

Cr³⁺:BeAl₂O₄ 레이저 단결정 성장 및 Cr³⁺이온의 특성

유영문*, A.Yu.Ageyev, 정석중

Korea Research Institute of Chemical Technology

* ymyu@pado.kRICT.re.kr

초록

용액인상법에 의하여 Cr³⁺이온이 0.1-0.2% 주입된 Alexandrite (Cr³⁺:BeAl₂O₄) 단결정을 성장하고, 성장한 단결정을 이용하여 레이저 소자를 제조하였다. 고품질의 단결정을 성장할 수 있는 결정성장조건을 규명하고, Cr³⁺이온의 유효편석 계수를 계산하였으며, 결정 결함 및 분광 물성을 조사하였다.

결정성장 실험 결과, 유속 3 l/min의 질소분위기, 이리듐 도가니 및 <001>방위의 Alexandrite 단결정을 종자결정으로 사용하여 결정을 성장하는 경우 최적의 결정성장 조건은 인상속도 0.5-1.0 mm/hr와 회전속도 20-25 rpm이었다. 육성된 결정은 (100)면이 넓게 발달되었으며, (120)과 (010)면이 측면에 발달되는 판상의 직팔각기둥의 형태로 성장되었다. 결정결함으로써 parasite crystal의 형성과 경계면의 균열, striation, inclusion 등이 검출되었다. Alexandrite 단결정 내에 분포하는 Cr³⁺ 이온의 유효편석계수 k_{eff} 는 2.8로 계산되었다. 분광물성으로써 실온에서의 ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$ (689.6-489.3 nm), ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$ (489.3-311.3 nm) 천이에 의한 흡수를 확인하고, ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ (650-800 nm), ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ 에 의한 nophonon line R₁, R₂ (680.4, 678.5 nm) 및 ${}^2T_1 \rightarrow {}^4A_2$ (655.7, 649.3, 645.2 nm)의 형광방출 스펙트럼을 얻었으며, 형광수명은 0.264 ms로 조사되었다. 제조된 레이저 발진봉은 직경 6.3 mm, 길이 45 mm이었다.

1. 서론

Alexandrite는 Cr³⁺이온이 Al³⁺이온 자리에 치환형 불순물로 주입된 BeAl₂O₄ 단결정의 광물명이다. 이 결정은 천연에서 산출되고, 경도가 높고, 결정의 방위에 따라 적색과 녹색이 달리 나타나는 물성을 가지고 있으므로 고대로부터 보석으로 쓰여져 왔다. Alexandrite 단결정은 1965년 E.F.Farrell과 J.H.Fang⁽¹⁾이 용제법으로 3mm 크기의 결정을 처음 성장하여 분광물성을 측정하고 R-line 레이저 동작을 제안한 바 있고, 1976년 R.C.Morris 등⁽²⁾이 용액인상법 (Czochralski법)에 의하여 대형 및 양질의 결정을 성장하고 레이저 실험을 수행하였으나 3준위 레이저로써 4준위 레이저인 Nd:YAG 보다 성능이 우수하지 못하여 주목을 받지 못하였었다. 그 후 1979년 J.C.Walling 등⁽³⁾이 Alexandrite 단결정으로부터 vibronic transition 현상을 발견하면서 연속적으로 파장가변이 가능한 레이저로 주목을 받았으나 파장가변 범위가 좁아 실용화에 어려움을 겪어 왔다. 그럼에도 불구하고 Alexandrite 단결정은 높은 열전도도를 가지고, 내열충격성이 높으며, 편광의 유도방출을 발생하는 결정의 비등방성, 열유도 복굴절이 작은 특성을 보유하고 있으며, 긴 형광수명, 우수한 에너지 저장 능력과 넓은 개인선폭 등 우수한 분광물성을 가지고 있기 때문에 끊임없는 연구 개발이 이루어져 왔다. 최근 B.Pryor와 R.Frost⁽⁴⁾는 Alexandrite 단결정의 분광파장인 720-800 nm의 레이저를 조화와 변조함으로써 400-190nm의 CW near UV 레이저를 얻는데 성공하였고, metrology, medical diagnostics, high resolution printing, exposing photoresist, processing printed circuit boards 및 기타 UV/VUV 응용 등의 용도로 실용화되고 레이저 시장 진입이 이루어지고 있어 최근 다시금 주목을 받고 있다.

우리나라에서는 1992년 저자 등⁽⁵⁾에 의하여 Alexandrite에 대한 결정성장 연구가 상세하게 이루어진 바 있고, EPR 및 NMR에 의한 Nuclear Quadrupole Interaction 등⁽⁶⁾⁽⁷⁾에 대한 연구보고가 이루어진 바 있는데, 최근 본 연구실에서는 Alexandrite 단결정 내에 분포하는 Cr³⁺이온의 농도 변화에 대한 새로운 실험 결과를 얻었기에 이를 보고하고자 한다.

2. 실험

순도가 995-99.995%인 Al_2O_3 , Cr_2O_3 및 BeO 분말 시약을 사용하여 $Be(Cr_xAl_{1-x})_2O_3$ (단, $0 < x < 0.2$)의 조성이 되도록 한 후 0-0.75 wt% BeO를 증발손실량 보정을 위하여 더 첨가한 후 1200°C에서 5시간 동안 소결하여 결정성장용 다결정을 합성하였다. 합성된 다결정을 직경 50 mm, 높이 50 mm 크기의 이리듬 도가니에 충전한 다음, 유속 1.5 l/min의 질소분위기 속에서 40kW, 10kHz의 고주파로 유도가열한 후, 음액인상법에 의하여 단결정을 성장하였다. 인상속도와 회전속도는 각각 0.5~15 mm/hr와 10~35 rpm의 범위내에서 조절하였고, 종자결정은 <001>방위의 Alexandrite 단결정을 사용하였다.

결정구조동정과 결정방위의 결정은 X선 회절에 의하여 수행하였다. (001), (010)의 방위를 갖는 박편(두께 1mm)을 제조한 후 편광현미경에 의하여 결정결합을 평가하여 최적 결정성장 조건을 규명하였다. Scanning Electron Microscope JSM-840 Camebax SX-50를 사용하여 결정화 분률에 따르는 Cr^{3+} 이온의 농도 변화를 측정하고 유효편석계수 k_{eff} 를 계산하였다.

분광분석용 시료로써 (100), (010), (001)면을 갖는 직육면체(크기 15x10x5 mm³, 23x14x10 mm³)를 광학연마하여 제조하였다. UV/VIS-Near IR 분광기로 200~1200 nm 범위에서 결정축에 따르는 흡수스펙트럼의 변화를 측정하였다. 형광방출 스펙트럼은 Ar 레이저로 여기하여 분광기로 받아 광증배관로 받아 형광방출의 세기를 측정하였다. 형광수명은 50nm pulse폭의 Xenon Flashlamp로 여기한 후 분광기를 통해 해당하는 형광신호를 광증배관으로 검지하고 Digital Storage Oscilloscope로 측정하였다. 성장된 단결정을 이용하여 직경 6.3 mm, 길이 45 mm의 레이저 발진봉을 제조하고, 가공정밀도를 평가하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

양질의 결정성장 조건은 BeO의 순도는 최소한 99.99% 이상이어야 하고, BeO의 증발보상은 인상속도 및 Cr^{3+}/Al^{3+} 이온의 치환비에 영향을 받았다. Cr^{3+} 이온은 Alexandrite 단결정 내에서 균일하게 분포하지 않으며, 처음 성장된 결정 중에는 많이 분포하고 결정성장이 진행됨에 따라 농도가 낮아지는 현상을 나타내었는데 이 때 Cr^{3+} 이온의 유효편석계수는 Relley-Pfann식에 의하여 분석한 결과 $k_{eff} = 2.8$ 로 계산되었다. Striation은 용액을 향하여 완만하게 볼록한 형상을 나타내고 있었으며, 따라서 농도측정 결과와 일치되게 주기적으로 Cr^{3+} 이온의 농도 고저현상을 반복하면서 Cr^{3+} 이온의 농도가 점진적으로 낮아지는 것이 확인되었다. 성장된 결정형과 Parasite crystal과 inclusion의 형성 양태는 Alexandrite 단결정이 smooth 계면성장을 하는 특성을 보여주고 있다.

흡수스펙트럼의 측정 결과 (100), (010), (001)면에서의 최대 흡수는 각각 415-421nm에서, 두 번째 최대 흡수는 566-573nm 파장영역에서 선폭확대된 흡수가 관찰되었으며, 650-800 nm의 선폭확대된 형광방출과 680.4, 678.5 nm 및 655.7, 649.3, 645.2 nm의 예리한 형광방출 스펙트럼이 얻어졌다. 755 nm에서의 형광수명은 0.264 ms로 조사되었다. 제조된 레이저 발진봉의 크기는 직경 6.3 mm, 길이 45 mm이고, 광축은 $\langle 001 \rangle \pm 1^\circ$, 평면정도 $\lambda/2$ 로 평가되었다.

References

1. E.F.Farrell and R.E.Newnham, Am. Min., 50, 1972 (1965)
2. R.C.Morris and C.F.Cline, US.Pat., 3997853 (1976)
3. J.C.Walling et al., Opt.Lett., 4, 182 (1979)
4. B.Pryor and R.Frost, Laser Focus World, 35(10), 73 (1999)
5. 유영문 등, 한국결정학회지, 3(2), 111-119 (1992)
6. T.H. Yeom et al., J. Phys. : Condens. Matter, Vol.7, 6117-6123 (1995)
7. ibid., Zeitschrift Naturforschung A ; Phys. Sci, Vol. 53 (6/7), 568-572 (1998)