

Optical properties of YVO_4 and Nd : YVO_4 single crystals grown by developed EFG method

M.G. Hur[†], S.J. Suh, M.A. Ivanov*, V.V. Kochurikhin* and D.H. Yoon

Department of Advanced Materials Engineering, Sungkyunkwan University, Suwon 440-746, Korea

*General physics Institute, Russian Federation, Russian

(Received April 27, 2001)

Abstract YVO_4 and Nd : YVO_4 single crystals have been grown developed Edge-defined film-fed growth (EFG) method and the crystals were measured on optical properties. YVO_4 and Nd : YVO_4 single crystal were transparent, high quality due to homogeneity of surface temperature of the melt and stability of meniscus during crystal growth. In transmittance and absorption spectra, Nd : YVO_4 single crystals had absorption peaks at wavelengths of 532, 593, 753, 808, 888 though YVO_4 single crystal had a broad transmittance at wavelength ranging from 340 to 1000nm. Also, Nd : YVO_4 single crystals had emissions of energy at range of 800~900 nm in photoluminescence (PL) spectrum.

Developed EFG법으로 성장시킨 YVO_4 및 Nd : YVO_4 단결정의 광학적 특성

허만규[†], 서수정, M.A. Ivanov*, V.V. Kochurikhin*, 윤대호

성균관대학교 신소재공학과, 수원, 440-746

*General Physics Institute, Russian Federation, Russia

(2001년 4월 27일 접수)

요 약 Developed Edge-defined film-fed growth (EFG)법으로 YVO_4 및 Nd : YVO_4 단결정을 성장하였으며 성장된 결정의 광학적 특성을 측정하였다. YVO_4 및 Nd : YVO_4 단결정 모두 투명하였으며, 결정성장 동안 용액 표면 온도의 균질 및 meniscus의 안정화로 고품질의 결정을 얻을 수 있었다. 투과 및 흡수 스펙트럼 측정 결과에서 YVO_4 단결정은 340 nm에서 1000 nm까지 대체로 넓은 영역에서 높은 투과율이 나타났지만, Nd : YVO_4 단결정은 532, 593, 753, 807, 888 nm의 특정한 영역에서 흡수 peak들이 나타남을 확인할 수 있었다. 또한 Photoluminescence (PL) 스펙트럼을 측정한 결과, 800~900 nm의 영역에서 에너지 방출을 관찰할 수 있었다.

1. 서 론

YVO_4 단결정은 강한 복굴절률과 400~5000 nm에 이르는 넓은 영역에서의 높은 투과도 및 우수한 물리적, 화학적 성질을 갖기 때문에 편광자 재료로서 각광을 받고 있으며, Nd : YVO_4 단결정은 낮은 pumping threshold와 높은 흡수계수를 갖을 뿐만 아니라 YVO_4 단결정과 유사한 우수한 물리적, 화학적 성질로 인해 laser host 재료로서 주목을 받고 있다[1-3]. 특히 Nd : YVO_4 단결정은 1064

nm 파장에서의 emission cross-section이 Nd : YAG 결정[4]에 비해 높다는 장점을 가지고 있기 때문에 flux법[5], laser-heated pedestal growth[6], Verneuil법[7], Czochralski(CZ)법[8] 등과 같은 다양한 성장방법으로 결정의 대형화 및 고품질화가 시도되어왔다. 하지만 Nd : YVO_4 단결정은 결정의 대형화 및 성장이 어렵고 vanadium oxide의 증발로 인한 YVO_3 , $Y_8V_2O_{17}$ 과 같은 결정 내의 제2상의 형성 때문에 현재 laser 재료로서의 응용에 많은 제약이 따르고 있다[9]. 특히 현재 가장 널리 사용되고 있는 CZ법의 경우, 결정 성장 중 제 2상의 형성을 억제하기 위해 용액 표면의 온도 구배를 줄여야 하지만 결정 형성의 안정성을 위해서는 높은 온도 구배가 필요하기 때문에 두 가지 문제점을 동시에 해결할 수 없는 단점을 가지고 있다.

[†]Corresponding author

Tel: 81-31-290-7388

Fax: 81-31-290-7371

E-mail: mghur@mail.skku.ac.kr

이와 같은 결정 성장에 문제를 해결하고자 최근 많은 연구자들이 Edge-defined film-fed growth(EFG)법에 관심을 갖게 되었다. EFG법은 결정의 단면 형상이 die top의 크기 및 형상에 따라 제어가 가능하고 die를 사용함으로써 용액 표면의 온도구배 안정화를 통한 결정 직경의 균질화 문제를 비교적 쉽게 해결할 수 있는 동시에 결정 성장 중 제 2상의 형성을 억제할 수 있는 장점을 가지고 있다[10-11].

따라서 본 연구에서는 Nd_2O_3 를 2 at%를 첨가한 $Nd:YVO_4$ 단결정을 기존의 EFG법을 개선한 새로운 방식의 EFG법을 이용하여 성장시켰다. Nd 이온의 첨가에 따른 광학적 특성 변화를 관찰하기 위해 흡수 및 투과 스펙트럼을 이용하여 YVO_4 , $Nd:YVO_4$ 단결정의 흡수 및 투과율을 측정하였고, photoluminescence(PL) spectrum 분석을 통해 YVO_4 매질 내에서 Nd^{3+} 이온의 형광 특성을 살펴보았다.

2. 실험 방법

Fig. 1은 기존의 EFG법을 개선한 developed EFG 성장 장비의 모식도이다. Developed EFG법은 직사각형의 die를 사용함으로써 결정 성장 중 발생하는 응력을 줄일 수 있으므로 결정 성장이 용이하고 더 안정한 상태에서 결정을 성장시킬 수 있는 방법이다[12]. Developed EFG법

을 이용하여 순수한 YVO_4 단결정 및 Nd_2O_3 가 2 at% 첨가된 $Nd:YVO_4$ 단결정을 성장시켰다. 출발 원료는 Nd_2O_3 , Y_2O_3 , V_2O_5 분말을 화학용융조성으로 혼합하여 만들었고 종자 결정으로 YVO_4 단결정을 사용하여 c-축으로 성장시켰다. Pulling rate는 시간 당 1~1.5 mm를 유지하였고 N_2 와 1 vol% O_2 가 혼합된 상태의 분위기에서 결정을 성장하였다. Developed EFG법의 경우 수평으로 된 ceramic baffle과 수직으로 된 alumina tube를 이용하여 die top과 crucible 벽 사이의 온도차를 $25^\circ C$ 이하로 유지시켰으며 결정성장 동안 meniscus를 제어할 수 있었다. 성장된 결정은 표면에 침전물이 존재[10]하기 때문에 이를 제거하기 위해 $1200^\circ C$ 에서 공기 분위기로 12시간 동안 열처리하였다.

$Nd:YVO_4$ 단결정 내의 Nd 활성화 이온 첨가에 따른 흡수 및 투과 현상을 관찰하기 위하여 결정의 단면을 절단한 후 사포 연마 및 $1\ \mu m$, $0.3\ \mu m$, $0.05\ \mu m$ 알루미나 분말을 이용한 미세연마를 실행하였다. 연마된 시료의 면적은 $2.6 \times 2.6\ mm^2$ 이었고 두께는 약 1 mm를 유지하였다.

380~1000 nm의 파장 영역에서의 결정의 흡수 및 투과율을 UV/VIS spectrophotometer를 이용하여 측정하였고 PL을 이용하여 결정의 에너지 방출을 측정하였다. 광원으로 He-Cd laser(325 nm)를 이용하였고 detector로는 R943-02 GaAs PMT를 사용하였다. 또한 300~900 nm 영역에서의 에너지 방출을 실온에서 관찰하였다.

Experimental growth arrangement

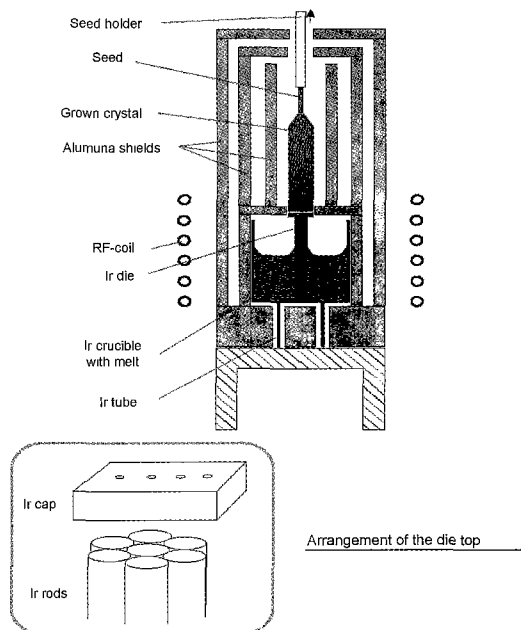


Fig. 1. A schematic diagram of developed EFG system.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 developed EFG법으로 성장된 YVO_4 (Fig. 2a) 및 $Nd:YVO_4$ (Fig. 2b) 단결정의 사진이다. Nd^{3+} 활성화 이온이 첨가되지 않은 YVO_4 단결정은 노란색을 띄었고 2 at%의 Nd가 첨가된 YVO_4 단결정은 파란색을 띄었다. 성장된 모든 결정들은 투명하였고 결정 내부에 제 2상 및 균열 등의 결함은 존재하지 않았다. 따라서 developed EFG법으로 성장시킨 $Nd:YVO_4$ 단결정은 결정 내에 결함이 적은 대형화 단결정 성장의 가능성을 보여주었다. 또한, CZ법에서 주로 일어나는 결정의 비틀림 현상의 제어는 die를 사용함으로써 meniscus의 안정화를 통하여 해결할 수 있었으며, 성장된 결정의 직경은 균일하였다.

Fig. 3은 YVO_4 및 $Nd:YVO_4$ 결정의 투과 및 흡수 스펙트럼 측정 결과이다. Fig. 3(a)에는 YVO_4 결정의 투과 스펙트럼을, Fig. 3(b)는 developed EFG법으로 성장시킨 2 at% $Nd:YVO_4$ 단결정의 흡수 스펙트럼을 나타내었다. Fig. 3(a)에 보이는 것과 같이 순수한 YVO_4 는 340 nm~1000 nm에 이르는 넓은 영역에서 약 80%의 비교적 높은 투과율을 보여주었다. 하지만 약 620~710 nm

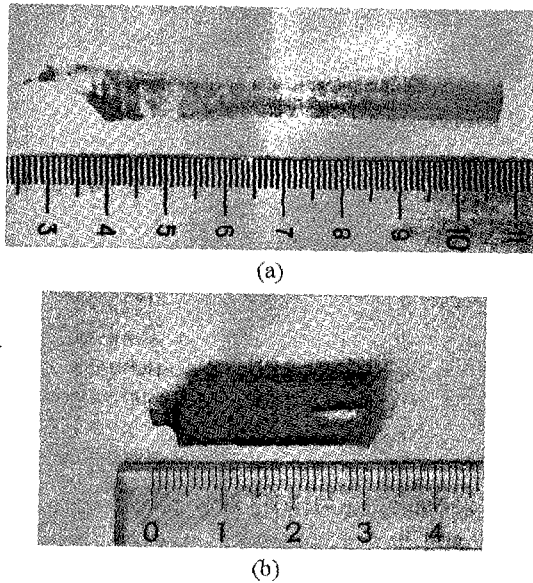


Fig. 2. Photograph of YVO₄ and Nd:YVO₄ single crystal.

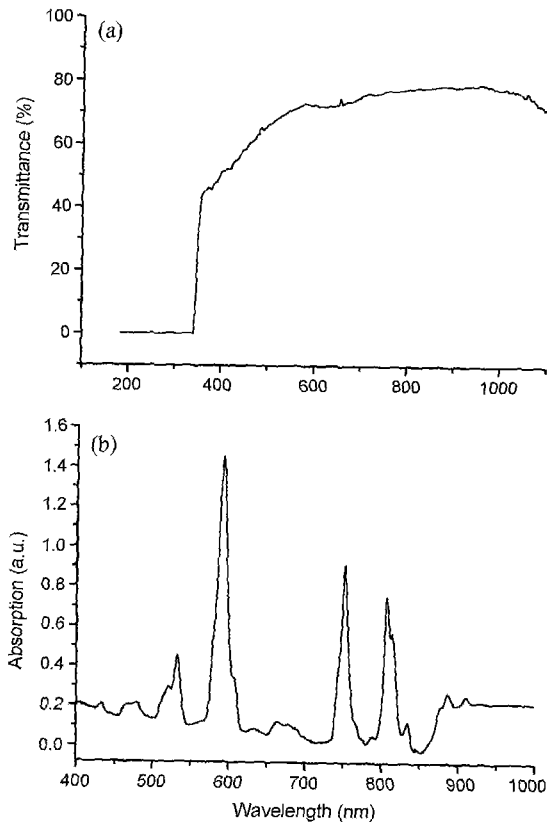


Fig. 3. Absorption and transmittance spectra (a) Pure YVO₄ single crystal, (b) 2 at% Nd:YVO₄ single crystals grown by developed EFG.

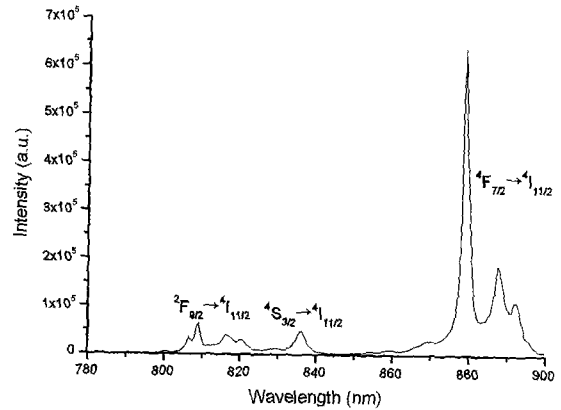


Fig. 4. Photoluminescence spectrum of 2 at% Nd:YVO₄ single crystals grown by developed EFG.

의 영역에서는 조금 감소하였다. 이는 이온화된 이트륨 원자의 흡수선으로 인해 나타나는 현상으로 보여진다[13]. 이것은 용액 내에서의 비나뎀이 증발하여 이트륨 원자가 이온화되어 순수한 YVO₄ 단결정의 에너지 레벨과 이온화된 이트륨 원자의 에너지 레벨이 결합되어 생기는 현상으로 생각된다. Nd:YVO₄ 단결정은 532, 593, 753, 807 그리고 888 nm의 파장에서 흡수 peak이 나타났으며 900 nm이상의 파장에서는 peak의 형태가 아니라 band형태로 나타났다. 이는 Nd³⁺ 활성화 이온이 Y자리에 치환[14]되어 결정내의 에너지 레벨에 변화가 일어나 생긴 것으로 생각된다. 즉, 외부에서 결정에 에너지를 가해주면 Nd³⁺ 활성화 이온이 Y자리에 치환되어 형성된 에너지 레벨(²G_{7/2}, ⁴G_{5/2}, ⁴F_{7/2}, ⁴F_{5/2}, ⁴F_{3/2})로 바닥 준위(⁴I_{9/2})에 있던 전자들이 이동하게 된다. Nd:YVO₄ 단결정은 593 nm의 파장에서 최대 흡수 peak을 나타냈다.

Fig. 4는 developed EFG법으로 성장시킨 Nd:YVO₄ 단결정의 PL 측정 결과를 나타내었다. 이 결과로부터 Nd:YVO₄ 단결정은 809, 816.5, 836, 879 그리고 887.5 nm 영역에서 방출 peak을 갖는다는 것을 관찰할 수 있었다. 이것은 외부로부터 충분한 에너지가 공급되었을 때 결정내의 전자들은 ²F_{9/2} → ⁴I_{11/2}, ⁴S_{3/2} → ⁴I_{11/2}, ²F_{7/2} → ⁴I_{11/2}의 천이를 한다는 것을 의미하며, 879 nm의 파장에서 최대 형광 방출이 나타남을 관찰할 수 있었다. 이러한 천이 과정을 위에서 언급한 흡수 스펙트럼의 에너지 레벨과 연관시켜 보면 다음과 같은 경로로 이동함을 알 수 있다. 즉, 안정화 준위(⁴I_{9/2})에 있던 전자들이 외부에서 에너지를 가했을 때, 준 안정화 준위 혹은 불안정 준위(²G_{7/2}, ⁴G_{5/2}, ⁴F_{7/2}, ⁴F_{5/2}, ⁴F_{3/2})로 여기된 후 비방출 천이 과정을 통해 준 안정화 준위로 이동하며 준 안정화 준위로 이동한 전자들은 다시 안정화 준위(²F_{9/2} → ⁴I_{11/2}, ⁴S_{3/2} → ⁴I_{11/2}, ²F_{7/2} → ⁴I_{11/2})로 이동을 하게 되는데 이 때 빛을 방출하게 된다. 안정화

준위로 이동한 전자들은 바닥 준위로 다시 비방출 천이 과정을 거치면서 이동하게 된다(${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$)[15].

Nd:YVO₄ 단결정의 광학적 응용에 있어서 결합의 존재 여부는 매우 중요하다. Developed EFG법으로 성장시킨 Nd:YVO₄ 단결정의 경우, 결정 내부에 제 2상, 균열, 기포와 같은 결합이 존재하지 않았으며 meniscus의 안정화를 통한 결정의 비틀림 현상이 억제된 고품질의 단결정을 얻을 수 있었다. 또한 타 결정 성장법에 비해 결정 성장 중에 발생하는 응력이 감소함을 알 수 있었다. 그러므로 타 결정 성장법에 비해 developed EFG법으로 성장시킨 Nd:YVO₄ 단결정은 구조적 안정성을 통한 host 재료로서 보다 효율적인 활성화이온의 방출이 가능하다고 생각된다.

4. 결 론

Nd 첨가에 따른 결정의 광학적 특성을 관찰하고자 YVO₄ 과 Nd:YVO₄ 단결정을 developed EFG법으로 성장시켰다. 회투류계 결정 성장 시 주로 보이는 불균일한 결정의 비틀림 현상은 die를 사용함으로써 meniscus의 안정화를 통해 해결하였다.

순수한 YVO₄ 단결정의 투과 스펙트럼 측정 결과, 340 nm에서 1000 nm까지 대체로 넓은 영역에서 높은 투과도를 보여주었지만, Nd가 첨가된 YVO₄ 단결정은 532, 593, 753, 807 그리고 888의 파장에서 흡수 peak들을 가졌다. PL 스펙트럼의 경우 Nd:YVO₄ 단결정은 809, 816.5, 836, 879 그리고 887.5 nm 영역에서 방출 peak들을 가졌다. 즉, Nd³⁺ 활성화 이온이 Y자리에 치환되어 새로운 에너지 준위를 갖게 되어, 외부에서 에너지를 가해주면 흡수 현상(${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^2G_{7/2}$, ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2}$, ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{7/2}$, ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{5/2}$, ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}$)이 일어나고, 1차 비방출 천이 후 에너지 방출 현상(${}^2F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$, ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$, ${}^2F_{7/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$)이 일어나 결국 2차 비방출 천이 과정을 통해 바닥 준위로 이동하게 된다

(${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$).

참 고 문 헌

- [1] R.A. Fields, M. Birnbaum and C.L. Fincher, Appl. Phys. Lett. 51 (1981) 1885.
- [2] J.R. O'Connor, Appl. Phys. Lett. 9 (1966) 407.
- [3] B.H.T. Chai, G. Loutts, J. Lefaucheur, X.X. Zhang, P. Hong, M. Bass, I.A. Shcherbakov and A.I. Zagumennyi, Proceedings on Advanced Solid-state Lasers, Technical Digest, Vol. 20 (Optical Society of America, Washington, DC, 1994) p.230.
- [4] M. Boss, IEEE J. Quantum Electron QE 11 (1975) 938.
- [5] W. Phillips and R.J. Pressley, Amer. Ceram. Soc. Bull. 46 (1967) 366.
- [6] S. Erdei and F.W. Ainger, J. Cryst. Growth 128 (1993) 1025.
- [7] V.I. Popov *et al.*, Soviet Phys. Cryst. 13 (1969) 974.
- [8] J. Rubin and L.G. Van Utiert, J. Appl. Phys. 37 (1966) 2920.
- [9] S. Erdei, G.G. Jonson Jr and F.W. Ainger, Cryst. Res. Technol. 29 (1994) 815.
- [10] B.M. Epelbaum, K. Shimamura, K. Inaba, S. Uda, V.V. Kochurikhin, H. Machida, Y. Terada and T. Fukuda, J. Cryst. Growth 186 (1998) 607.
- [11] B.M. Epelbaum, K. Shimamura, K. Inaba, S. Uda, V.V. Kochurikhin, H. Machida, Y. Terada and T. Fukuda, Cryst. Res. Technol. 34 (1999) 301.
- [12] V.V. Kochurikhin, M.A. Ivanov, W.S. Yang, S.J. Suh and D.H. Yoon, J. Cryst. Growth J. Cryst. Growth 229 (2001) 179.
- [13] J.A. Dean, Lange's Handbook of Chemistry, 11th ed, section 8 (McGraw-Hill New York, 1973) p.31.
- [14] O. Guillot-Noel, D. Simons and D. Gourier, J. Phys. and Chem. of Solids 60 (1999) 555.
- [15] Z.P. Cai, H.Y. Xu and G. Stephan, Optics Commun. 135 (1997) 295.