

## Yb:YAG 단결정 성장과 마이크로칩 레이저 소자 제조

김충렬 · 김도진 · 이성영\*<sup>†</sup> · 정석종\*\* · 유영문\*\*\*

충남대학교 재료공학과

\*LG 실트론 기초연구소

\*\*한국화학연구소 화학공정연구센터

\*\*\*한국광기술원 광제품기술연구부

(2001년 6월 18일 접수; 2001년 7월 19일 승인)

## Crystal Growth of Yb:YAG and Fabrication of Microchip Laser Device

Choong Ryeul Kim, Do Jin Kim, Sung Young Lee\*<sup>†</sup>, Suk Jong Jeong\*\* and Young Moon Yu\*\*\*

Department of Materials Science and Engineering, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea

\*LG Siltron Inc., Gumi 730-724, Korea

\*\*Korea Research Institute of Chemical Technology, Daejeon 305-600, Korea

\*\*\*Korea Photonics Technology Institute, Gwangju 506-302, Korea

(Received June 18, 2001; Accepted July 19, 2001)

### 초 록

용액인상법으로 질소분위기하에서 Yb<sup>3+</sup> 이온이 각각 5, 15, 25 at% 치환된 Yb:Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (Yb:YAG) 단결정을 이리듐 도가니를 사용하여 성장시켰다. 양질의 단결정을 성장시키기 위한 인상속도와 회전속도는 각각 2 mm/h와 10 rpm이었다. 흡수 및 형광스펙트럼 측정결과, Yb<sup>3+</sup> 이온의 농도가 높아짐에 따라 흡수계수가 선형적으로 증가하였고, 1051 nm 파장을 중심으로 1020~1050 nm 영역에서 선평이 확대된 강한 형광스펙트럼을 나타내었다. 한편, 성장된 단결정을 이용하여 마이크로칩 레이저용 소자를 정밀하게 제조하였다.

### ABSTRACT

Yb:Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (Yb:YAG) single crystals, in which the concentration of Yb<sup>3+</sup> ion was 5, 15 and 25 at%, were grown by the Czochralski method using a iridium crucible under N<sub>2</sub> atmosphere. Optimum growth parameters to get a high quality of single crystals were 2 mm/hr of pulling rate and 10 rpm of rotation rate. Absorption coefficients were linearly increased depending on the concentration of Yb<sup>3+</sup> ions. Broad emission band was measured in the range of 1020 to 1050 nm with the peak intensity at 1031 nm and 1051 nm. We also fabricated devices for microchip laser from grown crystals, precisely.

**Key words :** Yb:Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, Single crystal, Czochralski method

### 1. 서 론

1945년 암모니아 분자선을 이용해 마이크로파를 발생시키는 메이저(Microwave Amplification by Stimulated Emission of Radiation : MASER)가 발명되었고, 1958년 Schawlow와 Townes가 광여기에 의해 발전하는 레이저의 가능성을 이론적으로 제시했으며, 1959년 Maiman에 의해 0.6943 μm에서 발광하는 루비(Cr:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 레이저가 발명되었다. 이것이 최초의 고체레이저이였으며, 이것을 계기로 여러 가지 고체레이저의 발전이 확인되었다. 특히 1964년에는 실온에서 Nd<sup>3+</sup> 이온이 첨가된 Yttrium Aluminum Garnet(Nd:YAG)의 연속발진이 확인되어<sup>1)</sup> Nd:YAG 레이저는 고체레이저의 대명

사처럼 되었으며, 그 우수한 열적·기계적·분광학적 특성과 용액인상법에 의한 결정성장이 가능하기 때문에 지금도 가공기기, 의료기기, 분광기기 등에 널리 이용되고 있다.

그러나 농도 소광(concentration quenching) 및 Y<sup>3+</sup> 이온과의 이온반경 차이로 인해 Nd<sup>3+</sup> 이온의 농도를 1.1 at% 이상 주입 할 수 없고,<sup>2)</sup> 흡수계수가 7.1 cm<sup>-1</sup> 정도이므로 Laser Diode (LD)광을 좋은 효율로 흡수하기 위해서는 결정의 길이를 수 mm 이상으로 크게 할 필요가 있다. 뿐만 아니라 808 nm 영역에서 흡수선이 예리하고 좁기 때문에 LD의 파장이 정확하게 조절되어야 하며, 여기 에너지와 발광하는 레이저 에너지 사이의 에너지 차이 즉, 양자결함 때문에 레이저 매질에 열 부하가 발생하여 레이저 효율이 감소되는 단점이 있다. Yb<sup>3+</sup> 이온은 InGaAs LD 및 Ti:sapphire 레이저로 여기할 수 있는 940 nm에서의 흡수대를

<sup>†</sup>Corresponding author : andro@mail.lgsiltron.co.kr

가지고 있고, 1.03  $\mu\text{m}$ 의 형광방출 특성을 가지고 있으며, 지금까지 알려진 1  $\mu\text{m}$  파장대의 레이저 활성이온 중에서 가장 적게 열을 발생하는 특성을 가지고 있음이 알려져 최근에는  $\text{Yb}^{3+}$  이온을 첨가한 여러 가지 레이저 매질이 연구되고 있다.<sup>3)</sup> 그 중에서도  $\text{Yb}^{3+}$  이온이 첨가된 Yb:YAG 단결정은 충분히 넓은 흡수선폭, 좋은 열광학적 특성, 고출력 작동을 하게 하는 Stokes shift, 그리고 LD에 의한 여기를 가능하게 하는 940 nm 영역에서의 흡수 및 긴 여기시간을 가진 이상적인 매질로 알려져 있다.<sup>4)</sup> 이러한 특성으로 인해 Yb:YAG 단결정은 femtosecond 레이저 등 각종 레이저 시스템의 소형화<sup>5)</sup>를 가져왔으며, 레이저 결정 및 레이저 기기의 소형화에 따르는 시스템의 가격감소가 가능하므로 Yb:YAG 마이크로칩 레이저는 향후 고출력레이저 기술산업의 증추가 될 것으로 기대된다.

따라서, 본 연구에서는 용액인상법으로 양질의 결정을 성장시키기 위한 결정결합이 최대한 억제된 최적의 성장 조건을 규명하고, 아울러 성장된 결정을 정밀하게 가공함으로써 마이크로칩 레이저 소자를 제조하고자 하였다.

## 2. 실험방법

본 연구에서 수행한 결정성장 공정도 및 성장된 결정의 각 부의 결정적경 변화 및 명칭을 Fig. 1에 나타내었다.

### 2.1. 원료의 계산 및 합성

Yb:YAG 단결정 성장용 원료의 제조를 위해 출발 원료로서 순도가 99.99%인  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ 의 분말을 사용하였다. 원료조합은  $(\text{Y}_{1-x}\text{Yb}_x)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 에서 x값을 5, 15, 25

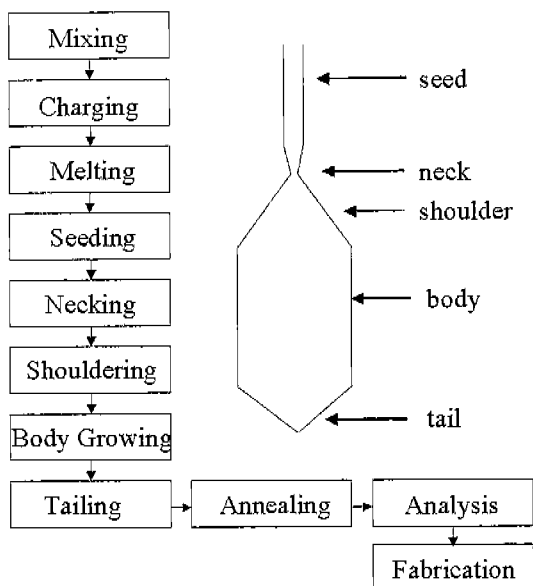


Fig. 1. Flow diagram of experimental procedure by the Czochralski method.

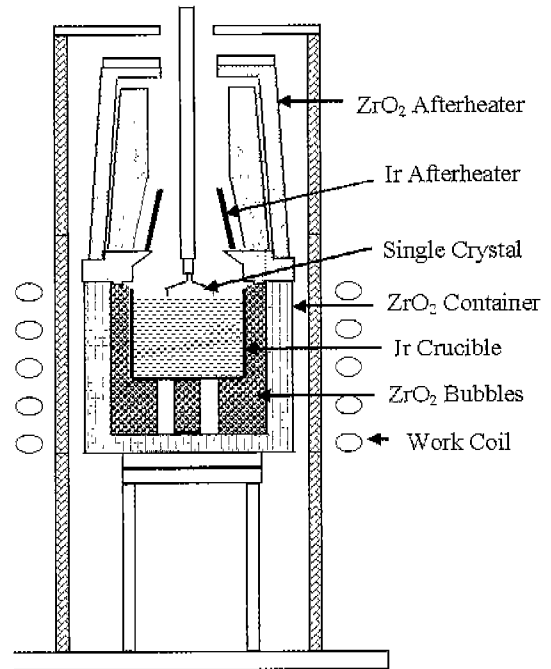


Fig. 2. Thermal design of the growth chamber for the Czochralski method.

at%가 되도록 각 산화물을 계산하였다. 이 때 소요량은 도가니내의 원료 용융시 부피팽창을 고려하여 도가니 부피의 약 85%에 해당하도록 계산된 값이다. 각각의 원료들을 1200°C에서 2~5시간 동안 소성한 후,  $\pm 0.01$  g의 오차범위 내에서 채취, 혼합하였다. 혼합된 원료를 냉간 정수압 장치에서 2000  $\text{kg}/\text{cm}^2$ 로 가압성형한 다음, 1450°C에서 2시간 동안 소결함으로써 결정성장용 다결정을 합성하였다.

### 2.2. 결정성장

단결정 성장용 도가니는 YAG의 용점(1970°C) 및 용액과의 반응성을 고려하여 이리듐(Ir) 도가니(50 mm $\phi$ ×50 mmH, 1.5 mmT)를 사용하였다. 합성된 다결정을 도가니 안에 넣고 40 kw, 100 kHz의 고주파를 열원으로 유도 가열함으로써 서서히 도가니를 발열시켜 원료를 용융시켰다. Fig. 2은 결정성장부를 도시한 것이다. 도가니 보호 및 성장되는 결정에 가해지는 열충격 방지, 그리고 온도구배를 제어하기 위해 지르코니아로 된 원추형 afterheater를 2층으로 설치하였으며, 그 안에 이리듐 afterheater와 지르코니아 bubble을 사용하였다.

이리듐 도가니의 산화를 방지하기 위해 질소를 2 l/min의 유속으로 증성분위기를 조성하였다. 도가니 내에 투입된 원료의 완전 용융 및 균질화를 위해 용점보다 약 50~60°C 정도 높은 온도에서 60분 정도를 유지하였다. 용점 직하의 온도로 서서히 전압을 감소시켜 별도의 종자결정없이 이리듐 wire로 seeding한 후, view point를 통해 육안으로 meniscus의 형상을 관찰하며 Yb:YAG 단결정을 성장하였다. 이 때

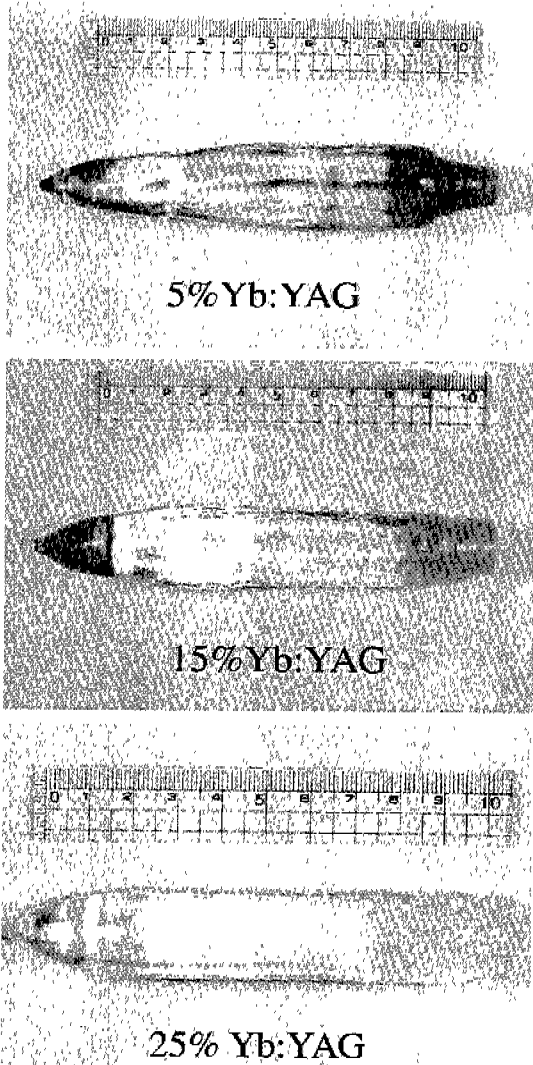


Fig. 3. Yb:YAG single crystals grown by the Czochralski method.

의 인상속도와 회전속도는 각각 2 mm/h와 10 rpm이었다. 단결정과 단열재의 균열을 고려하여 실온까지 냉각은 고온에서 50~100°C/h, 저온에서 200°C/h의 냉각속도를 적용하였다. 또한 800~900°C 부근에서 30분간 유지하여 열응력을 제거하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 결정성장 결과 및 X-ray 구조 동정

성장된 Yb:YAG 단결정을 Fig. 3에 나타내었다. 양질의 결정을 성장시키는 데 요구되는 결정화 분율은  $Yb^{3+}$  이온의 농도가 감소할수록 컸으며, 양질의 결정으로 성장된 단결정은 직경 20~26 mm, 길이 110~120 mm, 무게 170~190 g으로 투명하고 결정형이 잘 발달되었다. 성장 직후 다소 다른 색을 나타낸 것은 Yin 등의 보고<sup>6)</sup>와 Yang 등의 보고<sup>7)</sup>



Fig. 4. Photograph of crystal defects in Yb:YAG crystal.

에서와 같이  $Yb^{2+}$ 에 의한 회토티-색중심이 발생한 것으로, 성장 직후 산소 결핍에 의해 국부적인  $Yb^{3+}$  이온의 환원 현상이 발생하고 있음을 의미한다. 또한 370 nm와 625 nm에서 흡수를 일으킴으로써 청색과 적색을 띄게 되는데, 대기 중에서 1450°C로 24시간 동안 열처리했을 때, 모두 무색 투명하게 변화했다.

성장된 Yb:YAG 단결정을 성장방향에 수직하게 절단하여 1.2 mm의 두께가 되도록 경면 연마하여 결함 관찰용 시편을 제조한 후 편광계를 사용하여 결정의 내부 결함을 관찰, 분석하였다. Fig. 4에 관찰한 결과를 나타내었다. 시편 전체에 걸쳐 응력에 의해 야기된 복굴절(stress-induced birefringence)이 발견되지 않았으며, 이로써 결정성장시 온도구배가 작아 열응력의 영향이 거의 없었음을 확인할 수 있었다. 그 밖의 기포, 균열 그리고 개재물 등의 특별한 결함은 검출되지 않았으나 가운데 부분에 core facet의 발생이 관찰되었다.

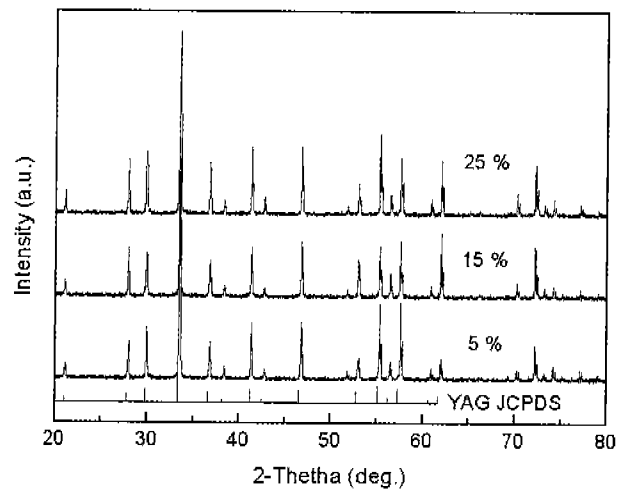


Fig. 5. X-ray patterns depending on the concentration of  $Yb^{3+}$  ions in Yb:YAG crystals.

성장된 결정에서 시료를 채취하여 분말법에 의해 X-선 회절 실험한 결과를 Fig. 5에 나타내었다.  $Yb^{3+}$  이온의 농도의 함수로써 측정된 X선 회절 패턴은 YAG의 JCPDS Card와 비교한 결과, 주입이온의 농도에 무관하게 모두 garnet의 결정구조를 갖는 것으로 분석되었다.  $Yb^{3+}$  이온의 주입농도가 증가함에 비례하여 회절피크의 위치가 점진적으로 오른쪽으로 이동하는 경향을 나타내었는데, 이것은  $Yb^{3+}$  이온의 크기(0.87 Å)가  $Y^{3+}$  이온의 크기(0.93 Å)보다 작기 때문에  $Yb^{3+}$  이온농도의 증가에 따라 격자상수 a가 점진적으로 작아지는 것을 의미한다. 따라서 성장된 결정이  $Yb^{3+}$  이온의 농도에 무관하게 모두 garnet의 결정구조를 나타내고, 점진적으로 격자상수가 변화하는 것으로부터 Yb:YAG와 YAG는 전용고용체를 형성한다고 판단되었다.

5% Yb:YAG 결정 성장 후, 도가니 내에 잔류한 용액의 고화물에서 채취된 시료를 분말법에 의해 X-선 회절 실험한 결과를 Fig. 6에 나타내었다. X-선 회절 실험 결과, 용액의 고화물에서 채취된 시료는  $YbAlO_3$ 의 페로보스카이트 상으로 분석되었다. 이것은 결정성장을 통하여 용액중에  $Al^{3+}$  이온의 농도가 감소하였음을 의미한다. 그러므로 용액 성장법으로 성장시킨 Yb:YAG의 경우  $Yb^{3+}$  이온의 치환량이 증가할수록 용점이 증가하고 결정화분률이 감소하는 현상 및 X-선 회절결과를 종합하여 판단할 때, 용액중의  $Al_2O_3$ 가 이미 알려져 있는 것보다 상당량 증발되고 있음을 알 수 있다. 양질의 결정을 보다 큰 결정화 분률로 성장시키기 위해서는 결정성장 과정 중 용액의 온도 과열에 주의하는 한편, 다결정 원료 합성시  $Al_2O_3$ 의 증발손실을 보정해 주어야 할 필요성이 있음이 확인되었다.

3.2. 분광 물성 측정 결과 및 분석

본 실험에서  $Yb^{3+}$  이온 농도의 함수로써 실온에서 측정

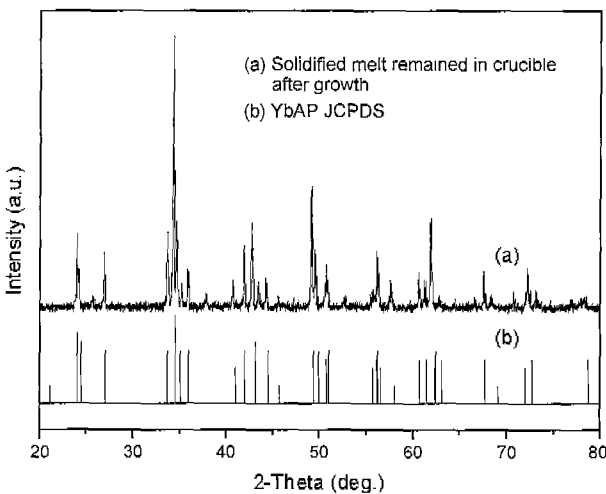


Fig. 6. X-ray patterns for solidified melt remained in crucible after the growth of 5% Yb:YAG crystal.

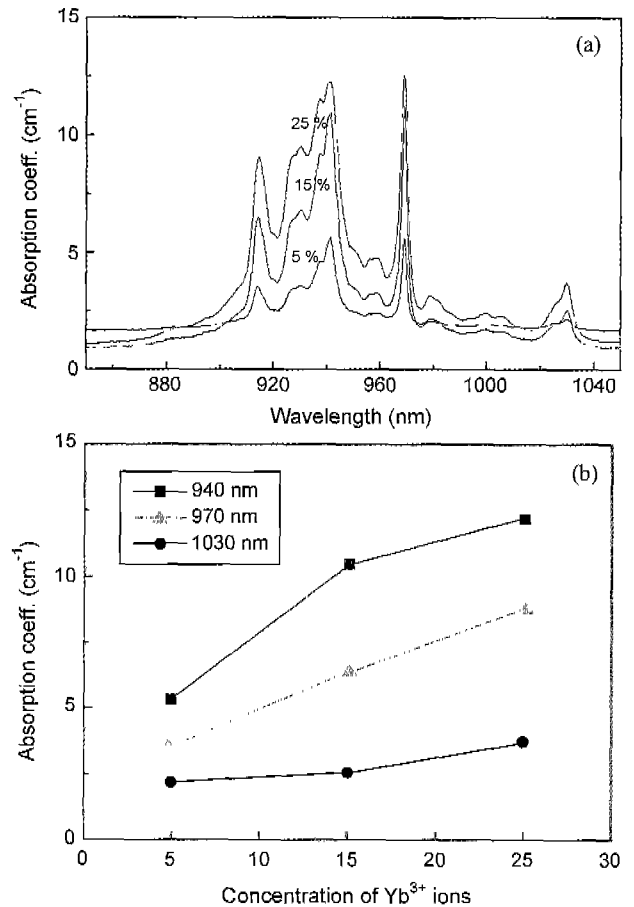


Fig. 7. Change of absorption coefficients in Yb:YAG crystals: (a) depending on the concentration of  $Yb^{3+}$  ions and (b) at 940, 970 and 1030 nm.

한 Yb:YAG 단결정의 흡수계수의 변화와 940 nm, 970 nm 및 1030 nm에서의 흡수계수의 변화를 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 6에서 알 수 있는 바와 같이 940 nm, 970 nm 및 1030 nm 영역에서 강한 흡수피크가 나타났으며, 각 파장에서의 흡수계수의 값은  $Yb^{3+}$  이온의 농도에 선형적으로 비례하여 증가하는 경향을 나타내었다.

실온에서 940 nm 파장의 optical parametric oscillator로 여기한 25% Yb:YAG 단결정의 형광스펙트럼 측정결과를 Fig. 8에 나타내었다. Fig. 8로부터 알 수 있는 바와 같이 1031 nm와 1051 nm를 피크로 하고 1020 nm에서 1050 nm 사이에서 강한 형광스펙트럼을 나타내었다. 1031 nm와 1051 nm에서의 피크는 각각  ${}^2F_{5/2}(1) \rightarrow {}^2F_{7/2}(3)$  및  ${}^2F_{5/2}(1) \rightarrow {}^2F_{7/2}(4)$  전이에 의한 형광스펙트럼으로 분석되었다.

3.3. Microchip 레이저 소자 제조

본 연구에서 성장된 단결정의 흡수 및 형광 방출 특성은 Sumida 등이 보고<sup>8)</sup>한 흡수 및 형광스펙트럼과 동일한 패턴을 나타내었고, core facet 이외의 결정결함이 존재하지 않는 고품질 단결정으로 분석되었으므로 성장된 Yb:YAG 단

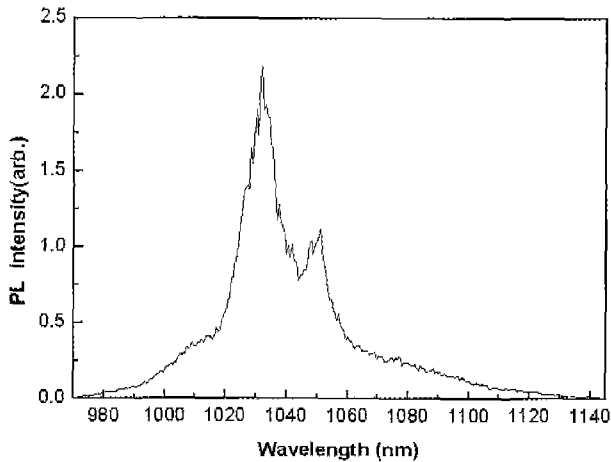


Fig. 8. Emission spectrum of 25 at% Yb:YAG crystal.

결정은 1.03  $\mu\text{m}$  광발생용 레이저 소자제조에 이용 될 수 있을 것으로 판단되었다.

육성된 단결정을 이용하여 다음과 같은 공정으로 단결정을 가공하여 마이크로칩 레이저 소자를 제조하였다.

### 3.3.1. <100> 방향의 결정

성장된 단결정을 결정절단기에 설치한 후 결정을 2회 절단하여 두께 1.2 mm의 박편을 만든 다음 방위 측정면을 연마하여 X-선 회절기에서 <100>과의 각도 차이를 계산하였다. 측정된 각도에 따라 결정절단기에 부착된 goniometer를 x 및 y 축방향으로 회전한 후 다시 절단하여 두께 1.2 mm의 박편을 얻은 다음 결정 방위 측정용 X-선 회절기에서 각도를 재차 확인하였다. 측정된 결정방향의 오차한계가 가공하고자 하는 광축 방향으로부터  $\pm 0.25^\circ$  이내의 범위로 들어올 때까지 goniometer의 재정렬, 박편의 재제작, 결정방위의 측정을 반복하였다. <100>의 결정 방위로 정확히 절단된 후 가공하고자 하는 레이저 소자보다 약간 두꺼운 3.5 mm의 두께로 결정을 절단하여 (100) 웨이퍼를 제조하였다.

### 3.3.2. 표면의 초정밀 연마가공

표면의 초정밀 연마가공은 마이크로칩 레이저 소자의 레이저 기능성을 좌우하는 가장 중요한 공정이다. 제조된 웨이퍼를 결정가공용 jig에 수직으로 정확히 설치하여 편평도가 정확하게 제어된 연마판 위에서 9, 3, 1  $\mu\text{m}$ 의 연마제를 사용하여 연삭한 후 최종적으로 colloidal silica를 사용하여 경면 연마하였다. 양면을 연삭 및 연마하여 두께 3 mm, 편평도  $\lambda/10$ 의 마이크로칩 레이저 소자 제조용 웨이퍼를 제조하였다.

### 3.3.3. 마이크로칩 레이저 소자 제조

최종적으로 제조된 웨이퍼를 편광계를 통해 관찰함으로써 core facet과 같은 결정결합이 있는 부분을 절단, 제거함으로써 결정결합이 거의 없는 부분에서 마이크로칩 레이저 소자 제조를 위한 박편을 채취하였다. 채취한 박편을 rounding machine의 기계 이동 축에 평행하게 설치하여 가공오

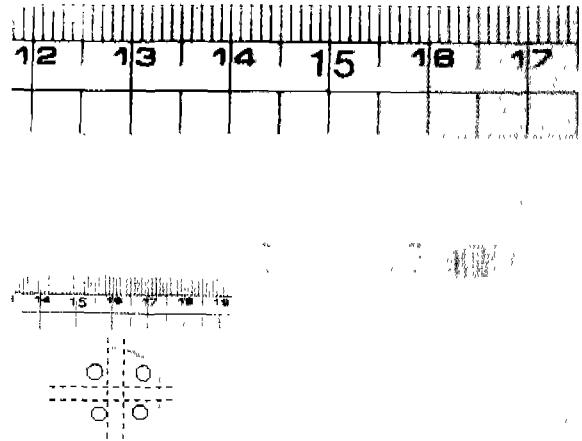


Fig. 9. Photographs of devices for the microchip laser.

차의 한계를 직경  $3 \pm 0.025$  mm가 되도록 박편의 옆면을 가공함으로써 3 (T)  $\times$  3 ( $\phi$ ) mm의 마이크로칩 레이저 소자를 제조하였다.

Fig. 9는 위의 공정을 통해 제조된 마이크로칩 레이저 소자의 사진이다.

## 4. 결 론

용액인상법에 의하여 Yb<sup>3+</sup> 이온을 5, 15, 25 at% 치환한 Yb:YAG 단결정을 성장시켰다. 양질의 결정을 성장시킬 수 있는 조건은 유속 2 l/min의 질소 분위기, 인상속도 2 mm/h, 회전속도 10 rpm이었다. 분말법에 의해 X-선 회절 실험 결과, 성장된 Yb:YAG 단결정은 모두 가넷의 결정구조를 갖는 것으로 동정되었고, 결정성장 후 도가니 내 잔류한 응고된 다결정은 YbAlO<sub>3</sub>의 페로보스카이트 구조인 것으로 분석되었다. 흡수 및 형광스펙트럼 측정결과 Yb<sup>3+</sup> 이온의 농도가 높을수록 흡수계수는 농도에 비례하여 선형적으로 흡수계수가 증가하였고, <sup>2</sup>F<sub>5/2</sub> → <sup>2</sup>F<sub>7/2</sub> 전이에 의한 1031 nm 및 <sup>2</sup>F<sub>5/2</sub> → <sup>2</sup>F<sub>7/2</sub>에 의한 1051 nm 파장을 중심으로 하여 1020~1050 nm 영역에서 강한 형광스펙트럼을 나타내었다. 또한 성장된 결정을 이용하여 마이크로칩 레이저 소자를 제조하였다. 소자의 크기는 3 (T)  $\times$  3 ( $\phi$ ) mm이었으며, 소자의 제조 후 측정된 평가실험결과, 편평도가  $\lambda/10$ 이었다.

## REFERENCES

1. J. E. Geusic, H. M. Marconi and L. G. Van Uitert, "Laser Oscillations Nd-doped Yttrium Aluminum, Yttrium Gallium and Gadolinium Garnets," *Appl. Phys. Lett.*, **4**, 182-184 (1964).
2. 김한태, 배소익, 이상호, 정수진, "용액인상법에 의한 Nd:YAG 단결정 성장시 온도구배의 변화에 따른 결함거동," *요업학회지*, **34**(10), 1015-1020 (1997).

3. L. D. DeLoach, S. A. Payne, L. L. Chase, L. K. Smith, W. L. Kway and W. F. Krupke, "Evaluation of Absorption and Emission Properties of  $\text{Yb}^{3+}$  doped Crystals for Laser Applications," *IEEE J. Quantum Electronics*, **29**(4), 1179-1190 (1993).
4. P. Lacovara, H. K. Choi, C. A. Wang, R. L. Aggarval and T. Y. Fan, "Room-temperature Diode-pumped Yb:YAG Laser," *Opt. Lett.*, **16**, 1089-1091 (1991).
5. A. Giesen, H. Hugel, A. Voss, K. Witting, V. Brauch and H. Opower, "Scaleable Concept for Diode-pumped High-power Solid-state Laser," *Appl. Physics B*, **58**, 365-372 (1994).
6. H. B. Yin, P. Deng and F. Gan: "Defects in YAG:Yb Crystals," *J. Appl. Phys.*, **83**, 3825-3828 (1998).
7. P. Yang, D. Peizhen, J. Xu and Z. Yin, "Growth of High-quality Single Crystal of 30 at% Yb:YAG and its Laser Performance," *J. Cryst. Growth*, **216**, 348-351 (2000).
8. D. S. Sumida and T. Y. Fan, "Effect of Radiation Trapping on Fluorescence Lifetime and Emission Cross Section Measurements in Solid-state Laser Media," *Opt. Lett.*, **19**, 1343-1345 (1994).