

## CO<sub>2</sub> 레이저를 이용한 단결정 Fiber 성장.

### Single Crystal Fiber Growing with a CO<sub>2</sub> Laser.

임 기 수

한국표준연구소

#### 1. 서 론

광통신에 사용되는 glass fiber와는 달리 단결정 fiber는 별로 알려지지 않았으나 최근 그 필요성과 함께 단결정 fiber 성장 기술이 개발되고 있다. 이미 실용화된 glass fiber와 연결하여 사용할 때 새로운 device를 형성하게 되며 fiber 레이저, 광 변조기, 적외선 전송, 스위치, couplers, isolators, 원격센서 등 응용분야가 많은 편이다. 또한 fiber의 특수한 형태 때문에 bulk 에서 보기 힘든 물성을 연구할 수 있게 되었다. 단결정 fiber를 stretching (Ref. 1) 하여 crystal field의 변화를 줌으로서 분광학적 특성변화를 볼 수 있을 뿐 아니라, 직경이 작아질수록 결정의 표면 효과도 관찰할 수 있게 될 것이다. 레이저를 이용한 단결정 fiber 성장의 가장 중요한 장점중의 하나는 bulk를 성장하는 기존 방법들과는 달리 매우 경제적 이고, 불순물로 인한 오염 가능성이 적고, 빠른 속도로 다양한 재료를 성장시킬 수 있기 때문에 새로운 재료를 성장시키는데 매우 편리한 점이다. 최근에 스텐포드의 Byer와 Feigelson이 개발한 CO<sub>2</sub> 레이저를 이용한 Laser Heated Pedestal Growth 방법 (Ref. 2,11)은 LiNbO<sub>3</sub>, BBO, 고온초전도체, 고체레이저 재료 등의 성장에 사용 되고 있고, 미국의 NASA를 비롯한 몇몇 대학, 일본의 NTT, Fujikura 등이 1989년부터 같은 방법으로 응용소자 개발을 위해 단결정 성장을 하고 있다. 여기서는 LHPG의 방법과 함께 성장재료와 응용분야 특히 표준

연구소에서 성장시키고자 하는 고체레이저 재료에 관하여 기술하고자 한다.

#### 2. Laser-Heated Pedestal Growth (LHPG)

##### 1) 개요

단결정 fiber 성장기술은 1970년대에도 등장(Ref.12) 했으나, LHPG는 현재 가장 향상된 기술이며 Czochralski 방법과 Floating Zone 방법의 혼용형태로 Crucible이 필요 없으므로 그로 인한 불순물 감염될 염려가 없다. 또한 50 W CO<sub>2</sub> 레이저로 쉽게 2000 - 3000 °C의 고온을 얻을 수 있으므로 기존 방법으로 어려웠던 재료들도 쉽게 성장시킬수가 있다. 대략적인 성장방법은 Fig. 1과 같이 source와 seed의 속도를 일정한 비율로 하여 Molten Zone의 부피가 일정하도록 한다. 재료에 따라 용융점이 다르고 여러 물리적·화학적 특성이 다르기 때문에 성장속도나 표면상태, dopant의 분포도, 불순물 등 여러가지 면에서 다르나 대체로 성장속도는 1 - 10 mm/min 정도이다. Source와 fiber의 직경의 비 역시 재료에 따라 적당한 비율이 있으나 보통 2:1 내지 3:1 의 비율 유지한다.

Source로 사용하는 재료는 powders 형태의 화합물을 적절하게 혼합하여 sintering을 거쳐 단단하게 만든 후 보통 단면적이 1 mm x 1 mm의 사각형이나 비슷한 크기의 원형으로 만든다. Seed는 fiber의 결정축을 정하는

중요한 역할을 하므로 방향이 결정된 것을 사용한다. Source의 재료는 보통 poly-crystalline 세라믹을 사용하거나 바로 단결정을 쪼개어 사용하기도 한다. 일단 성장시킨 fiber를 다시 source로 사용하면 fiber가 더욱 가늘어 지면서 재질이 향상이 된다. LHPG는 균일하게 녹지 않는 화합물로 부터 단결정을 만들때 floating zone 방법처럼 편리하다. 그러나 용융점에서 vapor pressure가 높거나 너무 낮은 용융점을 갖는 적외선 재료들은 튜브 등을 이용한 fiber 성장 방법을 사용하는 것이 좋다. 현재 루비와 같이 성장이 용이한 재료의 경우 직경 3  $\mu\text{m}$  까지 성장시키고 있다.

2) 성장장치

Fiber 성장장치의 개략도는 Fig. 2와 같으며 50 W CO<sub>2</sub> 레이저를 보통 열원으로 사용하며 source를 가열할 레이저의 출력은 급속으로된 격자 감쇄기(grid attenuator)와 ZnSe 편광 감쇄기 (polarizer attenuator)로 조절하고, 헬륨네온 레이저를 GaAs beam splitter로 사용하여 CO<sub>2</sub> 레이저 빔과 일치시킨다. CO<sub>2</sub> 레이저 빔은 ZnSe telescope를 이용하여 평행 빔을 만들고, 성장하기 위해 만들어진 chamber 안으로 window를 통해 들어간다. Chamber는 산화물 성장시에는, 필수적은 아니나 재료에 따라선 질소나 아르곤, 헬륨 같은 불활성 기체를 넣어둔 상태에서 성장하면 재질이 좋아진다. Fluorides 등을 성장할때 진공 chamber로 만들어야 하므로 간단하지가 않다. Window를 통해 들어간 CO<sub>2</sub> 레이저는 chamber 내에서 Fig. 3과 같이 Reflexicon 에서 반사되며 이후엔 donut 형태의 beam이 얻어지고 parabolic mirror를 사용하여 source에 집속하여 가열한다. 이때 Reflexicon이나 mirrors 등은 열에 잘 견디고 반사율이 좋도록 구리위에 금으로 coating이 되어 있으며 tight focusing이 되도록 잘 가공된 것이어야 한다. 이때 빔은 대칭구조를 가지므로 source나 seed를 회전시킬 필요는 없다. Source와 seed의 이동은 기아와 모터의 한쌍을 만들어

위아래에 설치한다. Fiber 성장시 직경이 균일하게 되도록 직경을 측정하는 시스템을 설치하고 feedback을 이용하여 laser power를 조정하는 방법이 있으나 성장시키는 재료의 용도에 따라 그 방법을 선택할 수가 있다.

3. 단결정 Fiber 재료

1) 고체레이저 재료

최근 Ti<sup>3+</sup>이나 Cr<sup>3+</sup> 이온의 레이저들이 관심을 끌기 시작했는데 Ti<sup>3+</sup>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sup>3+</sup>:Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, Cr<sup>3+</sup>:BeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 등 근적외선 영역에서 tuning이 가능한 재료들이 개발 되었기 때문이다. 따라서 Ti<sup>3+</sup> 이나 Cr<sup>3+</sup> 이온을 active ion 으로 하고 host만 바꾸면서 재료의 특성을

Host	Dopants
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sup>3+</sup> , Ti <sup>3+</sup>
MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Cr <sup>3+</sup> , Ti <sup>3+</sup>
Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	Cr <sup>3+</sup> , Cr <sup>4+</sup>
Li Ca <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	Ni <sup>2+</sup>
La AlO <sub>3</sub>	Cr <sup>3+</sup> , Eu <sup>3+</sup>
Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	Er <sup>3+</sup> , Ti <sup>3+</sup>
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Nd <sup>3+</sup> , Pr <sup>3+</sup> , Nd <sup>3+</sup> , Eu <sup>3+</sup>
	Tb <sup>3+</sup> , Dy <sup>3+</sup> , Ho <sup>3+</sup> , Er <sup>3+</sup>
	Tm <sup>3+</sup> , Yb <sup>3+</sup> , Tm <sup>3+</sup> , Pr <sup>3+</sup> , Yb <sup>3+</sup>
YScO <sub>3</sub>	Er <sup>3+</sup>
Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Er <sup>3+</sup> , Ti <sup>3+</sup>
NaLa(WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	Nd <sup>3+</sup> , Er <sup>3+</sup>
LaGaGeO <sub>7</sub>	Ni <sup>2+</sup>
BaTiO <sub>3</sub>	Eu <sup>3+</sup>
SrTiO <sub>3</sub>	Nb <sup>3+</sup>
LiNbO <sub>3</sub>	Nb <sup>3+</sup>
EuAlO <sub>3</sub>	Ti <sup>3+</sup>
GdAlO <sub>3</sub>	Ti <sup>3+</sup>
CaSc <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Nd <sup>3+</sup>
CaSc <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Nd <sup>3+</sup>
LaMgAl <sub>11</sub> O <sub>19</sub>	Ti <sup>3+</sup>
ScBO <sub>3</sub>	Ti <sup>3+</sup>
BeAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Ti <sup>3+</sup> , Cr <sup>3+</sup>
YAlO <sub>3</sub>	Er <sup>3+</sup> , Eu <sup>3+</sup>

(표 1)

연구하게 되었고, 경제적이고 성장속도가 빠른 LHPG가 우선적으로 사용되고 있다. 고체레이저 재료개발을 위해선 LHPG가 다양한 재료를 쉽게 공급해 주지만, 레이저 재료로서 사용되기 위해선 양질의 재료이어야 하므로 재료에 따라선 매우 성장하기가 까다롭다. 일반적으로 쉬운것은 산화물 계통인데 (표1)에서 보듯이 종류가 다양하다.

Fiber는 작아서 사용레이저로 개발하려면 보통 bulk로 성장시켜야 하기 때문에 LHPG 방법이 레이저 재료 개발을 위한 survey로서의 역할을 주로 하고 있다. 그러나 fiber 그 자체로도 Nd<sup>3+</sup>:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 처럼 fiber 레이저(Ref. 3)로 사용할 수 있고, laser diode로 pumping한 up-conversion laser (Ref. 4), 즉 적외선으로 가시광선 레이저를 얻을 수 있기 때문에 희토류(rare earth) 계통의 레이저 재료 개발 역시 활발히 연구되고 있다. Fiber laser는 LHPG 방법에 의한 다른 비선형 광학 fiber 소자 (modulation,

frequency mixing, harmonic generation 등)와 연결하여 사용할때 새로운 형태의 devices를 이루게 된다.

한편, 단결정 fiber를 사용한 새로운 물질 연구분야가 개척될 수가 있다. Fiber의 기하학적 구조를 이용하여 fiber를 잡아당기거나 stress를 가함으로써 bulk 에서 보기 힘든 분광학적 특성의 변화 (Ref. 1,5)를 쉽게 볼 수 있다. 현재로는 fiber의 길이가 5 - 6 cm 정도가 보통이지만 더 길어질 경우 이 광자(Two-photon) 흡수 현상을 쉽게 보게 될 것이다. 그리고 fiber의 waveguide 성질을 이용하여 여러가지 실험적 장점 (Ref. 6)을 가지고 있다. 예를들면, fiber의 끝으로 광을 집속하면 형광이나 라만산란광이 spectrometer에 쉽게 모아지고, 반대로 fiber 축에 수직으로 광을 집속하면 collection 효율이 좋아진다.

2) 비선형 광학재료, 고온초전도체 및 기타

(표 2)에서와 같이 레이저 재료 이외에도 여러종류의 고체 재료들을 LHPG 방법으로 성장시키고 있다. LiNbO<sub>3</sub> 경우 일본의 NTT 등에서 현재 90 - 200 μm 직경의 fiber를 45 cm 정도의 길이까지 성장시키고 있다. 기존 bulk 성장시에 생기기 쉬운 multi-domain 구조 대신 single domain을 갖게 되어 cladding을 하게 되면 LiNbO fiber는 매우 높은 SHG 효율을 갖게 된다. BBO (BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) 역시 매우 효율적인 새로운 SHG 재료로 등장하였고 200 - 1500 nm의 영역을 갖는 등 장점이 많아서 LiNbO<sub>3</sub>와 같이 중요한 비선형 소자로 개발되고 있다. 또한 손실이 작고 단단하고 (Ref. 7) 산란이 적어 좋다. 고온초전도체 분야에서도 단결정 성장연구를 많이 하고 있으며 Feigelson은 최근 LHPG 방법으로 Bi-Sr-Ca-Cu-O 고온초전도체(Ref. 8)를 성장시켰고, 직경 0.1 ~ 1 mm, 길이 12 ~ 80 mm를 얻었다. 또한 사파이어 fiber를 같은 방법으로 성장시켜 사파이어가 고온에 잘 견디고 적외선을 잘 전파시키므로 플라티늄 혹은 이리듐 그리고 알루미늄을 coating 시켜서 고온측정용 광섬유 온도계 (Ref. 9)를 제작하는데

Oxides	Material	Application
	LiNbO <sub>3</sub>	(Electro-Optic)
	BBO	( " )
	YIG	(Isolator)
	Li <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(Raman Device)
	Gd <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	(Ferroelastic)
	CaSc <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	(Property Evaluation)
	SrSc <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	( " )
	Nb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(Crystallographic study)
	BaTiO <sub>3</sub>	(ferroelectric)
	ScTaO <sub>4</sub>	( " )
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(Remote thermometry)
Fluorides		
	Ba F <sub>2</sub>	(IR Guiding)
	Ca F <sub>2</sub>	( " )
High melting metals and semiconductors		
	LaB <sub>6</sub>	(Cathode filament)
	Nb	(Superconductor)
	B <sub>2</sub> C	(Thermoelectric)

(표 2)

사용하고 있다. 그외에도 용융점이 높고 기존 bulk 성장 방법으로는 어렵거나 비용이 많이 드는 ScTaO<sub>4</sub> 등의 재료의 성장 (Ref. 10)에 사용되고 있다.

#### 4. 맺는 말

레이저 산업의 발달과 함께 국내에서도 레이저의 응용분야, 레이저 재료분야에 대한 관심이 증대되고 있다. 특히 오랫동안 연구개발되어온 고효율 CO<sub>2</sub> 레이저를 이용한 응용분야의 하나로서 LHPG 방법으로 레이저 재료성장을 시도하는 것은 광산업뿐 아니라 재료분야에서도 중요한 의미를 가지게 될 것이다. LHPG는 선진국에서도 시작한지 얼마되지 않고, 응용분야가 다양하므로 레이저 재료나 비선형 광학소자 개발, 광통신, 고온초전도체 분야 등에 공헌할 수 있게 될 것이다.

#### 참고문헌(References)

1. H. Liu, K-S. Lim, W. Jia, E. Strauss, W. M. Yen, A. M. Buoncristiani and C. E. Byvik, Opt. Lett. 13, 931 (1988).
2. R. S. Feigelson, J. Crystal Growth 79, 669 (1986).
3. J. Stone and C. A. Burrus, J. Appl. Phys. 49, 2281 (1978).
4. J. Stone, C. A. Burrus, A. G. Dentai, and B. I. Miller, Appl. Phys. Lett. 29, 37 (1976).
5. W. Jia, H. Liu, K.-S. Lim, and W. M. Yen, J. Lumin, 43, 323 (1989).
6. W. M. Yen, SPIE Vol. 1033, 3rd Inter. Conf. on Trends in Quantum Elec., 183 (1988).
7. Y. S. Luh, R. S. Feigelson, M. M. Fejer, and R. L. Byer, J. Crystal Growth 78, 135 (1986).

8. D. Gazit and R. S. Feigelson, J. Crystal Growth, 91, 318 (1988).
9. R. R. Dils, J. Appl. Phys. 54, 1198 (1983).
10. D. Elwell, W. L. Kway, and R. S. Feigelson, J. Crystal Growth 71, 237 (1985).
11. M. M. Fejer, J. L. Nightingale, G. A. Magel, and R. L. Byer, Rev. Sci. Instrum. 55, 1791 (1984).
12. K. M. Kim, J. Appl. Phys. 50, 1135 (1979).

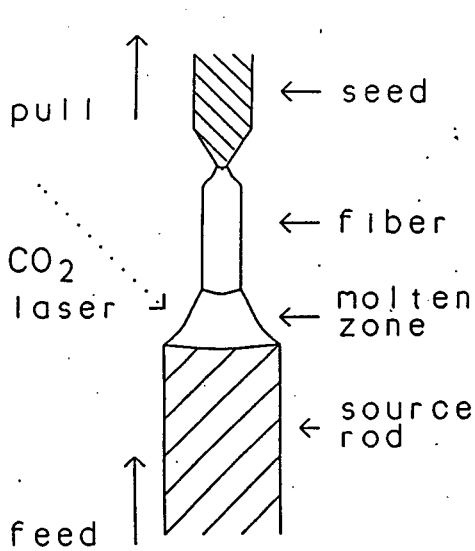


Figure 1. The laser-heated pedestal growth method. The CO<sub>2</sub> laser beam is focused symmetrically around the molten zone.

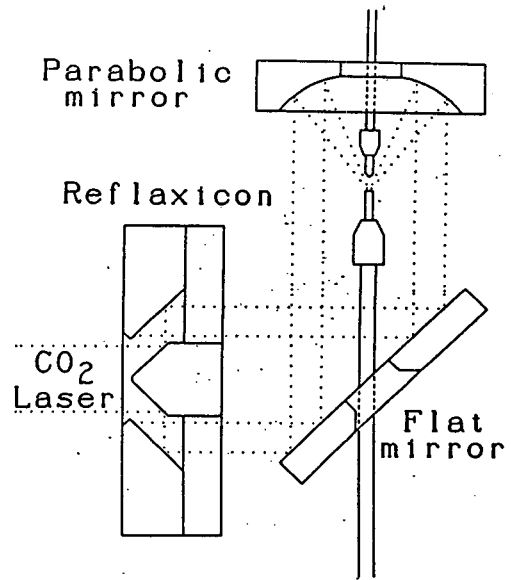
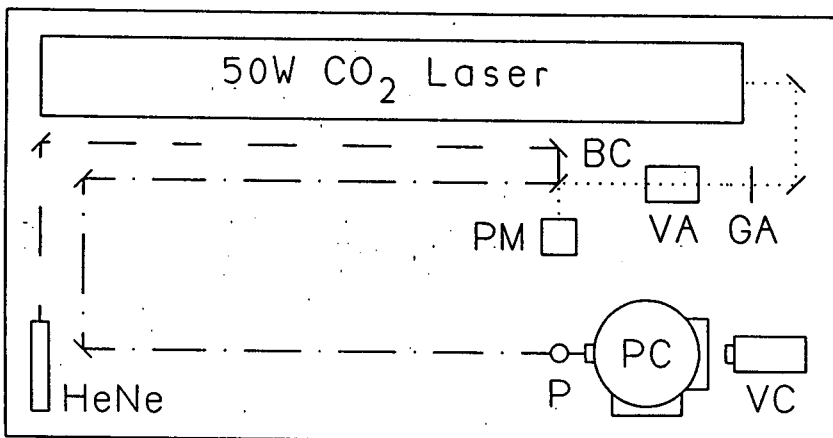


Figure 3. Fiber pulling optics inside the growth chamber to convert the beam to a doughnut mode and focus it



Vibration Isolated optical table

Figure 2. Layout of the fiber pulling apparatus. The abbreviations are as follows: GA - grid attenuator, VA - variable attenuator, BC - beam combiner, PM - power meter, P - periscope, PC - pulling chamber, and VC - video camera.