



**바** 닷물에서 소금을 만드는 천일염제법을 결정 성장기술의 시원(始源)이라고 본다면 인류의 문명과 단결정 성장기술은 역사의 궤를 같이 해왔음을 알 수 있다. 천연단결정을 이용한 예로써 장식용 보석이 있고, 공업적 응용예로 광학기용 수정, 방해석, 운모와 수동진동자용 수정 등이 있다. 과학과 공업적인 의미에서의 단결정 성장기술은 인공결정(人工結晶)을 의미하는데 온도제어기술이 발달하기 시작하는 19세기말과 20세기초부터 활발해지기 시작하였다. 1887년 루비(ruby,  $Cr^{3+}:Al_2O_3$ )가 베르누일(Vernuil) 법으로 성장되었고, 1917년 용액인상(Czochralski)법 등 현재에도 많이 쓰이는 결정성장법 등이 고안되었다. 단결정은 20세기 중반에 인류의 문명을 크게 혁신시키는 2가지의 중요한 업적을 가져왔는데 그 중 하나

있다. 신결정을 구현하는 방법론으로는 우수한 기능성을 갖는 결정이지만 결정성장이 어려워 실용화하지 못한 결정을 대상으로 새로운 성장기법을 개발함으로써 경제성 있는 고기능 결정으로 성장하는 방법, 팡디바이스 설계자의 요구에 부합하는 성능지수의 신(新)결정을 재료탐색·설계과정과 이를 고품질화하는 결정성장·평가의 과정을 거쳐 개발하는 방법론들이 사용되고 있다.

이번 특집호에서는 광학기능소재로서 중요한 무기화합물계의 bulk 광학단결정을 소개해보고자 한다. 단결정 분야에서 근래에 들어 관심을 모으고 있는 주요 주제는 첫째로 효과적으로 고출력을 가능케하는 초소형의 레이저(microchip laser)매질이다. LD pumping에 의해 구현되는 이 레이저는 고출력이면서

## 특집 □ 단결정 연구 소개

# 광결정과 결정성장 연구 소개

유영문\*

가 실리콘 등 반도체의 발명이고, 다른 하나는 레이저의 발명이다. 단결정성장의 역사 속에서 반도체를 포함하고 있는 금속단결정의 연구는 Si, GaAs, InP, GaP, CdTe 등의 전기전자용 bulk단결정과 GaN, InAlGaAs 등 LED, LD로 대표되어지는 박막결정성장의 발전을 가져왔다. 한편 비금속의 무기화합물계 단결정은 압전결정, 유전결정, 초전결정, 기판결정 등의 전기전자적 용도와 레이저, 비선형광학, 자기광학, 일반광학 등 광학적 용도로 발전되어 왔다.

현재 단결정은 광·전자산업을 받쳐주고 있는 중요한 재료로서 이미 많은 역할을 해오고 있고, 21세기 광기술과 광산업의 진보를 실현하는 광기능소재로서 많은 기대를 모으고 있다. 해외 선진국에서는 21세기의 광의 시대가 요구하는 기술수요에 부응하기 위하여 새로운 기능성 광결정 재료에 많은 연구가 이루어지고

도 운반이 용이하고, 빔의 품질도 좋은 특징을 가지고 있다. 여기에 사용되는 단결정으로는 Nd:YAG, Nd:YVO<sub>4</sub>가 쓰여져왔으나 근래에 Nd:LSB, Nd:YCOB 결정 등이 소개되고 있고, Yb:YAG, Yb:YCOB 등과 같은 Yb계 레이저매질이 관심을 모으고 있다.

둘째로 고출력 UV레이저나 RGB 3원색레이저와 같은 기존의 레이저 매질로서는 얻어질 수 없는 특수한 레이저 파장을 얻고자 하는 것이다. 이를 위하여 조화파 발생(harmonic generation), 광혼합(frequency mixing) 및 광 파라메트릭 발진(optical parametric oscillation) 방법이 연구되고 있다. 이를 위하여 비선형결정에 대한 관심이 고조되고 있는데 KTP, BBO, LBO, CLBO, YCOB, GdCOB 등이 개발되었으며, 1960년대에 개발된 LiNbO<sub>3</sub> 단결정을 이종도가니에

의한 연속성장함으로써 결정결함을 제거하고, 높은 내광손상 기능을 갖는 광학결정 성장기술이 대두되어 주목을 받고 있다.

셋째로 UV영역의 광제어 및 광발생을 위한 불화물계 단결정의 연구이다.  $\text{CaF}_2$  등은 UV파장용 창재료로써 실용성이 크고, Colquirite형의 결정구조를 갖는  $\text{LiCaAlF}_6$  (LiCAF),  $\text{LiSrAlF}_6$  (LiSAF), Sheelite형의  $\text{LiYF}_4$  (YLF),  $\text{LiLuF}_4$  (LLF) 등이 연구개발되고 있다. 특히  $\text{Ce}^{3+}$ :LiCAF,  $\text{Ce}^{3+}$ :LiSAF 결정이 1993년 Dubinskii에 의해 개발되어 자외레이저 발전에 성공한 보고가 있다.

넷째로 전위밀도가 낮은 Blue LD, LED 등의 개발에 있어서 GaN를 bulk로 성장하는 기술과 hetero-epi용 기판재료를 개발하는 두가지의 방법이 주목을 받고 있다. 전자의 경우 원래는 고압법이 검토되었으나 최근 1-2 GPa의 중고온에서 Na 용체에 의한 판상형 대형 결정성장 가능성이 제시되어 주목을 받고 있고, 후자의 경우 격자부정합 (lattice mismatch)가 없는 육방정구조, 열팽창계수 및 전기전도도가 고려된 기판결정의 설계 및 성장연구가 활발하다.

다섯째로 판상(ribbon)형, 섬유(fiber)형, 기타 특수형상 등 원통(cylinder)형이 아닌 특수한 모양으로 결정성장하는 방법이 주목되고 있다. 주목되는 결정성장법으로 Stepanov법과 Micro-pulling down법이 있는데 전자는 판상판(pipe), 나사(screw), 사각형 등 임의의 형상으로 결정을 제조하는 기법으로서 효율성이 높는데 최근 광 isolator용 복굴절결정인  $\text{TiO}_2$ , 극한환경용 sapphire dome, 창, 배관소재의 양산기법으로 주목되고 있다. 후자는 판상 및 섬유형의 결정 성장에 실용화되고 있는데 0.1-수 mm 직경의 결정을 고속으로 결정성장 (수 수십 mm/min)하므로 결정의 품질이 우수하면서도, 일치용융 (incongruent melting)을 하지 않는  $\text{K}_3\text{Li}_{2-x}\text{Nb}_{5+x}\text{O}_{15+2x}$  등의 화합물의 결정 성장에 큰 장점이 있다.

마지막으로 본 저자가 수행해온 결정성장 연구를 포함하여 우리나라 내의 연구그룹에 의하여 결정성장기술이 실험실적으로 확보된 광결정들을 결정성장법에 따라 정리하여 표1에 간략히 정리하였으므로 참고하기를 바라면서, 이번 특집호를 통하여 광결정 분야의 국내 연구자와 광결정을 이용하는 연구자들간의 가교

표 1. 단결정성장법과 국내 연구그룹에 의해 결정성장보고된 단결정

결정성장법	단결정
용액인상법 (Czochralski법)	Nd:YAG, YAG, Er:YAG, Yb:YAG, $\text{Cr}^{3+}$ :YAG, Er,Cr:YSGG, Pr,Yb:GGG, $\text{Ca}_3(\text{Li,Nb})_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ , Er,Cr:YAP, Nd:KGW, Nd:LSB, Nd:YVO <sub>4</sub> , Cr:BeAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (Alexandrite), Sapphire, Ruby, Ti:sapphire, LiNbO <sub>3</sub> , Mn:LiNbO <sub>3</sub> , Mn,Ce:LiNbO <sub>3</sub> , LiTaO <sub>3</sub> , Langasite, Langanobate, YCOB, Yb:YCOB, Er:YCOB, Er,Yb:YCOB, Nd:YCOB, LMA, K <sub>3</sub> Li <sub>2</sub> Nb <sub>5</sub> O <sub>15</sub> , Gd:PbWO <sub>4</sub> , Eu:PbWO <sub>4</sub> , Cr:PbWO <sub>4</sub> , Ce:PbWO <sub>4</sub> , Bi <sub>3</sub> Ge <sub>4</sub> O <sub>12</sub> , Bi <sub>3</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>12</sub> , Bi <sub>12</sub> SiO <sub>20</sub> , Bi <sub>12</sub> GeO <sub>20</sub>
TSSG법을 비롯한 용제법	KTP, LBO, YAB, Nd:YAB, LBO, BBO, KNbO <sub>3</sub> , BSO, CLBO, YMnO <sub>3</sub> , KTA, RTA, KNbO <sub>3</sub>
용제법(중고압)	GaN
수용액법	LiI <sub>3</sub> , (CH <sub>3</sub> NHCH <sub>2</sub> COOH) <sub>3</sub> CaCl <sub>2</sub>
수열육성법	Quartz, 자수정, 황수정
Skull melting법	Cubic Zirconia, Colored Cubic Zirconia
Bridgman법	Mn-Zn ferrite, Sapphire, Ruby, YAG
Tamman법	CaF <sub>2</sub>
Vernuil법	Sapphire, Ruby, Star Ruby
승화법	SiC
Floating Zone법	Yb:YAG, $\text{Cr}^{3+}$ :YAG, TiO <sub>2</sub> , RE:TiO <sub>2</sub> , TR <sup>3+</sup> :TiO <sub>2</sub> , M <sup>3+</sup> :TiO <sub>2</sub> , BaTiO <sub>3</sub> , SrTiO <sub>3</sub> , Sr <sub>1-x</sub> Pr <sub>x</sub> Ti <sub>1-y</sub> Ga <sub>y</sub> O <sub>3</sub> , β-Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , TR <sup>3+</sup> :β-Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , M <sup>3+</sup> :β-Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MgAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , TR:MgAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Ruby, Ti:Sapphire, YIG, LiNbO <sub>3</sub>
Micro-pulling down법	Ca <sub>3</sub> (Li,Nb <sub>1.5+x</sub> Ge <sub>0.5-2x</sub> )O <sub>12</sub> Series, Ca <sub>2-x</sub> Na <sub>1-0.2x</sub> Mg <sub>2</sub> V <sub>3</sub> O <sub>12</sub> Series, Ca <sub>2+x</sub> LiMg <sub>2-x</sub> V <sub>3</sub> O <sub>12</sub> Series, {Na <sub>1-2x</sub> Pb <sub>2+x</sub> }Zn <sub>2</sub> V <sub>3</sub> O <sub>12</sub> Series, Nonstoichiometric Crystals, Eutectic Crystals, YVO <sub>4</sub> , LiNbO <sub>3</sub>

가 형성되어 광결정 분야가 좀 더 활성화할 수 있는 계기로 발전할 수 있기를 바란다. 또한 이번 특집호에 투고하신 저자들과 국내의 광결정성장 분야의 발전을 위해 헌신하고 기여한 여러 연구자들에게 깊은 감사를 표한다.

## 약 력

### 유명문

1994	고려대학교, 재료공학 전공 (박사)
1995.4.~1996.3	일본 도쿄대학 금속재료연구소 객원연구원
1984.3.~2001.4.	한국화학연구소 단결정성장연구실 책임연구원
2001.4.~현재	한국광기술원 광소재팀 책임연구원