

용액인상법에 의한 Nd:LaSc₃(BO₃)₄ 단결정 성장 연구

이성영 · 김병호 · A.Y. Ageyev* · 정석종* · 유영문*

고려대학교 재료공학과, *한국화학연구소

Crystal Growth of Nd:LaSc₃(BO₃)₄ by Czochralski Method

S. Y. Lee, B. H. Kim, A.Y. Ageyev*, S. J. Jeong* and Y. M. Yu*

Department of Material Engineering, Korea University

*Korea Research Institute of Chemical Technology

요 약

용액인상법에 의하여 Nd³⁺ 이온이 15 at% 주입된 LaSc₃(BO₃)₄ 단결정을 성장하였다. 최적의 결정성장 조건하에서 성장된 결정은 결정형이 잘 발달되고 보라색 투명하였다. 편광 현미경에 의한 결정결함 분석결과 성장된 결정 중심부에서 0.1 mm 크기의 기포가 검출되었고, B₂O₃가 증발하여 결정에 증착된 shoulder 부위에서는 균열이 발생되었으나 body에서는 결함이 검출되지 않았다. X 선 회절에 의하여 cell parameter를 측정된 결과 a=7.73 Å, b=9.85 Å, c=12.05 Å, β=105.48° 및 공간군 C2/c의 monoclinic 구조로 분석되었다. 양질의 단결정을 성장하기 위한 결정성장 요소는 회전속도 10 rpm, 인상속도 1.5 mm/h이었다. 성장된 결정은 808 nm에서 강하고 넓은 흡수대와 1050~1080 nm에 걸친 형광 방출대가 관찰되었다. 성장된 결정을 이용하여 직경 3 mm, 두께 1 mm 크기의 micro-chip laser 소자의 제조기술을 확립하였다.

Abstract

Nd:LaSc₃(BO₃)₄ single crystals doped with 15 at% of Nd³⁺ ions were grown by Czochralski Method. Boules of grown crystals under the optimum conditions were violet and transparent with good crystal form. It was detected that there were micro-bubbles with the size of 0.1 mm in the center of the crystal and cracks at the shoulder of crystal because of deposition with B₂O₃. It was analyzed that lattice parameters of grown crystal were a=7.73 Å, b=9.85 Å, c=12.05 Å and β=105.48° in monoclinic structure with space group of C2/c. The optimum growth parameters for high quality of single crystals were 1.5 mm/h of pulling rate and 10rpm of rotation rate. Also it was measured that there were strong and wide absorption band near 808 nm and broad emission band from 1050 to 1080 nm. Micro-chip laser devices with 3 mm in diameter and 1 mm in thickness were fabricated from the grown crystals.

1. 서 론

Nd:LaSc₃(BO₃)₄ (Nd:LSB) 단결정은 concentration quenching 없이 최대 50 at%까지 Nd³⁺ 이온을 주입하는 것이 가능하며, laser gain이 크고, 808 nm 파장의 레이저 다이오드로 광펌핑에 의한 구동이 가능하므로 고효율 LD pumped solid state micro-chip laser 소자로 주목받고 있는 최신의 레이저 매질이다.¹⁾

RAI₃(BO₃)₄(R=희토류 원소)는 비조화용융을 하고 용액이 유리화 경향이 크기 때문에 결정성장이 매우 어렵고 용액성장법에 의해서 결정성장이 가능하지 만 1 mm/day의 느린 속도로 성장해야 하기 때문에 경제성을 상실하는 등 많은 문제를 가지고 있다.²⁾

그러나 1988년 Laptex에 의하여 Al³⁺ 이온을 Sc³⁺ 이온으로 치환함에 의해 격자의 안정화를 증가시키고, melt의 유리화 경향을 감소시킬 수 있는 것이 처

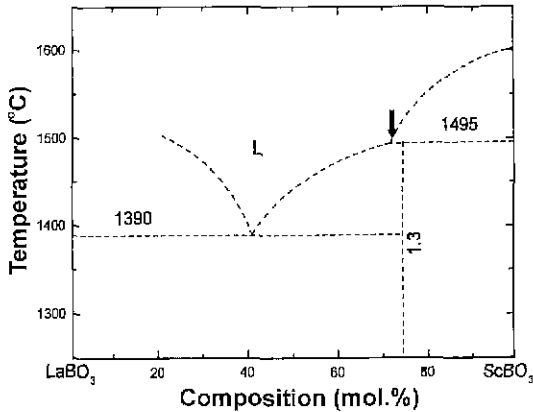


Fig. 1. Phase diagram of the LaBO₃-ScBO₃ system.

음으로 보고되었다.³⁾ 이것은 용액인상법에 의해 빠른 성장속도로 LSB 단결정을 성장시킬 수 있음을 의미하므로 borate 단결정 성장에 큰 진보를 가져오게 하는 것이었다.

그럼에도 불구하고 Fig. 1에 나타난 LaBO₃-ScBO₃ 계의 상태도에서 알 수 있는 바와 같이 LSB는 비조화용융을 하며, B₂O₃의 증발이 심하므로 화학양론 조성의 수정 및 휘발손실 보상 등 여전히 극복해야 하는 많은 기술적 문제들을 가지고 있어 양질의 Nd:LSB 단결정을 성장하는 연구 보고가 거의 이루어지지 못하여 왔다.

본 연구실에서는 최근 용액인상법에 의하여 수정된 용액 조성으로부터 양질의 Nd:LSB의 단결정을 성장하고 결정결합 및 분광물질을 조사하였으며, microchip 레이저 소자 제조기술을 확립하였다. 그러므로 본 논문에서는 양질의 Nd:LSB 단결정의 성장에 대하여 보고하고자 한다.

2. 실험방법

2-1. 원료분말 및 조합

결정성장용 원료로서 순도가 99.99%인 La₂O₃, Nd₂O₃, Sc₂O₃, H₃BO₃ 분말을 사용하였다. 알루미늄 도가니에 각각의 희토류 산화물을 채운 후 전기로에서 1200°C에서 10시간 동안 air 분위기로 하소한 후 원료로 사용하였다.

도가니의 내용적을 측정하고, 단결정의 밀도와 용융시 부피팽창을 고려하여 용융후 도가니에 대한 충

전율이 약 95% 정도가 되도록 원료 소요량을 계산하였다. 충분히 건조된 산화물을 필요량으로부터 ±0.01 g의 오차를 가지고 La_{0.95}Nd_{0.15}Sc_{2.9}(BO₃)₄의 조성이 되도록 각각 평량한 후 ball mill에서 균일 혼합하였다. 평량시 조성에 B₂O₃의 휘발손실을 보상하기 위하여 9~10% 범위에서 B₂O₃를 과량 첨가하였다. Crucible의 크기에 일치하는 다결정 pellet을 제조하기 위하여 혼합 및 2000 kg/cm²의 압력으로 냉간 정수압 성형한 후, 1200°C에서 8시간 동안 소결하여 결정성장용 다결정을 합성하였다.

2-2. 결정성장

합성된 다결정을 직경 50 mm, 높이 50 mm 크기의 Indium 도가니에 충전한 다음, 알루미늄 홀더에 종자결정을 장착하고, 온도구배의 제어를 위하여 200°C에서 10시간 건조한 알루미늄 내화물을 사용하여 결정성장부를 조립하였다.

유속 3 l/min의 질소분위기 속에서 6 시간 정도 도가니를 가열하였을 때 합성된 다결정이 용융되고 있음을 관찰 할 수 있었다. 종자결정은 도가니를 가열함과 동시에 회전을 시작하였다. 도가니 속에서 다결정이 충분히 용융된 후에 종자결정을 용액표면까지 하강하였고, 고주파 유도가열의 출력전압을 조절하여 가장 적당한 온도에 도달한 다음 용액과 접촉시켰다. 종자결정과 접촉된 부분에서 용액의 결정화가 일어난 후 단결정의 인상을 실시하였다. 인상속도와 회전속도는 각각 0.5~3 mm/h와 10~50 rpm의 범위 내에서 조절하였으며 종자결정으로 <001> 방위의 LSB 단결정을 사용하였다. 성장한 단결정의 길이가 95 mm에 도달 할 때까지 단결정을 성장한 다음 고주파 유도가열기의 출력전압을 서서히 증가하여 용액으로부터 성장된 단결정을 분리하였다. 결정성장 후 6시간에 걸쳐 서냉을 실시하였다.

2-3. 결정 평가

성장한 결정으로부터 초소형 결정시료를 채취하여 CAD4 Single Crystal Diffractometer를 이용하여 lattice parameter를 측정하였고, 분말법에 의하여 X선 회절 패턴을 구하였다.

결정성장 방향에 수직한 방향으로 절단, 연삭 및 경면연마하여 두께 1 mm의 박편을 제조한 다음 UV/

VIS spectrophotometer(UV-2100, Shimazu)로 190~900 nm 범위에서 흡수스펙트럼을 측정하였다. 또한 이 박편시료를 이용하여 808 nm 파장의 Laser Diode를 펌핑source로 하고, PMT tube를 detector로 하여 형광방출 스펙트럼을 측정하였다.

성장된 단결정을 결정성장 방향에 수직한 방향으로 정밀하게 절단, 연삭, 연마, 코팅, drilling 공정을 거쳐 microchip laser 소자를 제조하였으며, 소자의 가공정밀도를 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 성장된 단결정

<001> 방위의 LSB 단결정을 증자결정으로 사용하여 성장된 단결정을 Fig. 2에 나타내었다.

양질의 단결정을 성장하기 위한 조건은 유속 3 l/min의 질소 분위기에서 회전속도는 10 rpm이었으며, 최적의 성장속도는 1.5 mm/h로 나타났다. 결정의 성장속도가 10 rpm 보다 빠르거나 1.5 mm/h 이상의 인장속도로 성장하는 경우 용액이 불안정해져 결정결함이 크게 증가하였다. 결정의 성장속도가 1.5 mm/h 이하인 경우 결정의 투명성 및 결정형이 향상되는 경향을 나타냈으나 B₂O₃의 휘발이 많아짐으로서 결정의 균열이 더욱 많이 발생하는 것이 관찰되었다. Fig. 2에 나타낸 Nd:LSB 단결정은 최대 직경 16 mm, 길이 95 mm, 무게 40.05 g으로 보라색 투명하였으며, 결정형이 잘 발달되어 양질의 결정이 얻어졌음을 확인 할 수 있었다. 성장된 결정으로부터 성장 방향에 대해 수직 및 평행한 박편시료를 채취하여 정면연마 한 후 편광현미경에 의해 결정결함을 분석

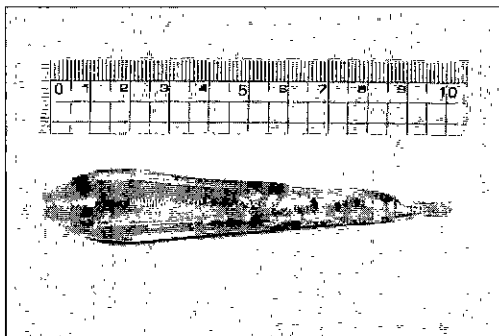


Fig. 2. As grown Nd:LSB crystal.

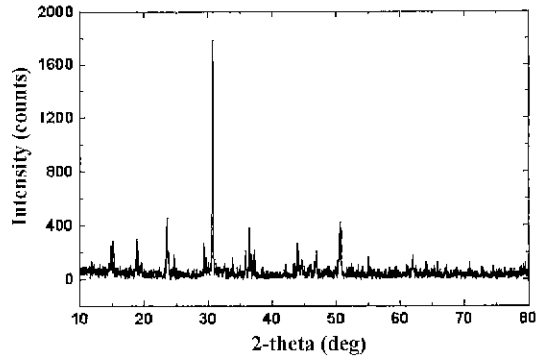


Fig. 3. The X-ray powder diffraction pattern of Nd:LSB crystal.

한 결과 성장된 결정의 중심부에서 약 0.1 mm 크기의 미세 기포가 검출되었으며, 결정성장 중에 용액으로부터 증발한 B₂O₃가 성장하는 결정의 shoulder에 증착됨으로서 결정의 내부에 균열이 발생되었으나, body에서는 균열이 발생되지 않았다.

3-2. X-ray 구조 분석

본말법에 의하여 측정된 X선 회절 패턴을 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3의 각 peak에 대하여 indexing한 결과를 Table 1에 나타내었다. CAD4 Single Crystal Diffractometer를 이용하여 lattice parameter를 측정한 결과 a=7.73 Å, b=9.85 Å, c=12.05 Å, β=105.4°의 monoclinic 구조로 확인되었다.

고상반응 실험으로부터 Nd³⁺ 이온이 주입되지 않은 단결정은 공간군 C2/c의 monoclinic 구조를 가지나, La³⁺ 이온을 Nd³⁺ 이온으로 100% 치환한 NdSB 단결정은 Trigonal 구조를 갖는 것이 확인되었다. 이상의 실험 결과로부터 본 연구에서 성장한 Nd³⁺ 이온이 15 at% 주입된 LSB 단결정은 2C/c의 공간군의 huntite 구조를 가지며, monoclinic 구조에 속하는 것으로 확인되었다.

3-3. 흡수스펙트럼

Fig. 4에 흡수스펙트럼의 측정 결과를 나타내었다. 808 nm 파장영역에서 강하고 넓은 흡수를 보이고 있다. huntite 구조의 Nd:LSB 단결정은 [BO₃] 삼각형이 [ScO₆]의 8면체와 [La(Nd)O₆]의 8면체를 연결하고 있다. 여기에서 [ScO₆] 8면체는 변형되지 않는 8면체이지만 [La(Nd)O₆]의 8면체는 심하게 변형된 8

Table 1. X-ray powder diffraction data for Nd:LSB

2θ	d _{hkl}	I/I ₀	hkl			2θ	d _{hkl}	I/I ₀	hkl		
			h	k	l				h	k	l
14.856	5.9633	12.44	1	1	0	44.093	2.0539	7.63	2	2	-5
15.169	5.841	14.87	-1	1	1	44.609	2.0313	7.18	2	4	-2
18.893	4.6972	17.66	-1	1	2	44.683	2.0281	7.23	3	3	-1
19.488	4.5552	6.25	0	2	1	46.789	1.9416	12.25	1	3	-5
23.618	3.7671	23.86	1	1	2	46.914	1.9367	8.39	0	0	6
23.808	3.7374	11.81	2	0	0	48.751	1.868	5.67	4	0	0
24.656	3.6107	10.62	2	0	-2	50.383	1.8112	11.69	2	2	-6
29.312	3.047	14.87	2	2	-1	50.536	1.8061	17.72	2	4	-4
29.657	3.0124	8.26	1	3	0	50.669	1.8017	19.96	0	2	6
29.986	2.98	5.85	2	2	0	50.804	1.7972	8.41	4	2	-2
30.684	2.9138	100	2	2	-2	55.045	1.6684	8.34	4	2	1
31.194	2.8673	6.46	1	1	-4	55.210	1.6637	5.47	4	2	1
31.960	2.8003	5.55	2	0	2	61.828	1.5006	7.47	-5	1	1
32.530	2.7526	5.67	2	2	1	62.004	1.4968	7	4	4	-3
32.600	2.7468	5.79	2	2	1	63.962	1.4556	7.77	4	4	-4
33.823	2.6502	9.44	2	2	-3	65.850	1.4184	4.62	2	6	2
33.910	2.6436	5.21	2	2	-3	67.000	1.3968	3.94	2	6	-4
35.787	2.5092	10.33	0	2	4	67.200	1.3931	4.12	0	2	8
36.441	2.4656	17.06	0	4	0	70.700	1.3325	4.14	2	2	7
36.703	2.4486	9.63	2	2	2	74.550	1.2729	4.98	1	7	-4
37.153	2.42	11.74	1	1	4	78.630	1.2168	3.64	5	5	-2
37.243	2.4144	10.82	3	1	0	78.890	1.2134	4.44	5	5	-2
41.985	2.152	6.75	2	2	3	79.220	1.2095	4.1	1	1	9
43.480	2.0814	7.47	2	4	-1	79.220	1.2064	4.55	-5	1	8
43.980	2.0589	11.04	2	4	0						

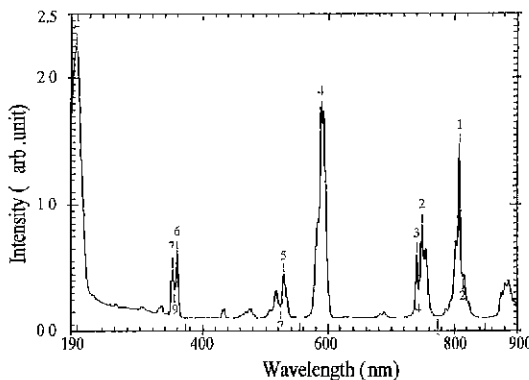


Fig. 4. Absorption Spectrum of Nd:LSB crystal.

면체를 형성한다. 이 변형된 8면체의 작용에 의해 흡수대의 폭이 넓어지게 된다. 또한 [BO₃] 삼각형에 의해 [NdO₆] 8면체간의 상호작용이 크게 격리되고, 결정장 강도는 약해지기 때문에 흡수가 강하게 일어난다. 이 강하고 넓은 흡수대는 Nd:LSB 단결정이 808 nm의 Laser Diode의 광pumping에 의해 효과적으로

구동될 수 있는 장점을 가진다는 것을 의미한다. 즉 강한 흡수대로 인하여 단결정이 Pumping광을 효과적으로 흡수하며, 넓은 흡수대로 인하여 Laser Diode의 장시간 구동시 발생하는 thermal wavelength drift의 효과를 감소시키고, 레이저 출력을 안정화시킬 수 있게 되는 것이다.

3-4. 형광 방출 스펙트럼

Fig. 5에 형광 방출 스펙트럼의 측정결과를 나타내었다. 측정 결과 890, 1063, 1173, 1253 nm에서 형광방출의 중심파장으로 하는 넓은 폭의 방출선이 나타났다. 이것은 각각 ⁴F_{3/2} → ⁴I_{9/2}, ⁴F_{3/2} → ⁴I_{11/2}, ⁴F_{3/2} → ⁴I_{15/2}, ⁴F_{3/2} → ⁴I_{15/2} 천이에 의해서 발생한 형광으로 분석되었다. 이러한 넓은 폭의 형광 방출선이 나타낸 것은 흡수스펙트럼에서 설명한 바와 마찬가지로 Nd:LSB의 결정구조에 기인하는 것이다.

3-5. Micro-chip laser device 시제품 제작

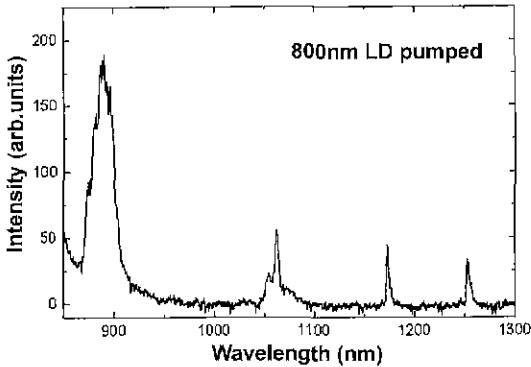


Fig. 5. Fluorescence Spectrum of the grown Nd:LSB crystal.

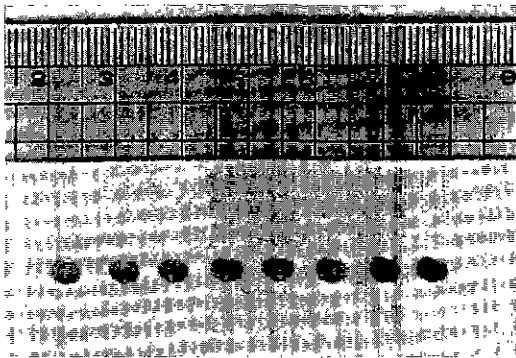


Fig. 6. Micro-chip laser device Nd:LSB.

성장된 단결정을 성장방향에 대해 수직한 방향으로 절단하여 연삭, 광학연마, 코팅, drilling 공정을 거쳐 micro-chip laser 소자를 제작하였다. 최종적으로 제조된 micro-chip laser에 대한 결정가공 평가시험을 한 결과 두께 1 mm, λ/5~λ/10의 평면정도 및 30 arc-second 이하의 정밀도로 초정밀 가공되었음이 확인되었다. 연마된 박편의 한쪽면을 808 nm AR 및 1.06 μm HR coating하였다. 그 후 직경 3 mm의 pellet형으로 drill 가공하여 micro-chip laser 소자를 제작하였다. 제조된 Nd:LSB micro-chip laser 소자를 Fig. 6에 나타내었다.

제조된 Nd:LSB micro-chip laser 소자를 이용하여

808 nm 파장의 Laser Diode 구동에 의한 레이저 발진을 시도한 결과 레이저 발진이 확인되었으며, 추후 정밀하게 측정된 레이저 발진 실험 결과를 보고할 예정이다.

4. 결 론

Nd³⁺ 이온을 15 at% 주입한 La_{0.95}Nd_{0.15}Sc_{2.9}(BO₃)₄ 조성의 용액으로부터 양질의 Nd:LSB 단결정을 용액인상법으로 성장하였다. 보라색 투명하며 결정형이 잘 발달되고 결함이 억제된 결정을 성장하기 위한 최적의 조건은 성장속도는 1.5 mm/h, 회전속도는 10 rpm 및 3 l/min의 질소분위기였다. 최적 조건하에서 성장된 결정은 결정의 body 중심부에서 약 0.1 mm 크기의 미세 기포가 검출되었으며, micro-chip laser 소자를 채취하는 부분에서는 결함이 검출되지 않았다.

X선 구조분석 결과 성장된 결정은 a=7.73 Å, b=9.86 Å, c=12.06 Å, β=105.48° 및 C2/c의 공간군을 갖는 huntite 구조의 monoclinic으로 확인되었다. 성장된 단결정은 808 nm 파장에서 강하고 선평확대된 흡수대를 가지고 있었으며, 중심 파장이 1064 nm 이고 1050~1080 nm 범위에서 넓은 폭의 형광 방출선을 나타내었다. 성장된 결정을 결정성장 방향에 대하여 수직한 방향으로 초정밀 가공 및 광학 coating 함으로써 두께 1 mm, 직경 3 mm의 micro-chip laser 소자 시제품 제조기술을 확립하였다.

참고문헌

- 1) J.-P. Meyn and G. Huber, *Opt. Lett.*, Vol. 21, 405-407 (1996).
- 2) Luo Zundu, Jiang Aidong, Huang Yichuan, Qui Miu Minwang. *Chinese Phys. Lett.*, Vol. 3, N12, 541-544 (1986).
- 3) V. V. Laptev, 6th All Union Conf. on Crystal Growth, Moscow, Vol. 3, 262-263 (1988).