

대형 KTP 단결정 성장 및 광학적 불균일성에 관한 연구

한재용, 이성국, 마동준, 김용훈, 박성수, 이상학
삼성종합기술원, 수원, 440-600

The growth of large KTP crystal and the study of its optical inhomogeneity

J.Y. Han, S.K. Lee, D.J. Ma, Y.H. Kim, S.S. Park and S.H. Lee
Samsung Advanced Institute of Technology, Suwon 440-600, Korea

요 약 고온용액법(high temperature solution growth)에 의해 $K_6P_4O_{13}$ 의 flux로부터 KTP 단결정을 성장시켰다. Inclusion이 없는 KTP 단결정을 성장시키기 위해 성장로내 온도기울기, 결정의 회전, 종자결정의 방위, 냉각속도를 조절하였다. 성장된 KTP 단결정은 inclusion이 없었으며, 크기는 $10(a) \times 28(b) \times 33(c) \text{mm}^3$ 이었다. 또한 KTP 단결정 boule의 위치에 따른 SHG 출력 특성 측정 및 TEM 분석에 의해 종자결정 주위의 광학적 불균일성의 원인을 조사하였다.

Abstract Single crystals of Potassium Titanyl Phosphate (KTP) were grown from the flux of $K_6P_4O_{13}(K_6)$ using a high temperature solution growth method. To grow the large KTP crystal without inclusion, the temperature gradient in furnace, crystal rotation, orientation of seed crystal, and the cooling rate were controlled. The KTP crystals are up to $10(a) \times 28(b) \times 33(c) \text{mm}^3$ in size. We investigated the optical inhomogeneity in this KTP crystal by the SHG power measurement and TEM analysis.

1. 서 론

Potassium Titanyl Phosphate(KTiOPO₄; 이하 KTP) 단결정은 1890년 Ouvard가 처음 발견한 이래[1] 1970년대에 이르러 KTP 단결정이 우수한 비선형 광학(nonlinear optic) 특성을 가지고 있다는 것이 보고되었다[2]. 또한 KTP 단

결정은 다른 비선형 단결정에 비해 광손상치가 높으며, 온도 및 각도 허용폭이 크고 화학적으로 안정하며, 가공이 쉬운 장점을 가지고 있어 현재 가장 많이 사용하고 있는 비선형 광학 물질이다.

KTP 단결정은 용융온도(약 1170°C) 아래에서 TiO₂와 KPO₃로 분해되므로 Czochralski 법

과 같은 용액 성장법으로는 결정성장이 이루어지지 않으므로 수열합성법(Hydrothermal)[3]과 고온용액법(High temperature solution growth)[4-6] 등이 KTP 단결정 성장법으로 주류를 이루어 왔다. 한편 수열합성법으로 성장된 KTP 단결정은 고온용액법으로 성장된 KTP 단결정에 비해 굴절율의 균일성은 양호하나 OH 이온이 포함되어 광손상치가 낮으며 결정의 성장 속도가 느려[7] 현재는 고온용액법에 의한 결정성장이 주를 이루고 있다. 고온용액법에 의한 KTP 단결정 성장은 대기분위 기에서 가능하고, 성장로의 크기를 증가시키는 것이 쉽기 때문에 대형 KTP 단결정의 성장이 가능하다는 장점이 있으나 성장된 결정의 굴절율이 결정내에서 일정하지 않다는 단점도 있다.

고온 용액법에 의해 고품질 KTP 단결정을 성장할 경우 flux 물질로 $K_6P_4O_{13}$ (이하 K_6)가 사용된다[8]. 한편 Yokotani 등[9]은 K_6 flux를 사용하여 고온 용액법으로 성장된 KTP 단결정으로부터 광학적으로 균일한 소자를 얻기 위해서는 단일 growth sector 내에서 소자를 제조해야 한다고 보고하였고, Sasaki 등은 각각의 growth sector 안에서도 굴절율의 불균일성이 존재한다고 보고하였다[10].

본 연구에서는 고온 용액법을 사용하여 inclusion이 없는 대형 KTP 단결정을 성장시키기 위한 조건을 조사하였으며, 성장된 KTP 단결정의 부위에 따른 SHG (Second Harmonic Generation) 출력측정을 통해 KTP 단결정 내의 광학적 불균일성을 조사하였다.

2. KTP 단결정 성장

실험에서 사용한 성장로는 자체 제작한 수직 로로 온도 가열 부분은 3개의 영역으로 이루어져 있으며, 각각의 온도가열 영역은 Eurotherm 818P 온도 조절기에 의해 독립적으로 온도조

절이 가능하도록 하여 로내의 온도 기울기를 임의로 조절할 수 있게 하였다. 온도가열체의 내부에 alumina 관을 장치하였으며, 그 내부에 직경 10cm, 높이 10cm의 도가니를 설치하였다. 이 성장로에서 3개의 온도 가열 영역들을 적절히 조절하여 얻은 도가니 내의 온도기울기는 $0.1^\circ\text{C}/\text{cm}$ 이었으며, 성장로의 온도를 고정하였을 때 도가니 내의 온도 요동은 최대 $\pm 0.4^\circ\text{C}$ 이었다.

본 실험에서 flux는 KTP 성분과 유사하여 결정결합이 적게 발생하는 phosphate계의 K_6 을 사용하였고, 출발 원료는 KH_2PO_4 (99%), K_2HPO_4 (98%) 및 TiO_2 (99.9%)를 사용하였다.

KTP와 K_6 의 혼합비는 inclusion 발생과 밀접한 관계를 갖기 때문에 용액의 점성도를 낮게 하면서 성장된 KTP 단결정의 표면에 온도에 의한 손상을 입히지 않기 위해서 KTP/ K_6 비를 0.6으로 하였다. 도가니 내의 원료 혼합은 KH_2PO_4 와 K_2HPO_4 의 혼합용액에 TiO_2 가 완전

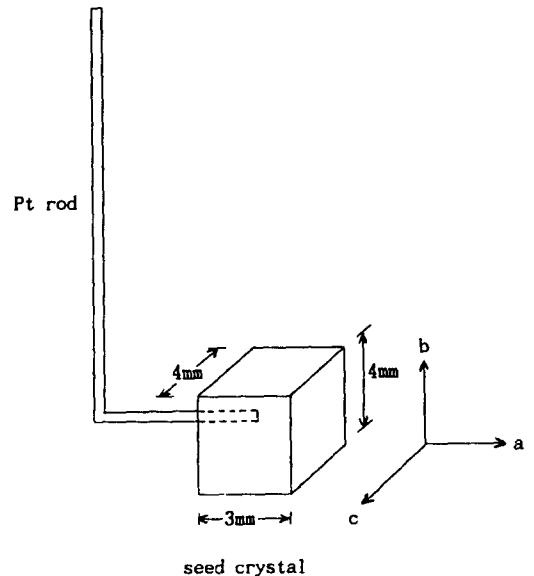


Fig.1. The seed orientation used for KTP crystals growth.

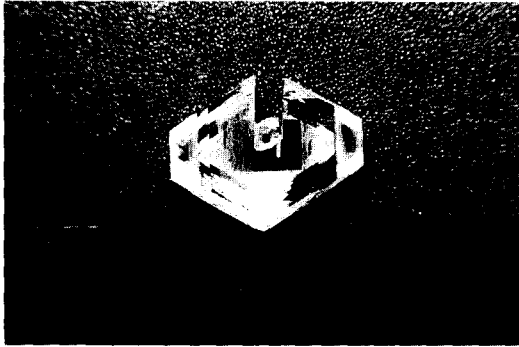


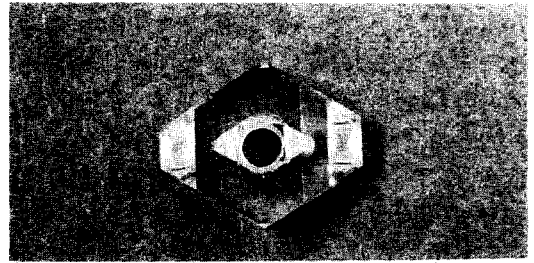
Fig. 2. Shape of KTP crystals grown by the b axis oriented seed.

히 녹을 수 있도록 백금주걱을 사용하여 1000 °C에서 20시간 동안 70rpm으로 용액을 저어 주었다. K_6 와 KTP가 혼합된 용액에 Fig. 1과 같은 종자결정을 off center로 혼합 용액에 넣고 KTP 단결정 성장을 진행하였다.

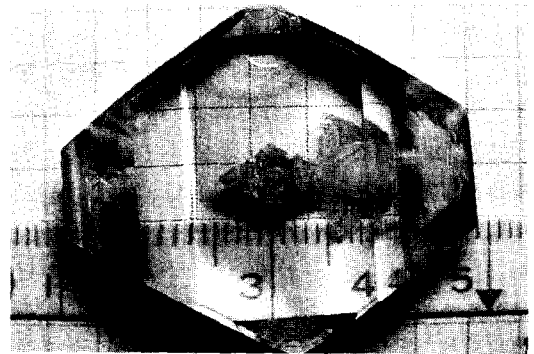
결정의 회전은 용액의 혼합을 균일하게 하여 결정주변의 과포화 상태를 희석시켜주는 역할을 하게 되므로 inclusion 발생을 억제할 수 있다. 또한 이는 결정의 성장속도와 관계가 있으므로[10] 결정의 회전조건을 주의깊게 조절하였다. 본 실험에서 결정의 회전속도는 70rpm으로 고정하였으며, 결정의 회전은 시계방향으로 20초 회전시킨 후, 5초 정지시키고 다시 반시계방향으로 20초 회전시킨 후 5초 정지시키는 작업을 반복적으로 실시하였다.

KTP 단결정 성장시 종자결정의 방향은 a, b 축을 사용하였으며, a축으로 성장시킨 결정에서는 inclusion이 전혀 발생하지 않았으나, b축으로 성장시킨 경우에는 Fig. 2와 같이 inclusion이 형성되었다. 따라서 off-center방식에 의한 KTP 단결정 성장시 종자 결정 방위는 a축이 적당함을 알 수 있었다.

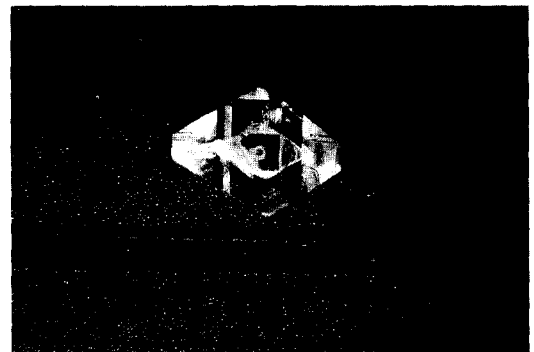
또한 결정 성장시 용액의 온도를 0.1 °C/hr와 0.2 °C/hr로 냉각하였다. 0.1 °C/hr의 냉각속도로 성장된 결정은 inclusion이 존재하지 않았으며,



(a) 0.1 °C/hr



(b) 0.1~0.2 °C/hr



(c) 0.2 °C/hr

Fig. 3. KTP crystals grown by the variations of cooling rate. (a) 0.1 °C/hr, (b) 0.1~0.2 °C/hr and (c) 0.2 °C/hr.

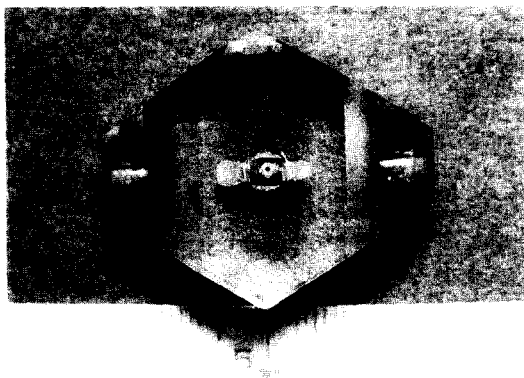


Fig. 4. Inclusion free KTP single crystal.

이때 결정의 방위별 평균 성장속도는 a축이 0.029mm/hr, b축이 0.81mm/hr, c축이 0.100 mm/hr이었다. 0.1°C/hr로 결정성장을 진행시키다가 1주일 후 냉각속도를 0.2°C/hr로 갑자기 변화시켰을 경우 냉각속도가 변하는 부분에서 inclusion이 형성되었고 초기부터 0.2°C/hr의 냉각속도로 결정 성장을 진행시킨 경우에도 inclusion이 발생하였다. 따라서 빠른 냉각속도와 급격한 온도변화는 inclusion 발생의 원인임을 알 수 있었다. 즉 결정성장이 진행되는 결정표면 근처에서의 과도한 과포화상태가 inclusion 형성의 주 원인임을 알 수 있었다. Fig. 3은 냉각속도 변화에 따른 KTP 단결정 성장 결과이다.

앞에서 기술한 실험조건으로 14일 동안 결정성장을 진행한 결과, inclusion이 없는 10(a) × 28(b) × 33(c) mm³ 크기의 KTP 단결정을 성장시킬 수 있었다. 성장된 KTP 단결정의 사진을 Fig. 4에 나타내었다.

3. KTP 단결정의 비선형 광학특성 측정

성장된 KTP 단결정 boule의 비선형 광학 특성을 조사하기 위해서 성장된 결정을 typeII 위상 정합각(phase matching angle)인 $\theta=90^\circ$, ϕ

$=23.5^\circ$ 로 절단하고, 양면을 평면도가 $\lambda/10$ 되게 경면 연마한 후 결정내를 Nd:YAG laser 빔으로 scanning하였다. 측정은 Fig. 5에 나타낸 시편의 점 A에서 Nd:YAG laser 빔을 focusing 한 후, θ 와 ϕ 를 약간씩 변화시키면서 SHG 출력을 측정하였다. 측정 결과는 Fig. 6과 같으며, 여기에서 0은 KTP 단결정의 type II 위상 정합각을 의미한다. Fig. 6에서 0을 중심으로 SHG 출력은 대칭적으로 감소하는 sink 함수를 나타내고 있으며, θ , ϕ 방향의 각도 허용폭(angular acceptance)은 각각 약 6° , 3° 로 KTP 단결정의 위상정합시 SHG 출력의 각도 의존성은 θ 보다 ϕ 에 민감함을 알 수 있었다. 측정된 각도 허용폭은 Fan등이 보고한 값과 유사하였다[11].

고온용액법에 의해 성장된 KTP 단결정 boule의 비선형 광학특성 평가는 Fig. 5의 A 점에서 최대 SHG 출력을 찾은 후, 시편을 고정하고 종자결정 주위 점 B를 중심으로 Z축 방향과 Z축에 수직한 방향을 따라 Nd:YAG laser 빔을 scanning하면서 시편의 위치에 따른 SHG 출력 의존성을 측정하였으며, 그 결과는 Fig. 7과 같다. Fig. 7에서와 같이 종자결정 주위 약 3mm이내의 영역에서는 SHG 출력이

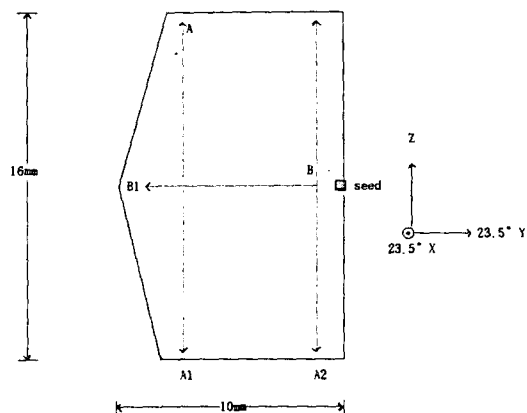


Fig. 5. Schematic diagram of KTP specimen used for SHG studies.

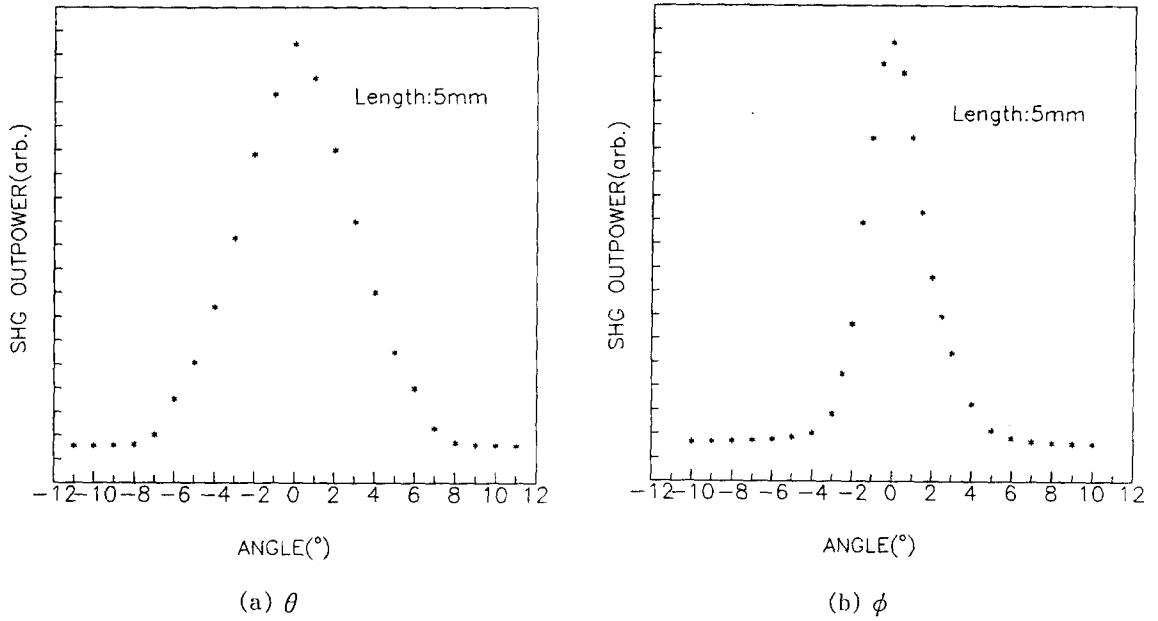


Fig. 6. SHG characteristics of KTP crystal with the variation of angles. (a) θ and (b) ϕ .

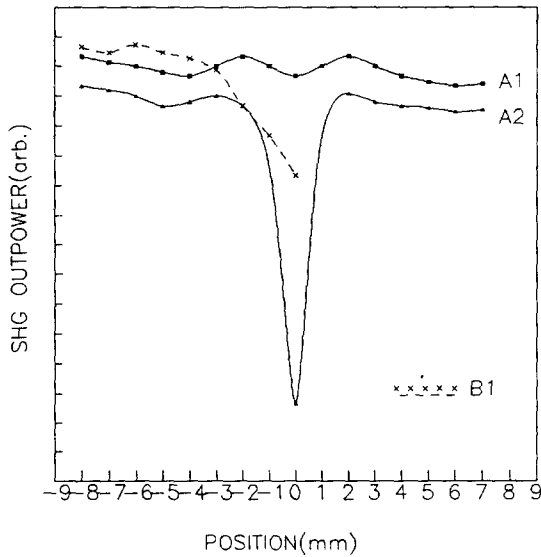


Fig. 7. The variation of SHG output power as a function of crystal position.

감소하였으나 그 이상의 영역에서는 균일한 SHG 출력을 얻을 수 있었다. 이는 종자결정 주위가 광학적으로 불균일하고 종자결정으로부터 약 3mm 이상 떨어진 영역은 광학적으로 균일한 특성을 갖는다는 것을 의미한다.

종자결정 주위의 광학적 불균일성의 원인은 KTP 단결정 성장 초기의 capping 과정 동안 종자결정 표면에 많은 inclusion들이 발생하고 이러한 inclusion으로부터 형성된 dislocation 등과 같은 결정결함들이 원인으로 사료된다. Bolt 등[6]의 보고에 의하면 capping 단계에서 성장된 KTP 단결정은 결정표면에서 생성된 dislocation등의 영향에 의해 질이 떨어지며 이러한 초기 단계에서의 결정의 결함은 어느정도 성장이 진행된 후의 결정질에 영향을 미치지 않는 것으로 보고되어 있다. 이는 본 실험에서 측정된 SHG 출력 측정 결과와 잘 일치한다.

본 실험에서는 SHG 출력 측정과 병행하여 종자결정 주위 부분을 TEM 분석하였고, 그 결



(a)



(b)

Fig. 8. TEM analysis of KTP crystal. (a) seed region and (b) region far from seed.

과를 Fig. 8에 나타냈다. Fig. 8에서와 같이 SHG 출력이 떨어지는 부위, 즉 종자결정 주위 영역에서는 일종의 boundary가 관찰되었으며, 광학적으로 균일한 부분에서는 어떤 boundary도 관찰되지 않았다. 종자결정 주위에서 관찰된 boundary는 격자구조가 mismatch된 영역으로 capping 과정이 수반되는 결정성장 초기에 격자구조의 불안정성에 기인한다. mismatch된

격자구조는 광학적 특성을 변화시켜 종자결정 주위에 대한 SHG 출력 감소를 유발한 것으로 판단되며, 향후 종자결정 주위의 광학적 불균일성에 대한 세밀한 연구가 있어야 할 것이다.

4. 결 론

1) 자체제작한 성장로로 고온 용액법에 의해 10(a)×28(b)×33(c) mm³ 크기의 inclusion이 없는 고품질 KTP 단결정을 성장시켰다. 또한 KTP 단결정 성장시 off-center 방식을 사용할 경우 종자결정 방위는 a축이, 성장시 용액의 냉각속도는 0.1°C/hr가 가장 적당하다.

2) KTP 단결정 boule의 SHG 출력 특성 측정에 의해 종자결정 주위는 광학적으로 불균일함을 알 수 있었다. 이는 capping 과정이 수반되는 성장초기에 격자구조의 불안정성에 의해 결정의 광학적 특성이 변화된 것으로 생각되며 이에 대한 연구가 더 진행되어야 할 것으로 사료된다.

감사의 글

본 연구의 성공적 수행을 위해 연구비 지원을 하여 주신 과학기술처와 TEM 분석에 기술적 도움을 주신 삼성종합기술원 최진학 연구원에게 감사의 말씀을 드립니다.

참고문헌

- [1] M.L. Ouvard, Computers Rendu 111 (1890) 177.
- [2] F.C. Zumsteg, J.D. Berlein and T.E. Gier, J. Appl. Phys. 47 (1976) 4980.
- [3] J.D. Bierlein and F. Ahmed, Appl. Phys. Letters 51 (1987) 1322.

- [4] P.F. Bordui, J.C. Jacco, G.M. Loiacono, R. A. Stolzenberger and J.J. Zola, J. Cryst. Growth 84 (1987) 403.
- [5] T. Sasaki, A. Miyamoto, A. Yokotani and S. Nakai, J. Cryst. Growth 128 (1993) 950.
- [6] R.J. Bolt, M.H. van der Mooren and H. de Haas, J. Cryst. Growth 114 (1991) 141.
- [7] R.A. Laudise, R.J. Cave and A.J. Caporaso, J. Cryst. Growth 74 (1986) 275.
- [8] T.E. Gier, US Patent 4231838, 1980.
- [9] A. Yokotani, A. Miyamoto, T. Sasaki and S. Nakai, J. Cryst. Growth 110 (1991) 963.
- [10] T. Sasaki, レーザ 研究 20 (1992) 207.
- [11] T.Y. Fan et al., Applied Optics 26 (1987) 2390.