

YCa₄O(BO₃)₃ 비선형광학 단결정 성장 및 Second Harmonic Generation 소자 제조에 관한 연구

유영문^a · A. Y. Ageyev^a · 정석종^a · 장원권^{a,b} · 임기수^{a,c}

^a한국화학연구소, ^b한서대학교 물리학과,
^c충북대학교 물리학과

Crystal Growth of YCa₄O(BO₃)₃ and Preparation of Device for Second Harmonic Generation

Y. M. Yu^a, A. Y. Ageyev^a, S. J. Jeong^a, W. K. Jang^{a,b} and K. S. Lim^{a,c}

^aKorea Research Institute of Chemical Technology

^bDepartment of Physics, Hanseo University

^cDepartment of Physics, Chungbuk National University

요 약

용액인상법에 의하여 (Yb_xY_{1-x})Ca₄O(BO₃)₃ (단, x=0, 3, 8, 15, 20%) 단결정을 성장하였다. 최적의 결정성장 조건하에서 성장된 결정은 결정형이 잘 발달되고 무색 투명하였다. 편광 현미경에 의한 결정결함 분석결과 성장된 결정은 용액조성 및 인상속도에 따라 parasite 결정 및 기포 등의 결함의 발생이 좌우되는 것이 확인되었다. 양질의 단결정을 성장하기 위한 결정성장 요소는 직경 및 높이가 50 mm의 Iridium 도가니와 2 l/min의 질소 분위기 하에서 회전속도 15~20 rpm, 인상속도 2 mm/h이었다. Optical Crystallographic Method, Polarization Technique 및 Single Crystal X-Ray Method를 사용하여 결정축과 광축간의 관계를 조사하였다. 성장된 Yb³⁺ 이온이 주입된 단결정에서 강한 흡수대가 900 및 976.4 nm에서, 강하고 좁은 선폭의 형광 방출이 976.4 nm에서 관찰되었다. 1.064 μm 레이저의 Second Harmonic Generation 소자로 응용하기 위하여 성장된 YCa₄O(BO₃)₃ 단결정을 이용하여 θ와 ψ가 각각 32.32° 및 0°이고, λ/10으로 가공된 6×8×5.73 mm 크기의 비선형 광학 소자를 제조하였다.

Abstract

(Yb_xY_{1-x})Ca₄O(BO₃)₃ single crystals where x=0, 3, 8, 15, 20% were grown by Czochralski Method. The crystals grown under the optimum conditions were transparent and colorless with good crystal form. Using polarizing microscope, crystal defects such as parasite crystals and bubbles were detected depending on the composition of melts and pulling rates. The optimum growth parameters for high quality of single crystals were 15~20 rpm of rotation rate and 2 mm/h of pulling rate at the flow rate of 2 l/min of Nitrogen gas. The relationship between crystal axes and optical axes was investigated by optical crystallographic method, polarization technique and single crystal X-ray method. From the spectroscopic measurements, it was confirmed that there were strong absorption bands at 900 and 976.4 nm and strong emission band at 976.4 nm in Yb³⁺ ion doped YCa₄O(BO₃)₃ crystal. For the application of second harmonic generation of 1.064 μm laser, non-linear optical devices with θ=32.32° and ψ=0°, λ/10 of flatness and the size of 6×8×5.73 mm were fabricated from the grown YCa₄O(BO₃)₃ crystal.

1. 서 론

최근 레이저 기술이 발전하면서 적외선 영역의 많은 레이저 단결정이 레이저 소자로 개발되었다. 그와 더불어 가시광선 및 자외선 영역의 레이저가 개발된다면 광정보 저장, full color 광화상 표시기기 등의 실현에 있어서 비약적인 기술 혁신이 기대되고 있기 때문에 이러한 가능성을 가진 반도체 다이오드 및 무기재료의 단결정 성장 연구가 활발하게 이루어지고 있다. 결정 성장 분야에서 이루어지고 있는 연구는 적외선 영역의 레이저를 Second Harmonic Generation (SHG) 함으로써 고효율, 고효율 및 고도의 단색성을 가지는 가시광선 및 UV 레이저 광을 얻고자 하는 것이 주류를 이루고 있다. 이러한 연구 동향 속에서 지금까지 KH₂PO₄(KDP), LiB₃O₄(LBO), β-BaB₂O₄(BBO), KTiOPO₄(KTP) 및 CsLiB₆O₁₀ 등이 SHG를 위한 비선형 광학 결정으로 개발되었고 많은 물성에 대한 보고가 이루어져 왔다.

그러나 상기 비선형 결정들은 각각 장점과 단점을 모두 가지고 있다. 예를 들면 KDP 단결정은 수용액성 방법에 의하여 대형의 단결정을 얻을 수 있으나 대기 중에서 사용하는 경우 수화되기 쉽고 비선형계수가 작다는 단점이 있고, KDP의 대안으로 개발된 KTP 단결정은 큰 비선형계수를 가지고 있으나 TSSG법, 수열육성법에 의하여 성장하므로 결정의 크기가 작고, 성장속도가 느리며, 고에너지를 받는 레이저 응용 중에 손상을 받을 가능성이 높은 단점이 있다. LBO, β-BBO 단결정 또한 우수한 비선형 물성을 가지고 있으나 약간의 수용성을 가지고 있으며, 대형결정의 성장이 어렵다는 단점을 가지고 있다. 그러므로 최근 큰 비선형광학 계수 등 비선형 재료로서 우수한 특성을 가지면서 결정성장의 측면에서 대형 결정을 빠른 성장속도로 성장할 수 있는 새로운 비선형광학 단결정의 성장 연구가 주목을 받고 있다.

최근 전 세계적으로 주목을 받고 있는 새로운 비선형광학 단결정으로써 ReCa₄O(BO₃)₃ (Re=희토류 이온) 단결정이 있다. 이 단결정의 결정구조는 1989년 S. Lei 등¹⁾이 Cm의 공간군을 갖는 Ca₅(BO₃)₃F 구조를 발표한 이후, 1992년 R. Norrestam 등²⁾에 의해서 동일한 결정 구조를 갖는 Ca₄RO(BO₃)₃ (R=La, Nd, Sm, Gd, Er 및 Y)가 처음 보고되었다. 그 후,

1993년 A. B. Ilyuklin 등³⁾에 의하여 LnCa₄O(BO₃)₃ (Ln=Gd, Tb 및 Lu)가 보고되어 희토류 이온이 주입된 물질 합성 및 결정구조 연구가 완성되었다. 그 후 비선형광학 특성을 가진 결정에 대한 연구가 활발해지면서 1996년 G. Aka 등⁴⁾에 의한 GdCa₄O(BO₃)₃ (GdCOB) 단결정, 1997년 Makoto Iwai 등⁵⁾에 의한 YCa₄O(BO₃)₃ (YCOB) 및 GdCOB 단결정, 1998년부터 Bruce H. T. Chai 등⁶⁾에 의한 Nd³⁺ 이온이 주입된 YCOB, Yb³⁺ 이온이 주입된 YCOB 단결정(Yb:YCOB)에 대한 결정성장과 비선형 광학 물성에 대한 연구가 활발하게 전개되었다.

본 연구실에서는 최근 용액인상법에 의하여 수정된 용액 조성으로부터 고품질의 YCOB 및 Yb:YCOB 단결정을 성장하고, 결정결합 및 분광물성을 조사하였으며, 결정축과 광학축 간의 관계를 조사하고 SHG 소자의 설계 및 제조기술을 확립하였기에 이에 대하여 보고하고자 한다.

2. 실험방법

2-1. 원료분말 및 조합

결정성장용 원료로서 순도가 99.99%인 CaCO₃, Y₂O₃, H₃BO₃ 분말을 사용하였다. 알루미늄 도가니에 각각의 희토류 산화물을 채운 후 전기로에서 1200°C로 10시간 동안 air 분위기로 하소한 후 원료로 사용하였다. 도가니의 내용적을 측정하고, 단결정의 밀도와 용융시 부피팽창을 고려하여 용융후 도가니에 대한 충전율이 약 95% 정도가 되도록 원료 소요량을 계산하였다. 충분히 건조된 산화물을 필요량으로부터 ±0.01 g의 오차를 가지고(Yb_xY_{1-x})Ca_{4.2}O(BO₃)₃의 조성에서 x=0, 3, 8, 15, 20%가 되도록 각각 평량한 후 ball mill에서 12시간 동안 균일 혼합하였다. 도가니의 크기에 일치하는 다결정 pellet을 제조하기 위하여 혼합 및 2000 kg/cm²의 압력으로 냉간 정수압 성형한 후, 1200°C에서 2시간 동안 소결하여 결정성장용 다결정을 합성하였다.

2-2. 결정성장

합성된 다결정을 직경 50 mm, 높이 50 mm 크기의 Iridium 도가니에 충전한 다음, 알루미늄 홀더에 종자결정을 장착하고, 온도구배의 제어를 위하여

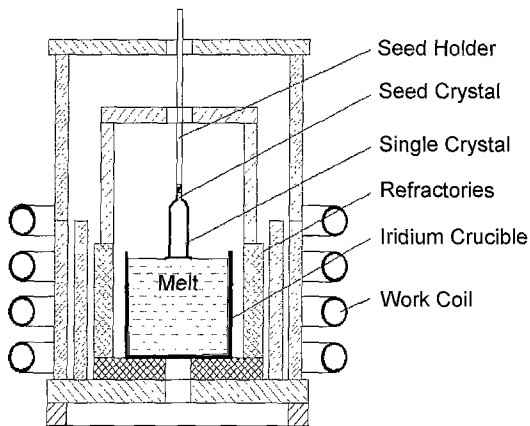


Fig. 1. Schematic structure of ceramics for crystal growth chamber.

200°C에서 10시간 건조한 알루미늄 내화물을 사용하여 결정성장부를 조립하였다. 본 연구에서 온도구배의 정밀제어를 위하여 사용된 결정성장로 내의 내화물 조립도는 Fig. 1과 같다.

결정성장로의 조립이 완료된 후 유속 2 l/min의 질소분위기 속에서 고주파 유도가열방식으로 약 6시간에 걸쳐 용융온도까지 승온함으로써 합성된 다결정을 용융하였다. 종자결정은 도가니를 가열함과 동시에 회전을 시작하였다. 완전 용융 후 soaking 공정을 거친 다음, 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 1.5~5 mm/h와 15~20 rpm의 범위 내에서 조절하였으며, 종자결정으로 <010> 방위의 YCOB 단결정을 사용하였다. 최초의 결정성장시 백금선으로 YCOB 결정을 성장하여 성장된 결정으로부터 종자결정을 채취하였다. 성장한 단결정의 길이가 SHG 소자 제조 또는 분광물성 측정용 시편의 제조에 요구되는 길이(약 20~85 mm)에 도달 할 때까지 성장한 다음 고주파 유도가열기의 출력전압을 서서히 증가하여 용액으로부터 성장된 단결정을 분리하였다. 결정성장 후 Tailing이 종료되면 약 9시간에 걸쳐 서냉을 실시하였다.

2-3. 결정 평가 및 SHG 소자의 제조

성장한 YCOB 단결정으로부터 결정시료를 채취

하여 분말법에 의하여 X선 회절 패턴을 구한 다음 lattice parameter를 구하였다. 그 후 Optical Crystallographic Method, Polarization Technique 및 Single Crystal X-Ray Method를 사용하여 결정축과 광학축간의 관계를 조사하였다.

성장한 Yb : YCOB 단결정으로부터 결정성장 방향에 수직한 방향으로 절단, 연삭 및 경면 연마하여 두께 1 mm의 박편을 제조한 다음, 성장된 결정 중에 존재하는 결정결함을 편광현미경으로 관찰하였다.

또한 상기 박편을 이용하여 MB150 FT-IR Spectrometer(Bomem Co., Netherland)로 0.8~3.4 μm 범위에서 흡수스펙트럼을 측정하였다. 이 박편시료를 이용하여 900 nm 파장의 Ti:sapphire laser를 광 pumping source로 하고, PMT tube를 detector로 하여 900~1200 nm 범위에서 형광방출 스펙트럼을 측정하였다.

위에서 조사된 결정축 및 광학축간의 관계를 이용하여 성장된 YCOB 단결정을 정밀하게 절단, 연삭, 연마 공정을 거쳐 1.064 μm 파장의 레이저광을 532 nm 파장으로 파장변환하는 SHG 소자를 제조하였으며, 이 때 Phase Matching Angle θ 및 ψ 를 계산한 다음 SHG 소자를 설계하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 단결정 성장 요소 및 결정 결함

<010> 방위의 YCOB 단결정을 종자결정으로 사용하여 성장된 YCOB 및 Yb : YCOB 단결정을 Fig. 2에 나타내었다.

양질의 단결정을 성장하기 위한 조건은 유속 2 l/min의 질소 분위기에서 회전속도는 15~20 rpm이었으며, 2 mm/h로 성장할 때 최적의 양질 결정이 성장하는 것으로 나타났다. 성장된 결정으로부터 성장방향에 대해 수직 및 평행한 박편시료를 채취하여 경면 연마 한 후 편광현미경에 의해 결정결함을 분석한 결과 결정의 회전속도가 20 rpm 보다 빠르거나 3 mm/h 이상의 인상속도로 성장하는 경우 용액이 불안정해져 결정결함인 parasite 결정의 생성이 크게 증가하였고, 기포 등의 발생이 나타났다. 결정의 성장속도가 2 mm/h 이하인 경우 결정의 투명성 및 결정형이 향상되는 경향을 나타냈으나 B_2O_3 의 휘발이

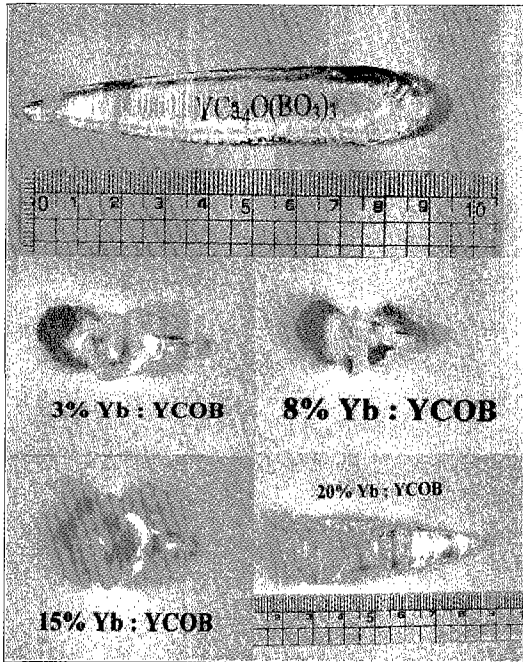


Fig. 2. As grown YCOB and Yb : YCOB crystals.

많아짐으로서 congruency의 상실로 인해 성장된 결정 중 결정의 하부에서 기포의 발생이 증가하는 경향이 관찰되었다. Yb³⁺ 이온의 주입농도가 25%를 넘는 경우에는 Congruency의 상실로 인하여 twin과 bursting 현상을 나타내고, parasite crystal의 생성이 증가되며, 결정 중에 기포가 다량 발생되어 양질의 결정을 얻는 것이 어려웠다. Fig. 2에 나타난 YCOB 결정은 최대 직경 18 mm, 길이 95 mm, 무게 31.54 g으로 무색 투명하였으며, 결정형이 잘 발달되어 양질의 결정이 얻어졌음을 확인 할 수 있었다. 20% Yb : YCOB 단결정의 경우 결정의 하부에서 melt가 불안정한 성장을 하여 기포의 발생이 크게 증가되는 것이 관찰되었다.

3-2. X-ray 구조 분석

분말법에 의하여 측정된 X선 회절 패턴은 많은 수의 peak이 나타나 결정구조 내에서 B₂O₃ 삼각평면체의 배열에 변형이 있는 결정구조를 형성하고 있음을 예측할 수 있었다. 얻어진 회절 패턴으로부터 24개의 peak을 정리하여 indexing한 결과를 Table 1에 나타내었다. Table 1으로부터 분석된 lattice parameter

Table 1. X-ray powder diffraction data for YCOB crystal.

hkl	2θ	d	Intensity	hkl	2θ	d	Intensity
0 2 0	11.5	7.979	3	1 7 0	41	2.190	3
1 1 0	12.8	7.075	3	2 4 1	44.2	2.043	2
1 3 0	20.3	4.411	5	0 8 0	45.5	1.995	4
2 0 0	22.5	3.947	2	-4 0 1	48.5	1.877	2
2 2 0	25.2	3.538	2	2 6 1	51.5	1.773	2
1 5 0	30.3	2.959	6	1 9 0	53	1.730	9
-2 0 1	31	2.890	100	0 10 0	58	1.596	9
2 4 0	32	2.806	10	4 0 1	58.5	1.585	1
-2 2 1	33	2.717	3	1 3 2	59.5	1.551	4
0 6 0	34	2.660	13	0 10 1	64.5	1.448	4
-1 5 1	38.5	2.331	2	-4 8 1	68.5	1.367	4
2 2 1	39.5	2.280	1	3 11 0	74.5	1.271	3

는 a=8.043 Å, b=16.180 Å, c=3.505Å, β=101.0°이였으며, monoclinic 구조로 확인되었다.

3-3. 결정축 및 광학축 간의 관계

본 실험에서 조사된 결정축과 광학축 간의 관계를 Fig. 3에 나타내었다. 본 연구의 결과 결정학적 c 축과 광학적 X축 간의 각도는 12°, 결정학적 a축과 광학적 Z축 간의 각도는 23°이였으며, 결정학적 b축은 광학적 -Y축과 일치하였다.

성장된 YCOB 단결정의 결정축과 광학축 간의 관계는 다음과 같은 순서에 따라 면밀히 조사하였다.

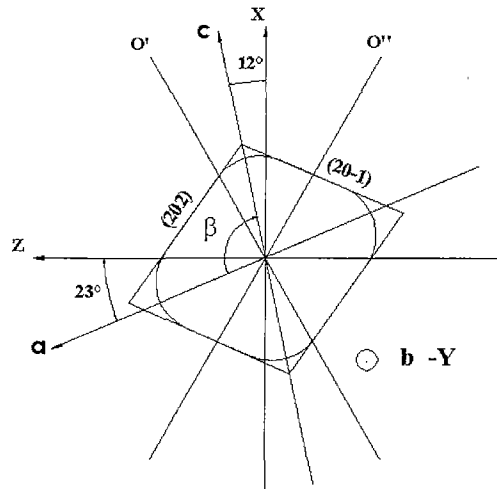


Fig. 3. Relationships between crystallographic axis and optical axis of YCOB crystal.

성장된 결정을 성장방향에 대해 수직하게 절단한 후 결정의 표면을 연삭 및 연마하여 투명한 결정이 되도록 하여 편광현미경에 의하여 결정학적 b축의 대략적 위치를 찾은 후, Single Crystal X-Ray로 0.2' 이내의 오차 범위 내에서 정확하게 b축을 찾아 (010) 면을 정밀하게 연마하였다. 이 때 YCOB에서 b축은 광학축 Y와 일치하며, $2\theta=31^\circ$ 에 놓여진다. 이 경우 결정학적 a 및 b축과 광학적 X 및 Z축은 Y면 상에 놓여지게 된다. Single Crystal X-Ray로 동일한 방법에 의하여 벽개면 (201)면을 찾아 정밀하게 결정을 연마하였다. monoclinic 구조를 갖는 YCOB 단결정에서 벽개면과 (100)면 간의 각도는 다음 식에 의하여 계산하였다.

$$\cos \psi = \frac{d_1 d_2}{\sin^2 \beta} \left[\frac{h_1 h_2}{a^2} + \frac{k_1 k_2 \sin^2 \beta}{b^2} + \frac{l_1 l_2 (l_1 h_2 + l_2 h_1) \cos \beta}{c^2 \cdot ac} \right]$$

그 후 Single Crystal X-Ray로 0.2' 이내의 오차 범위 내에서 정확하게 확인된 a-cut 박편과 c-cut 박편을 제조한 다음 편광현미경으로 광축 O와 제조된 박편 간의 각도를 측정하였다. 광축 O와 광학축 Z간의 각도 V_z 는 biaxial negative crystal에 대한 다음의 식으로부터 계산하였다.

$$\sin V_z = \frac{n_z}{n_y} \sqrt{\frac{(n_y^2 - n_x^2)}{(n_z^2 - n_x^2)}}$$

여기서 n_x, n_y, n_z 는 YCOB 단결정의 굴절률이다.

X-cut 시편과 Polarizing technique을 사용하여 X-cut plane의 위치를 확인하였다.

3.4. Yb : YCOB 단결정의 흡수스펙트럼 및 형광방출 스펙트럼

Fig. 4에 성장된 20% Yb : YCOB 단결정의 박편으로부터 얻어진 흡수스펙트럼의 측정 결과를 나타내었다. 900 nm 파장영역에서 강하고 넓은 흡수를 보이고 있으며 976.5 nm 영역에서 좁고 강한 흡수를 나타내는 것이 확인되었다. 또한 Fig. 5에 동일 박편으로부터 얻어진 형광방출 스펙트럼의 측정결과를 나타내었다. 측정 결과 Yb : YCOB 단결정에서 976.4 nm에서 강하고 선폭이 좁은 형광 방출이 관찰되었

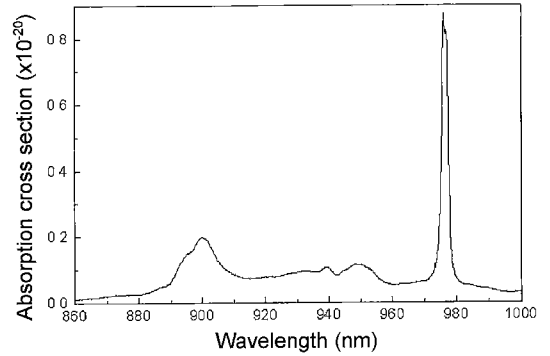


Fig. 4. Absorption spectrum of 20% Yb : YCOB crystal.

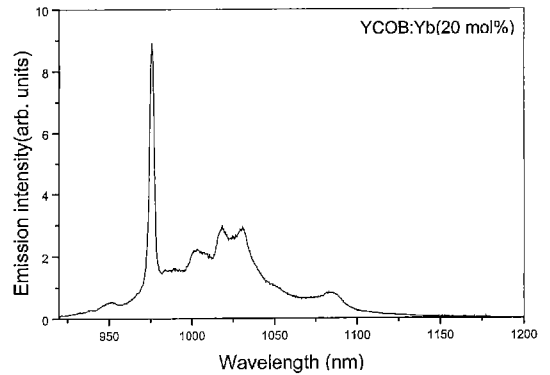


Fig. 5. Fluorescence spectrum of the 20% Yb : YCOB crystal.

다. 이것은 $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ 천이에 의해서 발생한 형광으로 분석되었다.

3-5. SHG 소자의 설계 및 시제품 제작

본 실험에서 성장된 YCOB 단결정을 이용하여 제조된 SHG 소자의 사진을 Fig. 6에 나타내었다. 성장된 단결정을 성장방향에 대해 수직한 방향으로 절단하여 2' 이내의 오차를 갖는 두께 6.2 mm의 Y-cut plane의 blank를 제조한 다음, $\theta=32.32^\circ$ 및 $\psi=0^\circ$ 를 갖도록 하는 기하구조의 직육면체 blank 결정을 제조하였다. 여기서 ZX 평면에 대한 θ 는 다음의 식에 의하여 계산하였다.

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

여기서 $\lambda_1=1.064 \mu\text{m}$ 이고 $\lambda_2=532 \text{ nm}$ 이고, 각각의 굴

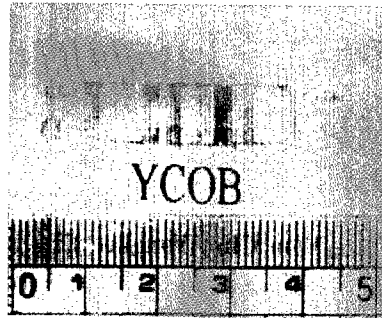
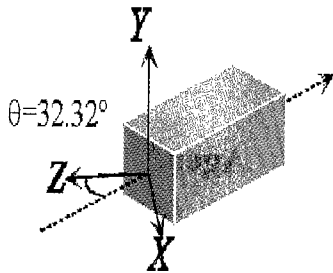


Fig. 6. SHG device from the grown YCOB crystal.

질물은 각각의 파장에 대해 계산된 굴절율이다.

제조된 직육면체 blank 결정에서 Y축에 평행한 면을 정밀하게 연삭 및 연마 함으로써 1.064 μm 파장의 레이저 광이 제조된 YCOB 비선형광학 소자를 통과하면서 Y 방향으로 진동하는 532 nm 파장의 레이저광으로 파장 변환되도록 하는 가능성을 가진 SHG 소자를 제조하였다. 최종적으로 제조된 SHG 소자에 대한 결정가공 평가시험을 한 결과 $\lambda/10$ 의 평면정도 및 30 arc-second 이하의 정밀도로 초정밀 가공되었음이 확인되었으며, 제조된 소자의 규격은 6 \times 8 \times 5.73 mm이었다. 제조된 SHG 소자를 이용한 SHG 기능성 평가 실험 결과는 향후 정밀하게 측정할 다음 보고할 예정이다.

4. 결 론

Yb³⁺ 이온을 0, 3, 8, 15 및 20 at% 주입한 Yb:YCOB 단결정을 용액인상법으로 성장하였다. 성장된 단결정은 무색 투명하며 결정형이 잘 발달되고, 결함이 억제된 결정이 성장되었다. 고품질의 YCOB 단결정을 성장하기 위한 최적의 조건은 성장속도는 2 mm/h, 회전속도는 15~20 rpm 및 2 l/min의 질소분위기였다. 최적 조건하에서 성장된 결정은 parasite crystal의 생성이 억제되고, 기포 등의 각종의 결정결함이 검출되지 않았다.

XRD 분말법에 의하여 성장된 YCOB 단결정의 결정구조를 동정하고, Optical Crystallographic Method, Polarization Technique 및 Single Crystal X-Ray Method를 사용하여 결정축과 광학축간의 관계를 정밀하게 조사하였다.

성장된 결정은 Yb³⁺ 이온이 주입된 경우 900 및 976.4 nm에서 강한 흡수대를 나타내었으며, ²F_{5/2} → ²F_{7/2} 천이에 의하여 976.4 nm에서 강하고 선폭이 좁은 형광 방출이 관찰되었다.

본 실험에서 확인된 결정축과 광학축 간의 관계를 사용하고, 계산에 의해 파장변환용 SHG 소자를 설계하였으며, 성장된 단결정을 이용하여 직육면체 blank 결정을 제조한 다음, Y축에 평행한 면을 정밀하게 연삭 및 연마함으로써 SHG 소자를 제조하였으며, 최종적으로 제조된 SHG 소자에 대한 결정가공 평가시험을 수행하였다. 성장된 YCOB 단결정이 1.064 μm 파장의 레이저광을 532 nm 파장의 레이저광으로 파장 변환되도록 하는 기능을 가지기 위한 각도는 $\theta=32.32^\circ$ 및 $\psi=0^\circ$ 이었으며, 성장된 결정을 이용하여 $\lambda/10$ 의 평면정도 및 30 arc-second 이하의 정밀도로 초정밀 결정가공함으로써 6 \times 8 \times 5.73 mm의 규격을 갖는 시제품 SHG 소자를 제조하였다.

참고문헌

- 1) Lei, S., et al., *Acta Cryst.*, **C45**, 1861 (1989).
- 2) Norrestam, R., et al., *Chem. Mater.*, **4**, 737 (1992).
- 3) Ilyuklin, A. B., et al., *Russ. J. Inorg. Chem.*, **38**, 847 (1993).
- 4) Aka, G., et al., *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, **33**, 727 (1996); Aka, G., et al., OSA TOPS on Advanced Solid-State Laser, eds. Payne, S. A. and Pollock, C. R. (Optical Society of America, Washington, D.C.) Vol. 1, p. 336 (1996).
- 5) Makoto Iwai et al., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36**, L276 (1997).
- 6) Bruce, H. T. Chai et al., *CLEO' 98*, 325 (1998).