

## Nd:YCOB 단결정 성장과 RGB 레이저 소자 제조

김충렬 · 석상일\* · 장원권\*\* · 김도진 · 유영문\*

충남대학교 재료공학과, \*한국화학연구소, \*\*한서대학교 물리학과

### Crystal Growth of Nd:YCOB and Fabrication of RGB Laser Device

Choong Ryeul Kim, Sang Il Seok\*, Won Kweon Jang\*\*, Do Jin Kim and Young Moon Yu\*

Department Mater. Sci. & Eng, Chungnam National University, Daejeon, 305-764, Korea

\*Korea Research Institute of Chemical Technology, Daejeon, 305-600, Korea

\*\*Department Physics, Hanseo University, Seosan, 356-820, Korea

#### 초 록

용액인상법으로 질소분위기 하에서  $Nd_{0.05}Y_{0.95}Ca_4O(BO_3)_3$  (Nd:YCOB) 단결정을 이리듐 도가니를 사용하여 성장하였다. 양질의 결정을 성장시킬 수 있는 결정성장 조건은 성장속도 1.5~2 mm/hr, 회전속도 10~20 rpm이었다. 성장된 결정은 벽개면이 잘 발달된 연보라색의 투명 결정으로써 XRD법에 의해 단사정계의 YCOB로 구조 동정되었다. He-Ne laser로 관찰한 결과 미세 기포, 이질상, 함유물 그리고 균열 등 광산란의 원인이 되는 결정결함이 검출되지 않았다. 적, 녹, 청색 레이저 발진을 위한 negative type-I의 위상정합조건이 각각  $\phi=16.40^\circ$ ,  $33.95^\circ$  및  $\theta=22.59^\circ$ 인 광소자를 설계한 후, 성장된 단결정을 사용하여 평면정도  $\lambda/6$  이상으로 정밀 연마된 RGB 레이저용 광소자를 각각 제조하였다.

#### Abstract

$Nd_{0.05}Y_{0.95}Ca_4O(BO_3)_3$  (Nd:YCOB) single crystals were grown by the Czochralski method using an iridium crucible under  $N_2$  atmosphere. Optimum growth parameters to get high quality of single crystals were 1.5~2 mm/hr of growth rate and 10~20 rpm of rotation rate. The grown crystals were transparent with light purple color and well-developed in cleavage planes. The crystal structure of Nd:YCOB were identified to monoclinic by XRD method. Crystal defects acting as light scattering centers, such as micro-pores, secondary phases, inclusions and cracks were not observed under the He-Ne laser illuminations. Three red, green, blue laser devices for the RGB laser oscillations were designed and then fabricated from the grown Nd:YCOB crystals according to the phase-matching angles of negative type-I which were  $\phi=16.40^\circ$ ,  $33.95^\circ$  and  $\theta=22.59^\circ$  with the flatness of  $\lambda/6$  at least, respectively.

#### 1. 서 론

적(R), 녹(G), 청색(B)의 3원색 레이저로 구성되는 RGB laser가 실현된다면 선명한 색상으로 실시간 동영상 제시 등이 가능해지므로 projection TV, home theater, movie theater, 광고 및 안내 선전판, 옥내·외에서의 영상 show 등 신영상 산업에 대규모 기술 혁신을 가져올 것으로 기대되어 많은 연구가 이루어

지고 있다. 현재 RGB laser로써 출력이 큰 장점을 가진 Nd:Y<sub>3</sub>Al<sub>50</sub>1<sub>2</sub>(Nd:YAG), 아르곤 및 크립톤 등의 laser가 사용되고 있으나 유사 RGB로써 beam quality가 낮고, 크기 100 cm×70 cm×130 cm의 대형, 100~200 kg의 대중량, 저효율, 제조 공정의 복잡성, 제조 및 운용에 있어서 많은 비용이 드는 문제점을 안고 있어 최근 우수한 beam quality, 초소형 경량화, 고효율, 고출력, 제조 공정의 단순성 등의 장점을 가지고

있는 diode pumped solid state laser (DPSSL)로 대체하고자 하는 노력이 계속되고 있다.

가시광 발진을 위한 기본적인 DPSSL의 공진기는 Nd:YVO<sub>4</sub>나 Nd:YAG와 같이 근적외선 영역의 여기 광을 제공하는 laser 결정과 KTiOPO<sub>4</sub>, LiB<sub>3</sub>O<sub>5</sub>, β-BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 등과 같은 큰 비선형계수를 가진 파장변환용 결정으로 구성된다.<sup>1-3)</sup> 그런데 self-frequency doubling (SFD) 결정은 laser 특성과 harmonic generation의 비선형 특성을 한 개의 매질 안에 동시에 가지고 있으므로 공진기 구성을 더욱 간단하게 함으로써 광기능 소자로서 큰 매력을 가지고 있다. SFD결정 중 Nd:YAl<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (NYAB)가 비교적 좋은 특성을 가지고 있는 것으로 보고되고 있으나,<sup>6)</sup> TSSG법에 의하여 결정성장이 이루어지므로 성장속도가 느리고 대형 결정을 얻기 어려운 단점이 있다.

최근에 보고되고 있는 YCa<sub>4</sub>O(BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (YCOB) 및 GdCa<sub>4</sub>O(BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 단결정은 희토류이온의 자유로운 치환이 가능하고, 조화용융을 하므로 용액인상법에 의한 대형 laser 결정으로 신속한 결정성장이 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 LiB<sub>3</sub>O<sub>5</sub> 보다 내수성이 크므로 종래의 다른 SFD 결정에 비해 산업적 응용에 잠재력이 큰 결정이라 할 수 있다.<sup>7-9)</sup>

그러므로 본 연구에서는 용액인상법에 의해 양질의 Nd:YCOB을 성장시키기 위한 성장조건을 규명하고, 성장된 결정을 정밀하게 결정가공 함으로써 negative type-I의 위상정합에 의해 적, 녹, 청색 레이저 발진을 위한 RGB 레이저 소자를 각각 설계하고 시제품을 제조하고자 시도하였다.

## 2. 실험 방법

### 2-1. 원료의 계산 및 합성

결정성장용 원료로 순도가 99.99%인 Y<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. 각각의 산화물을 알루미늄 도가니에 각각 채운 후 1000°C에서 4시간 동안 공기분위기로 소성하여 충분히 건조한 다음 원료로 사용하였다. 결정성장용 원료는 화학조성식 Nd<sub>0.05</sub>Y<sub>0.95</sub>Ca<sub>4</sub>O(BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>에 따라 조합하였으며, 원료가 용융될 때의 부피팽창을 고려하여 도가니 부

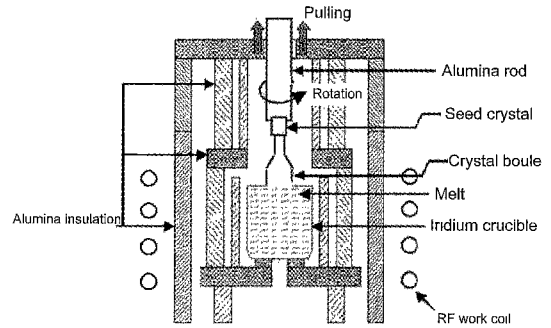


Fig. 1. Thermal design of the growth chamber by Czochralski method.

피의 약 85%에 해당하는 각 산화물의 소요량을 계산하였다. 건조된 각 산화물을 ±0.001 g의 오차 범위 내에서 채취, 혼합한 후 1200°C에서 다시 6시간 동안 열처리함으로써 고상반응에 의해 단상의 Nd:YCOB 다결정 원료를 제조하였다.

### 2-2. 결정성장

합성된 다결정을 직경 50 mm, 높이 50 mm인 이리듐 도가니에 넣고, 100 kHz의 고주파를 열원으로 하여 유도가열 함으로써 서서히 도가니를 발열시켰다. 도가니 및 결정성장부의 온도구배를 적절하게 부여하기 위하여 알루미늄 내화물을 Fig. 1과 같이 설치하였다.

이리듐 도가니의 산화를 방지하기 위하여 2 l/min의 질소를 사용하여 중성분위기를 조성하였다. 종자결정은 <010> 방향의 순수한 YCOB를 사용하였다. 도가니내에 투입된 원료의 완전 용융 및 균질화를 위해 용점(1510°C) 보다 약 50°C 정도 높은 온도에서 30~60분을 유지하였다. 용점 직하의 온도로 서서히 전압을 감소시켜 seeding 한 후 view point를 통해 육안으로 meniscus의 형상을 관찰하며 Nd:YCOB 단결정을 성장하였다. 이 때, 성장속도는 1~5 mm/h 그리고 회전속도는 0~40 rpm의 범위에서 조절하였으며, 실온까지의 냉각속도는 150~200°C/h로 하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. 결정 성장 결과 및 X-ray 구조 동정

성장된 Nd:YCOB 단결정을 Fig. 2에 나타내었다.

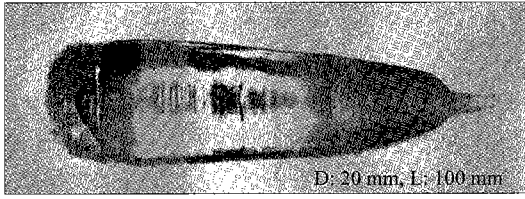


Fig. 2. Photographs of 5% Nd:YCOB crystals.

성장된 결정은 연한 보라색으로 투명했으며, 최대 직경이 20 mm, 길이 100 mm, 무게는 62~100 g으로 용액의 약 30~60%가 결정화되었다.

성장된 결정으로부터 성장방향에 대해 수직 및 평행한 박편시료를 채취하여 경면 연마한 후 편광현미경 및 He-Ne laser 광에 의해 결정결합을 분석한 결과 2 mm/h 이상의 인상속도로 성장하는 경우 용액이 불안정해져 결정결합인 parasite 결정의 생성이 크게 증가하였다. 또한 중자결정의 회전속도가 20 rpm 보다 빠르면 도가니 내의 용액 유동이 자연대류보다 강제대류가 우세하게 되어 결정의 중심에서 결정표면으로 과냉각이 발생하여 결정 중심부에 개재물과 기포가 발생했다. 결정의 성장속도가 2 mm/h 이하인 경우 결정의 투명성 및 결정형이 향상되는 경향을 나타냈으나 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 휘발손실량이 과다해지고 congruency의 상실로 인해 결정의 하부에서 기포가 발생하는 경향이 관찰되었다. 따라서 질소분위기하에서 성장속도 1.5~2 mm/h, 회전속도 10~20 rpm 이 최적의 성장조건임을 확인할 수 있었다.

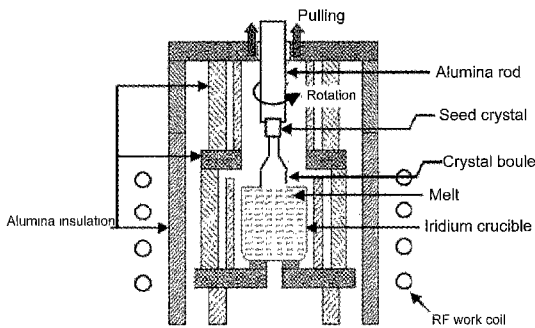


Fig. 3. The X-ray powder diffraction pattern of 5% Nd:YCOB.

성장된 Nd:YCOB 단결정 또한 이미 본 연구실에서 성장하여 보고한 바 있는 YCOB과 마찬가지로 (201)과 (010)의 두 개의 벽개면이 잘 발달되어 있는 것이 관찰되었다.<sup>10)</sup> 벽개면은 과도한 냉각시 균열의 원인이 되지만, 본 연구에서 적용된 150~200°C/h의 냉각속도에서는 균열이 발생되지 않았다.

분말법에 의하여 측정된 X선 회절 패턴으로부터 성장된 Nd:YCOB 단결정이 본 연구실에서 이미 보고한 바 있는 YCOB와 동일한 패턴을 나타내고 있으며,<sup>10)</sup> 결정구조는 단사정계 구조를 갖는 것을 확인하였다.

### 3-2. 결정축 및 광학축 간의 관계

본 연구를 통해 조사, 보완된 결정축과 광학축 간의 관계를 Fig. 4에 나타내었다. 대칭성의 육방정과 정방정등과 달리 Nd:YCOB은 단사정계이므로 결정학적 *b*축과 광학적 -*Y*축이 일치하게 된다. 결정학적 *a*, *b*, *c*축은 서로 수직하지 않으며, 광축 *X*, *Y*, *Z*는 직교좌표축이 사용되므로, 레이저와 비선형 위상정합에 적용하기 위해 광학적 *X*, *Z*축에 대응되는 결정학적 *c*, *a*축이 정의되어야 한다. 본 연구 결과 결정학적 *c*축과 광학적 *X*축 간의 각도는 12도, 결정학적 *a*축과 광학적 *Z*축 간의 각도는 23도 이었다. 본 연구를 통해 (201), (101) 및 결정의 옆 면에 발달된 두 개의 growth line을 *Y*면 상에서 연결하는 선이 Fig. 4에 나타낸 바와 같이 한 점에서 만나게 되는 것을 새로이 발견하였다.

결정축과 광학축 간의 관계를 다음과 같은 순서에

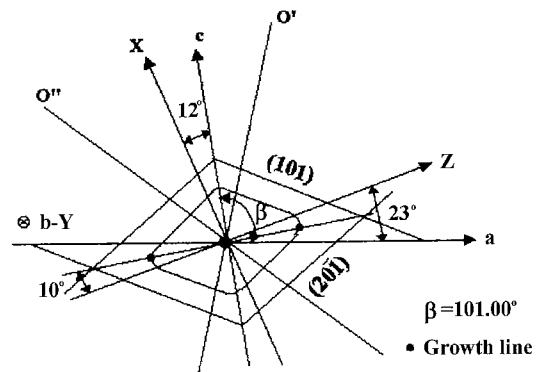


Fig. 4. Relationship between crystallographic and optic axes.

따라 조사하였다. 성장된 Nd:YCOB 단결정은 <010> 방향의 종자결정을 사용했으므로 성장방향은 결정학적  $b$ 축이 되며, 이 축에 대해 수직하게 절단한 후  $b$ 면을 투명하게 연삭 및 연마하였다. 정확한  $b$ 축의 보정을 위해 single crystal X-ray로 0.2도 이내의 오차 범위 내에서 정확하게 측정하여 (010)면을 정밀하게 연마하였다. 이 때  $2\theta$ 는 34도에 놓여졌으며 결정학적  $a$  및  $b$ 축과 광학적  $X$  및  $Z$ 축은  $Y$ 면에 놓여지게 된다. single crystal X-ray로 동일한 방법에 의하여 벽개면 (201)면을 찾아 정밀하게 결정을 절단 및 연마하였다. 그 후 벽개면과 (100) 및 (001) 면간의 각도는 다음 식에 의하여 계산하였다.

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

그 후 a-cut 박편과 c-cut 박편을 제조한 다음 편광 현미경으로 광축  $O'$  및  $O''$ 을 발견하여 광축  $O'$ 과 광축  $Z$ 축 간의 각도  $V_z$ , 광축  $O'$ 과 광축  $X$ 축 간의 각도  $V_x$ 를 측정하였으며, 제조된 박편과 광축  $O'$ 간의 각도를 측정할 후  $X$ ,  $Z$ , a-cut 박편과 c-cut 박편간의 각도를 계산하였다. YCOB 결정은  $n_x < n_y < n_z$ 의 값을 가지며,  $V_z$ 는 45도 보다 큰 negative 결정이므로 광축  $O'$ 과 광축  $Z$ 간의 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  $n_i$ 는  $i$ 축의 굴절률이며, Sellmeier방정식에 장원권 등에 의해 측정된 계수값<sup>11)</sup>을 대입하여 계산하였다.

### 3-4. 위상정합조건

비선형광학결정은 위상정합조건이 만족되었을 때 파장 변환된 광을 얻을 수 있다. Nd:YCOB 결정에서 SHG의한 녹색광은 1060 nm의 입사광이  $\text{Nd}^{3+}$  활성 이온의  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$  천이에 의해  $Z$ 축에 평행하게 편광되었을 때 나타난다. 적색광과 청색광은 각각 1332 nm, 936 nm에서  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ ,  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ 의 천이에 의해  $Z$ 축,  $Y$ 축에 평행하게 편광되었을 때 발견되어진다.

Nd:YCOB의 RGB 레이저광의 발진을 위한 type-

I 위상정합조건은 아래와 같다.

$$xy \text{ 평면: } \varphi = \tan^{-1} \left[ \frac{n_x \lambda_{II}}{n_y \lambda_I} \sqrt{\frac{n_y^2 \lambda_{II} - n_z^2 \lambda_I}{n_z^2 \lambda_I - n_x^2 \lambda_{II}}} \right]$$

$$xz \text{ 평면: } \theta = \tan^{-1} \left[ \frac{n_z \lambda_I}{n_x \lambda_I} \sqrt{\frac{n_y^2 \lambda_{II} - n_z^2 \lambda_I}{n_z^2 \lambda_I - n_y^2 \lambda_{II}}} \right]$$

여기서  $\lambda_I$ 과  $\lambda_{II}$ 는 각각 입사광과 파장 변환된 광의 파장 즉, 적, 녹, 청색광이다. 극각  $\varphi$ 는 광축  $Z$ 축과 wave phase의 진행방향과의 각도이며, 방위각  $\theta$ 는 wave phase의 진행방향에 대응되는 평면  $XY$ 면에 수직하게 그렸을 때  $X$ 축과 이루는 각도이다. 위 결과로부터 적색, 녹색 및 청색 레이저용 광소자 제조를 위한 위상정합각은  $\varphi=16.40^\circ$ ,  $33.95^\circ$  및  $\theta=22.59^\circ$ 로 각각 계산되었다. Fig. 5는 계산된 적, 녹, 청색의 위상정합조건을 나타낸 것이다.

### 3-5. RGB 레이저 소자 제조

성장된 단결정을 성장방향에 대해 수직인 방향으로 절단하여 0.2도 이내의 오차를 갖는 두께 6.2 mm의 Y-cut plane의 blank를 제조한 다음, Fig. 5에 나타낸바와 같이 위상 정합각에 일치하는 직육면체

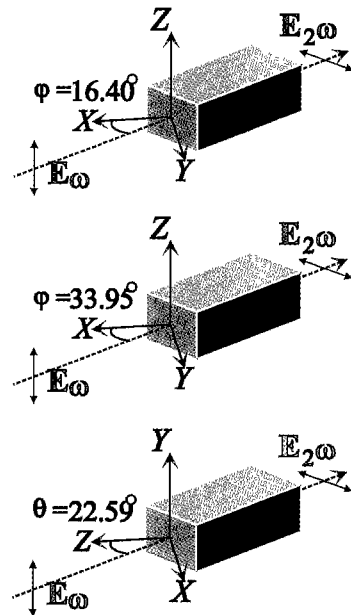


Fig. 5. The type-I phase-matching configuration for SHG.

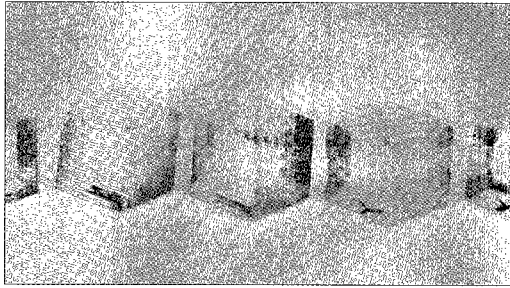


Fig. 6. The picture of optic devices for RGB laser.

blank 결정을 제조하였다. 제조된 직육면체 blank 결정에서 위상 정합된 결정면을 정밀하게 연삭 및 연마함으로써 적, 녹 및 청색 레이저광으로 파장 변환 되도록 하는 기능성을 가진 5×5 mm의 RGB 레이저 광소자를 제조하였다. 최종적으로 제조된 RGB 레이저용 광소자를 Fig. 6에 나타내었다. 결정가공 평가시험을 한 결과  $\lambda/6$ 의 평면정도의 정밀도로 초정밀 가공되었음이 확인되었다. 제조된 소자의 RGB 레이저 특성평가는 현재 진행 중에 있으며 향후에 보고할 예정이다.

#### 4. 결 론

용액인상법에 의해 직경 20 mm, 길이 100 mm인  $\text{Nd}_{0.05}\text{Y}_{0.95}\text{Ca}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$  (Nd:YCOB)을 성장하였다. 성장된 결정은 연보라색 투명하고, 2개의 growth line과 벽개면이 잘 발달된 결정이었으며, 광산란을 일으키는 결정결함이 존재하지 않는 양질의 결정으로 평가되었다. 고품질의 결정을 얻기 위한 최적의 성장조건은 질소 분위기하에서 성장속도 1.5~2.0 mm/h, 회전속도 10~20 rpm이었다. Nd:YCOB 단결정이 결정구조 동정 및 결정축과 광축 간의 관계를 보완하여 보다 진보된 축간 관계식을 설정하였다. 적색, 녹색 및 청색 레이저용 광소자 제조를 위한 위상정합각은  $\varphi=16.40^\circ$ ,  $33.95^\circ$  및  $\theta=22.59^\circ$ 로 계산되었으며, 5×5 mm의 크기로 제조된 광소자는  $\lambda/6$ 의 평면정도의 정밀도로 제조된 것으로 평가되었다.

#### 참고문헌

- 1) Kumara, F. J., Moorthy, S. G., Subramaniana, C. and Bocellib, G., "Growth and characterization of  $\text{KTiOPO}_4$  single crystals," *Mater. Sci. Eng.*, **B49**(5), 31 (1997).
- 2) Driscoll, T. A., Hoffman, H. J., Stone, R. E. and Perkins, P. E., "Efficient second-harmonic generation in KTP crystals," *J. Opt. Soc. Amer.*, **B3**, 683 (1986).
- 3) Chen, C., Wu, Y., Jiang, A., Wu, B., You, G., Li, R. and Lin, S., "New nonlinear-optical crystal: Lithium borate ( $\text{LiB}_3\text{O}_5$ )," *J. Opt. Soc. Amer.*, **6**, 616 (1989).
- 4) Chen, C., Wu, B., Jiang, A. and You, G., "A new-type ultra-violet SHG crystal:  $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ ," *Sci. Sin.*, **B28**, 235 (1985).
- 5) Dimitriev, V. G., Gurzadyan, G. G. and Nikogosyan, D. N., "Handbook of Non-linear Crystal," Springer Verlag Series in Optical Science, **64** (1991).
- 6) Beregi, E., Hartmann, E., Malicsko, L. and Madarasz, J., "Growth and Morphology of  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  and  $\text{Cr}^{3+}$  doped  $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$  Single Crystals," *Cryst. Res. Technol.*, **34**, 641 (1992).
- 7) Jang, W. K., Ye, Q., Eichenholz, J., Chai, B. H. T. and Richardson, M., "Second harmonic generation in doped YCOB," in Proc. Conf. Lasers and Electro-optics, San Francisco, CA, 522 (1998).
- 8) Aka, G., Kahn-Haradi, A., Vivien, D., Benitez, J. M., Salin, F. and Godard, J., "A new nonlinear and self-frequency doubling crystal with congruent melting  $\text{Ca}_2\text{NdO}(\text{BO}_3)_3$  (GdCOB)," *Eur. J. Solid State Inorgan. Chem.*, **33**, 727 (1996).
- 9) Zhang, H. J., Meng, X. L., Zhu, L., Wang, C. Q., Cheng, R. P., Yu, W. T., Zhang, S. J., Sun, L. K., Chow, Y. T., Zhang, W. L., Wang, H. and Wong, K. S., "Growth and laser properties of Nd:Ca<sub>4</sub>YO(BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> crystal," *Opt. Commun.*, **160**, 273 (1999).
- 10) 유영문, Ageyev, A. Y., 정석중, 장원권, 임기수, "YCa<sub>4</sub>O(BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 비선형광학 단결정 성장 및 Second Harmonic Generation 소자 제조에 관한 연구," 한국결정학회지, **11**(1), 16 (2000).
- 11) 장원권, 이성만, 유영문, "Nd:YCOB의 분산과 Sellmeier 방정식," 제77회 한국물리학회 추계학술발표회, 10.27-28, 포항공대, I-P026 (2000).