

KTP(KTiOPO₄) 단결정 육성 및 물성 연구 (제2보)

이명준, 차용원, 오근호, 김판채*

한양대학교 무기재료공학과, 서울, 133-791

*동신대학교 무기재료공학과, 나주, 520-714

A study on the growth and properties of KTP single crystals (II)

M.J. Lee, Y.W. Cha, K.H. Orr and P.C. Kim*

Dept. of Inorganic Materials Engineering, Hanyang Univ., Seoul 133-791, Korea

**Dept. of Inorganic Materials Engineering, Dongshin Univ., Naju 520-714, Korea*

요 약 KTP(KTiOPO₄) 단결정을 KOH 용액 중에서 수열적으로 육성하였다. 그리고 육성결정에 대하여 물성 및 Raman spectra를 조사하였다. KTP 단결정의 육성에 있어 KOH와 KF 용액이 효과적인 수열용매이었다. 본 연구에서는 500°C의 9몰 KOH 용액 중에서 수열육성시킨 KTP 단결정을 갖고 물성조사를 하였으며 그 결과는 다음과 같다. 즉, 격자정수: $a = 1.281$ nm, $c = 1.058$ nm, 밀도: 2.94 g/cm³, Vickers 경도: 562 kg/cm², 굴절율: $n_o = 1.740$, $n_e = 1.747$ 이었다. 그리고 수열육성 KTP 단결정의 Raman spectra를 상온, 상압하에서 조사한 결과 A₁ mode는 고온 용액법의 KTP 단결정과 동일하였으나 B₂ mode의 거동은 약간 다르게 관측되었다.

Abstract KTP(KTiOPO₄) single crystals have been hydrothermally grown in KOH solutions. Properties and Raman spectra of grown crystal were investigated. The most effective solvents for the crystal growth of KTP were KOH and KF solutions. In this study, the properties of KTP single crystals grown hydrothermally at 500°C in 9 m KOH solution were measured. The following results were obtained: lattice parameters; $a = 1.281$ nm and $c = 1.058$ nm, density; 2.94 g/cm³, Vickers hardness; 562 kg/cm², refractive indices; $n_o = 1.740$ and $n_e = 1.747$. And Raman spectra of hydrothermal growth KTP single crystal have been investigated at room temperature under atmospheric pressure. As a result, the A₁ modes agree very well with KTP single crystal of high temperature solution growth but the behavior of B₂ modes were slightly different.

1. 서 론

KTiOPO_4 (Potassium Titanyl Phosphate, KTP) 단결정은 광학적 비선형성, 강유전성, 일차원 이온전도성의 면에서 연구되어 오고 있으나 특히 비선형 광학효과를 이용한 광학소자의 응용에 주목을 받고 있다. 일반적으로 비선형 광학용 단결정에 요구되는 조건으로는 비선형 광학정수가 클 것, 위상정합을 위해 허용온도 및 허용각도가 클 것, 사용과장 영역이 투명할 것, 내laser 부상성이 높을 것(광손상이 적을 것), 화학적으로 안정하며 특히 습기에 강할 것, 광학적으로 균질할 것 등이다[1]. KH_2PO_4 , LiIO_3 , KTP 등과 같은 무기 단결정들이 비선형 광학효과를 나타내고 있으나 이상의 요구조건에 가장 만족하고 있는 것은 KTP 단결정이며, Zumsteg[2]에 의한 그 유용성의 보고 이래 근년에는 Nd:YAG laser의 제2고조파 발생용 등에 실용화되고 있다.

KTP 단결정은 용점전의 온도에서 분해하기 때문에[3] 수열법과 고온 용액법(flux를 사용한 top-seeded법)에 의해 얻을 수 있으나 가혹한 조건($350\sim 500^\circ\text{C}$, $1000\sim 1500$ 기압)에서 행하는 수열법 보다 용이한 조건(약 1000°C 부근, 1기압) 하에서 육성이 가능한 후자의 방법이 주류를 이루고 있다. 그러나, 고온 용액법은 대형 KTP 단결정을 단시간에 얻을 수 있는 장점이 있으나 육성결정 내의 굴절을 불균일성이란 문제점[4-5]이 있기 때문에 최근 이를 해결하기 위한 연구[6-7]가 행해지고 있으며 수열법에서는 보다 저온, 저압에서 육성 가능한 수열용매의 탐색, 성장속도가 빠른 수열조건의 탐색 등에 대한 연구[8-12]가 진행되고 있다고 보아진다. 한편, 고온 용액법에 의한 KTP 단결정의 물성 data[1,13-16]는 거의 수립되었으나 수열

적으로 육성한 KTP 단결정의 물성[17-18]에 대해서는 아직 확립되지 않았다.

따라서, 본 연구에서는 KTP의 용해도가 크며 또한 양질의 결정을 얻을 수 있는 수열용매 및 육성조건을 찾아내는 한편 수열육성 KTP 단결정에 대한 물성을 조사하였다. 그리고 고온 용액법에 의한 KTP 단결정의 Raman spectra에 대한 보고[19]는 있으나 수열육성 KTP 단결정은 없기 때문에 Raman 산란의 측정을 상온, 상압하에서 행하였다.

2. 실험방법

수열용매의 탐색실험은 KTP 단결정의 각종 용매에 대한 용해도 및 안정성을 비교 검토한 뒤 결정을 성장시키는데 있어 가장 효과적인 수열용매를 찾아내었다. 여기서 용해도 측정은 수열처리에 의해 재결정화한 KTP 미세결정과 용매를 Au-capsule(직경 3mm ϕ , 길이 5mm) 중에 봉입하여 소정의 온도, 압력하에서 행한 뒤 급냉시켰으며 용해도의 값은 중량손실법에 의해 계산하였다. 수열용매 중에 있어 KTP의 안정성은 X선 회절(XRD) 분석으로 조사하였다. KTP 단결정의 육성실험은 용해도 곡선의 특성을 토대로 행하였으며 얻어진 결정의 완전성은 전위 밀도를 조사하여 판단하였고 morphology는 광학현미경으로 관찰하였다. 본 육성실험에 사용한 수열장치 및 반응용기에 대해서는 ref. [20]에서 구체적으로 보고하였다.

본 연구에서는 KOH 용액 중에서 KTP 단결정을 수열육성하였으며 그리고 얻어진 결정에 대한 물성을 다음과 같이 측정하였다. 즉, 격자정수는 표준시료(Si분말)를 사용하여 XRD에 의해 조사하였고 밀도는 비중병을

이용하여 실온에서 측정하였다. 경도는 Vickers 경도계를 이용하여 KTP 단결정의 (100)면에 하중 600g, 부하속도 0.06mm/sec, 유지시간 30sec의 측정조건 하에서 정량적으로 산출하였으며 굴절율의 측정은 액침법을 이용하여 실온에서 행하였다. 한편, Raman 산란 측정은 육성결정 층의 분자진동, 격자진동 등의 상태를 알 수 있다. 본 실험에서는 종래의 Raman 분광장치의 시료대 위치에 광학현미경을 부착시켜 laser광의 조사 및 집광계에 현미경을 사용함으로써 미량분석이 가능하도록 한 현미 Raman 장치를 사용하여 Raman spectra를 상온, 상압하에서 측정하였다. 그리고 얻어진 결과를 고온 용액법에 의해 육성한 KTP 단결정의 Raman spectra와 비교하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 수열용매의 탐색

KTP 단결정의 육성에 있어서 대부분의 연구는 KF[9-10,12], K₂HPO₄[8,11-12]와 같은 중성용액 중에서 행하여 왔다. 본 연구에서는 이들 용액과 함께 약산(KH₂PO₄) 및 강산(H₃PO₄) 용액을 검토하여 육성의 가능성을 보고[12]한데 이어 NaOH, KOH와 같은 강알칼리성 용액에 대해서도 검토하였다. 그 결과 이들 용액 중에서도 KTP 단결정은 안정성을 나타내었으나 NaOH 용액의 경우 수열용매로서의 효과는 거의 없었고 KOH 용액은 동일한 온도, 농도의 수열조건 하에서 중성용액에 비교하여 용해도가 다소 작았다 (Table 1). 그러나, H₃PO₄는 반응용기의 선택에 제한을 받으며 K₂HPO₄, KH₂PO₄는 4 몰 이상의 농도에서는 서냉과정 중에 있어 용매

Table 1

Results of hydrothermal treatment of KTP in several solutions

HT solvent	Temperature(°C)	Duration (day)	Effect of solvent
4m NaOH	450	7	No
4m KOH	450	7	Slight
4m KF	450	7	Good
4m K ₂ HPO ₄	450	7	Good
4m KH ₂ PO ₄	450	7	Slight
4m H ₃ PO ₄	450	7	Slight
4m HCl	450	7	No

로 사용한 분말의 석출현상이 일어나기 때문에 농도조절의 어려움이 있었다. 이와 같은 결과는 양질의 결정육성에 저해요인이 되는 한편 KTP의 용해도를 저하시키는 경향이 있었다. 이에 반하여 KF 및 KOH 용액을 선택하였을 때는 이와 같은 문제점이 없을 뿐만 아니라 용매의 농도를 높여 용해도를 향상시키는 것도 기대되어 이들 용액이 KTP 단결정의 육성에 있어 가장 적합한 수열용매인 것으로 사료된다.

한편, 본 연구에서 검토한 수열용매 중에서 KTP 종자결정의 육성에 대한 예비실험을 행한 결과 KF와 K₂HPO₄ 용액은 400~450°C, KH₂PO₄와 KOH 용액은 450~500°C의 온도영역에서 결정성장에 충분한 용해도를 나타내었다. 이들 수열용매 중에서의 KTP 단결정은 K₂HPO₄ 용액 : 0.07~0.14 mm/day, KF 용액 : 0.12~0.18 mm/day의 성장속도를 나타낸다고 보고[8,10]하고 있으나 KOH 용액 중에서의 육성특성에 대한 구체적인 보고는 없다.

3.2. KTP 단결정의 육성

KF 용액을 수열용매로 사용하여 KTP 단결정의 육성실험을 행한 결과는 이미 보고하였다[12,20]. 본 연구에서는 KOH 용액을 수열용매로 사용하였으며 이 용액중의 KTP 용해도 곡선은 positive이었기 때문에 종자결정을 반응용기의 상부(저온영역) 그리고 KTP 미세결정(nutrient)을 하부(고온영역)에 배치시킨 수직온도 구배법으로 행하였다.

육성온도는 450~500°C의 범위에서 시도하였고 수열용매는 5~9몰의 농도를 선택하였으며 육성기간은 30~60일 동안 행하였다. 이와 같은 수열조건 하에서 얻어진 결정에 대하여 XRD 분석을 행한 결과 Fig. 1에서와 같이 단상(single phase)의 KTP 단결정이었다.

Fig. 2에는 종자결정을 사용하여 500°C의 9몰 KOH 용액 중에서 60일간 육성시킨 KTP 단결정의 사진을 나타내었다. 일반적으로 480~500°C의 비교적 높은 온도영역, KOH 용액의 농도가 8~9몰, 65% 이상 총진율의 수열조건 하에서 약 0.04~0.07mm/day의 성

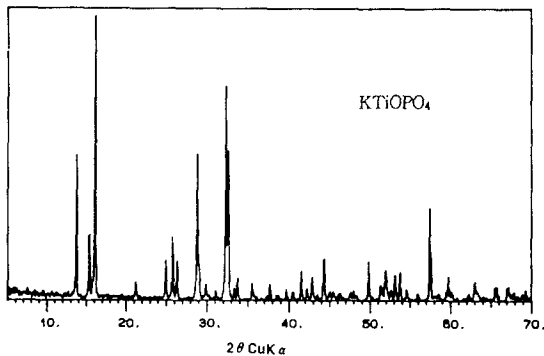


Fig. 1. X-ray diffraction profile of KTP single crystals grown hydrothermally in KOH solution.

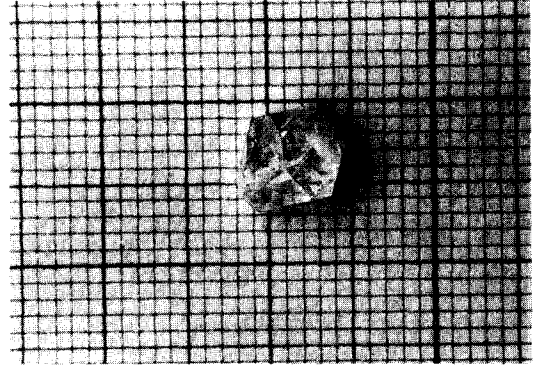


Fig. 2. Photograph of KTP single crystal grown with seed crystal by the vertical temperature gradient method at 500°C for 60 days in 9 m KOH solution.

장속도를 나타내었다. 이들 육성결정의 완전성을 알아보기 위해 광학현미경을 이용하여 전위밀도를 조사한 결과 H_2PO_4 용액의 경우 보다는 밀도가 작았으나 KF와 K_2HPO_4 용액 중에서 얻어진 KTP 단결정 보다는 밀도가 약간 큰 것으로 관찰되었다. 수열육성 KTP 단결정에 있어 완전성의 정도에는 반응용기 내부의 대류현상, 이온의 표면확산, inclusion 등에 따른 성장결함이 직접적인 영향을 준다고 생각되어 진다. 한편, KOH 용액 중에서 얻어지는 KTP 단결정의 morphology는 Fig. 3에서와 같이 (100), (110), (201)면이 잘 발달하는 경향이 있었으며 이와 같은 형태는 KF와 K_2HPO_4 용액 중에서 행한 결과와 동일하였다.

3.3. KTP 단결정의 물성

수열육성 KTP 단결정에 대한 광투과율의 측정은 이미 행하였으며[20], 그 결과 고온 용액법에 의한 KTP 단결정의 값[3]과 유사하였다. Table 2에는 수열육성 한 KTP 단결

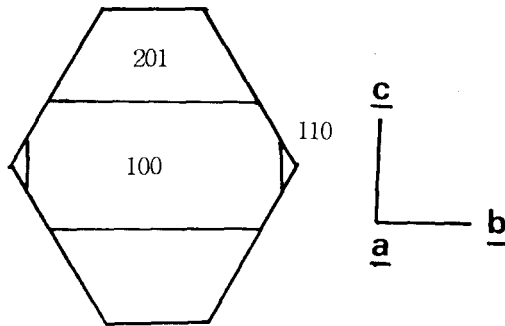


Fig. 3. Morphology of KTP single crystal grown hydrothermally in KOH solution.

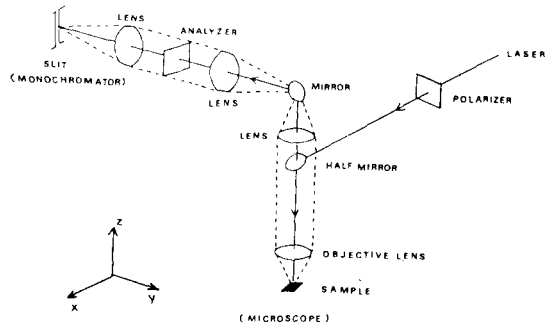


Fig. 4. Schematic diagram of apparatus used for micro-Raman scattering measurement.

Table 2
Properties of KTP single crystal grown hydrothermally in KOH solution

Lattice parameters (nm)	
a	1.281
c	1.058
Density (g/cm ³)	2.94
Vickers hardness (kg/cm ²)	562
Refractive index	
n _e	1.740
n _o	1.747

정의 물성을 나타내었다. 본 연구에 의한 KTP 단결정의 격자정수는 a = 1.281 nm, c = 1.058 nm이었다. 이 결과는 고온 용액법에 의해 육성한 KTP 단결정의 격자정수 a = 1.284 nm, c = 1.058 nm의 값[14,21]과 거의 일치하였다. 화학조성 및 결정구조 등에 밀접한 관계가 있는 밀도는 비중병을 이용하여 측정하였던 결과 2.94 g/cm³이었으며 이 값은 Liu[17]에 의한 보고와 유사하였다. 이온간 결합력의 크기에 밀접한 관계가 있는 경도는

고온용액법 KTP 단결정의 경우 Mohs' scale 5인 것으로 보고[21]하고 있다. 본 연구에서는 Vickers 경도계를 이용하여 정량적으로 산출하였으며 그 값은 562 kg/cm²이었다. 그리고 수열육성 KTP 단결정의 굴절율을 액침법으로 실온에서 측정하였던 결과 통상광선(n_o)과 이상광선(n_e)의 값은 각각 n_o = 1.740, n_e = 1.747이었다.

한편, 사방정 구조를 갖는 KTP 단결정은 점군 C_{2v}에 속하며 Raman tensors는 다음과 같다. 즉,

$$A_1 = \begin{vmatrix} a \\ b \\ c \end{vmatrix}, \quad A_2 = \begin{vmatrix} d \\ d \end{vmatrix}$$

$$B_1 = \begin{vmatrix} e \\ e \end{vmatrix}, \quad B_2 = \begin{vmatrix} f \\ f \end{vmatrix}$$

여기서, A₁ mode = X(ZZ)Y, A₂ mode = X(YX)Y이며 B₁ mode = X(ZX)Y, B₂ mode = X(YZ)Y이다. Fig. 4에는 현미 Raman 장치의 광학계에 대한 개략도를 나타내었으며

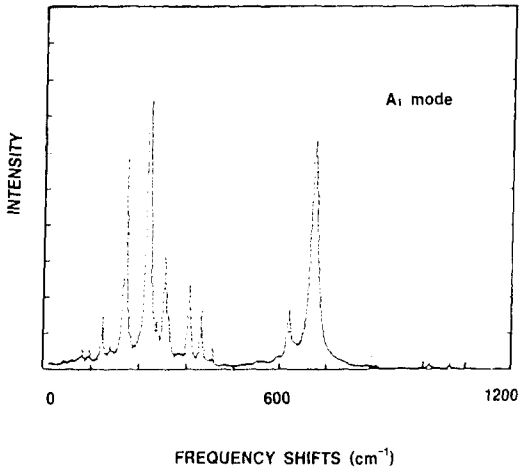


Fig. 5. Raman spectra of KTP single crystal measured in the X(ZZ)Y geometry.

본 연구에서는 A₁과 B₂ mode를 측정하였다. 그 결과 Fig. 5에서의 A₁ mode에 대한 Raman spectra는 고온 용액법에 의해 육성한 KTP 단결정의 Raman spectra와 거의 일치하였다[19,22]. 그러나, B₂ mode의 Raman spectra에 있어서는 약간 다르게 관측되었다 (Fig. 6).

Raman 산란의 측정에 있어서는 육성결정(측정시료)의 완전성, 결정내의 불순물, 측정 장치의 정밀도 등에 의해 다른 결과가 얻어질 가능성이 있다고 생각되지만 한편으로는 수열육성 KTP 단결정 중에 존재하고 있는 hydroxyl group이 분자진동, 격자진동 등에 미치는 영향을 시사하고 있다고 보아진다. 이와 관련하여 내laser 부상성의 값이 고온 용액 KTP 단결정 (6.0 J/cm²)에 비교하여 수열육성 KTP 단결정 (15.0 J/cm²)이 약 2배 정도 광손상이 적은 것[1,23] 등의 우수한 특성을 나타내는 요인에 있어서도 hydroxyl group의 작용에 대해 보다 상세한 검토가 필요하다고 사료된다.

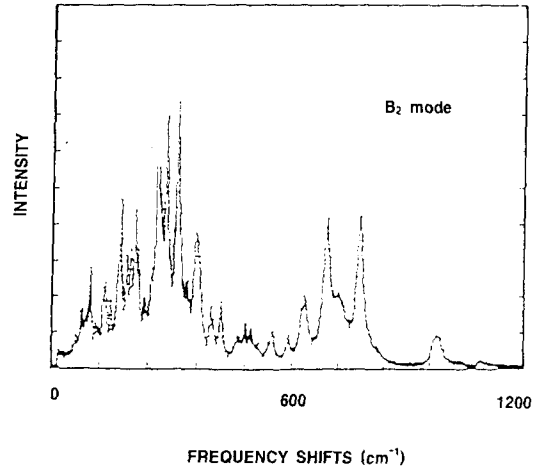


Fig. 6. Raman spectra of KTP single crystal measured in the X(YZ)Y geometry.

4. 결론

KTP 단결정의 육성에 있어서 KOH 용액과 같은 유효한 수열용매를 찾아내었다. KTP 종자결정을 사용한 육성실험의 결과 480~500°C의 온도영역, KOH용액의 농도가 8~9몰, 65% 이상 총진율의 수열조건 하에서 물성 및 Raman 산란 측정이 가능한 양질의 KTP 단결정을 얻을 수 있었다. 그리고 KOH용액 중에서 육성한 결정의 morphology는 KF와 K₂HPO₄ 용액 중에서 얻어진 결정과 동일하였다. 한편, 수열육성 KTP 단결정의 물성은 다음과 같다. 즉, 격자정수 : a = 1.281 nm, c = 1.058 nm, 밀도 : 2.94 g/cm³, Vickers 경도 : 562 kg/cm², 굴절율 : n_o = 1.740, n_e = 1.747이었다. 수열육성 KTP 단결정의 Raman spectra를 조사한 결과 A₁ mode의 경우는 고온 용액법의 KTP 단결정과 동일하였지만 B₂ mode의 거동은 약간 다르게 나타났다.

감사의 글

본 연구는 93년도 교육부 신소재분야 연구 지원에 의해 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- [1] T. Sasaki, The Review of Laser Eng. (in Japanese) 17 (1989) 804.
- [2] F.C. Zumsteg, J.D. Bierlein and T.E. Gier, J. Appl. phys. 47 (1976) 4980.
- [3] J.C. Jacco, G.M. Loiacono, M. Jaso, G. Mizell and B. Greenberg, J. Crystal Growth 70 (1984) 484.
- [4] A. Yokotani, A. Miyamoto, T. Sasaki and S. Nakai, J. Crystal Growth 110 (1991) 963.
- [5] T. Sasaki, The Review of Laser Eng. (in Japanese) 20 (1992) 207.
- [6] T. Sasaki, A. Miyamoto, A. Yokotani and S. Nakai, J. Crystal Growth 128 (1993) 950.
- [7] 한재용, 이성국, 마동준, 김용훈, 박성수, 이상학, 한국결정성장학회지 4 (1994) 76.
- [8] R.A. Laudise, R.J. Cava and A.J. Caporaso, J. Crystal Growth 74 (1986) 275.
- [9] S.Q. Jia, P.Z. Jiang, H.D. Niu, D.Z. Li and X.H. Fan, J. Crystal Growth 79 (1986) 970.
- [10] S.Q. Jia, H.D. Niu, J.G. Tan, Y.P. Xu and Y. Tao, J. Crystal Growth 99 (1990) 900.
- [11] R.A. Laudise and W.A. Sunder, J. Crystal Growth 102 (1990) 427.
- [12] 차용원, 최원웅, 장지연, 오근호, 김판채, 한국결정성장학회지 3 (1993) 12.
- [13] W.M. Theis, G.B. Norris and M.D. Porter, Appl. Phys. Lett. 46 (1985) 1033.
- [14] C. Defan and Y. Zhengtang, J. Crystal Growth 79 (1986) 974.
- [15] P.F. Bordui and J.C. Jacco, J. Crystal Growth 82 (1987) 351.
- [16] J.D. Bierlein and H. Vanherzeele, J. Opt. Soc. Am. B6 (1989) 622.
- [17] Y.S. Liu, Opt. Lett. 9 (1984) 76.
- [18] J.D. Bierlein and C.B. Arweiler, Appl. Phys. Lett. 49 (1986) 917.
- [19] S.I. Furusawa, H. Hayasi, Y. Ishibashi, A. Miyamoto and T. Sasaki, J. Phys. Soc. Jpn. 60 (1991) 2470.
- [20] 이명준, 차용원, 장지연, 오근호, 김판채, 한국결정성장학회지 4 (1994) 100.
- [21] I. Tordjman, R. Masse and J.C. Guitel, Z. Kristal. 139 (1974) 103.
- [22] G.E. Kugel, F. Brehat, B. Wyncke, M.D. Fontana, G. Marnier, C.C. Nedelec and J. Mangin, J. Phys. C: Solid State Phys. 21 (1988) 5565.
- [23] T.Y. Fan, C.E. Huang, B.Q. Hu, R.C. Echardt, Y.X. Fan, R.L. Byer and R.S. Feigelson, Appl. Opt. 26 (1987) 2390.