

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.⁷
C09K 3/00

(11) 공개번호 특2001-0046624

(43) 공개일자 2001년06월 15일

(21) 출원번호	10-1999-0050460
(22) 출원일자	1999년11월 13일
(71) 출원인	한국화학연구원 김충섭
(72) 발명자	대전 유성구 장동 100번지 유영문
	대전광역시유성구어은동한빛아파트 131동1001호
	정석중
	대전광역시유성구어은동한빛아파트 127동 1407호
	이성영
	전라남도여수시고소동477-4
	아게에프알렉산더유
	대전광역시유성구도룡동431공동관리아파트6동203호
(74) 대리인	허상훈

심사청구 : 있음

(54) 에르븀과 이터비움 이온이 주입된이트리움칼슘옥시보레이트 화합물 및 결정 성장방법, 그리고 이러한 결정을 사용하여 제조된 광기능 소자

요약

본 발명은 에르븀과 이터비움 이온이 주입된 이트륨칼슘옥시보레이트 화합물 및 이의 결정 성장방법, 그리고 이러한 결정을 사용하여 제조된 광기능 소자에 관한 것이다. 더욱 상세하게는 $\text{YCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ 의 화학식으로 표현되는 공간군 Cm의 단사결정 구조의 이트륨칼슘옥시보레이트 화합물(이하, 'YCOB'라 함)에 서의 산소 6배위를 갖는 결정학적 자리에 놓여져 있는 Y^{3+} 을 가장 우수한 물성을 가질 수 있는 적절한 치환양 만큼 Er^{3+} 및 Yb^{3+} 이온으로 각각 치환시켜 얻은 신규 결정성 고체 화합물과, Er^{3+} 및 Yb^{3+} 이온을 결정격자 속에서 균일하게 분산되고 안정하게 존재하도록 하면서 상기한 고체 화합물을 낮은 밀도의 결정결함을 가지는 높은 품질의 결정으로 성장시키는 방법, 그리고 상기한 결정이 나타내는 레이저 및 분광학적 물성을 활용함으로써 얻어질 수 있는 1.5 ~ 1.6 μm 레이저발진용 소자, 비선형광학소자, 자기반주파수변조(self frequency doubling) 소자, 측거기(range finding) 소자 등의 광기능 소자에 관한 것이다.

대표도

도3

색인어

광기능 소자, YCOB, 단결정, Er, Yb:YCOB

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 Er, Yb:YCOB 결정에서 Yb^{3+} 와 Er^{3+} 이온의 이완 및 에너지전달 과정을 도식적으로 나타낸 것이다.

도 2는 실시예 2에서 제조한 20%Yb:YCOB 결정의 흡수 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 3은 실시예 2에서 제조한 20%Yb:YCOB 결정의 형광 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 4는 실시예 7에서 제조한 1%Er20%Yb:YCOB 결정의 흡수 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 5는 실시예 7에서 제조한 1%Er20%Yb:YCOB 결정의 형광 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 6은 실시예 9에서 제조한 2%Er20%Yb:YCOB 결정의 930 nm ~ 1160 nm 범위에서의 흡수 및 형광 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 7은 실시예 9에서 제조한 2%Er20%Yb:YCOB 결정의 1460 nm ~ 1615 nm 범위에서의 흡수 및 형광 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 8은 실시예 9에서 제조한 2%Er20%Yb:YCOB 결정에서 Yb^{3+} 이온의 $^4\text{F}_{5/2}$ 준위(975 nm)의 형광수명 측정 결과를 나타낸 것이다.

도 9는 실시예 9에서 제조한 2%Er20%Yb:YCOB 결정에서 Er^{3+} 이온의 $^4\text{I}_{13/2}$ 준위(1535 nm)의 형광수명 측정 결과를 나타낸 것이다.

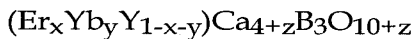
발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 에르븀과 이터비움 이온이 주입된 이트륨칼슘옥시보레이트 화합물 및 이의 결정 성장방법, 그리고 이러한 결정을 사용하여 제조된 광기능 소자에 관한 것이다. 더욱 상세하게는 $\text{YCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ 의 화학식으로 표현되는 공간군 Cm의 단사결정 구조의 이트륨칼슘옥시보레이트 화합물(이하, 'YCOB'라 함)에서의 산소 6배위를 갖는 결정학적 자리에 놓여져 있는 Y^{3+} 을 가장 우수한 물성을 가질 수 있는 적절한 치환양 만큼 Er^{3+} 및 Yb^{3+} 이온으로 각각 치환시켜 얻은 신규 결정성 고체 화합물과, Er^{3+} 및 Yb^{3+} 이온을 결정격자 속에서 균일하게 분산되고 안정하게 존재하도록 하면서 상기한 고체 화합물을 낮은 밀도의 결정결함을 가지는 높은 품질의 결정으로 성장시키는 방법, 그리고 상기한 결정이 나타내는 레이저 및 분광학적 물성을 활용함으로써 얻어질 수 있는 1.5 ~ 1.6 μm 레이저발진용 소자, 비선형광학소자, 자기반조파수변조(self frequency doubling) 소자, 측거기(range finding) 소자 등의 광기능 소자에 관한 것이다.

화학식 1



상기 화학식 1에서 : $x=0.005\sim 0.10$ 이고, $y=0.005\sim 0.30$ 이고, $z=0.0\sim 0.5$ 이다.

종래의 기술로서 용액인상법에 의해 YCOB와 Nd:YCOB, Yb:YCOB의 제조하는 방법이 보고된 바 있으나, 본 발명에서의 Er^{3+} 및 Yb^{3+} 이온이 주입된 YCOB(이하 Er,Yb:YCOB라 함)를 제조하는 방법은 아직 개발된 바가 없다. 종래 기술에서 Nd:YCOB와 Yb:YCOB는 각각 1 μm 파장의 레이저에 대하여 광기능성을 가지는 비선형광학 소자로 보고되었으며, 본 발명에서 추구하는 1.5 ~ 1.6 μm 파장의 광학적 기능성은 전혀 가지고 있지 않다.

ReCOB(Re = 희토류 이온) 단결정의 결정구조는 처음으로 S. Lei 등과 R. Norrestam 등에 의해서 Cm의 공간군을 갖는 것으로 보고되었다[S. Lei et. al., Acta Cryst., C45, 1861~1863 (1989); R. Norrestam et. al., R. Norrestam, M. Nygren, J. O. Bovin, Chem. Mater., 4, 737 (1992)]. 그 후, 1991년 G. Aka 등에 의하여 YCOB 단결정에 대한 성장방법이 처음으로 특허화되었으나 YCOB 단결정이 나타내는 물성은 별다른 레이저 및 분광학적 특징이 없으므로 주목을 받지 못하였다. 그 후 Nd:YAG 단결정이 발생하는 1.06 μm 파장의 레이저를 제2조파(second harmonic)함으로써 녹색 레이저가 얻어지게 되면서 LBO, BBO, KTO, YBO 등의 결정이 비선형광학 결정으로서 주목을 받게 되었다. 그러나 이 결정들은 비조화 용융조성(incongruent melting composition)이므로 용제법 등 결정성장속도가 매우 느린 방법을 통해 하루에 수 mm 썩 성장시키는 단점을 가지고 있었다.

상기한 문제를 극복하기 위하여 조화용융조성(congruent melting composition)을 가진 물질을 중심으로 결정을 신속하게 성장할 수 있으면서 비선형광학 특성이 우수할 가능성이 있는 후보물질에 대한 많은 연구가 이루어졌다. 그 결과로 1996년부터 G. Aka 등에 의한 YCOB 단결정, 1997년 Makoto Iwai 등에 의한 Gd^{3+} 이온이 주입된 YCOB 단결정, 1998년부터 Bruce H. T. Chai 등에 의한 Nd^{3+} 이온이 주입된 YCOB(이하 Nd:YCOB라 함), Yb^{3+} 이온이 주입된 YCOB 단결정(이하 Yb:YCOB라 함), H. J. Zhang 등에 의한 Nd:YCOB 단결정에 대한 연구가 활발하게 전개되어져 왔다. 그러나 이들의 연구는 모두 Nd^{3+} 이온에 의해 발생하는 1.06 μm 파장에 대한 제2조파 발생, 자기반조파수변조 등의 현상에 초점을 두고 연구가 이루어진 것이다. 즉, 본 발명에서 추구하는 1.5 ~ 1.6 μm 파장과는 전혀 다른 물성이다.

한편, 1.5 ~ 1.6 μm 파장을 발생하는 레이저 매질에 대한 연구는 EDFA(erbium doped fiber amplifier) 등과 같은 유리 매질을 중심으로 연구 보고가 이루어져 왔는데, 이것은 기존의 단결정들은 무거운 이온으로 구성됨으로 인하여 1.5 μm 의 파장을 발진하기 보다는 3.0 μm 파장의 레이저를 발생하기 때문이었다.

지금 까지 알려진 바에 의하면, 1.5 μm 파장용 레이저 매질로서 Yb^{3+} 및 Er^{3+} 이온을 함께 주입한 $\text{LaSc}_3(\text{BO}_3)_4$ (이하 'Er,Yb:LSB'라 함) 단결정과 ScBO_3 (이하 'Er,Yb:SBO'라 함) 단결정이 있으나, 이 단결정들은 형광수명이 작고, 열전도도가 나쁘며, 양자효율도 작아 효율이 나쁘다는 단점이 있어 1.5 ~ 1.6 μm

파장의 광기능성이 나빠서 실용화가 불가능하다. 따라서, 현실적으로 1.5 ~ 1.6 μm 파장의 레이저를 제어할 수 있는 광기능 소자가 단결정 매질로는 현재 존재하지 않고 있는 실정에 있다.

현재까지 1.5 ~ 1.6 μm 파장에 대해 효과적인 레이저 매질과 기능을 발휘하는 단결정이 없으므로 이 매질에 대한 단결정 제조 기술 및 1.5 ~ 1.6 μm 파장용 광기능 소자 제조 기술이 개발되지 못한 상태에 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

이에, 본 발명자 등은 레이저 결정을 제조하는 연구에 오랫동안 종사해오면서 1997년부터 중점적으로 1.5 μm 파장을 발생할 수 있는 레이저 매질을 발명하기 위하여 가넷, 바나데이트, 보레이트 등을 기초로 하는 다양한 종류의 결정 매질에 Yb^{3+} 및 Er^{3+} 이온을 주입하고 결정을 성장하는 연구를 수행하여 왔다. 이 오랜 연구 수행의 결과로 YCOB 결정에 Yb^{3+} 및 Er^{3+} 이온을 치환하여 주입하는 경우 그 주입량에 따라 1.5 μm 파장을 발생할 수 있는 레이저 매질로서의 기능성이 크게 향상된다는 것을 발견하게 되었다.

본 발명자들의 연구 결과에 의하면, YCOB 결정이 보유하고 있는 Y^{3+} 이온을 Yb^{3+} 이온으로 각각 치환한 Er,Yb:YCOB 결정은, 지금까지 알려진 Er,Yb:LSB 단결정과 Er,Yb:SBO 단결정이 나타내는 형광수명이 작고, 열전도도가 나빠며, 양자효율도 작아 효율이 나쁘다는 단점을 한꺼번에 극복하고, 그리고 형광수명은 2 ~ 3배, 열전도도는 15 ~ 25%, 양자효율은 2 ~ 7배 향상된 우수한 레이저 특성을 나타냄을 확인하였다.

또한, 상기의 화학조성을 갖는 결정의 제조조건을 규명하기 위하여 용액인상법에 의하여 결정을 성장하되 결정성장용 다결정 원료의 배합 및 합성조건, 결정성장 온도, 결정용액의 조성 제어 방법, 결정성장 분위기, 결정의 인상 및 회전 속도, 결정성장용 도가니의 선정, 결정성장로의 온도 구배 등 제반의 결정 성장 조건을 규명하는 실험을 오랫동안 수행함으로써 BBO, LBO, KTP, YBO 등의 결정이 가진 단점을 극복하고, 이들 결정의 성장속도 보다 10배 이상의 큰 성장속도로 고품질의 Er,Yb:YCOB 결정을 크기가 크고 결정결함이 적은 고품질로 제조하는 방법을 확립하게 된 것이다.

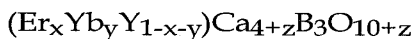
본 발명의 Er,Yb:YCOB 결정은 $\text{Yb}^{*}(^4\text{F}_{5/2}) \rightarrow \text{Er}^{*}(^4\text{I}_{11/2})$ 에너지전달 효율이 약 97 %로서 기존의 다른 결정 보다 효율이 크게 높고, 여기준위의 흡수계수가 크고, 흡수 띠(band)가 넓기 때문에 일반적으로 다이오드 레이저 펌핑이 용이하고, 에너지전달 효율이 높고, 중간준위인 $^4\text{I}_{11/2}$ 준위의 수명이 짧고(수십 μs), 1.5 μm 준위의 수명이 1.3 ms 정도로 충분히 길다는 장점을 가져 4준위형 1.5 ~ 1.6 μm 레이저의 발생 및 주파수변조 등을 실현할 수 있는 광기능 소자로서의 조건을 잘 만족시키는 우수한 광기능 소자인 것으로 판명되었다.

따라서, 본 발명의 Er,Yb:YCOB 결정은 1.5 ~ 1.6 μm 의 파장을 사용하는 광통신, 광정보처리, 산업 및 가정용 레이저 기기 등의 산업 분야에서 선풍램프 및 레이저 다이오드에 의한 구동으로 레이저가 발진되는 레이저발진용 소자, 제2조파 발생 등의 기능을 발휘하는 비선형광학소자, 1.5 ~ 1.6 μm 파장의 레이저광을 스스로 주파수 변조하는 기능을 발휘하는 자기반주파수변조 소자, 측거기 소자 등의 광기능 소자로서 실용화가 가능하다.

발명의 구성 및 작용

본 발명은 다음 화학식 1로 표시되는 신규 결정성 고체 물질을 그 특징으로 한다.

화학식 1



상기 화학식 1에서 : $x=0.005\sim 0.10$ 이고, $y=0.005\sim 0.30$ 이고, $z=0.0\sim 0.5$ 이다.

또한, 본 발명은 인상속도를 0.1 ~ 10 mm/hr 하고, 회전속도를 0 ~ 70 rpm 범위로 조작하는 용액인상법(Czochralski 법)에 의하여 결정성장로내 온도구배를 5 ~ 300 $^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ 으로 온도구배를 두어 상기 화학식 1로 표시되는 화학조성을 가지는 결정성 고체 물질을 성장시키는 방법을 포함한다.

또한, 본 발명은 상기 화학식 1로 표시되는 화학조성을 가지는 결정성 고체 물질을 사용하여 제조한 광기능 소자를 포함한다.

이와 같은 본 발명을 더욱 상세히 설명하면 다음과 같다.

본 발명에서는 1.5 ~ 1.6 μm 파장의 레이저광을 발생하는 활성이온으로서 Er^{3+} 이온을 선정하고, 레이저 발생의 효율을 높이기 위한 센시타이저 이온으로서 Yb^{3+} 이온을 선정하였으며, 가넷, 바나데이트, 보레이트 등 각종의 결정 매질을 호스트 매질로서 선정한 다음, 각각의 호스트 매질이 보유하고 있는 희토류 이온에 대하여 활성이온으로서 Er^{3+} 이온은 0.5 ~ 10% 범위에서, 센시타이저 이온으로서 Yb^{3+} 이온은 0.5 ~ 30%의 범위에서 농도를 각각 변화시켜가면서 결정을 성장하고, 결정의 조성 변화에 따르는 흡수 및 형광방출 특성과 형광수명 등 레이저 및 분광학적 물성의 변화를 면밀하게 분석함으로써 우수한 광기능성을 나타내는 상기 화학식 1로 표시되는 결정성 고체 물질을 제조한 것이다. 상기의 이온 치환으로 인하여 선풍 또는 다이오드 등의 광펌핑에 의하여 광자(photon)를 결정에 공급하는 경우 입사된 광자가 주로 Yb^{3+} 이온에 의해 흡수되어 여기되고, Er^{3+} 이온으로 에너지 전이된 다음 $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 전이에 의해 기존의

다른 결정 보다 효과적으로 1.50 ~ 1.60 μm 의 레이저광을 발생하는 효과가 있는 것이다.

또한, 본 발명에서는 상기 화학식 1로 표시되는 화학조성의 결정을 경제성 있는 방법으로 대형 및 고품질의 결정으로 성장시키기 위하여 용액인상법에 의하여 결정을 성장하되, 결정성장용 다결정 원료의 배합 및 합성조건, 결정성장 온도, 결정성장 분위기, 결정성장로의 온도 구배, 용액의 조성, 인상속도, 회전속도 등의 제반 결정성장 조건을 조사하였다. 그 결과, 상기 화학식 1로 표시되는 화학조성의 용액을 제조하였고, 이 용액을 질소(또는 헬륨) 분위기 또는 0 ~ 5%의 산소가 포함된 질소(또는 헬륨) 분위기에서 5 ~ 300 $^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ 의 온도구배를 두어 인상속도 0.1 ~ 10 mm/hr, 회전속도 0 ~ 70 rpm의 조건하에서 결정을 성장시킨다. 이로써 크기가 크고, 고품질을 갖는 단결정 또는 박막결정을 제조한다.

본 발명에서는 가열열원으로는 통상적으로 사용하고 있는 고주파유도가열 방식을 채택하고, 결정성장용 도가니로서는 이리듐 금속제 도가니를 사용한다. 종자결정으로는 YCOB 결정으로부터 <10>을 비롯한 (100)면족, (110)면족 및 (111)면족에 속하는 결정방위 등 다양한 방위를 사용하여 결정을 성장시킨다.

또한, 성장된 결정을 필요한 광축 방향으로 절단한 후, 섬광 또는 다이오드 등의 광펌핑에 의한 구동 및 필요한 크기의 레이저 출력이 얻어질 수 있도록 적절한 크기와 형상으로 제작하되, 레이저광이 통과하는 입사면과 출사면의 평행도를 5분 이하, 양면의 평면정도를 $\lambda/4-\lambda/20$ 로 정밀하게 연삭, 연마조정밀 결정 가공한다. 그 결과로 우수한 1.5 ~ 1.6 μm 파장의 레이저발진봉 소자, 비선형 광학소자, 자기반주파수변조 소자, 측거기 소자 등의 광기능 소자의 제조가 가능하다.

첨부도면 도 1은 본 발명의 Er,Yb:YCOB 결정에서 레이저 구동 메카니즘 즉, Yb³⁺와 Er³⁺이온의 이완 및 에너지전달 과정을 도식적으로 나타낸 것이다. Er,Yb:YCOB 결정에 섬광 또는 레이저 다이오드에 의하여 광학적 펌핑을 해주면 레이저 펌핑으로 인해 Yb³⁺이온의 ⁴F_{7/2}에 머물던 전자는 Yb³⁺이온의 ⁴F_{5/2} 준위로 여기된다. 이 여기된 전자는 세 경로를 통하여 이완될 확률을 가진다. 첫 번째 경로는 975 nm 파장 근방의 형광을 방출하는 방사전이 과정 혹은 다중포논이 매개된 비방사전이 과정으로 기저상태인 ⁴F_{7/2} 준위로 이완될 수 있다. Yb³⁺이온은 ⁴F_{5/2}와 ⁴F_{7/2} 준위사이의 에너지 간격이 약 11000 cm⁻¹ 정도로 상대적으로 Er³⁺의 여기준위들 사이의 에너지간격 보다 크기 때문에 모결정의 격자진동 에너지로 다중포논을 방출하여 이완될 확률은 매우 작다. 따라서 이 경로에서 대부분의 전자는 형광을 방출하면서 이완되고, Yb³⁺이온만 첨가된 경우에는 ⁴F_{5/2} 준위의 양자효율은 1에 가깝다. 그러나 Er³⁺이온이 함께 첨가된 결정의 경우 Yb³⁺이온의 ⁴F_{5/2} 준위의 에너지가 Er³⁺의 ⁴I_{11/2} 준위와 같은 에너지를 가지기 때문에 포논이 매개되지 않은 공명에너지전달 과정이 발생한다. 이 과정이 두 번째로 가능한 Yb³⁺이온의 이완 과정이고 Er³⁺이온에 의하여 1.5 ~ 1.6 μm 형광을 발생시키는 필수적인 전이과정이다. Er³⁺이온의 ⁴I_{11/2} 준위는 인접한 ⁴I_{13/2} 준위와 약 3500 cm⁻¹ 에너지 간격을 가지기 때문에 대부분의 산화물 레이저결정 및 유리 모체에서 975 nm 파장의 형광을 방출하면서 방사 전이될 확률은 0.2 정도로 매우 낮은 편이다. 따라서 대부분의 ⁴I_{11/2} 준위의 전자는 다중포논을 방출하면서 ⁴I_{13/2} 준위로 비방사 전이된다. 이때, ⁴I_{13/2} 준위는 ms 크기의 긴 수명을 가지는데 Er,Yb:YCOB 결정은 이 준위의 수명이 약 1.23 ms로 측정되었다. 이 형광수명 값은 다른 결정에 비해 매우 길기 때문에 다른 결정 보다 우수한 레이저 동작을 가능케 한다. 이 ⁴I_{13/2} 준위에서의 긴 수명으로 인하여 4-준위계 레이저 동작의 준안정 상태가 되고, 실제 레이저 동작에서 이 준위로부터 효율적인 점유도 반전(population inversion)이 이루어지게 되어 1.5 ~ 1.6 μm 파장의 레이저가 발생되게 된다. Yb³⁺이온의 세 번째 이완 경로는 ⁴F_{5/2} 준위에서 Er³⁺이온으로 두 번 연속 에너지를 전달하여 기저상태인 ⁴I_{15/2} 준위에 있는 전자를 ⁴F_{7/2} 준위로 여기시키는 상방전환과정(upconversion process)이다. 이 과정은 펌핑광의 선속(pumping flux)이 작을 때는 무시할 수 있지만 레이저동작과 같은 높은 펌핑선속 하에서는 효율적으로 일어나게 된다. 이렇게 여기된 Er³⁺의 ⁴F_{5/2} 준위는 ⁴S_{3/2} 준위로 비방사 전이된 다음, ⁴S_{3/2} 준위에서 550 nm 파장 부근의 상방전환된(upconverted) 형광을 방출하게 된다. 그러나, Er,Yb:YCOB 결정의 경우 형광실험결과 관측하기 어려운 정도의 약한 형광이 관측됨으로써 ⁴S_{3/2} 준위의 형광효율이 매우 낮은 것으로 분석되기 때문에 대부분의 전자는 여러 중간준위들을 거쳐 ⁴I_{13/2} 준위로 비방사전이 되어 손실기구(loss mechanism)로서 중요하게 작용하지 않는다.

이와 같은 본 발명은 다음의 실시예에 의거하여 더욱 상세히 설명하겠는 바, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.

실시예 1 YCOB 결정 성장

99~99.99%의 Y₂O₃ 56.242 g, CaCO₃ 199.429 g 및 B₂O₃ 52.021 g을 사용하여 Y₂O₃ + 8CaCO₃ + 3B₂O₃ → 2YCa₄O(BO₃)₃ + 8CO₂ 반응에 의하여 (Er_xYb_yY_{1-x-y})Ca₄B₃O_{10+z} (이때, x=0, y=0, z=0) 조성의 용액을 제조하였다. 이 원료를 이리듐 도가니 내에서 용융하고, 0 ~ 5%의 산소가 포함된 질소 또는 헬륨 분위기를 조성하였다. 적절한 내화물을 사용하여 결정성장로내에 5 ~ 300 $^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ 의 온도구배를 준 다음, YCOB의 결정구조를 갖는 결정으로부터 채취된 <10>방위의 종자결정을 용액 상부 표면 중앙부에 접촉시킨 다음 인상속도 2 mm/hr, 회전속도 20 rpm으로 하여 용액인상법에 의하여 결정을 성장함으로써 양질

의 무색투명한 YCOB 결정을 성장하였다. 그러나 이 단결정은 레이저 및 분광학적 기능성은 나타나지 않았다.

실시예 2 Yb:YCOB 결정 성장

99 ~ 99.99%의 Yb_2O_3 4.861 g, Y_2O_3 52.926 g, CaCO_3 197.547 g 및 B_2O_3 51.530 g을 사용하여 $(\text{Er}_x\text{Yb}_y\text{Y}_{1-x-y})\text{Ca}_{4+z}\text{B}_3\text{O}_{10+z}$ (이때, $x=0$, $y=0.05$, $z=0$) 조성의 용액을 제조하였다. 그리고, 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여 결정을 성장하는 경우 양질의 무색투명한 YCOB 결정이 성장되었다. 그러나 이 단결정은 Yb 이온에 의한 975 nm에서 흡수 및 형광방출이 나타내는 것 이외 1.5 ~ 1.6 μm 에서의 레이저 기능성은 나타나지 않았다.

실시예 3 Yb:YCOB 결정 성장

99 ~ 99.99%의 Yb_2O_3 9.632 g, Y_2O_3 49.672 g, CaCO_3 195.701 g 및 B_2O_3 51.048 g을 사용하여 $(\text{Er}_x\text{Yb}_y\text{Y}_{1-x-y})\text{Ca}_{4+z}\text{B}_3\text{O}_{10+z}$ (이때, $x=0$, $y=0.10$, $z=0$) 조성의 용액을 제조하였다. 그리고, 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여 결정을 성장하는 경우 양질의 무색투명한 YCOB 결정이 성장되었다. 그러나 이 단결정은 Yb 이온에 의한 975 nm에서 흡수 및 형광방출이 나타난 외 1.5 ~ 1.6 μm 에서의 레이저 기능성은 나타나지 않았다.

실시예 4 Yb:YCOB 결정 성장

99 ~ 99.99%의 Yb_2O_3 18.910 g, Y_2O_3 43.342 g, CaCO_3 192.109 g 및 B_2O_3 51.111 g을 사용하여 $(\text{Er}_x\text{Yb}_y\text{Y}_{1-x-y})\text{Ca}_{4+z}\text{B}_3\text{O}_{10+z}$ (이때, $x=0$, $y=0.2$, $z=0$) 조성의 용액을 제조하였다. 그리고, 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여 결정을 성장하는 경우, 양질의 무색투명한 YCOB 결정이 성장되었다. 성장된 단결정은 도 2와 도 3에 나타난 것과 같이 Yb 이온에 의한 흡수 및 형광 방출이 나타내었으며, 1.5 ~ 1.6 μm 에서의 레이저 기능성은 나타나지 않았다. Yb^{3+} 이온의 $^4\text{F}_{5/2}$ 준위의 수명은 2.8 ms로 측정되었다.

실시예 5 Yb:YCOB 결정 성장

99 ~ 99.99%의 Yb_2O_3 27.854 g, Y_2O_3 37.241 g, CaCO_3 188.648 g 및 B_2O_3 49.208 g을 사용하여 $(\text{Er}_x\text{Yb}_y\text{Y}_{1-x-y})\text{Ca}_{4+z}\text{B}_3\text{O}_{10+z}$ (이때, $x=0$, $y=0.3$, $z=0$) 조성의 용액을 제조하였다. 그리고, 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여 결정을 성장하는 경우, 결정결함이 많이 포함된 Yb:YCOB 결정이 성장되었다.

실시예 6 Yb:YCOB 결정 성장

99 ~ 99.99%의 Yb_2O_3 23.423 g, Y_2O_3 40.264 g, CaCO_3 190.363 g 및 B_2O_3 49.656 g을 사용하여 $(\text{Er}_x\text{Yb}_y\text{Y}_{1-x-y})\text{Ca}_{4+z}\text{B}_3\text{O}_{10+z}$ (이때, $x=0$, $y=0.25$, $z=0$) 조성의 용액을 제조하였다. 그리고, 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여 결정을 성장하는 경우, 쌍정과 나선형 성장이 일부 발생되지만 일부에서는 양질의 Yb:YCOB 결정이 얻어졌으며, 얻어진 흡수 및 형광스펙트럼 특성은 도 2 및 도 3과 유사하였다.

실시예 7 Er,Yb:YCOB 결정 성장

99 ~ 99.99%의 Er_2O_3 0.916 g, Yb_2O_3 18.878 g, Y_2O_3 42.728 g, CaCO_3 191.782 g 및 B_2O_3 50.026 g을 사용하여 $(\text{Er}_x\text{Yb}_y\text{Y}_{1-x-y})\text{Ca}_{4+z}\text{B}_3\text{O}_{10+z}$ (이때, $x=0.01$, $y=0.2$, $z=0$) 조성의 용액을 제조하였다. 그리고, 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여 결정을 성장하는 경우, 양질의 연분홍색 투명한 Er,Yb:YCOB 결정이 성장되었다. 이 단결정은 $\text{Yb}^*(^4\text{F}_{5/2}) \rightarrow \text{Er}^*(^4\text{I}_{11/2})$ 에너지전달 효율이 95 %로 측정되었으며, 이는 기존의 다른 단결정 보다 높은 에너지 전달 효율로 분석되었고, Yb이온의 975 nm 형광의 형광수명은 209 μs 로 측정되었다. 얻어진 단결정의 흡수 및 형광스펙트럼 특성은 도 4 및 도 5에 나타내었다. 이 단결정은 1.5 ~ 1.6 μm 파장의 레이저를 잘 발생하였다.

실시예 8 Er,Yb:YCOB 결정 성장

99 ~ 99.99%의 Er_2O_3 1.829 g, Yb_2O_3 18.846 g, Y_2O_3 42.115 g, CaCO_3 191.455 g 및 B_2O_3 49.941 g을 사용하여 $(\text{Er}_x\text{Yb}_y\text{Y}_{1-x-y})\text{Ca}_{4+z}\text{B}_3\text{O}_{10+z}$ (이때, $x=0.02$, $y=0.2$, $z=0$) 조성의 용액을 제조하였다. 그리고, 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여 결정을 성장하는 경우, 양질의 분홍색 투명한 YCOB 결정이 성장되었다. 이 단결정은 $\text{Yb}^*(^4\text{F}_{5/2}) \rightarrow \text{Er}^*(^4\text{I}_{11/2})$ 에너지전달 효율이 97 %로 측정되었으며, 이는 기존의 다른 단결정 보다 높은 에너지 전달 효율로 분석되었다. 또한 1535 nm 레이저 파장을 발생하는 Er 이온의 $^4\text{I}_{13/2}$ 준위의 형광수명은 1.23 ms, Yb 이온의 975 nm 형광의 형광수명은 126 μs 로 측정되었다. 이 단결정은 1.5 ~ 1.6 μm 파장의 레이저를 우수하게 발생하였다.

실시예 9 Er,Yb:YCOB 결정 성장

99 ~ 99.99%의 Er_2O_3 1.786 g, Yb_2O_3 18.397 g, Y_2O_3 41.113 g, CaCO_3 196.243 g 및 B_2O_3 48.752 g를 사용하여 $(\text{Er}_x\text{Yb}_y\text{Y}_{1-x-y})\text{Ca}_{4+z}\text{B}_3\text{O}_{10+z}$ (이때, $x=0.02$, $y=0.2$, $z=0.2$) 조성의 용액을 제조하였다. 그리고, 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여 결정을 성장하는 경우, 매우 결정결함의 밀도가 낮은 양질의 분홍색 투명한 Er,Yb:YCOB 결정이 성장되었다. 이 단결정은 $\text{Yb}^*(^4\text{F}_{5/2}) \rightarrow \text{Er}^*(^4\text{I}_{11/2})$ 에너지전달 효율이 97 %로 측정되었으며, 이는 기존의 다른 단결정 보다 높은 에너지 전달 효율로 분석되었다. 또한, 1535 nm 레이저 파장을 발생하는 Er 이온의 $^4\text{I}_{13/2}$ 준위의 형광수명은 1.23 ms, Yb 이온의 975 nm 형광의 형광수명은 126 μs 로 측정되었다. 얻어진 단결정에 대한 930 nm ~ 1160 nm와 1460 nm ~ 1615 nm의 파장범위에서의 흡수 및 형광스펙트럼 특성은 도 6 및 도 7에 각각 나타내었다. 또한, 얻어진 단결정에서의 Yb 이온의 $^4\text{F}_{5/2}$ 준위(975 nm) 및 Er 이온의 $^4\text{I}_{13/2}$ 준위(1535 nm)의 형광수명 측정 결과를 도 8 및 도 9에 각각 나타내었다. 이 단결정은 1.5 ~ 1.6 μm 파장의 레이저를 매우 우수하게 발생하였다.

실시예 10 Er,Yb:YCOB 결정 성장

99 ~ 99.99%의 Er_2O_3 1.724 g, Yb_2O_3 17.763 g, Y_2O_3 39.696 g, CaCO_3 203.014 g 및 B_2O_3 47.072 g를 사용하여 $(\text{Er}_x\text{Yb}_y\text{Y}_{1-x-y})\text{Ca}_{4+z}\text{B}_3\text{O}_{10+z}$ (이때, $x=0.02$, $y=0.2$, $z=0.5$) 조성의 용액을 제조하였다. 그리고, 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여 결정을 성장하는 경우, 성장된 결정은 결정결함의 밀도가 높아져 불투명한 낮은 품질의 Er,Yb:YCOB 결정이 성장되었다.

실시예 11 Er,Yb:YCOB 결정 성장

99 ~ 99.99%의 Er_2O_3 4.442 g, Yb_2O_3 18.306 g, Y_2O_3 39.335 g, CaCO_3 195.269 g 및 B_2O_3 48.510 g를 사용하여 $(\text{Er}_x\text{Yb}_y\text{Y}_{1-x-y})\text{Ca}_{4+z}\text{B}_3\text{O}_{10+z}$ (이때, $x=0.05$, $y=0.2$, $z=0.2$) 조성의 용액을 제조하였다. 그리고, 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여 결정을 성장하는 경우, 성장된 결정은 분홍색 투명하고, 1.5 ~ 1.6 μm 파장의 레이저를 잘 발생하였다.

실시예 12 Er,Yb:YCOB 결정 성장

99 ~ 99.99%의 Er_2O_3 8.812 g, Yb_2O_3 18.156 g, Y_2O_3 36.412 g, CaCO_3 193.667 g 및 B_2O_3 48.112 g를 사용하여 $(\text{Er}_x\text{Yb}_y\text{Y}_{1-x-y})\text{Ca}_{4+z}\text{B}_3\text{O}_{10+z}$ (이때, $x=0.10$, $y=0.2$, $z=0.2$) 조성의 용액을 제조하였다. 그리고, 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여 결정을 성장하는 경우, 성장된 결정은 결정결함의 발생으로 인해 양질의 결정을 얻을 수 있는 수율이 감소하였다.

실시예 13 Er,Yb:YCOB 결정 성장

99 ~ 99.99%의 Er_2O_3 8.970 g, Yb_2O_3 9.241 g, Y_2O_3 42.360 g, CaCO_3 197.141 g 및 B_2O_3 48.975 g를 사용하여 $(\text{Er}_x\text{Yb}_y\text{Y}_{1-x-y})\text{Ca}_{4+z}\text{B}_3\text{O}_{10+z}$ (이때, $x=0.10$, $y=0.1$, $z=0.2$) 조성의 용액을 제조하였다. 그리고, 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여 결정을 성장하는 경우, 성장된 결정은 분홍색 투명하고, 1.5 ~ 1.6 μm 파장의 레이저를 잘 발생하였다.

실시예 14 Er,Yb:YCOB 결정 성장

상기 실시예 8에서 결정의 인상속도를 1 mm/hr로 하여 결정을 성장하는 경우 가장 결정결함의 밀도가 감소된 양질의 분홍색 투명한 Er,Yb:YCOB 결정을 얻을 수 있었으며, 1.5 ~ 1.6 μm 파장의 레이저도 잘 발생하였다.

실시예 15 Er,Yb:YCOB 결정 성장

상기 실시예 8에서 결정의 인상속도를 5 mm/hr로 하여 결정을 성장하는 경우 결정결함의 밀도가 증가되어 양질의 Er,Yb:YCOB 결정을 얻을 수 있는 수율이 감소하였다.

실시예 16 Er,Yb:YCOB 결정 성장

상기 실시예 9에서 결정의 인상속도를 5 mm/hr로 하여 결정을 성장하는 경우 결정결함의 밀도가 증가되어 양질의 Er,Yb:YCOB 결정을 얻을 수 있는 수율이 감소하였다.

실시예 17 Er,Yb:YCOB 결정 성장

상기 실시예 9에서 결정의 인상속도를 10 mm/hr로 하여 결정을 성장하는 경우 가장 결정결함의 밀도가 매우 높아져 양질의 Er,Yb:YCOB 결정을 얻을 수 없었다.

실시예 18 Er,Yb:YCOB 결정 성장

상기 실시예 9에서 결정의 회전속도를 40 rpm으로 하여 결정을 성장하는 경우 양질의 분홍색 투명한 Er,Yb:YCOB 결정이 성장되었으며, 1.5 ~ 1.6 μm 파장의 레이저를 우수하게 발생하였다.

실시예 19 Er,Yb:YCOB 결정 성장

상기 실시예 9에서 결정의 회전속도를 70 rpm으로 하여 결정을 성장하는 경우 부분적으로 결정결함이 발생된 분홍색 투명한 Er,Yb:YCOB 결정이 성장되었으며, 수율이 감소하였다.

실시예 20 Er,Yb:YCOB 결정 성장

상기 실시예 9에서 결정의 회전속도를 10 rpm으로 하여 결정을 성장하는 경우 양질의 분홍색 투명한 Er,Yb:YCOB 결정이 성장되었으며, 1.5 ~ 1.6 μm 파장의 레이저를 우수하게 발생하였다.

실시예 21 Er,Yb:YCOB 광소자의 제조

상기 실시예 9에서 성장한 Er,Yb:YCOB 단결정을 직경 3 mm, 6 mm, 10 mm로 하고, 두께를 1 mm로 하는 둥근단추형으로 결정을 가공하여 마이크로칩 레이저(microchip laser) 소자를 제조하였다. 이 때 레이저광이 통과하는 양면(레이저 입사면과 출사면)의 평행도는 5분 이하, 양면의 평면정도는 $\lambda/4-\lambda/20$ 로 정밀하게 연삭, 연마초정밀 결정 가공하였다. 제조된 각 소자는 980 nm의 레이저다이오드로 광평평한 결과 모두 1.50 ~ 1.60 μm 파장의 레이저를 우수하게 발생하였다.

실시예 22 Er,Yb:YCOB 광소자의 제조

상기 실시예 21에서 Er,Yb:YCOB 단결정을 가로 및 세로가 각각 3 mm, 6 mm, 10 mm로 하고, 두께를 1 mm로 하는 직사각단추형으로 결정을 가공하여 마이크로칩 레이저(microchip laser) 소자를 제조하였을 때 제조된 각 소자는 모두 1.50 ~ 1.60 μm 파장의 레이저를 우수하게 발생하였다.

실시예 23 Er,Yb:YCOB 광소자의 제조

상기 실시예 21에서 Er,Yb:YCOB 단결정을 직경 3 mm로 하고, 길이를 1 mm, 5 mm, 10 mm로 하는 원통형으로 결정을 가공하여 마이크로칩 레이저(microchip laser) 소자를 제조하였을 때 제조된 각 소자는 모두 1.50 ~ 1.60 μm 파장의 레이저를 우수하게 발생하였으며 두께에 따라 증가되는 출력을 나타내었다.

실시예 24 Er,Yb:YCOB 광소자의 제조

상기 실시예 21에서 Er,Yb:YCOB 단결정을 직경 6 mm로 하고, 길이를 40 mm, 63 mm, 100 mm로 하는 원통형으로 결정을 가공하여 섬광펌핑(flashlamp pumping)용 레이저 소자를 제조하였다. 이 때 레이저광이 통과하는 양면은 출사면의 평행도는 5분 이하, 양면의 평면정도는 $\lambda/4-\lambda/20$ 로 정밀하게 연삭, 연마초정밀 결정 가공하였으며 외주면은 통상적인 방법으로 연삭마감 처리하였다. 제조된 각 소자는 Xe 램프로 광평평한 결과 모두 우수한 1.50 ~ 1.60 μm 파장의 레이저를 우수하게 발생하였으며 두께 증가에 따라 증가되는 출력을 나타내었다.

실시예 25 Er,Yb:YCOB 광소자의 제조

상기 실시예 22에서 Er,Yb:YCOB 단결정을 한번의 길이가 각각 3 mm, 6 mm, 10 mm로 하는 정육각형으로 결정을 가공하여 6면을 모두 평행도는 5분 이하, 양면의 평면정도는 $\lambda/4-\lambda/20$ 로 정밀하게 연삭, 연마초정밀 결정 가공하였다. 이 제조된 소자를 이용하여 1.50 ~ 1.60 μm 파장의 레이저 특성과 비선형 특성을 측정하였을 때 레이저 및 비선형 특성이 모두 우수하게 발생하였다.

실시예 26 Er,Yb:YCOB 광소자의 제조

상기 실시예 25에서 Er,Yb:YCOB 단결정을 가로, 세로 각각 10 mm, 10 mm로 하고 두께를 40 mm로 하되 브르위스터(brwester) 각으로 가공하여 직육각 마름모형으로 결정을 가공하되 레이저 광이 통과하는 양면을 모두 평행도는 5분 이하, 양면의 평면정도는 $\lambda/4-\lambda/20$ 로 정밀하게 연삭, 연마초정밀 결정 가공하였다. 이 제조된 소자를 이용하여 1.50 ~ 1.60 μm 파장의 레이저 특성과 비선형 특성을 측정하였을 때 레이저 및 비선형 특성이 모두 우수하게 발생하였다.

발명의 효과

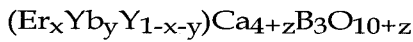
이상에서 설명한 바와 같이, 상기 화학식 1의 조성을 가지는 본 발명의 결정성 고체 물질은 1.50 ~ 1.60 μm 파장을 활용하는 분야에서의 광기능 재료로 유용하다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

다음 화학식 1로 표시되는 것임을 특징으로 하는 결정성 고체 물질.

화학식 1



상기 화학식 1에서 : $x=0.005\sim 0.10$ 이고, $y=0.005\sim 0.30$ 이고, $z=0.0\sim 0.5$ 이다.

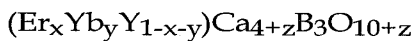
청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 결정성 고체가 단결정 또는 박막결정인 것임을 특징으로 하는 결정성 고체 물질.

청구항 3

인상속도를 0.1 ~ 10 mm/hr 하고, 회전속도를 0 ~ 70 rpm 범위로 조작하는 용액인상법에 의하여 결정성 장로내 온도구배를 5 ~ 300 $^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ 으로 온도구배를 두어 다음 화학식 1로 표시되는 화학조성의 고체 물질의 결정 성장방법.

화학식 1



상기 화학식 1에서 : $x=0.005\sim 0.10$ 이고, $y=0.005\sim 0.30$ 이고, $z=0.0\sim 0.5$ 이다.

청구항 4

제 3 항에 있어서, 상기 화학조성의 고체물질을 단결정 또는 박막결정으로 성장시키는 것을 특징으로 하는 결정 성장방법.

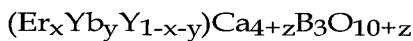
청구항 5

제 3 항에 있어서, 상기 결정 성장에는 종자결정으로서 YCOB의 결정으로부터 채취된 것을 사용하여 <10>을 비롯한 (100)면족, (110)면족 및 (111)면족에 속하는 결정방위로 성장시키는 것을 특징으로 하는 결정 성장방법.

청구항 6

다음 화학식 1로 표시되는 결정성 고체 물질을 이용한 것임을 특징으로 하는 광기능 소자.

화학식 1



상기 화학식 1에서 : $x=0.005\sim 0.10$ 이고, $y=0.005\sim 0.30$ 이고, $z=0.0\sim 0.5$ 이다.

청구항 7

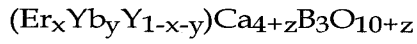
제 6 항에 있어서, 상기 광기능 소자가 1.5 ~ 1.6 μm 레이저 발진용 소자, 비선형광학소자, 자기반주파수변조(self frequency doubling) 소자 또는 측거기(range finding) 소자인 것임을 특징으로 함.

청구항 8

다음 화학식 1로 표시되는 결정성 고체 물질을 원통 또는 사각기둥, 또는 90도 이외의 각도로 기울어진 원통 또는 90도 이외의 각도로 기울어진 사각기둥의 형상으로 결정을 절단한 후, 레이저광이 통과하는 입사면과 출사면을 평행도는 5분 이하, 양면의 평면정도는 $\lambda/4\sim\lambda/20$ 로 결정가공하여 제조하는 것을 특징

으로 하는 광기능 소자의 제조방법.

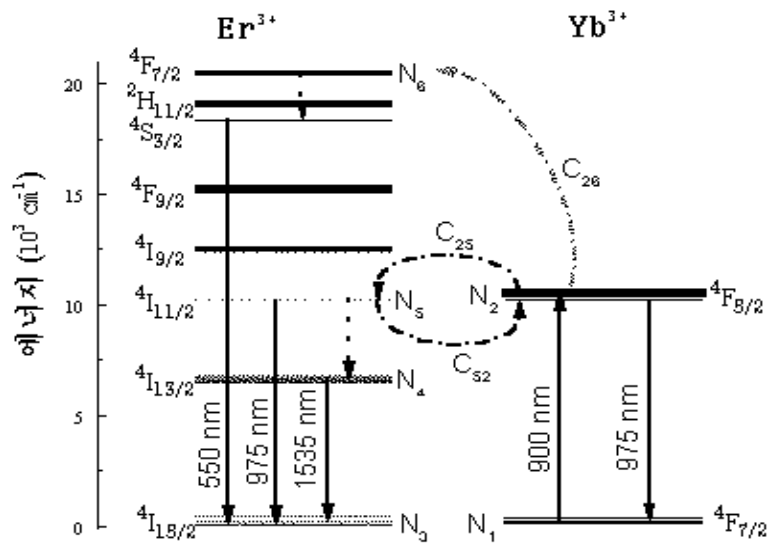
화학식 1



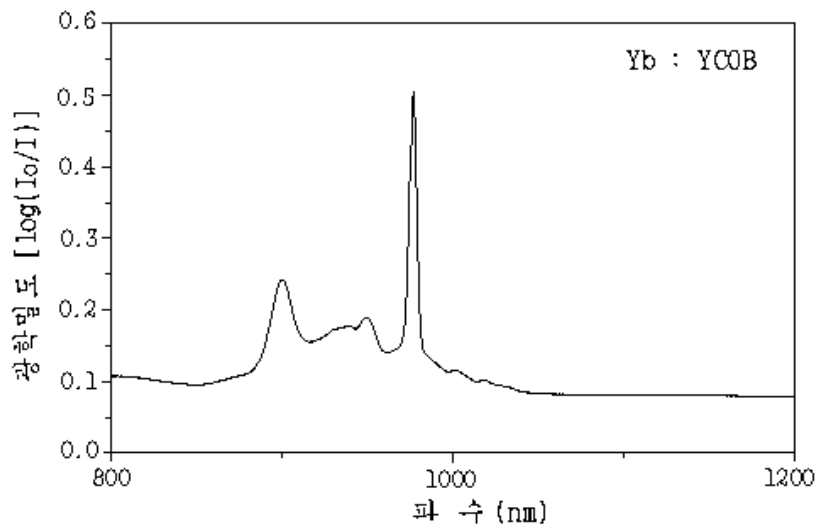
상기 화학식 1에서 : $x=0.005\sim 0.10$ 이고, $y=0.005\sim 0.30$ 이고, $z=0.0\sim 0.5$ 이다.

도면

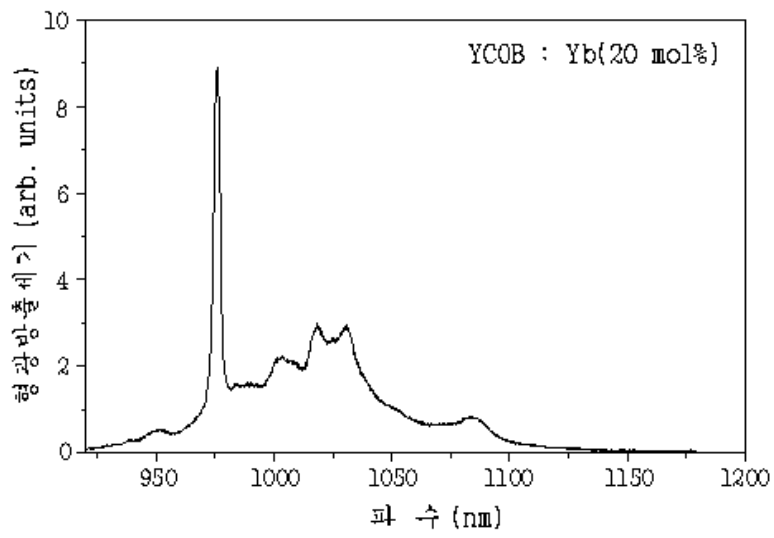
도면1



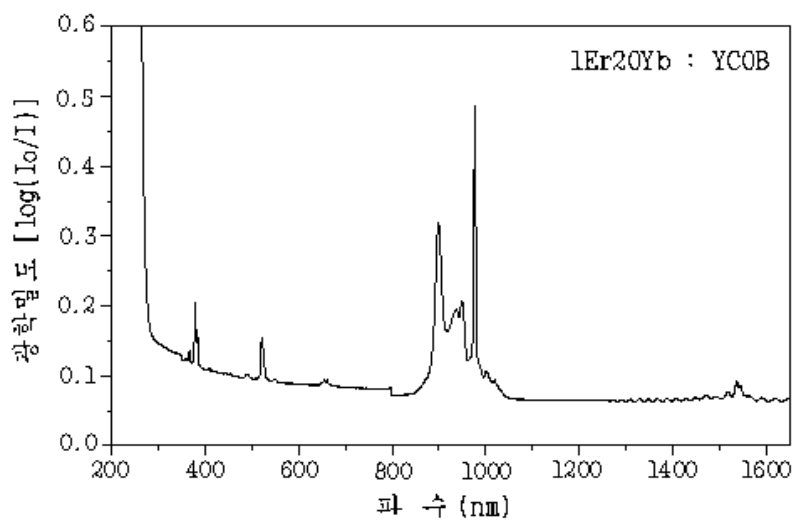
도면2



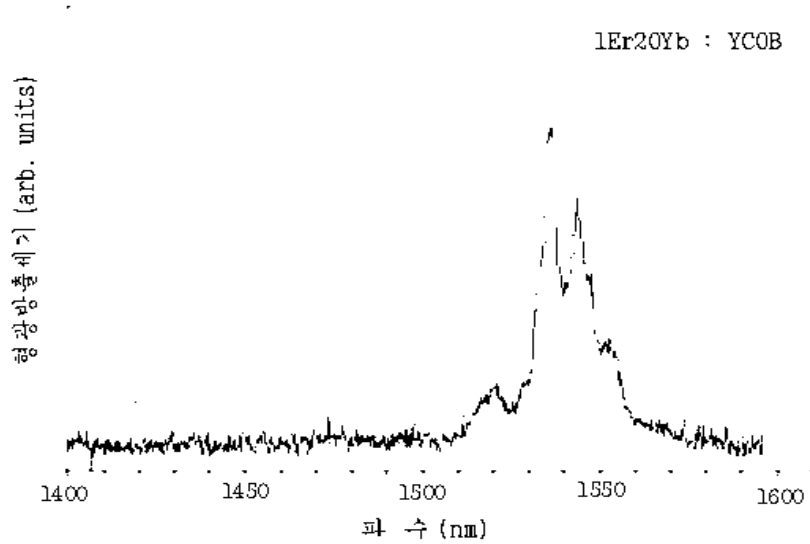
도면3



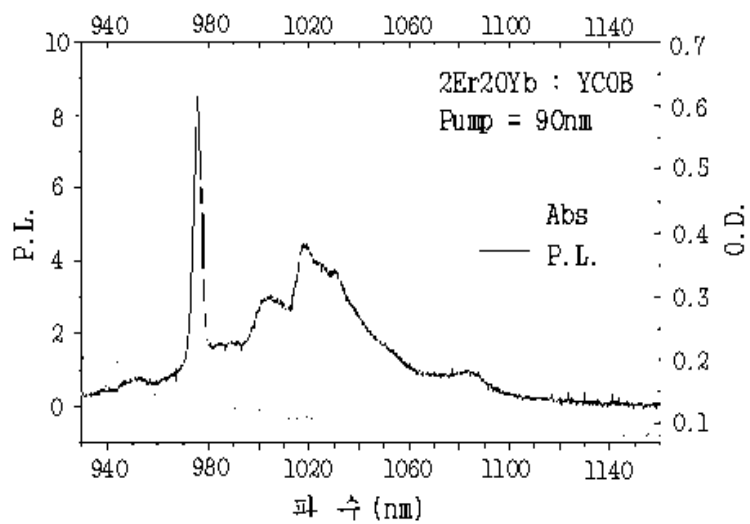
도면4



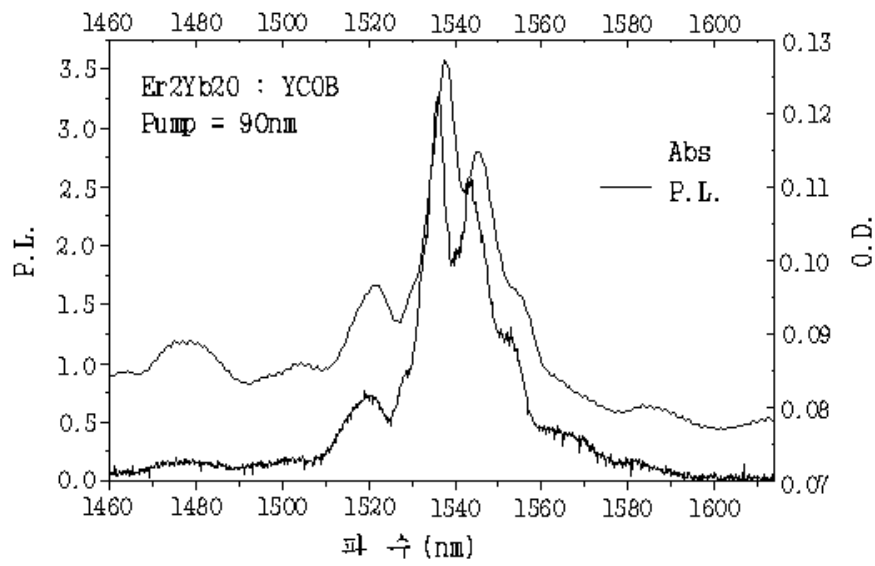
도면5



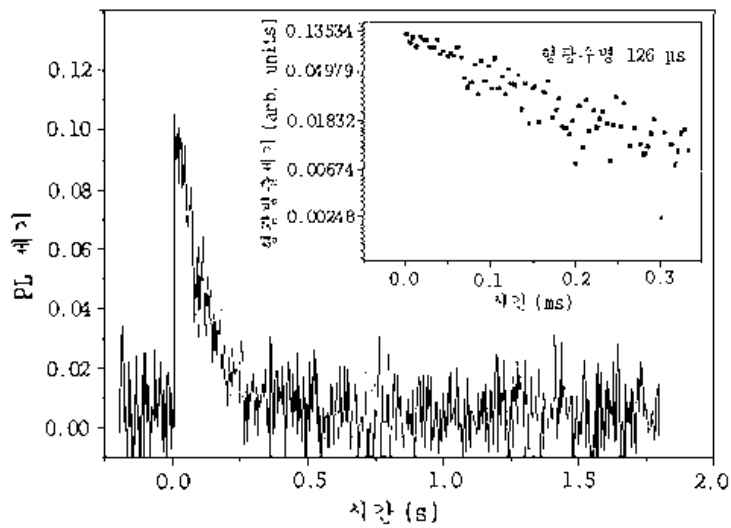
도면6



도면7



도면8



도면9

