

## 레이저 단결정 성장, 분광물성 및 광소자 제조

### Crystal growth, spectroscopic properties and fabrication of elements for laser applications.

한국광기술원 유영문, 최상삼

조선대학교 신용진, 최성휴, 김진태

#### I. 서론

최근 우수한 beam quality, 초소형·경량화, 고효율·고출력, 제조 공정의 단순성 등의 장점을 가지고 있는 DPSSL (diode pumped solid state laser), microchip 레이저, RGB 레이저 등에 대한 연구가 활발해지고 있다. 섬광구동에 의한 대출력 레이저는 기기의 크기, 중량 등이 크므로 diode pumping 구동에 의한 중·저출력 소형 레이저가 장비의 이동성 및 넓은 응용성 등에 이점이 있다. 적(R), 녹(G), 청(B)색의 microchip RGB laser가 실현된다면 선명한 색상으로 실시간 동영상 게시 등이 가능해지므로 projection TV, 영화관, 광고 및 안내 선전판, 옥내·외에서의 영상쇼 등 신영상 산업에 대규모 기술 혁신을 가져올 것으로 기대되고 있다. 기존의 RGB laser로써 Nd:Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (Nd:YAG), Ar 및 Kr 레이저 등이 있으나 유사RGB로써 천연 색상의 구현이 어렵고, 낮은 beam quality, 대형장치 (100cm x 70cm x 130cm) 및 대중량(100~200 kg), 저효율, 제조 및 운용 등에 많은 문제점을 안고 있다.

고출력 DPSSL 및 microchip 레이저에 주로 Nd:YAG, Nd:YVO<sub>4</sub>가 이용되고 있지만 초소형 중·저출력 microchip 레이저에서는 Nd:LaSc<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (Nd:LSB), Nd:YCa<sub>4</sub>O(BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (Nd:YCOB) 등이 새로운 후보재료로써 고려되고 있다. Yb:YAG 단결정은 thin disk high power laser로써 응용성을 가지고 있다. 가시광 발전을 위한 DPSSL의 공진기는 Nd:YVO<sub>4</sub> 등 근적외선 영역의 laser결정과 KTiOPO<sub>4</sub>, LiB<sub>3</sub>O<sub>5</sub>, β-BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 등 파장변환용 비선형결정으로 구성된다. 한편 laser 및 비선형 특성을 한 매질 안에 보유하고 있는 self-frequency doubling (SFD) 결정은 공진기 구성을 간단하게 할 수 있는 장점을 가지고 있다. Nd:YCOB 결정은 SFD 결정으로써 자유로운 희토류이온 치환이 가능하며, 큰 비선형광학계수 (~1.1 pm/V), 넓은 투과 범위 (215~2600 nm), 높은 damage threshold (~1 GW/cm<sup>2</sup>) 등 우수한 비선형광학 특성을 나타내면서, 내수성이 크고, 성장속도가 빠르고 대형 결정성장이 가능한 것 등 많은 장점을 가지고 있다<sup>1-2)</sup>.

그러므로 본 연구에서는 용액인상법에 의해 양질의 Nd:YAG, Nd:YVO<sub>4</sub>, Nd:YCOB 단결정 성장조건을 규명하고, 성장된 결정의 분광물성을 조사하며, 성장시킨 단결정을 정밀하게 결정 가공하여 각종 파장의 레이저 소자를 각각 설계하고 시제품을 제조하고자 시도하였다.

#### II. 실험 방법

##### II-1. 단결정 성장

결정성장용 원료로 순도가 99.99%인 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub>,

B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 그리고 Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분말을 사용하였다. 충분히 건조된 각 결정성장용 원료를 이용하여 화학조성식 (Nd<sub>0.04</sub>Y<sub>0.96</sub>)<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, Nd<sub>0.05</sub>Y<sub>0.95</sub>VO<sub>4</sub>, (La<sub>0.85</sub>, Nd<sub>0.15</sub>)Sc<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 및 Nd<sub>0.05</sub>Y<sub>0.95</sub>Ca<sub>4</sub>O(BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>가 되도록 ± 0.001 g의 오차 범위 내에서 채취, 혼합한 후 1200℃에서 다시 6시간 동안 고상반응시켜 단상의 Nd:YAG, Nd:YVO<sub>4</sub>, Nd:LSB 및 Nd:YCOB 다결정 원료를 제조하였다.

합성된 다결정을 직경 50 mm, 높이 50 mm인 이리듬 도가니에 넣고, 100 kHz의 고주파를 열원으로 하여 용액인상법(Czochralski법)에 의하여 결정성장하였다. 알루미늄 및 지르코니아 내화물을 설치하여 결정성장부의 온도구배를 적절하게 조절하였다. 결정성장 분위기는 2 l/min의 질소를 흘려줌으로써 중성분위기를 조성하였다. 종자결정은 <111> 방향의 YAG, <001>의 YVO<sub>4</sub> 및 Nd:LSB, <010>의 YCOB를 사용하였다. 원료를 용융한 후 meniscus의 형상을 관찰하며 결정성장공정에 따라 단결정을 성장하였다. 이 때, 성장속도는 0.5~5 mm/h 그리고 회전속도는 0~40 rpm의 범위에서 조절하였으며, 실온까지의 냉각속도는 150~200 °C/h로 하였다.

## II-2. 결정결합 및 분광물성의 평가

성장한 결정으로부터 시료를 채취하여 분말법에 의하여 X선 회절 패턴을 구하였다. 결정성장 방향에 수직인 방향으로 절단, 연삭 및 경면연마하여 두께 1 mm의 박편을 제조한 다음, 편광현미경으로 결정결합을 관찰하고, UV/VIS spectrophotometer (UV-2100, Shimadzu)로 흡수 스펙트럼을 측정하였다, 또한 fluorescence spectrophotometer를 이용하여 형광방출 스펙트럼 및 형광수명을 측정하였다.

## II-3. 결정가공 및 광소자의 제조

X선 및 cornscopy법으로 성장된 단결정에 대한 결정축 및 광축을 결정하고, 레이저 매질로서의 응용을 위한 광소자 설계, 정밀 절단, 연삭, 연마, 코팅, drilling 등의 공정을 거쳐 microchip Laser 소자를 제조하였으며, 소자의 가공정밀도를 평가하였다.

# III. 결과 및 고찰

## III-1. 결정성장 실험 결과

성장된 단결정의 사진을 Fig. 1에 나타내었다. 성장된 결정은 연한 보라색으로 투명했으며, 최대 직경이 20-35 mm, 길이 40-100 mm, 무게는 62~100 g으로 용액의 약 30~60%가 결정화되었다. 질소분위기하에서 Nd:YAG의 경우 양질의 결정을 성장하기 위한 최적 성장속도는

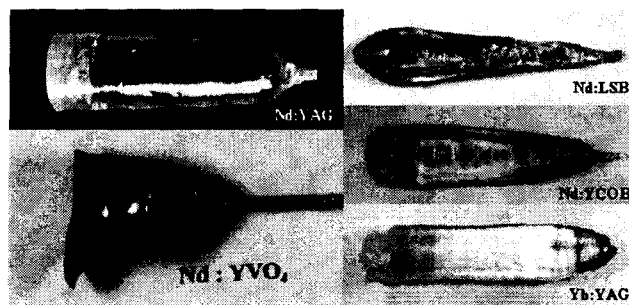


Fig. 1. Photographs of laser crystals grown by Czochralski method.

Nd 이온의 주입농도의 함수로써 0.5~2 mm/h이고, 그밖의 결정은 성장속도 1.5~2 mm/h, 회전속도 10~20 rpm이 최적의 성장조건임을 확인되었다.

### III-2. 성장된 단결정의 분광 물성

성장된 단결정의 중요한 물리화학적 물성 및 분광물성을 요약하여 Table 1에 나타내었다. Nd이온이 활성이온으로 주입된 경우 모두 808 nm에서 강한 흡수를 나타내었으나 huntite구조의 Nd:LSB 단결정의 경우 808 nm 파장영역에서 강하고 넓은 흡수를 나타내었다. LSB단결정은  $[BO_3]$  삼각면체가  $[ScO_6]$ 의 8면체와  $[La(Nd)O_6]$ 의 8면체를 연결하고 있다. 여기에서  $[ScO_6]$  8면체는 변형되지 않는 8면체이지만  $[La(Nd)O_6]$ 의 8면체는 심하게 변형된 8면체를 형성한다. 이 변형된 8면체의 작용에 의해 흡수대의 폭이 넓어지게 된다. 또한  $[BO_3]$  삼각면체에 의해  $[NdO_6]$  8면체간의 상호작용이 크게 격리되고, 결정장 강도는 약해지기 때문에 흡수가 강하게 일어난다. 이 강한 흡수대로 인하여 단결정이 pumping광을 효과적으로 흡수하며, 넓은 흡수대로 인하여 장시간 LD를 구동할 때 발생하는 thermal wavelength drift의 효과를 감소되고, 레이저 출력의 안정화 효과가 기대된다. 형광 방출 스펙트럼 또한 동일한 패턴을 나타내었으나 Nd:LSB 단결정은 890, 1063, 1173, 1253 nm에서 형광방출의 중심파장으로 하는 넓은 폭의 방출선이 나타났다. 이것은 각각  $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ ,  $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ ,  $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ,  $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  전이에 의해서 발생한 것으로써 넓은 폭의 형광방출선이 나타난 것은 흡수스펙트럼에서 설명한 바와 마찬가지로 Nd:LSB의 결정구조에 기인하는 것이다.

Yb:YAG 단결정은 940 nm, 970 nm 및 1030 nm 영역에서 선풍확대된 강한 흡수가 나타났으며, 형광방출스펙트럼은 1031 nm와 1051 nm를 peak로 하고 1020~1050 nm영역에서 선풍확대된 강한 방출선을 나타내었다. 1031 nm와 1051 nm에서의 peak는 각각  $^2F_{5/2}(1) \rightarrow ^2F_{7/2}(3)$  및  $^2F_{5/2}(1) \rightarrow ^2F_{7/2}(4)$  전이에 의한 형광방출선으로 분석되었다. Yb<sup>3+</sup> 이온의 형광수명은 0.81~

Table 1. Physico-chemical and optical properties of laser crystals

	Nd:LSB	Nd:YVO <sub>4</sub>		Nd:YAG
Nd <sup>3+</sup> Doping Level (%)	15	1.1	3.0	1.1
Nd 농도 (atoms/cm <sup>3</sup> )	5.1 x 10 <sup>20</sup>	1.5 x 10 <sup>20</sup>	4.5 x 10 <sup>20</sup>	1.4 x 10 <sup>20</sup>
Crystal Structure	Monoclinic	Tetragonal	Tetragonal	Cubic
Melting Point (C)	1600	1825	1825	1950
Mohs Hardness	7	45	45	8.5
열전도도 (W cm <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	0.028	0.052	0.052	0.13
굴절률	1.82	1.97	1.97	1.82
형광수명 (sec)	118	98	98	240
유도방출 단면적 (cm <sup>2</sup> )	1.3 x 10 <sup>-19</sup>	9.8 x 10 <sup>-19</sup>	9.8 x 10 <sup>-19</sup>	3.3 x 10 <sup>-19</sup>
Polarization	-	-	-	none
Absorption bandwidth (nm)	3.0	1.5	1.5	0.8
Gain Bandwidth (nm)	4.0	1.0	1.0	0.7
Absorption Length (m)	109.9	321.5	90.1	1176.5
Maximum Cavity Length for Single Mode Operation (m)	76.6	268.5	274.2	462.5
Slope Efficiency	63.0	54.6	25.0	30.0
Saturation Intensity (W cm <sup>-2</sup> )	12 x 10 <sup>3</sup>	2 x 10 <sup>3</sup>	2 x 10 <sup>3</sup>	2.4 x 10 <sup>3</sup>

2.62 ms 범위의 값을 갖는 것으로 측정되었다.

### III-3. 레이저 광소자의 제조

성장된 단결정을 이용하여 제조한 레이저 광소자의 예를 Fig. 2에 나타내었다. 광소자 제조를 위해 결정가공설계 → 결정절단 → 결정연삭 → 결정연마 → 결정가공평가의 결정가공 공정을 거쳐 제조하였다. 결정가공설계시 각 결정에 따르는 결정축 및 광학축 간의 관계를 규명한 다음 X선 및 광학적 측정을 병행하면서 결정가공을 수행하였으며, Nd:YCOB 단결정의 경우 굴절률의 분산을 측정하여 다음 RGB 파장발생을 위한 위상정합조건을 계산하여 결정가공 설계를 하였다. Nd:YCOB은 단사정계이므로 결정학적 b축과 광학적 -Y축이 일치하며, 결정학적 c 축과 광학적 X축 간의 각도는 12도, 결정학적 a축과 광학적 Z축 간의 각도는 23도 이었다. Nd:YCOB의 RGB 레이저광의 발진을 위한 type-I 위상정합조건을 계산한 결과 적색, 녹색 및 청색 레이저용 광소자 제조를 위한 Nd:YCOB 단결정의 위상정합각은  $\phi = 16.40^\circ$ ,  $33.95^\circ$  및  $\theta = 22.59^\circ$  로 각각 계산되었다. 결정가공 평가시험 결과 제조된 소자는 평면정도  $\lambda/6$ 의 정밀도로 가공되었음이 확인되었다.

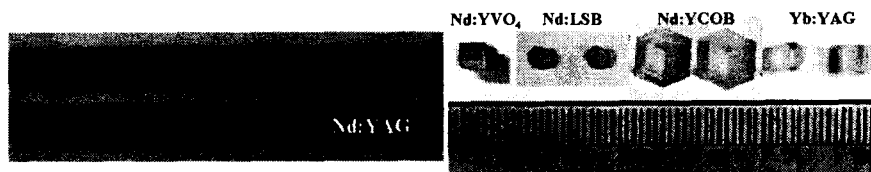


Fig. 2. Laser elements fabricated from the grown crystals.

### IV. 결론

용액인상법에 의해 Nd:YAG, Nd:YVO<sub>4</sub>, Nd:LSB, Nd:YCOB 및 Yb:YAG 단결정을 성장하였다. 성장된 결정은 투명성이 양호하고, growth line와 벽개면 등이 결정학적 특성이 잘 발달된 결정이었으며, 광산란을 일으키는 결정결함이 존재하지 않는 양질의 결정으로 평가되었다. 고품질의 결정을 얻기 위한 최적의 성장조건은 질소 분위기하에서 Nd:YAG의 경우 성장속도 0.5~1.0 mm/h이었고, 그 밖의 결정은 성장속도 1.5~2.0 mm/h, 회전속도 10~20 rpm이었다. 성장한 각 결정의 흡수, 형광방출 특성 및 형광수명을 측정하였으며, 결정축과 광축 간의 관계를 보완하여 보다 진보된 축간 관계식을 설정하고 레이저기에 응용될 수 있는 광기능소자를 제조하였다. 또한 적색, 녹색 및 청색 레이저용 Nd:YCOB 단결정의 위상정합각을 계산하였다. 제조된 광소자는  $\lambda/6$ 의 평면정도의 정밀도로 제조된 것으로 평가되었다.

### V. 참고 문헌

1. W. K. Jang, et al: Second harmonic generation in doped YCOB, Proc. Conf. Lasers and Electro-optics, San Francisco, CA, 522-523 (1998)
2. G. Aka, et al: A new nonlinear and self-frequency doubling crystal with congruent melting Ca<sub>4</sub>NdO(BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (GdCOB), Eur. J. Solid State Inorgan. Chem., 33, 727-736 (1996)