

Yb:YCa₄O(BO₃)₃ 단결정 성장과 분광 및 열적 특성 연구

김충렬 · 이현준* · 유영문†

한국광기술원 광소재팀

*부산대학교 물리학과

(2002년 6월 24일 접수; 2002년 8월 3일 승인)

Crystal Growth of Yb:YCa₄O(BO₃)₃ and Investigation of Spectroscopic and Thermal Properties

Choong Ryeul Kim, Hyeon-Jun Lee* and Young Moon Yu†

Korea Photonics Technology Institute, Gwangju 500-210, Korea

*Department of Physics, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea

(Received June 24, 2002; Accepted August 3, 2002)

초 록

용액인상법으로 질소분위기 하에서 Yb³⁺ 이온이 20 at% 고용된 Yb:YCa₄O(BO₃)₃ (Yb:YCOB) 단결정을 이리듐 도가니를 사용하여 성장시켰다. 양질의 단결정을 성장시키기 위한 인상속도와 회전속도는 각각 1.5~2 mm/h와 10~20 rpm이었다. 분광물성 측정 결과, 흡수단이 236 nm에 있었으며, 전형적인 Yb³⁺ 이온의 흡수 스펙트럼이 관찰되었다. Yb:YCOB의 열팽창계수는 320~650 K의 측정범위에서 결정학적 축 a, b 그리고 c에 대해 12.1×10⁻⁶ /K, 5.9×10⁻⁶ /K, 12.9×10⁻⁶ /K이었다. 비열은 330 K에서 0.162 cal/g · K이었다.

ABSTRACT

Yb:YCa₄O(BO₃)₃ (Yb:YCOB) single crystal, in which the concentration of Yb³⁺ ion 20 at%, was grown by the Czochralski method using an iridium crucible under N₂ atmosphere. The optimum growth parameters to get a high quality of single crystals were found to be 1.5~2 mm/h of pulling rate and 10~20 rpm of rotation rate. According to the results of spectroscopic properties, absorption edge of Yb:YCOB was 236 nm. Two strong absorption line due to Yb³⁺ ions were observed at 900 and 975 nm. Thermal expansion coefficients of Yb:YCOB crystal along a, b and c crystallographic axes from 320 to 650 K were 12.1×10⁻⁶ /K, 5.9×10⁻⁶ /K, 12.9×10⁻⁶ /K, respectively. Specific heat was 0.162 cal/g · K at 330 K.

Key words : Yb:YCa₄O(BO₃)₃, Single crystal, Czochralski method, Thermal expansion coefficient, Specific heat

1. 서 론

적(R), 녹(G), 청(B)의 연속발전 레이저와 자외선 발전 레이저는 광 자료처리, 해저 광통신 그리고 full color display 등에 응용될 수 있는 많은 잠재력을 가지고 있다. 이전까지 가시광과 자외선 파장영역을 발전하는데 Ar, Kr, He-Cd 레이저나 ArF나 KrF와 같은 엑시머 레이저가 주류를 형성하였으나, 수명이 짧고 시스템의 크기가 크고, 유지보수에 난점이 있다. 따라서, 현재는 안정한 Nd:Y₃Al₅O₁₂(Nd:YAG) 레이저 등의 고체 레이저의 기본파를 KTiOPO₄(KTP), KH₂PO₄(KDP) 또는 LiB₃O₅(LBO), BaB₂O₄(β-BBO)¹⁻⁷⁾ 등과 같은 비선형광학(Nonlinear Optic, NLO)

결정을 이용하여 주파수 체배를 통해 가시광과 자외선을 발전하는 방향으로 연구가 진행되고 있다.

NLO 결정은 기존의 레이저로부터 직접 얻을 수 없는 새로운 주파수의 단색광을 발전시키기 위해 사용되는 하나의 파장변환기이다. 효율적인 파장변환은 장의 세기 그리고 입사광의 주파수뿐만 아니라 비선형광학계수, 굴절률, 위상정합조건, 손상 문턱치(damage threshold) 등의 결정 특성과도 밀접한 의존성을 나타낸다. NLO 결정으로서 큰 NLO 계수, 적당한 복굴절률 등 우수한 광학적 특성과 결정 성장의 용이성, 화학적 안정성, 기계적 안정성 등이 요구되지만 어떠한 결정도 모든 조건을 만족시킬 수 없다. 예를 들면, KTP 결정은 굴절률 변화, 투과 손실,⁸⁾ gray tracks과 같은 광 손실⁵⁾ 등의 문제점을 안고 있고, KDP 결정은 수분과 반응할 뿐만 아니라 낮은 NLO 계수, 낮은 열전도도 등의 단점이 있다.⁹⁾ LBO와 BBO도 결정 성장이 어렵고, 수분과 반응하는 문제가 있으므로 새로운

†Corresponding author : Young Moon Yu
E-mail : ymyu@kopti.re.kr
Tel : +82-62-573-1616 Fax : +82-62-573-8685

NLO 결정의 탐색이 수행되고 있다.^{6,10)}

새로운 NLO 결정으로서 rare-earth calcium oxyborate는 1991년, $\text{SmCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ 가 PbO flux속에서 결정화됨으로써 NLO 결정의 가능성을 제시하였다.¹¹⁾ 그 후 Norrestam¹²⁾ 등은 고온 고상반응법으로 La^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Gd^{3+} , Er^{3+} , Y^{3+} 등의 희토류 이온이 첨가된 rare-earth calcium oxyborate를 합성하였다. 1996년 Aka¹³⁾ 등은 용액인상법으로 성장시킨 높은 광특성, 높은 레이저 손상 문턱치, 그리고 큰 NLO 계수의 $\text{GdCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ (GdCOB) 결정을 보고하였다.

Rare-earth calcium oxyborate는 파장변환뿐만 아니라 레이저 활성이온을 첨가함으로써 Self-Frequency Doubling (SFD)이 가능하다. SFD 결정을 이용함으로써 레이저 공진기의 단순화와 레이저 시스템의 단가를 낮추는 효과를 얻을 수 있다. Table 1에 rare-earth calcium oxyborate 계열의 결정과 다른 비선형광학결정의 특성을 비교하여 나타내었다.

$\text{YCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ (YCOB)은 음(negative)의 이축성 결정으로서 비교적 큰 NLO 계수(1.1 pm/V), 높은 손상 문턱치($\sim 1 \text{ GW/cm}^2$), 유형 1의 위상정합(phase-matching)된 제 2 조화파(Second Harmonic Generation, SHG) 발진을 위한 넓은 파장 범위($\sim 740 \text{ nm}$), 큰 온도 허용폭($65^\circ\text{C}\cdot\text{cm}$) 등 우수한 특성을 나타낸다. 결정 성장 측면에서 가장 중요한 점은 합치용융이기 때문에 용액인상법으로 고품질의 대형 결정의 성장이 가능하다는 점이다.^{14,15)} 또한 Nd^{3+} 와 Yb^{3+} 이온을 첨가함으로써 SFD 결정으로 이용이 가능하다.^{16,17)} 이러한 Nd:YCOB과 Yb:YCOB 결정은 광손상 즉, Nd:MgO:LiNbO₃ 결정에서 볼 수 있는 광굴절률 효과(photorefractive effect)와 Nd:YAl₃(BO₃)₄ (NYAB) 결정에서의 자체 흡수(self-absorption)¹⁸⁾ 등이 없는 것으로

보고되고 있다.

본 연구에서는 새로운 NLO 결정으로 알려진 YCOB에 대하여 20%의 Yb^{3+} 이온을 첨가하여 용액인상법으로 양질의 결정을 성장시킨 후, 결정학적 기초자료와 NLO 결정으로서의 광학적 특성 및 열적 특성을 고찰하였다.

2. 실험방법

본 연구에서 수행한 결정성장 공정도를 Fig. 1에 나타내었다.

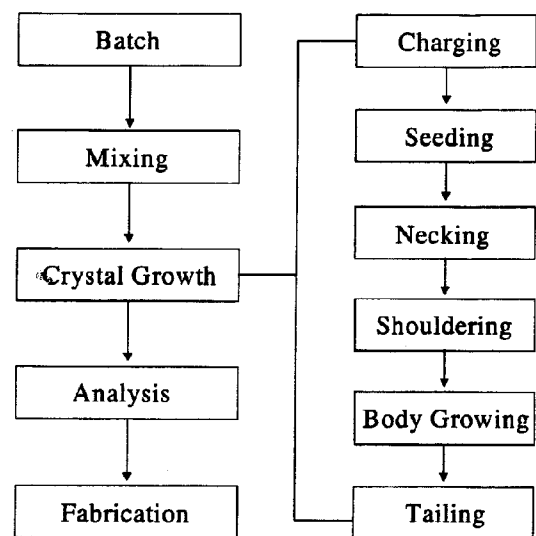


Fig. 1. Flow diagram of experimental procedure by the Czochralski method.

Table 1. Selected Properties of Several Nonlinear Optical Crystals

NLO Crystals	Point group	SHG coefficient (pm/V, 1060 nm)	Damage threshold (GW/cm ² , 1060 nm)	Transparency (nm)	Chemical stability
KDP	42 m	$d_{36}=0.35$ $d_{31}=6.5$	>10 (1 ns)	177–1700	hygroscopic
KTP	mm2	$d_{32}=5$ $d_{33}=13.7$	1 (10 ns, 1064 nm)	350–4500	stable
LN	3 m	$d_{22}=2.76$	0.05-0.06 (10 ns, 1064 nm)	330–5500	stable
LBO	mm2	$d_{31}=0.67$ $d_{32}=0.85$ $d_{33}=0.04$	25 (0.1 ns) >0.9 (9 ns)	155–2600	stable
β -BBO	3 m	$d_{22}=2.3$ $d_{31}=0.16$	10 (0.1 ns) 5 (10 ns, 1064 nm)	190–2500	hygroscopic
NYAB	32	1.27	0.5 (10 ns)	1000–2300	stable
GdCOB	m	$d_{12}=0.56$ $d_{32}=0.44$	1 (6 ns, 532 nm)	320–2700	stable

2.1. 결정성장용 다결정 합성

20% Yb:YCOB 단결정 성장용 원료로서 99.99%의 Y₂O₃, CaCO₃, B₂O₃ 그리고 Yb₂O₃ 분말을 사용하였다. 각각의 산화물을 채취하기 전에 1200°C에서 6시간동안 충분히 하소하여 수분 및 기타 불순물을 제거한 후 0.01 g 이내의 오차 범위 내에서 정확하게 채취하였다. 이 때 원료의 용융시 부피 팽창을 고려하여 도가니 부피의 약 90%에 해당하는 batch를 적용하였다. 채취된 원료를 고무튜브에 넣고 냉간 정수압 장치에서 2000 kg/cm²로 가압성형한 다음, 1250°C에서 2시간 동안 재열처리하여 결정성장용 Yb:YCOB 다결정을 합성하였다.

2.2. 결정 성장

Yb:YCOB의 녹는점은 1510°C이다. 결정 성장용 도가니로서 50×50×1 mm (직경×높이×두께) 규격의 이리듐 도가니를 사용하였다. 이리듐은 고온에서 산화되는 특성이 있기 때문에 결정 성장시 지속적으로 질소를 2 l/min의 유속으로 흘려주었다. 열원은 40 kW, 100 kHz의 고주파를 사용하였다. 결정 성장로에 전위의 형성에 의한 변형을 감소시키고, 성장 중인 결정의 열응력을 제거시킬 목적으로 Fig. 2에 나타낸 바와 같이 수동형 afterheater를 설치하였다.

종자결정으로는 <010> 방향의 YCOB 단결정을 사용하였다. 결정성장의 전 과정을 view point를 통해 meniscus 및 결정의 지름을 육안으로 확인하며, 인상속도 및 회전속도를 조절하였다. 성장속도 및 회전속도의 적용범위는 각각 1.5~2 mm/h와 10~20 rpm이었다. 냉각속도는 150~200°C/h이었다.

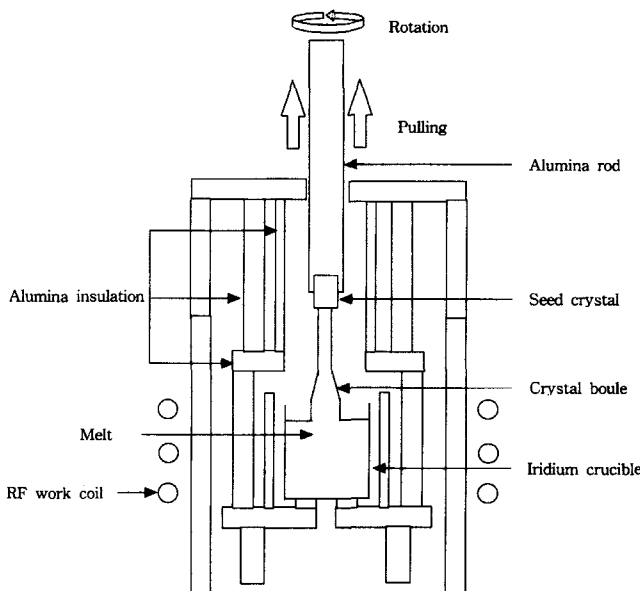


Fig. 2. Thermal design of the growth chamber by the Czochralski method.

2.3. 분광 물성 측정 실험

성장된 단결정을 이용하여 이미 보고한 바 있는 광축과 결정학적 축간의 관계¹⁵⁾를 바탕으로 결정학적 축에 따른 분광 물성 측정용 박편을 5×5×0.5 mm의 크기로 준비하였다. 측정 장비는 UV-VIS-NIR 형광 광도계(Cary5E, Varian, Australia)로 200~2500 nm의 측정 범위에서 투과도를 측정하였다.

2.4. 열적 물성 측정 실험

Seiko instrument사의 열기계적 분석기(thermomechanical analyser, TMA320C)와 Perkin Elmer사의 열량 분석기(Differential Scanning Calorimeter, DSC-3)를 이용하여 성장된 결정의 열팽창계수 및 비열을 측정하였다. 열기계적 분석 측정용 시료의 크기는 5×5×5(가로×세로×두께)이었으며, 측정 범위는 320~650 K, 승온 속도는 5 K/min이었다. 열량 분석 측정시 사용된 시료의 양은 2~3 mg이었고, 승온 속도는 5 K/min이었다. 측정 범위는 325~525 K이었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 결정 성장 결과 및 X-ray 구조 동정

성장된 20% Yb:YCOB 단결정을 Fig. 3에 나타내었다. 성장된 단결정은 무색 투명하였고, 전형적인 (201)과 (010)의 두 개의 벽개면이 관찰되었다. 성장된 결정의 전 부분에서 기포나 균열 그리고 재재물이 육안으로 관찰되지 않았다. 결정의 최대 직경은 20 mm, 길이는 100 mm이었으며, 무게는 40 g으로 용액의 약 21%가 결정화되었다.

분말법에 의하여 측정된 X-선 회절 패턴을 Fig. 4에 나타내었다. 측정된 패턴을 Ye등이 보고한 결과¹⁹⁾와 비교, 분석한 결과 YCOB의 결정구조가 첨가된 Yb³⁺ 이온에 의해 영향을 받지 않음을 확인할 수 있었고, 이로부터 단결정이 성장되는 동안 합치용융거동에서 벗어나지 않았음을 알 수 있었다.

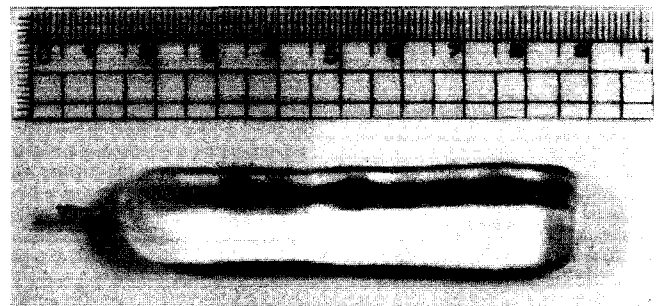


Fig. 3. Photograph of Yb:YCOB crystal grown by the Czochralski method.

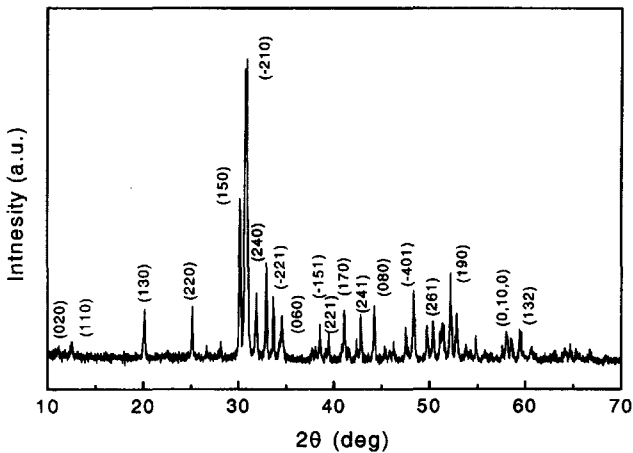


Fig. 4. The X-ray powder diffraction patterns of 20at% Yb:YCOB.

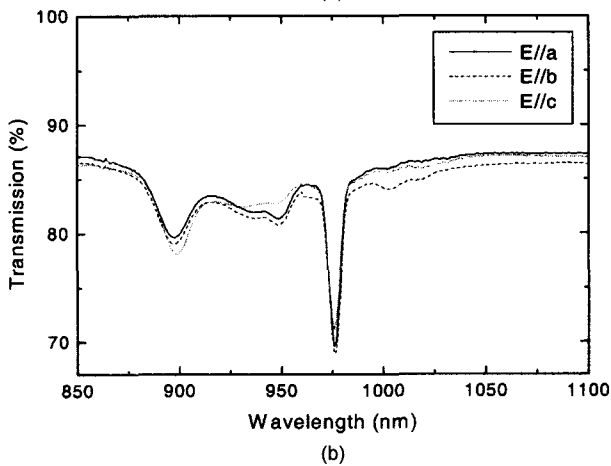
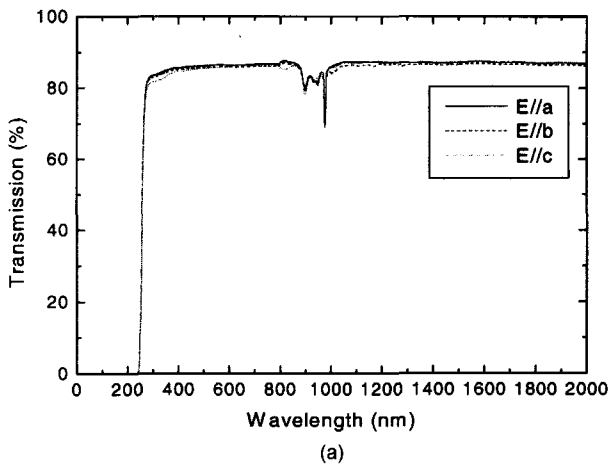


Fig. 5. The transparent spectra of Yb:YCOB crystal along the crystallographic axes. (a) from 200 to 2500 nm and (b) from 850 to 1100 nm.

3.2. 투과도 측정 결과

Fig. 5에 Yb:YCOB의 투과도를 나타내었다. YCOB의 경

우 190~2600 nm 사이에서 흡수 스펙트럼이 존재하지 않지만,¹⁴⁾ Yb:YCOB 단결정은 전형적인 Yb³⁺ 이온의 흡수 스펙트럼을 나타내었다. 이로부터 첨가된 Yb³⁺ 이온에 대한 결정장의 영향이 크지 않았음을 알 수 있었다. 자외선 파장영역의 레이저 응용에 기초 자료가 되는 흡수단은 236 nm이었다.

Yb:YCOB 결정은 980 nm 영역에서 선풍이 좁고 매우 강한 흡수 스펙트럼을 나타내는데 이 영역은 zero-line transition이므로 양자결함을 배제할 수 있을 정도로 낮다. 900 nm의 흡수 스펙트럼은 InGaAs 레이저 다이오드의 발진 파장과 같으므로, InGaAs 레이저 다이오드를 광원으로 사용할 경우, 정밀하게 다이오드의 온도를 조절할 필요가 없어지게 된다. 또한 이 영역에서 선풍이 확대되는 것을 볼 수 있는데, 이는 Yb³⁺ 이온의 ${}^2F_{7/2}$ - ${}^2F_{5/2}$ 천이에 의한 것으로 확인되었다.²⁰⁾

3.3. 열적 특성 측정 결과

레이저 결정의 열팽창계수는 결정성장과 응용성 면에서 중요한 요소이다. 레이저 결정이 빛을 흡수하게 되면 결정내의 온도 구배가 발생되고 이것은 레이저 발진을 방해하게 된다. 그리고 온도 구배가 대단히 큰 경우에 고품질의 단결정 성장이 불가능하고 레이저 발진시 결정이 파괴될 수도 있다.

Fig. 6은 Yb:YCOB 단결정의 결정학적 방위에 따른 열팽창을 나타낸 것이다. Fig. 6에 나타난 바와 같이 열팽창계수는 측정 범위에서 선형적 거동을 나타냈으며, 비정상거동은 보이지 않았다. 측정된 결정에서 열수축은 발생되지 않았다. 측정 범위의 결과값을 Origin 6.0(Microcal software, inc.)을 이용해 비선형 fitting한 결과, 결정학적 축 a, b 그리고 c에 대해 각각 $12.1 \times 10^{-6}/K$, $5.9 \times 10^{-6}/K$, $12.9 \times 10^{-6}/K$ 이었다. 결정학적 축 b, 광학적 Y축의 열

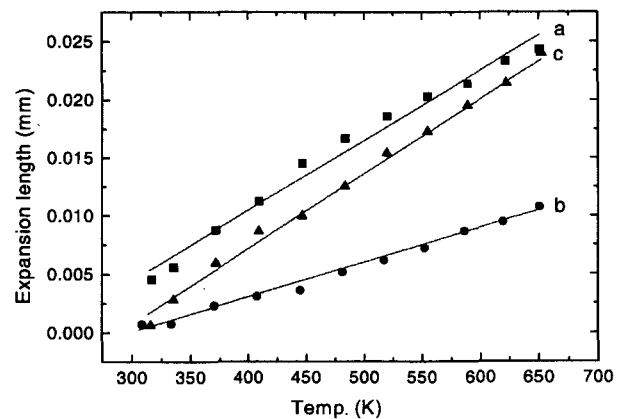
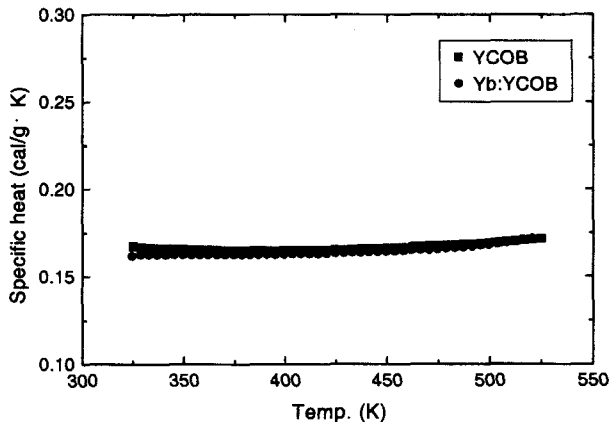


Fig. 6. Thermal expansion of 20at% Yb:YCOB crystal along the a, b and c direction as a function of temperature. Scan rate: 5 K/min.

Table 2. Thermal Expansion Coefficient of Crystals Produced by CASTECH Inc. according to Crystallographic Axes

Crystals	Thermal expansion ($\times 10^{-6}$ /K)		
	a	b	c
KTP	8.7	10.5	-0.2
Nd:YVO ₄	4.43		11.4
β -BBO	4		36
LBO	1.08	-0.88	0.34

**Fig. 7.** The dependence of specific heat of 20 at% Yb:YCOB crystal on the temperature.

팽창계수가 가장 작고 c축이 가장 컸다. Table 2에 중국의 CASTECH사에서 생산되는 레이저, 비선형 결정의 열팽창계수를 나타내었다. 결과적으로 성장된 단결정의 열팽창계수가 비슷하거나 상대적으로 작았으며, 이로부터 레이저의 응용이나 단결정 프로세스에 적합함을 확인할 수 있었다.

비열은 결정의 손상 문턱치에 영향을 미치는 중요한 요소이다. 대개 비열이 클수록 펄스 레이저에 사용되는 결정의 손상 문턱치도 높다. 고체의 비열은 일반적으로 각 원자에 대한 조화진동 스펙트럼의 Debye 모델에 의해 기술되지만, Yb:YCOB 결정의 비열을 이론적으로 계산하는 것은 그리 간단한 문제가 아니다.

Fig. 7에 온도에 대한 비열의 의존성을 나타내었다. 330 K에서 Yb:YCOB 결정의 비열은 0.162 cal/g·K이었다. 이 값을 손상 문턱치가 큰 KTP의 비열(0.1643 cal/g·K)과 비교, 분석한 결과, 비열은 큰 차이가 없었다. 이로부터 성장된 결정의 손상치가 클 것이라 판단할 수 있었다.

Yb:YCOB 결정의 비열을 YCOB과 비교하면, 20%의 Yb³⁺ 이온을 첨가했음에도 불구하고 비열이 YCOB 결정과 비슷한 것은 Yb³⁺ 이온의 크기(0.868 Å)가 Y³⁺ 이온의 크기(0.900 Å)와 비슷하고 두 이온의 화학적 성질이 유사하기 때문이다. 다시 말하면, Yb³⁺ 이온은 불순물이 아닌 결정의 한 구성 성분이 되므로 치환시 큰 응력을 발생시

키지 않을 뿐 아니라 격자 상수에 거의 영향을 미치지 않는다. 또한 Y-O-B 결합과 Yb-O-B 결합간의 결합력의 차이가 거의 없음을 알 수 있었다.

4. 결 론

새로운 비선형 광학 결정인 YCOB에 Yb³⁺ 이온이 20 at% 첨가된 Yb:YCOB을 용액인상법으로 질소 분위기 하에서 회전속도와 인상속도를 각각 15~20 rpm, 2 mm/h로 하여 결합이 없는 고품질의 단결정으로 성장시켰다. 성장된 결정의 결정학적 측에 따른 투과도를 측정된 결과, 흡수단은 236 nm이었다. Yb:YCOB의 투과 스펙트럼을 통해 첨가된 희토류 이온에 대한 결정장의 영향은 미약했음을 알 수 있었다. 결정학적 측 a, b 그리고 c에 대해 Yb:YCOB에 대한 열팽창계수는 12.1×10^{-6} /K, 5.9×10^{-6} /K, 12.9×10^{-6} /K이었다. 열량분석기에 의해 측정된 비열은 330 K에서 0.162 cal/g·K이었다. 모든 측정 결과로부터 성장된 Yb:YCOB 단결정이 레이저의 응용이나 단결정 프로세스에 적합하며, 이 결정의 손상치가 클 것이라 판단되었다.

REFERENCES

1. A. Borsutzky, R. Burnger, Ch. Huang and R. Wallenstein, "Harmonic and Sum-frequency Generation of Pulsed Laser Radiation in BBO, LBO and KDP," *Appl. Phys. B*, **52** 55-62 (1991).
2. A. J. W. Brown, M. S. Bowers, K. W. Kangas and C. H. Fisher, "High-energy, High-efficiency Second-harmonic Generation of 1064-nm Radiation in KTP," *Opt. Lett.*, **17** 109-11 (1992).
3. P. F. Bordui, R. Blachman and R. G. Norwood, "Improved optical Transmission of KTiOPO₄ Crystal Through Cerium-doping and Oxygen Annealing," *Appl. Phys. Lett.*, **61** 1369-71 (1992).
4. R. J. Bolt and M. V. D. Mooren, "Single Shot Bulk Damage Threshold and Conversion Efficiency Measurements on Flux Grown KTiOPO₄(KTP)," *Opt. Commun.*, **100** 399-410 (1993).
5. T. A. Driscoll, H. J. Hoffman, R. E. Stone and P. E. Perkins, "Efficient Second-harmonic Generation in KTP Crystals," *J. Opt. Soc. Am.*, **3** 683-86 (1986).
6. C. Chen, B. Wu, A. Jiang and G. You, "A New-type Ultra-violet SHG Crystal: β -BaB₂O₄," *Sci. Sin.*, **B28** 235-43 (1985).
7. C. Chen, Y. Wu, A. Jiang, B. Wu, G. You, R. Li and S. Lin, "New Nonlinear-optical Crystal: Lithium Borate(LiB₃O₅)," *J. Opt. Soc. Am.*, **6** 616-21 (1989).
8. V. G. Dmitriev, G. G. Gurzadyan and D. N. Nikogosyan, "Handbook of Nonlinear Optical Crystals," pp. 53 Springer-Verlag, New York (1991).
9. T. Sasaki and A. Tokotani, "Growth of Large KDP Crystals for Laser Fusion Experiments," *J. Cryst. Growth*, **99** 820-26 (1990).

10. F. Xie, B. Wu, G. You and C. Chen, "Characterization of LiB_3O_5 Crystal for Second-harmonic Generation," *Opt. Lett.*, **16** 1237-39 (1991).
11. T. N. Khamaganova, V. K. Trunov and B. F. Dzhurinskil, "The Crystal Structure of Calcium Samarium Oxide Borate $\text{Ca}_8\text{Sm}_2\text{O}(\text{BO}_3)_6$," *Russian J. Inorgan. Chem.*, **36** 484-85 (1991).
12. R. Norrestam, M. Nygren and J. O. Bovln, "Structure Investigation of New Calcium Rare-earth(R) Oxyborate with the Composition $\text{SmCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$," *Chem. Mater.*, **4** 737-43 (1992).
13. G. Aka, A. Kahn-Haradi, D. Vivien, J. M. Benitez, F. Salin and J. Godard, "A New Nonlinear and Self-frequency Doubling Crystal with Congruent Melting $\text{Ca}_4\text{NdO}(\text{BO}_3)_3$ (GdCOB)," *Eur. J. Solid State Inorgan. Chem.*, **33** 727-36 (1996).
14. M. Iwai, T. Kobayashi, H. Furuya, Y. Mori and T. Sasaki, "Crystal Growth and Optical Characterization of Rare-earth (Re) Calcium Oxyborate $\text{ReCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ (Re=Y or Gd) as New Nonlinear Optical Material," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36** L276-79 (1997).
15. Y. M. Yu, A. Y. Ageyev, S. J. Jeong, W. K. Jang and K. S. Lim, "Crystal Growth of $\text{YCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ and Preparation of Device for Second Harmonic Generation," *Kor. J. Crystallography*, **11** [1] 16-21 (2000).
16. H. J. Zhang, X. L. Meng, L. Zhu, C. Q. Wang, R. P. Cheng, W. T. Yu, S. J. Zhang, L. K. Sun, Y. T. Chow, W. L. Zhang, H. Wang and K. S. Wong, "Growth and Laser Properties of $\text{Nd:Ca}_4\text{YO}(\text{BO}_3)_3$ Crystal," *Opt. Commun.*, **160** 273-76 (1999).
17. W. K. Jang, Q. Ye, J. Eichenholz, B. H. T. Chai and M. Richardson, "Second Harmonic Generation in Doped YCOB," in Proc. Conf. Lasers and Electro-optics, San Flancisco, CA, 522-23 (1998).
18. A. Brenier, "Numerical Investigation of the CW End-pumped NYAB and $\text{LiNbO}_3\text{:MgO:Nd}$ Self-doubling Lasers," *Opt. Commun.*, **129** 57-61 (1996).
19. Q. Ye and B. H. T. Chai, "Crystal Growth of $\text{YCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ and its Orientation," *J. Cryst. Growth*, **197** 228-35 (1999).
20. R. C. Ropp, "Luminescence and the Solid State," pp 400-402 Elsevier, Amsterdam (1991).