의 경우 core 부분이 $4.19 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$,

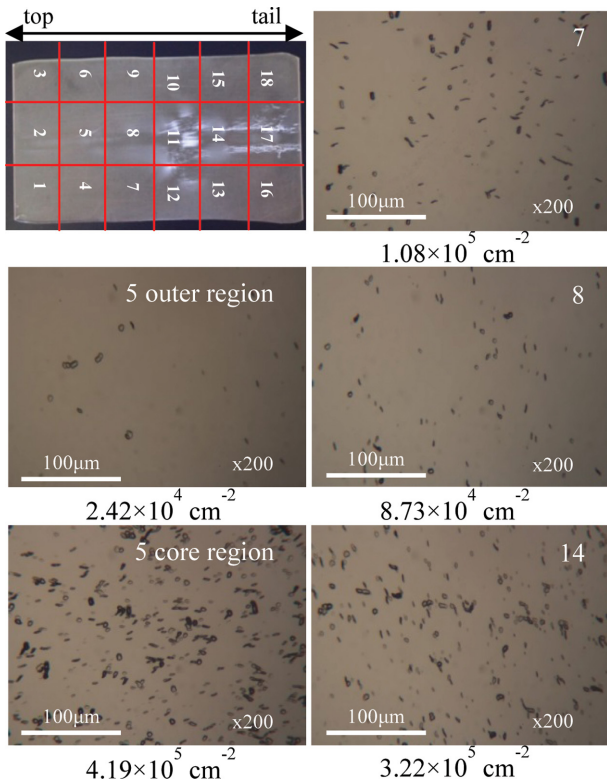


Fig. 3. OM images of each Nd : YAG etched in H_3PO_4 for 3 min.

바깥쪽(outer) 부분이 $2.42 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$ 으로 core 부분을 제외한 부분은 평균적으로 비슷한 밀도를 보였다. #5번

Table 1

EDS mapping analysis of the 3 at.% Nd : YAG

Element	O	Al	Y	Nd	Total
Atom.%	51.18	29.26	19.53	0.03	100.00

의 경우, core 부분의 중심부에는 결함 밀도가 높고, 바깥쪽 영역으로 갈수록 결함 밀도가 낮음을 확인하였다.

결함 밀도 분석 결과 다른 부분들과 비교하여 #5번의 core 부분과 #14번 부분은 결함밀도가 높기 때문에 투과전자현미경 분석을 위한 시편으로 선택하였다.

3.1.2. 투과전자현미경 분석

Fig. 4(a)는 결함밀도 분석을 통하여 선택된 #5번의 core 부분과 #14번 부분을 트라이포드 연마 방법으로 제작된 투과전자현미경 시편의 고분해능 투과전자현미경 이미지로 전체적인 형태, buckling, facets, 구조적 불균일 (inhomogeneous region), 도펀트에 의한 contrast change를 관찰하였다[8, 11, 12]. (b)는 시편의 회절무늬(Diffraction pattern; DP)로 $\langle 111 \rangle$ 방향의 성장을 나타내지만 (c)의 FFT(Fast fourier transform) 이미지와 비교하면 동일한 Nd : YAG 단결정에서 서로 다른 성장 방향을 가지는 것을 확인할 수 있었다.

Fig. 5는 추가적으로 도펀트의 분포를 관찰하기 위하여 에너지 분산형 분광기(EDS) 맵핑(mapping)을 실시한 결과이다. Table 1은 맵핑 결과의 성분 함량 표이다.

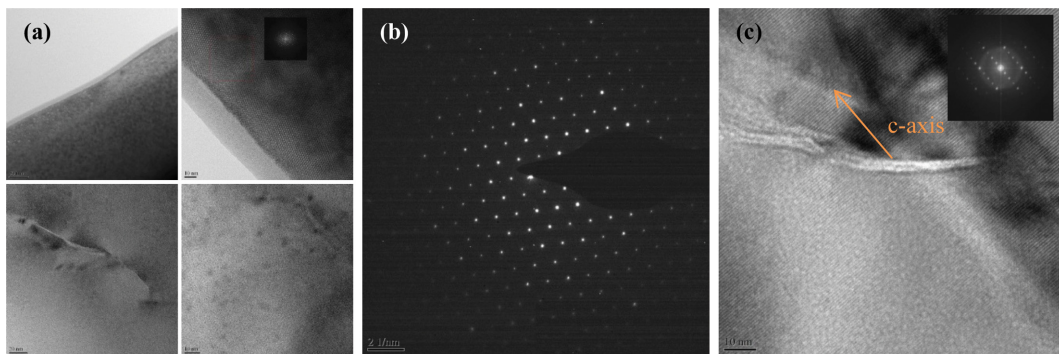


Fig. 4. (a) Bright field TEM images of Nd : YAG; local inhomogeneous regions due to Nd^{3+} doping were found, (b) electron diffraction pattern, and (c) FFT of the c-axis oriented region.

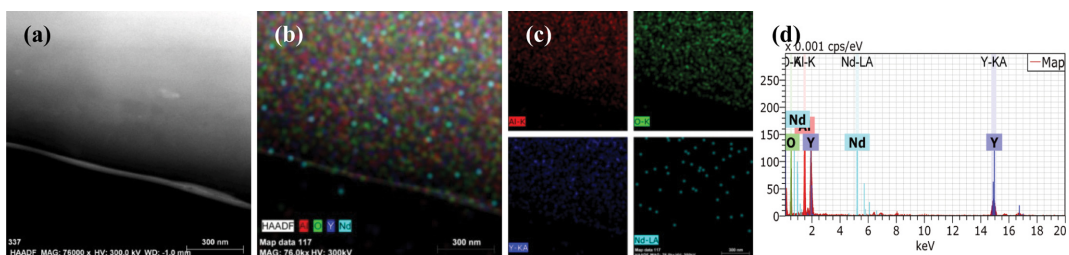


Fig. 5. (a) Dark field TEM image of Nd : YAG; (b) the overall mapping of Y^{3+} , Al^{3+} , Nd^{3+} and O^{2-} , (c) mapping of individual elements, and (d) EDS spectrum.

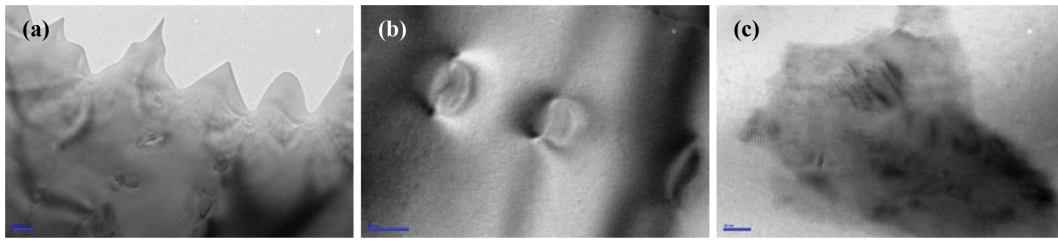


Fig. 6. (a)~(c) Bright field TEM images of the core region in Er : YAG shoulder-body transition region showing the precipitates particles and inhomogeneous regions.

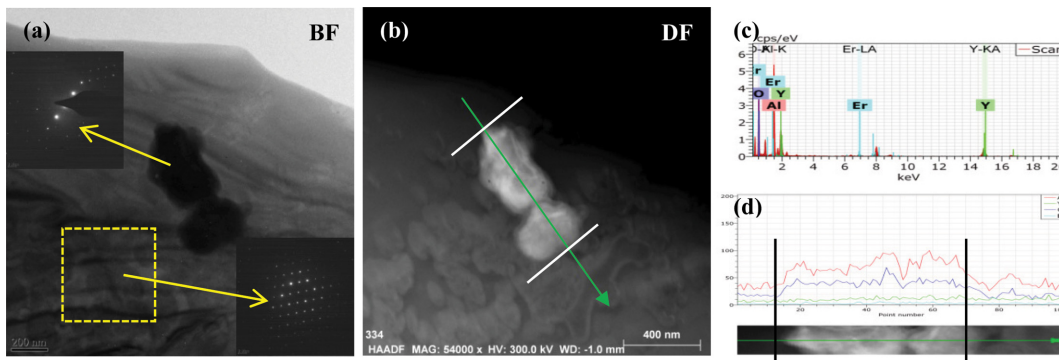


Fig. 7. EDS line-scan and diffraction pattern analysis of the Er : YAG shoulder-body transition region, (a) bright field TEM image containing diffraction patterns of particle and matrix, (b) dark field TEM image of the particles selected for the EDS analysis, (c) spectrum analysis, and (d) elemental EDS line scan analysis result indicating high concentration of Al³⁺ and O²⁻.

분석결과 관찰영역에서 3 at.% Nd³⁺ 도핑된 결정입에도 불구하고 도펀트는 0.03 at.%로 측정되었다. 이 결과 단결정 내부의 Nd³⁺ 성분의 불균일을 확인할 수 있었다.

3.2. Er : YAG(7.3 at.%) 단결정의 결함 분석

3.2.1. Shoulder-body 전이 영역의 투과전자현미경 분석

Shoulder-body 전이 영역의 경우 seeding 후 직경을 원하는 크기로 키우는 과정에서 많은 결함이 발생할 수 있다[6]. Fig. 6는 투과전자현미경 분석결과로써 구조적

불균일과 buckling 외에 0.3~0.4 μm 직경의 구형 입자들과 rod shaped 결함인 precipitates particles이 관찰되었다.

Fig. 7(a)는 rod shaped 결함의 명시야상으로 결함의 회절무늬와 matrix의 회절무늬를 관찰하였다. 두 회절무늬를 비교하여 matrix와 결함의 결정구조가 다른 것을 확인할 수 있었다. Rod shaped 결함의 성분 함량을 확인하기 위해 EDS line scan을 실시하였다. (b)는 암시야상으로 line scan의 범위를 나타낸 것이다. 분석결과 결함은 matrix보다 Al³⁺과 O²⁻의 성분이 상대적으로 높은

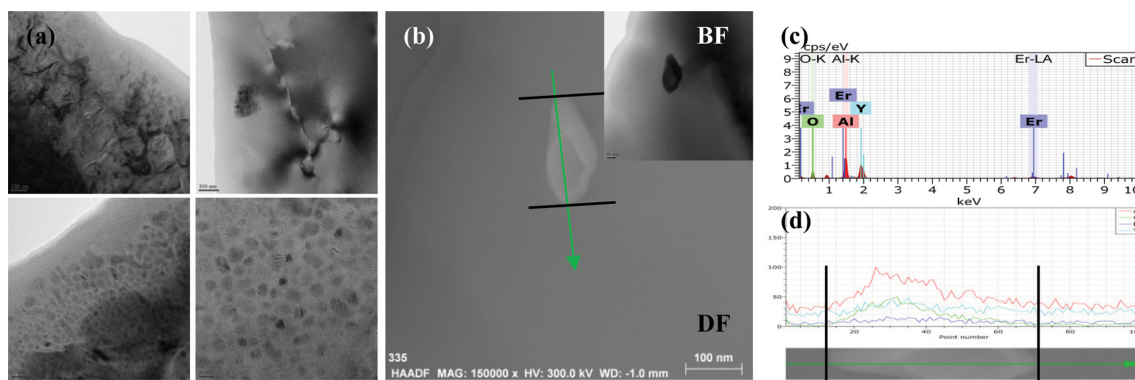


Fig. 8. (a) Bright field images of the Er : YAG body region samples show buckling, the contrast difference due to the dopant, and a number of particles ranging in diameter from 5~20 nm, (b) dark field image of the particle, (c) spectrum analysis, and (d) elemental EDS line scan analysis result indicating high concentration of Al³⁺ and O²⁻.

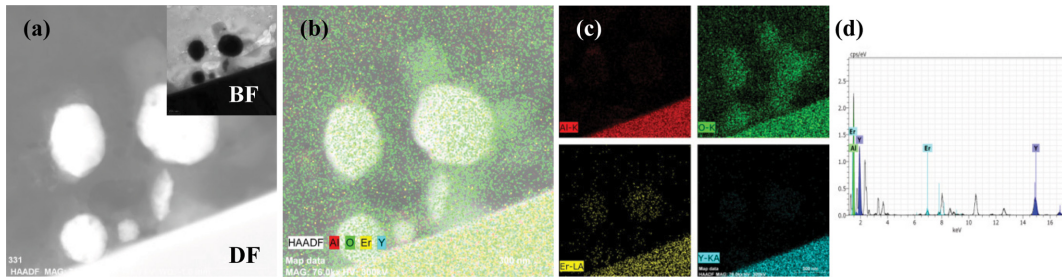


Fig. 9. EDS mapping analysis of the core region in Er:YAG seed-tail region, (a) dark field TEM image and bright field image, (b) EDS mapping analysis in the dark field image, (c) mapping of individual elements, and (d) spectrum analysis.

것을 확인할 수 있었다.

3.2.2. Body 영역의 투과전자현미경 분석

Body는 성장된 결정의 가장 중요한 부분으로 광학소재, 레이저봉 등으로 응용되므로 품질이 가장 좋아야 한다. Fig. 8(a)는 body 영역의 관찰결과로 buckling, facets, 내부응력에 의한 bend contours이 관찰되었다. 전체적으로는 균일한 구조를 하고 있으나 일부 영역에서 직경이 5~20 nm 직경의 많은 구형 입자들이 구조적으로 불균일한 영역을 관찰하였다[11, 12]. (b)는 rod shaped 결합으로 명시야상과 암시야상 및 EDS line scan 범위를 보여준다. 에너지 분산형 분광기 분석결과 shoulder-body 전이 영역에서 발견된 결합의 성분과 비슷한 Al^{3+} 과 O^{2-} 의 성분이 상대적으로 높은 것을 확인할 수 있었다.

3.2.3. Seed-tail 영역의 투과전자현미경 분석

Body 영역에서는 나노 크기의 Al^{3+} 과 O^{2-} 의 성분함량이 높은 구형 입자들이 상당수 분포하였으나 seed-tail 영역에서는 에너지 분산형 분광기 맵핑 분석 결과 0.2~0.4 μm 직경의 Er^{3+} 과 O^{2-} 의 성분 함량이 높은 구형의 입자들이 관찰되었다. 관찰결과 다른 영역에서는 발견되지 않은 도펀트의 편석을 확인할 수 있었다(Fig. 9). 이는 단결정 성장이 진행됨에 따라 용액 속에 존재하는 Er^{3+} 이온의 농도는 지속적으로 증가되며 이에 따라 석출되는 단결정 내에서 Er^{3+} 이온농도의 증가로 확인된다. 따라서 성장 초기인 shoulder 영역보다 말기인 tail 영역에서 Er^{3+} 의 이온농도가 증가될 수밖에 없다.

4. 결 론

길이 및 직경이 수 cm에서 수십 cm인 RE:YAG 단결정 내의 결합 분석을 위해 결정 결합 밀도(EPD) 분석을 통하여 투과전자현미경 분석영역을 선택하였다. Nd:YAG의 결정 결합 밀도는 core를 제외한 부분들은 평균적으로 비슷한 밀도를 보였으나 core 부분의 중심부에는

결합 밀도가 높고 바깥쪽 영역으로 갈수록 결합 밀도가 낮아짐을 확인할 수 있었다.

선택된 영역으로부터의 미세구조 분석을 위하여 트라이포드 연마 방법을 사용하여 관찰영역이 매우 넓은 투과전자현미경 시편을 제작하였다.

미세구조 분석결과 Nd:YAG의 경우 buckling, facets, 도펀트의 불균일을 확인하였고 Er:YAG의 경우 전체적으로 구형의 입자들, rod shaped 결합이 관찰되었다. 에너지 분산형 분광기(EDS)를 사용하여 shoulder 영역부터 body 영역까지는 Al^{3+} 성분의 편석을 확인하였다. Tail 영역에서는 도펀트로 Er^{3+} 성분의 편석을 확인하였다. 이러한 결합들의 존재는 레이저 발진 소재로써 광학적 특성을 저하시키는 원인으로 작용될 수 있으나 단결정의 기계적인 특성에 대한 역할은 밝혀지지 않았다.

감사의 글

본 연구는 산업통상자원부에서 주관하는 전략적핵심소재기술개발사업(과제번호: 10047571)으로 수행되었습니다.

References

- [1] L. Allen and D. ter Haar, "Essentials of Lasers" (Pergamon Press, New York, 1969) 129.
- [2] H.T. Kim, "Effect of temperature gradient on the defects of Nd:YAG single crystal grown by Czochralski method", J. Kor. Ceram. Soc. 34 (1997) 1015.
- [3] Jasbinder Sanghera, "Ceramic laser materials", Materials 5 (2012) 258.
- [4] U. Aschauer, "Atomistic modeling study of surface segregation in Nd:YAG", J. Am. Ceram. Soc. 89 (2006) 3812.
- [5] Revital Feldman, "Thermo-chemical strengthening of Nd:YAG laser rods", SPIE Vol. 6190 619019-1 (2006)
- [6] Yang Peizhi, "The growth defects in Czochralski-grown Yb:YAG crystal", J. Crystal Growth 218 (2000) 87.

- [7] J. Basterfield, "An X-ray diffraction topographic study of single crystals of melt-grown yttrium aluminium garnet", *J. Mater. Sci.* 3 (1968) 33
- [8] David B. Williams and C. Barry Carter, "Transmission Electron Microscopy", 2nd ed., part. 3 (Springer, US, 2009) p. 415, 449.
- [9] J.B. Shim, "Core region and optical properties of Er³⁺ doped Y₃Al₅O₁₂ single crystals", *J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol.* 25 (2015) 111.
- [10] Eunchong Kanchanavaleerat, "Crystal growth of high doped Nd : YAG", *Opt. Mater.* 26 (2004) 337.
- [11] D.E. Eakins, "A study of fracture and defects in single crystal YAG", *J. Crystal Growth* 267 (2004) 502.
- [12] D.E. Eakins, "Electron microscopy of compound oxide laser materials", *SPIE Vol.* 4970 (2003).