

YCOB(YCa₄O(BO₃)₃)의 제2조화파 발생

장원권

한서대학교 물리학과

(1999년 1월 4일 받음, 1999년 7월 20일 수정본 받음)

Czochralski pulling method에 의해 성장된 새로운 광학결정 YCOB(YCa₄O(BO₃)₃)의 파장에 따른 위상 정합 조건을 제시하였으며, Nd:YAG 레이저의 1064 nm의 출력을 기본파로 하였을 때 제2조화파 발생 효율을 조사하였다. 또한 Yb³⁺ 이온과 Nd³⁺ 이온이 도핑된 YCOB의 제2조화파 발생효율을 조사하여 희토류 이온 도핑에 따른 비선형성의 변화를 조사하였다.

I. 서 론

가시광선과 자외선 영역에서 레이저를 이용한 기술이 발달하면서 이 영역에서 새로운 광원을 얻으려는 여러 가지 연구가 수행되어 왔다. 그 중 비선형 광학 결정을 이용한 주파수 증배 기술은 다른 어느 방법보다 적외선 레이저로부터 간편하게 가시 광선을 얻을 수 있어 많이 사용되어 오고있다. 지금까지 주파수 증배를 위하여 가장 널리 사용되는 비선형 광학 결정으로는 BBO(β -BaB₂O₄)나 LBO(LiB₃O₅)를 비롯하여 KDP(KH₂PO₄)와 KTP(KTiOPO₄) 등이 있다. 그러나 이러한 결정들은 나름대로의 단점을 지니고 있어 사용상에 제약을 받았다.¹⁻⁴⁾ 그러므로 이러한 단점을 극복할 수 있는 새로운 광학 결정에 대한 연구가 계속되어 온 것은 당연하다고 할 수 있다.

YCOB(YCa₄O(BO₃)₃)는 RCOB(RCa₄O(BO₃)₃, rare earth calcium oxyborate)의 하나로 GdCOB(GdCa₄O(BO₃)₃)와 더불어 최근 새로운 비선형 광학 결정으로 주목을 받고 있는 결정이다. YCOB는 기존의 다른 비선형 광학 결정이 지니고 있는 대부분의 단점들을 극복할 수 있는 것으로 평가되고 있으며, 표 1은 YCOB와 다른 비선형 광학 결정들의 특성을 비교한 것이다.⁵⁻⁸⁾ YCOB의 비선형 계수는 KDP나 LBO보다 크며, 매우 큰 크기로 성장이 가능하고, 화학적으로 안정적이다. 큰 크기로 성장이 가능한 KDP가 화학적으로 불안정하며, BBO, LBO, KTP 등이 큰 크기로 성장이 불가능한 점을 고려해 볼 때, YCOB의 응용도는 기대할만 하다.

YCOB에 대한 보고가 처음으로 이루어진 것은 1997년 Iwai 등에 의해서인데, Czochralski pulling method를 이용하여 직

경 10~20 mm, 길이 20~30 mm의 YCOB를 GdCOB와 함께 성장하여 이 두 결정의 광학적 특성을 비교 보고하였다.⁹⁾

본 연구에서는 역시 Czochralski pulling method에 의해 성장된 YCOB의 파장에 따른 위상 정합 조건을 조사하였으며, Nd:YAG 레이저의 1,064 nm를 기본파로 하였을 때 Yb³⁺, Nd³⁺ 이온 도핑에 따른 제2조화파 변환효율의 변화를 조사하였다.

II. YCOB

RCOB가 처음으로 연구된 것은 1991년 Khamaganova 등에 의해서였는데 Ca₃Sm₂(BO₃)₄를 만드는 과정에서 PbO flux로부터 우연히 얻은 것이었다.¹⁰⁾ 이후 Norrestam,¹¹⁾ Ilyukin 등에 의해 연구되었으며,¹²⁾ 현재와 같은 RCOB 결정을 선보인 것은 1996년 Aka 등에 의해 직경 20~30 mm, 길이 70 mm 정도의 단일 결정 GdCOB를 Czochralski pulling method를 이용하여 성장하였을 때이다.¹³⁾ 이때 성장된 GdCOB는 광학적, 역학적 성질이 우수한 동시에 다른 비선형 광학 결정들이 지니고 있던 결점들을 대부분 보완한 것이어서 주목된다.

그림 1은 RF 가열 Czochralski pulling method를 이용하여 성장된 20% Yb:YCOB 결정의 모습이다. 순수한 YCOB와 마찬가지로 도핑된 YCOB 결정은 우수한 광학적, 역학적 특성을 그대로 유지할 뿐 아니라 최대 성장 크기가 직경 3 인치, 길이 8인치까지 가능하였다.¹⁴⁾ 성장된 결정은 순수한 YCOB와 마찬가지로 투명하며, 화학적으로 매우 안정되어 끓는 물에서조차 반응하지 않을 정도로 습기에 강할 뿐 아니라 광학적 절단과 연마가 용이하게 역학적 강도가 뛰어났다. 도핑 농도는 Yb의 경우 약 50% 까지 가능하였으나 Nd의 경우 이보다 훨씬 낮았다. 이것은 도핑시 도핑 이온이 Y 이온 자리에 대체될 때, Y³⁺ 이온의 유효 반경은 0.900 Å인데 도핑 이온인 Yb³⁺와 Nd³⁺ 이온의 유효 반경은 각각 0.868 Å, 0.983 Å으로 이온들의 크기 차이 때문이다.¹⁵⁾

그림 2는 YCOB 결정의 구조이다. YCOB는 단사정계의 쌍축 결정(monoclinic biaxial crystal)으로 격자 인자(lattice parameter)는 a = 8.046 Å, b = 15.959 Å, c = 3.517 Å, $\beta = 101.19^\circ$ 이다.¹⁶⁾ 이 구조에서 이온을 도핑할 경우 도핑 이온은

표 1. 제2조화파 발생을 위한 비선형 광학 결정들의 특성

	d_{eff} (pm/V)	I_{thr} (GW/cm ²)	화학적 성질	최대 구경 (mm)
KDP ¹⁵⁾	0.35	>1	불안정	~500
LBO ¹⁷⁾	0.82	25	안정	~15
KTP ¹⁶⁾	3.2	>1	안정	~10
BBO ¹⁸⁾	1.94	10	약간 불안정	~15
YCOB ^{19,14)}	1.0	>1	안정	~75

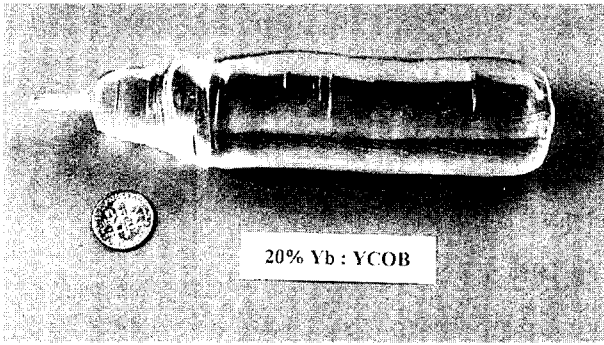


그림 1. Czochralski pulling method에 의해 성장된 20% Yb : YCOB boule의 모습.

대개의 경우 Y 이온 자리에 대체되게 되나 Ilyukin 등에 의하면 특별한 경우 Ca 이온 자리에 대체될 가능성도 있다.^[12] 3개의 결정축은 서로 수직하지 않으므로 그림 2와 같이 직교 좌표축 x, y, z를 정의하여 사용하였다. y축이 b축과 평행할 때 결정축 a는 x축과 20°, c는 z축과 31°이다.

비선형 광학 결정의 굴절률은 여러 가지 광학적 응용에 있어 매우 기본적인 것이다. 즉, 굴절률의 측정과 분산 곡선의 결정은 주파수 조절을 위한 위상 정합 조건을 구하는데 매우 중요한 역할을 하게 된다. 파장에 따른 굴절률은 Sellmeier 방

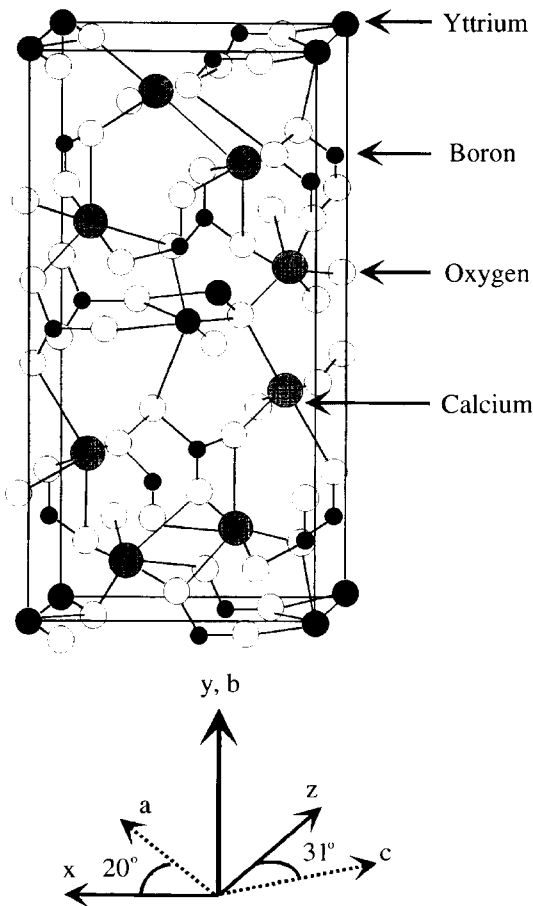


그림 2. YCOB 결정의 구조.

표 2. YCOB의 Sellmeier 방정식 계수

	A	B	C	D
n_x	2.81697	0.022428	0.0149216	7.73709×10^{-5}
n_y	2.91924	0.0252847	0.0130221	6.44657×10^{-5}
n_z	2.95452	0.025835	0.0125276	7.64814×10^{-5}

정식에 의해 결정되는데

$$n^2 = A + \frac{B}{\lambda^2 - C} - D\lambda^2 \quad (1)$$

와 같다. YCOB의 굴절률은 Iwai 등에 의해 측정되었으며, 그 값은 표 2와 같다.^[9] (1)식에서 λ 는 파장으로 단위는 μm 이다. 또한 굴절률은 Aka 등에 의해 정의된 대로 $n_x < n_y < n_z$ 를 사용하였다.^[13]

본 연구에서는 (1)식과 표 2를 이용하여 YCOB의 투명한 파장 영역인 0.2~3.2 μm 의 범위에서 레이저 빔의 진행이 각각의 직교좌표 평면에 놓일 때, Type I과 Type II 위상 정합 조건을 계산하였다.

xy 평면

Type I :

$$\Phi = \tan^{-1} \left[\frac{n_x(\lambda_2)}{n_y(\lambda_2)} \frac{\sqrt{n_y^2(\lambda_2) - n_z^2(\lambda_1)}}{\sqrt{n_z^2(\lambda_1) - n_x^2(\lambda_2)}} \right] \quad (2)$$

Type II :

$$\Phi = \tan^{-1} \left\{ \frac{n_x(\lambda_2)[n_z(\lambda_1) + n_x(\lambda_1)]}{n_y(\lambda_2)[n_y(\lambda_1) + n_x(\lambda_1)]} \frac{\sqrt{4n_y^2(\lambda_2) - [n_y^2(\lambda_2) - n_z^2(\lambda_1)]^2}}{\sqrt{[n_z^2(\lambda_1) - n_x^2(\lambda_1)]^2 - 4n_x^2(\lambda_2)}} \right\} \quad (3)$$

yz 평면

Type I :

$$\theta = \tan^{-1} \left[\frac{n_z(\lambda_1)}{n_y(\lambda_1)} \frac{\sqrt{n_x^2(\lambda_2) - n_y^2(\lambda_1)}}{\sqrt{n_z^2(\lambda_1) - n_x^2(\lambda_2)}} \right] \quad (4)$$

Type II :

$$\theta = \tan^{-1} \left\{ \frac{n_z(\lambda_1)}{n_y(\lambda_1)} \frac{\sqrt{[2n_x(\lambda_2) - n_x(\lambda_1)]^2 - n_y^2(\lambda_1)}}{\sqrt{n_z^2(\lambda_1) - [2n_x(\lambda_2) - n_x(\lambda_1)]^2}} \right\} \quad (5)$$

zx 평면

Type I :

$$\theta = \tan^{-1} \left[\frac{n_z(\lambda_1)}{n_x(\lambda_1)} \frac{\sqrt{n_y^2(\lambda_2) - n_z^2(\lambda_1)}}{\sqrt{n_z^2(\lambda_1) - n_y^2(\lambda_2)}} \right] \quad (6)$$

Type II :

$$\theta = \tan^{-1} \left\{ \frac{n_z(\lambda_1)}{n_x(\lambda_1)} \sqrt{\frac{[2n_y(\lambda_2) - n_y(\lambda_1)]^2 - n_x^2(\lambda_1)}{n_z^2(\lambda_1) - [2n_y(\lambda_2) - n_y(\lambda_1)]^2}} \right\} \quad (7)$$

위 식에서 λ_1 과 λ_2 는 각각 기본파와 제2조화파의 파장이며, ϕ 와 θ 는 각각 극각(polar angle)과 방위각(azimuthal angle)로써 그림 3에서 정의된 바와 같다. 쌍축 결정에서 위상 정합 조건을 결정하는 데는 Hobden^[16]과 Stepanov^[17]에 의해 제안된 방법이 더 일반적인 표현이지만 여기서는 직교 좌표계 상에서 레이저 빔이 진행하는 특별한 상황에서 Dmitriev 등에 의해 제안된 좀 더 간략화된 방법을 택하였다.^[18]

그림 4는 (2)~(7)식에 의해 파장에 따른 위상 정합각을 Type I과 Type II에 대해 계산한 결과이다. 계산 결과에 의하면 YCOB의 위상 정합 한계 파장은 짧은 파장 영역에서 약 700 nm로 GdCOB의 830 nm보다 다소 넓은 것으로 밝혀졌다. 이것은 짧은 파장 영역에서의 투명 파장 한계에서도 YCOB는 200 nm까지 투명하지만 GdCOB는 200~320 nm에서 6개의 흡수를 가지고 있는 것과도 일치한다.

III. YCOB의 제2조화파 발생

Q 스위칭 단일 모드 Nd:YAG 레이저를 이용하여 YCOB의 제2조화파 출력을 조사하였다. 기본파로 이용한 Nd:YAG 레이저는 펄스당 에너지가 약 5 mJ로 펄스 폭은 10 ns 정도였다. 높은 에너지 밀도를 얻기 위해 망원경을 이용하였으며 레이저 빔의 직경을 1 mm 정도로 축소하여 약 60 MW/cm²의 출력밀도를 얻었다. 제2조화파 변환 효율을 측정하기 위하여 수치 교정된 한 쌍의 빠른(<1 ns) 광 다이오드가 각각 기본파와 제2조화파의 방출을 측정하는데 사용되었다. 그림 5는 Type I 위상 정합 조건 계산 결과에 의한 1064 nm에서 YCOB가 위상 정합을 이루는 조건이다. 기본파의 편광 방향이 y축과 평행할 때 위상 정합 각은 z축과 32.09°가 된다.

그림 6은 1064 nm의 기본파의 편광이 y축과 평행할 때 순

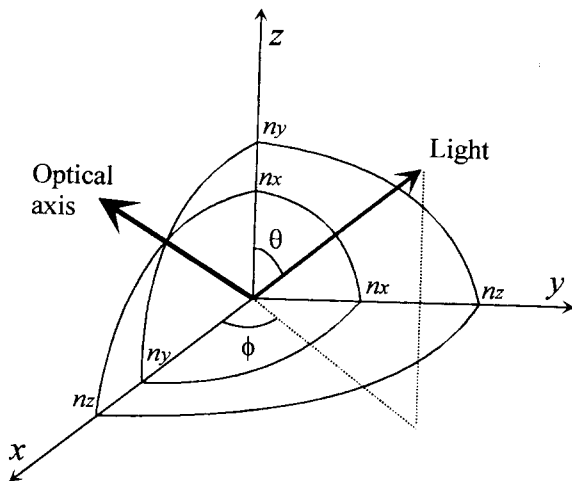


그림 3. 직교 좌표계(x, y, z > 0)에서의 YCOB의 굴절률과 빛의 진행.

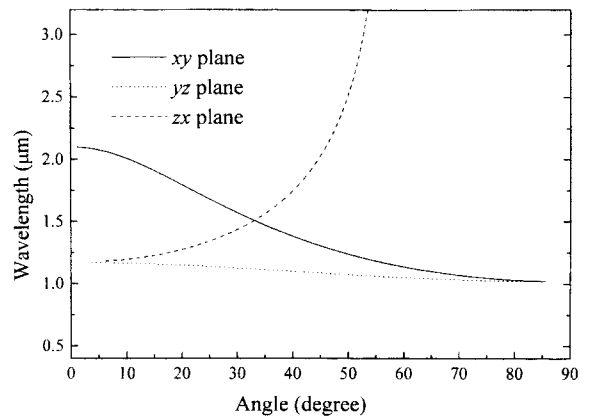
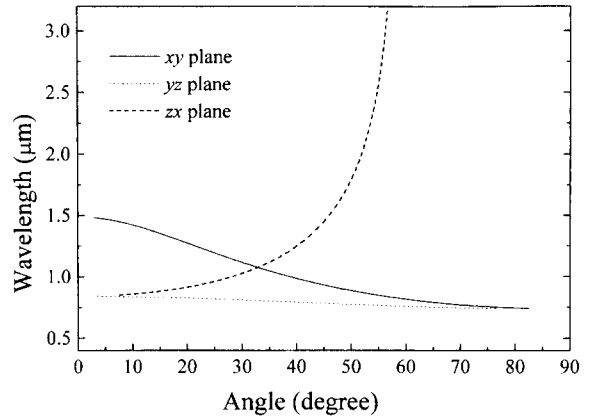


그림 4. (a) 파장에 따른 YCOB의 Type I 위상 정합각, (b) 파장에 따른 YCOB의 Type II 위상 정합각.

수한 YCOB와 이온 도핑된 YCOB의 제2조화파 변환 효율을 10~60 MW/cm²의 출력 밀도에 대해 조사한 것이다. 측정된 결정은 기본파의 편광 방향이 모두 y축에 평행할 때, 즉 기본파가 xz평면 상에 있을 때 위상 정합 조건에 맞도록 절단되었으며, 길이는 모두 12.5 mm로 같은 것을 사용하였다. 이온 도핑된 결정으로는 2% Nd:YCOB와 20% Yb:YCOB를 사용하였으며 이들의 변환 효율을 순수한 YCOB의 변환 효율과 비교하였다. ~60 MW/cm²에서 측정된 순수한 YCOB의 제2조화파 변환 효율이 약 34% 정도인 반면 20% Yb:YCOB의 변환 효율은 38% 정도였다. 10~60 MW/cm²의 범위에서 20% Yb:YCOB의 제2조화파 변환 효율이 순수한 YCOB의 변환

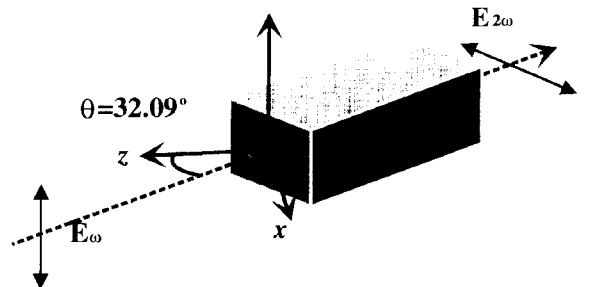


그림 5. Nd:YAG 레이저의 1064 nm의 기본파의 편광이 y축에 평행하면서 YCOB에 입사할 때 제2조화파 발생을 위한 조건.

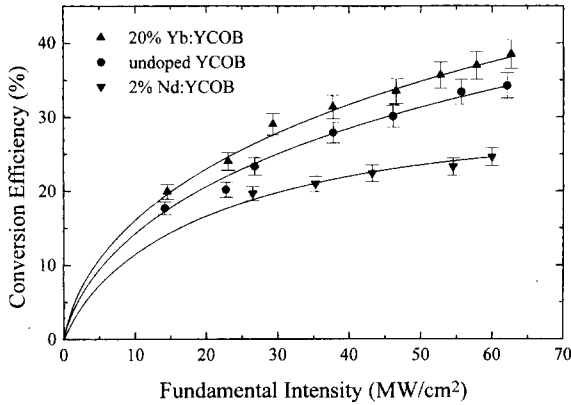


그림 6. 기본파의 출력 세기에 따른 순수한 YCOB와 2% Nd:YCOB, 20% Yb:YCOB의 제2조화파 변환 효율.

효율보다 약 10~15% 정도 더 높았으며, Nd 이온이 도핑된 YCOB의 제2조화파 변환 효율은 같은 출력 밀도 범위에서 가장 낮은 변환 효율을 보였다. 즉, 순수한 YCOB의 변환 효율에 비해 Nd이온이 도핑된 YCOB의 변환효율은 약 25% 정도 낮았는데 이것은 532 nm에서 Nd 이온에 의한 자체 흡수 때문으로 판단된다. 그림 7은 입사광의 편광이 y축에 평행할 때 Nd:YCOB의 흡수스펙트럼이며, 532 nm에서 흡수가 있음을 알 수 있다. 반면 Yb:YCOB의 흡수 스펙트럼에서는 532 nm 근방에서 흡수가 전혀 없었다. 제2조화파의 출력밀도 I_2 는

$$I_2 \propto \frac{d_{eff}^2 L^2}{n_1 n_2 A} I_1 \quad (8)$$

으로 나타낼 수 있다. 여기서 d_{eff} 는 비선형 계수(effective nonlinear coefficient)이며, L 은 결정의 길이이고 A 는 입사광의 단면적, n_1 , n_2 는 각각 기본파와 제2조화파의 파장에서 결정의 굴절률이며, I_1 은 기본파의 출력밀도이다. 같은 길이의 결정을 사용하였고, 측정하는 동안 기본파의 입사 단면적에도 변화가 없었으므로 제2조화파 변환 효율의 변화는 굴절률의 변화가 없다면 비선형 계수의 변화에 의한 것이다. 그림 6의 측정 결과에 의하면 Yb 이온 도핑을 하였을 때는 YCOB의 비선형성

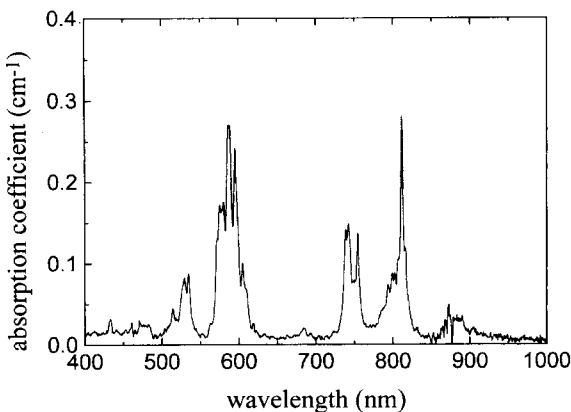


그림 7. 2% Nd:YCOB의 흡수 스펙트럼(편광//y축).

이 증가하였으며, Nd 이온을 도핑하였을 때는 비선형성이 감소한 것을 알 수 있다. Nd:YCOB의 제2조화파 변환효율이 감소한 것은 532 nm의 파장에서 자체흡수 등의 효과에 의한 것으로 보이나, Yb:YCOB의 제2조화파 변환효율이 증가한 것은 Y이온 자리에 Yb 이온이 보다 많은 전자를 가지고 높은 도핑 농도로 대체될 때 결정의 결합각의 변화가 생길 수 있으며, 이러한 변화가 결정의 에너지 띠 간격을 변화시키는 것이 가능하게 된다. 이러한 변화가 결정의 비선형성을 증가시켰을 가능성이 있으며, 이러한 변화는 다양한 선형, 비선형 광학적 특성과 결정학적 특성을 조사함으로써 밝혀질 수 있을 것이다.

IV. 결 론

Czochralski pulling method에 의해 길이 8인치, 직경 3인치의 크기로 성장된 YCOB($YCa_4O(BO_3)_3$)의 파장에 따른 위상 정합 조건을 조사하였으며, Nd:YAG 레이저의 1064 nm의 출력을 기본파로 하였을 때 제2조화파 발생 효율을 조사하였다. 이온 도핑 YCOB에서 Yb 이온 도핑의 경우 비선형성이 증가하였는데 이것은 Nd 이온 도핑의 경우와는 정반대의 결과였다. 즉, 동일 조건에서 YCOB는 선택적 도핑 이온에 의해 비선형성이 변화할 수 있는 것으로 조사되었으며, 이러한 결과의 원인에 대해 체계적인 분석이 이루어질 경우 이온 도핑에 의한 비선형 광학 결정의 비선형을 변화시킬 수 있을 것으로 보인다.

참고문헌

- [1] A. Borsutzky, R. Brünger, Ch. Huang and R. Wallenstein, Appl. Phys. **B52**, 55 (1991).
- [2] A. J. W. Brown, M. S. Bowers, K. W. Kangas and C. H. Fisher, Opt. Lett. **17**, 109 (1992).
- [3] C. Chen, B. Wu, A. Jiang, and G. You, Sci. Sin. **B28**, 235 (1985).
- [4] C. Chen, Y. Wu, A. Jiang, B. Wu, G. You, R. Li and S. Lin, J. Opt. Soc. Am. **B6**, 616 (1989).
- [5] T. Sasaki and A. Tokotani, J. Crystal Growth, **99**, 820 (1990).
- [6] P. F. Bordui, R. Blachman and R. G. Norwood, Appl. Phys. Lett. **61**, 1369 (1992).
- [7] F. Xie, B. Wu, G. You and C. Chen, Opt. Lett. pp. 1237-1239 (1991).
- [8] J. T. Lin, J. L. Montgomery and K. Kato, Opt. Commun. **80**, 159 (1990).
- [9] M. Iwai, T. Kobayashi, H. Furuya, Y. Mori and T. Sasaki, Jpn. J. Appl. Phys. **36**, L276 (1997).
- [10] T. N. Khamaganova, V. K. Trunov and B. F. Dzhurinskii, Russian J. Inorganic Chem. **36**, 484 (1991).
- [11] R. Norrestam, M. Nygren and J.-O. Bovin, Chem. Mater. **4**, 737 (1992).
- [12] A. B. Ilyukin and B. F. Dzhurinskii, Russian J. Inorganic Chem. **33**, 727 (1993).
- [13] G. Aka, A. Kahn-Harari, F. Mougel, D. Vivien, F. Salin, P. Coquelin, P. Colin, D. Pelenc and J. P. Damelet, J. Opt. Soc.

- Am. **B14**, 2238 (1997).
- [14] W. K. Jang, Q. Ye, J. Eichenholz, B. H. T. Chai and M. Richardson, Proc. of Conference on Lasers and Electro-Optics, San Francisco, pp 522-523 (1998).
- [15] R. D. Shannon and C. T. Prewitt, Acta Crystallographica, pp. 926-946 (1969).
- [16] M. V. Hobden, J. Appl. Phys. **38**, 4365 (1967).
- [17] D. Yu. Stepanov, V. D. Shigorin and G. P. Shipulo, Sov. J. Quantum Electron. **14**, 1315 (1984).
- [18] V. G. Dmitriev, G. G. Gurzdyan and D. N. Nikogosyan, Handbook of Nonlinear Optical Crystals, ed. A. E. Siegman, New York; Springer-Verlag, 1991.

Second harmonic generation of YCOB(YCa₄O(BO₃)₃)

Won Kweon Jang

Department of Physics, Hanseo University, Seosan, 356-820, Korea

(Received January 4, 1999, Revised manuscript received July 20, 1999)

The phase matching conditions of the new optical crystal grown by Czochralski pulling method, YCOB(YCa₄O(BO₃)₃) with wavelength were suggested, and the second harmonic generation efficiency for the fundamental of Nd : YAG laser of 1064 nm was investigated. The variation of nonlinearity with rare earth ion doping was also investigated by measuring the second harmonic generation efficiencies of Yb³⁺ and Nd³⁺ ion doped YCOBs.