

## Ca<sub>1.29</sub>Bi<sub>0.14</sub>VO<sub>4</sub>의 결정 성장과 광학적 성질

### Crystal growth and optical properties of Ca<sub>1.29</sub>Bi<sub>0.14</sub>VO<sub>4</sub>

김명섭<sup>a)</sup>, 박선민<sup>b)</sup>, 유영문<sup>a)</sup>, 김호건<sup>c)</sup>

a) 한국화학연구소 단결정육성실, b) 요업기술원 원료실, c) 한양대학교 화학과

비선형 광학효과(nonlinear optical effect, 이하 NLO effect로 약함)를 나타내는 재료들이 laser에의 응용성 때문에 주목을 받고 있으며, 이들 재료에 대한 육성 기술 개발 및 새로운 재료 탐색 연구가 활발히 진행되고 있다.

Noncentrosymmetric space group R3c에 속하는 Ca<sub>3</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 결정은 laser의 host crystal로 연구되었으나, Sleight와 Huang에 의해 Ca<sub>3</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 결정의 Ca 자리에 Bi, Y, La, Er, Eu 등의 3가 이온을 치환하는 경우 NLO 결정으로 될 가능성이 있음을 보고하였다[1]. 본 연구에서는 양이온 치환 연구의 일환으로서 Ca<sub>3</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 결정에서 Ca의 일부를 Bi로 치환한 Ca<sub>1.5-1.5x</sub>Bi<sub>x</sub>VO<sub>4</sub> 조성에 대한 결정상을 조사하고, 이들 조성의 결정을 용액 서냉법에 의해 육성하여 광학적 물성을 평가하였다.

Ca<sub>1.5-1.5x</sub>Bi<sub>x</sub>VO<sub>4</sub>계 화합물에 대하여 Bi 치환량(x)에 따른 결정상을 조사한 결과, 치환량이 0.14까지 다른 상의 생성 없이 단일상으로 존재하였으나, 치환량이 0.18 이상인 경우 새로운 화합물인 BiV<sub>1.025</sub>O<sub>4+x</sub>가 함께 석출되었다. 단일상으로 존재하는 최대 치환량이 0.14인 Ca<sub>1.29</sub>Bi<sub>0.14</sub>VO<sub>4</sub> 조성 화합물은 합치 용융 조성(congruent melting composition)이 아니며, 이 조성이 용융을 시작하는 고상선 온도(solidus temperature)는 1182°C임을 알았다. 용액 서냉법에 의하여 2°C/h의 냉각 속도에서 양질의 단결정(4cm×3cm×3cm)을 육성하였으며, XRD와 IR 분석에 의해 육성된 결정은 Ca<sub>1.29</sub>Bi<sub>0.14</sub>VO<sub>4</sub>임을 확인하였다. UV-Vis. 측정 결과(두께 1mm), 450nm 이상의 파장 측정 범위에서 80%의 비교적 높은 광투과성을 나타내었으나, 450nm부터 단파장 영역으로 갈수록 광투과성은 급격히 감소하여 380nm 부근에서 absorption edge를 나타내었다. 이 결정은 일축성 negative 광학 결정으로 1064nm의 Nd:YAG laser를 사용하여 측정된 상광선의 굴절률(n<sub>o</sub>)과 이상광선의 굴절률(n<sub>e</sub>)은 각각 1.8747, 1.8538이었으며, 계산된 복굴절률(Δn)은 1064nm에서 Δn=0.021을 나타내었다. Maker fringe법에 의해 이 결정의 비선형 광학 특성이 확인되었으며, 측정된 2차 비선형 광학 계수는 d<sub>31</sub>=7.5×10<sup>-13</sup>m/V이었다. 성장된 결정은 새로운 비선형 광학 결정으로 확인되었다.

[1] Sleight, A. W.; Huang, J. *United states patent*, 1993, No. 5,202,891.