

TSSG 법에 의한 KTiOPO₄ (KTP) 단결정 육성

김정환 · 강진기 · 정선태 · 정수진

서울대학교 무기재료공학과
(1992. 6. 10 접수, 1992. 6. 23 채택)

KTiOPO₄ (KTP) Single Crystal Growth by TSSG Technique

J. H. Kim · J. K. Kang · S. T. Jung and S. J. Chung

Dept. of Inorganic Materials Engineering, Seoul National University, Seoul, Korea, 151-742

(Received June 10, 1992, Accepted June 23, 1992)

요 약

비선형광학 단결정인 KTiOPO₄는 Nd:YAG 레이저의 제2고조파 발생장치로 가장 널리 이용되는 물질이다. 본 연구에서는 낮은 점도를 갖는 3K₂WO₄ · P₂O₅ 용체를 이용하여 TSSG법에 의한 KTiOPO₄ 단결정 육성실험을 하였다. KTiOPO₄ 육성에 적합하도록 온도구배가 작은 전기로와 정밀한 회전인상장치를 제작하였으며, 용액 내 수직 온도 구배는 용액표면과 용액 밑부분의 온도차가 1°C로 매우 작았다. 성장 과정의 관찰과 조절이 용이하도록 종자정을 용액 표면에 위치시켰다. 용액의 조성은 66.7mol%의 KTiOPO₄를 포함하도록 고정하였으며 이 용액의 포화온도는 1020°C였다. 냉각속도가 0.2°C/h, 결정의 회전속도가 50 rpm인 성장조건에서 a-, b-, c-축으로의 길이가 각각 23×25×25mm³인 포유물이 없는 양질의 단결정을 얻을 수 있었다. 성장된 KTiOPO₄ 단결정은 크게 발달한 {201}면과 {011}, {110}, {100}면들로 이루어져 있었으며 {101}면이 관찰되기도 하였다.

Abstract

KTiOPO₄ is a nonlinear optical crystal which is most widely used for frequency doubling of the radiation of Nd:YAG laser. In the experiment, single crystals of KTiOPO₄ were grown by TSSG technique using 3K₂WO₄ · P₂O₅ flux. Low temperature gradient furnace suitable for KTP single crystal growth was used. Seed crystal was placed at the surface of the solution for the purpose of better observation of the growing crystals and the possibility of diameter control. Solution included 66.7mol% KTiOPO₄ for all experiments and its saturation temperature was 1020°C. The conditions of single crystal growth were as follows: cooling rate 0.2°C/h, crystal rotation rate 50rpm, c-axis seed. Using these conditions, single crystals up to 23x25x25mm³ have been grown from about 100cc solution. We have also observed a change in the crystal growth habit which resulted in the formation of large {201} faces and small {100} faces. And some crystals have {101} faces.

서 론

KTiOPO_4 (이하 KTP)는 MTiOXO_4 ($M = \text{K, Rb, Tl, NH}_4, \text{Cs}$; $X = \text{O or As}$) 화합물 족에 속한다. 이들 화합물간에는 다양한 종류의 고용체가 형성되는데 이때 이들 화합물간에는 약간의 격자상수의 변화가 있을 뿐이다. 모든 화합물은 비대칭 점군 $\text{mm}2$ 이며 공간군은 Pna_21 이다. KTP의 격자상수는 $a = 12.814 \text{ \AA}$, $b = 6.404 \text{ \AA}$, $c = 10.616 \text{ \AA}$ 이며 각각의 단위포는 8개의 화학식을 포함한다⁽¹⁾.

KTP는 Nd:YAG 레이저의 제 2고조파 발생용으로 널리 사용되는 비선형광학 단결정재료이며, 비선형광학계수와 변환효율이 크고, 낮은 흡수율과 넓은 허용각도를 갖기 때문에 레이저의 출력이 작은 경우에 유용하다. 또한 넓은 온도 허용폭과 우수한 열적 특성을 갖기 때문에 높은 출력의 연속파(cw)와 준 연속파(quasi-cw)의 제 2고조파 발생에 대해서도 좋은 특성을 갖는다. KTP는 광손상역치에서 기존의 MgO:LiNbO_3 에 비해 훨씬 강한 것으로 밝혀졌다. 이상과 같은 KTP의 우수한 성질을 이용하여 Nd:YAG 레이저의 주파수를 변환함으로써 녹색광원을 높은 효율로 낼 수 있다^(2,3).

KTP는 1150°C 에서 용융과 함께 분해되기 때문에 일반적인 용액 성장법에 의한 단결정 육성이 불가능하다⁽⁴⁾. 그러나 용제법, 수열법을 이용하여 대형의 단결정을 육성할 수 있다. 수열법은 상용화되어 있으나 3000 기압과 600°C 의 고온, 고압을 요구하는 실험장치상의 제약으로 인해 수열법에 의해 성장되는 KTP결정의 크기는 $20 \times 20 \times 60 \text{ mm}^3$ 으로 제한되어 있다^(2,3).

최근에는 복잡한 압력장치 없이 상압 하에서 성장이 가능한 용제법에 의한 성장에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. TSSG(Top Seeded Solution Growth)법은 기본적으로 고온용액법이며, KTP와 용제가 혼합된 용액이 냉각될 때 KTP가 결정화된다. 사용되는 용제의 종류에 따라서 성장구간은 700°C 에서 1000°C 의 범위를 갖는다. 가장 일반적인 용제로는 여러 종류의 potassium phosphate가 있는데 그 중에서도 $\text{K}_6\text{P}_4\text{O}_{13}$ (이하 K6)가 가장 널리 이용되고 있다^(3,9). 이 용제는 KTP의

성분 원소로만 이루어져 있기 때문에 다른 불순물이 없으며 KTP에 대한 용해도가 크고 휘발성이 비교적 작으며 수용성으로 도가니에서 녹여 내기 쉬운 장점이 있다. 그러나 이 용제는 성장온도 구간인 $1050-850^\circ\text{C}$ 사이에서 $55-240\text{cP}$ 로 점도가 매우 높기 때문에 물질전달이 느리게 일어나서 성장계면에서의 불균일한 과포화도로 인하여 포유물이 없는 양질의 단결정을 성장시키기가 어렵다는 것이 최대의 단점으로 지적되고 있다⁽⁴⁻¹⁰⁾. K6를 용제로 하여 결정육성시 포유물의 혼입을 막기 위해서는 로내의 균일한 온도분포와 정밀한 온도조절이 요구된다. 또한 성장계면의 온도를 최대한 안정하게 하기 위해서 종자정을 용액의 중심부에 위치하여 육성을 하는 것이 일반적이다.

한편으로는 K6 용제에 다른 물질을 첨가하여 점도를 낮추려는 시도가 이루어져 왔다^(4,11-15). Ballman등⁽¹¹⁾은 $3\text{K}_2\text{WO}_4 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ 를 용제로 자발핵생성을 통하여 10mm^3 의 KTP 단결정을 육성한 바 있다. 이 용제는 점도가 $1050-850^\circ\text{C}$ 사이에서 $10-15\text{cP}$ 로 낮으며 온도에 따른 점도의 변화가 작다⁽¹⁶⁾. 최근에는 Bolt등이 sulfate계 용제를 이용하여 KTP 단결정 육성에 성공하였다⁽¹⁵⁾. 이와 같이 다른 물질을 첨가한 용제를 이용하는 경우에 성장된 결정 내에 W, S 등이 불순물로 혼입되는 것이 문제점으로 지적되고 있으나, 이들 불순물이 성장된 결정의 물성에 미치는 영향에 대해서는 아직까지 규명된 바 없다.

본 연구에서는 점도가 커서 성장이 까다로운 potassium phosphate 용제 대신 tungstate를 첨가한 $3\text{K}_2\text{WO}_4 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ 를 용제로 하여 KTP 육성실험을 하였다. 종자정의 배향과 냉각속도를 변수로 하여, KTP가 66.7mol%인 일정한 용액 조성에서 비교적 균일한 온도분포를 갖는 로와 100cc의 백금도가니를 이용하여 실험하였다. 특히 종자정을 용액의 중심부에 위치시키지 않고 용액표면에서 성장시켰으며^(14,15), 이때 최적의 종자정의 방향을 찾고 결정의 성장 외형의 변화를 관찰하였다. 종자정을 용액 표면에 위치시킬 경우의 이점으로는 성장과정의 관찰이 보다 용이하며 결정의 크기를 조절할 수 있는 가능성이 있으며 인상을 적용할

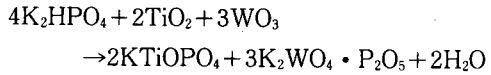
수 있다는 점 등이 있다^(14,15). 또한 결정을 통한 결정화 잠열의 방출에 의해 성장속도가 증가할 수 있을 것으로 예상된다.

실험 방법

KTP 단결정 육성 실험에 사용된 육성장치는 저항 가열로와 회전인상장치로 이루어져 있다. KTP 성장을 위해 저온도구배의 TSSG로를 자체 제작하여 사용하였으며, 이를 Fig.1에 도식적으로 나타내었다. 발열체로는 Kanthal A1을 사용한 매물 히터를 사용하였으며 온도 조절을 위한 열전대는 도가니의 중심에 위치하도록 하였다. 온도조절은 Eurotherm 818P를 사용하여 냉각속도를 최저 $0.1^\circ\text{C}/\text{h}$ 까지 가능하도록 하였다. 육성로의 온도균일대역은 10cm였으며 도가니를 이 대역에 위치시켰을 때 용액 내의 수직온도 구배는 용액 표면과 용액의 밑 부분의 온도차가 1°C 정도로 매우 균일

한 온도 분포를 갖고 있었다. 회전인상장치는 결정의 회전이 $0\sim 100\text{rpm}$, 인상속도는 $0\sim 3\text{mm}/\text{day}$ 의 동작 범위를 갖도록 제작하였다.

실험에 사용된 시약은 GR급의 K_2HPO_4 (Shinyo), 99.9%의 TiO_2 (Aldrich)와 99.9%의 WO_3 (Kojundo)였으며 이들 시약을 원하는 조성으로 혼합하여 별도의 전기로를 이용하여 백금도가니에서 반응시켰다. $3\text{K}_2\text{WO}_4 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ 용제에 대한 KTP의 용해도는 Ballman등⁽¹¹⁾에 의해 보고된 바 있으며 이를 Fig.2에 나타내었다. 실험에 사용한 용액의 조성은 KTP를 66.7mol%로 고정하였으며 이 조성에서 포화온도는 1020°C ⁽¹³⁾였다. 용액의 합성 반응은 다음과 같다.



보통 5회의 충진을 통해서 100cc도가니의 2/3를 채웠으며 이를 성장로에 넣어 성장 온도보다 30°C 정도 높은 온도에서 40시간 이상 반응시킴으로서 용액을 균일화하였다.

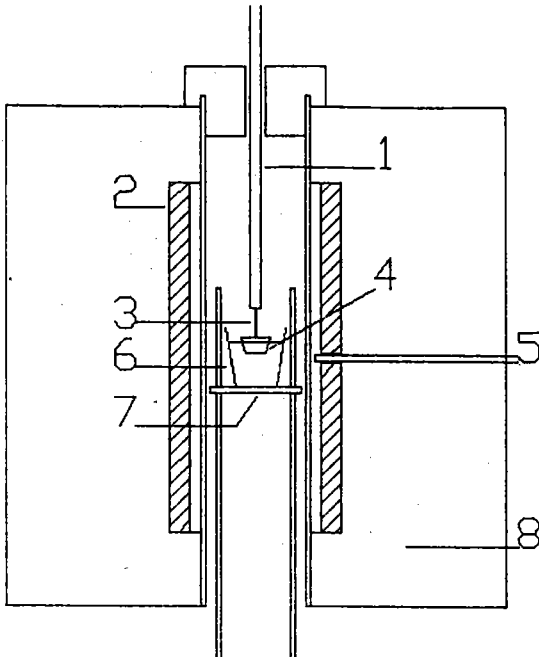


Fig. 1 Schematic sketch of the TSSG furnace

- | | |
|------------------|-----------------|
| 1. Alumina rod | 2. Alumina tube |
| 3. Pt wire | 4. Seed crystal |
| 5. Thermocouple | 6. Pt crucible |
| 7. Ceramic plate | 8. insulator |

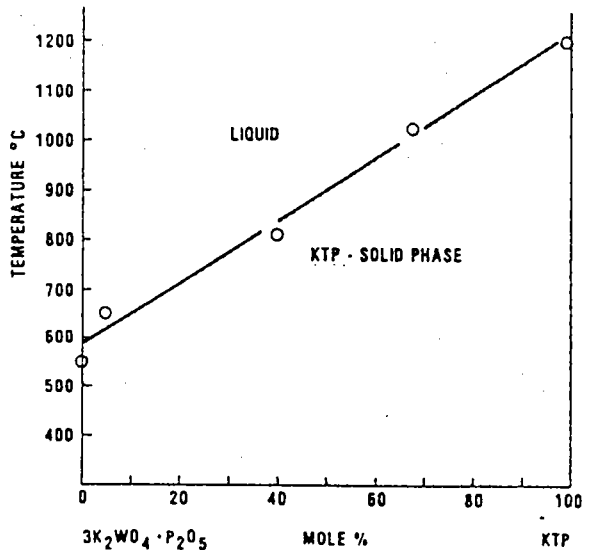


Fig. 2 Solubility of KTP in $3\text{K}_2\text{WO}_4 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ flux⁽¹¹⁾

최초의 실험에서는 종자정을 얻기 위해 $1^\circ\text{C}/\text{h}$ 의 속도로 냉각시켜 자발핵생성에 의한 결정성장을 시도하였다. 여기서 얻은 결정을 종자정으로 이용하여 TSSG법으로 단결정 육성을 하였다. 사

용한 종자정의 방향은 여러 가지 결정축 방향을 사용하였다.

성장 중 용액의 균일화를 위해서는 결정을 회전시키는 것이 반드시 필요하다. 이전의 실험에 의하면 결정의 회전속도는 40-100rpm 범위를 갖는다.^(4-8, 10-13) 본 실험에서는 실험변수를 줄이기 위해 50rpm으로 회전속도를 고정하였다.

seeding 과정은 전체 성장 과정 중 가장 중요하며 성장된 결정의 질을 결정하게 된다. 종자정의 가공 시에 종자정의 표면에 생기는 굽힘이나 변형 등의 결함을 제거하기 위해서 성장에 앞서 종자정의 표면을 약간 녹여주어야 하며⁽⁶⁾ 이를 위해서 성장온도보다 10°C 정도 높은 온도에서 약 1시간 유지 후 성장온도로 빠르게 냉각한 후 결정육성을 하였다. 성장에 이용한 냉각속도는 0.1°C/h, 0.2°C/h 였다. 성장기간은 7일에서 10일 정도였으며, 성장온도 구간은 1020°C-975°C 였다. 성장이 끝난 결정은 용액과의 분리 시 발생하는 열충격을 막기 위해 아주 느린 속도로 인상하여 분리한 후 20°C/h의 속도로 냉각하였다.

결과 및 고찰

1) 결함

연구 보고하였다⁽⁷⁾. a-축의 종자정을 용액 중심에서 회전시키면 KTP의 외형에 의해 Fig.3의 (a)와 같이 용액 내에 섞이지 않는 부분이 생겨 이 부분에서 포유물이 혼입된다. 이들은 종자정을 고정하는 백금선을 90°로 휘어서 용액 내에 섞이지 않는 부분이 생기지 않게하여 포유물을 제거하였다. 이 경우 종자정의 방위는 c-축이 회전축에 평행하게 되므로 본 실험에서와 같은 종자정의 방위를 갖게 된다. 따라서 용액 중심부에서 성장시킬 때에도 c-축의 종자정이 결정육성에 가장 적합한 방향임을 예측할 수 있다. 그러나 이 경우 c-축의 종자정을 이용하게 되면 성장결정의 많은 부분이 백금선을 포함하게 되므로 사용 가능한 부분이 제한을 받게 된다. 그러나 종자정을 용액 내에 담그지 않고 용액의 윗부분에서 성장시킴으로서 백금선이 성장된 결정내에 포함되는 것을 막고 용액의 대류를 개선한 본 실험에서는 c-축이 최적의 종

실험의 결과 최적의 종자정 방향은 c-축 방향이 용액 표면에 수직일 때인 것으로 나타났다. a-, b-축 방향의 종자정을 사용하였을 때에는 성장결정내에 많은 포유물이 혼입되었다. KTP를 저온도구배의 로에서 종자정을 이용해 성장시킬 때 용액의 대류는 결정의 회전에 의한 강제대류에 의해서 결정된다. 용액은 대류에 의해서 균일화되기 때문에 용액내 대류의 형태는 성장된 결정의 질에 영향을 미친다. Bordui 등은 a-축 방향의 종자정을 이용하여 용액 중심부에서 성장시킬 때의 용액의 대류와 포유물의 혼입에 대한 관계를 자정 방향이었다. 이는 sulfate 용제를 이용하여 용액 윗부분에서 성장시킨 Bolt 등⁽¹⁵⁾에 의한 최근의 실험 결과와도 일치하는 것이다. Fig.3의 (b)는 종자정을 용액 윗 부분에 위치시킬 때의 용액의 대류를 나타낸 것이다.

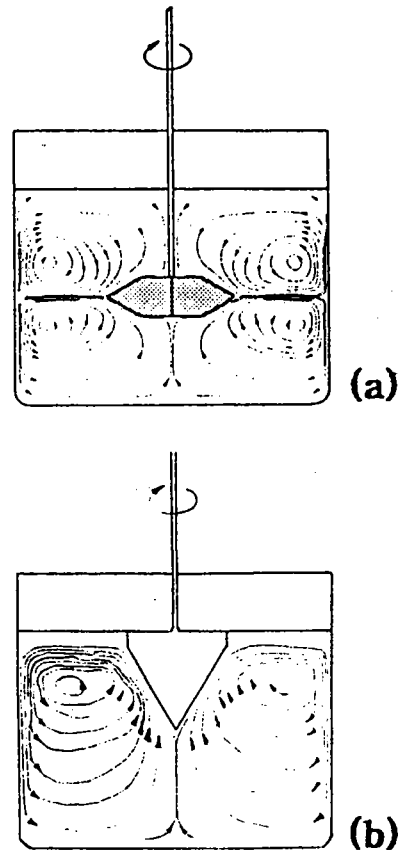


Fig. 3 Solution flows for submerged seeded growth(a)⁽⁷⁾ and top seeded growth(b)

결정성장시 냉각속도는 $0.1^\circ\text{C}/\text{h}$ 와 $0.2^\circ\text{C}/\text{h}$ 에서 모두 양질의 결정을 얻을 수 있었으며, $0.2^\circ\text{C}/\text{h}$ 의 냉각속도, 50rpm의 회전속도로 약 10 일간의 성장을 통하여 a-, b-, c-축 방향으로의 길이가 각각 $23 \times 25 \times 25\text{mm}^3$ 인 결정을 얻을 수 있었다. 성장된 결정의 사진을 Fig.4에 나타내었다.

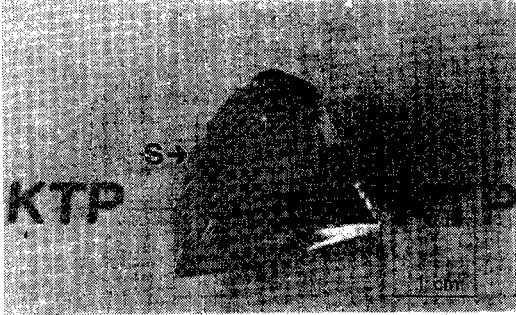


Fig. 4 As grown KTP crystal (S : Seed crystal)

성장된 결정 중 일부는 결정 중심부에 c-축을 따라 crack이 형성되기도 하였다. 이 crack은 종자정과 성장 초기에 형성되는 포유물과 관련되어 있는 것으로 보여진다. 이렇게 c-축을 따라 형성되는 crack은 Cheng등⁽¹²⁾에 의해서도 보고된 바 있으며 이들은 이 crack의 생성 원인을 백금선과 결정의 열팽창계수의 차이에 의한 strain과 결정 회전시 백금선에 인가되는 비틀림에 의한 영향으로 생각하였다. 이들은 결정육성시 종자정을 용액 내에 완전히 담그며, 따라서 성장된 결정 내에는 반드시 백금선이 포함되게 되므로 이러한 설명을 한 것으로 보여진다. 그러나, 본 실험에서는 백금선이 성장 결정 내에 포함되지 않으며 따라서 crack 형성의 원인이 백금선에 의한 영향이라고 보기는 어렵다. 한편 KTP에는 (200)과 (020)의 벽개면이 존재하는 것으로 보고되어 있다^(5,8). 따라서 KTP 결정 내에 존재하는 c-축에 평행한 벽개면과 성장 초기에 발생한 포유물의 영향에 의해서 crack이 발생하는 것으로 보여진다. 결정 중심부에 생긴 crack은 사용 가능한 결정의 크기를 반으로 감소시키기 때문에 crack의 발생을 억제하는 것은 매우 중요한 문제이며 이에 대한 체계적인 연구가 필요할 것으로 생각된다.

성장된 결정은 옅은 노란색을 띠고 있었다. 보고된 바에 의하면 결정 내에 OH^- 나 Fe^{3+} 이온이 불순물로 혼입된 경우 결정이 옅은 노란색을 띠는 것으로 알려져 있다⁽¹⁵⁾, EDS 분석 결과 W는 소량 함유되나, Fe^{3+} 는 검출되지 않았다. 따라서 KTP 단결정이 노란색을 띠는 이유는 용액 합성시 K_2HPO_4 의 OH^- 가 완전히 분해되지 않고 용액 중에 남아 있다가 성장결정에 함유되거나 W이 혼입되었기 때문으로 생각된다.

2) 결정외형

용제법과 수열성장법에 의해 성장된 결정의 외형은 거의 차이가 없는 것으로 보고 되어 있다⁽³⁾. KTP결정에서 주로 나타나는 면은 {100}, {201}, {011}, {110} 등이며 {100}면이 가장 크게 발달하는 것으로 보고되어 있다⁽⁸⁾. 이를 Fig.5의 (a)에 나타내었다. 이러한 성장외형은 종자정의 모든 방향으로 성장이 일어나는 경우에 나타나는 것이며, 용액 표면에서 성장시킨 본 실험에서 성장된 결정은 Fig.5의 (b)와 같이 각 면의 발달 정도가 보고된 바와는 달랐다. 가장 크게 발달하는 면은 {201} 면이었으며, {100} 면은 상대적으로 작게 나타났다. 성장된 결정중에는 {101} 면이 관찰되기도 하였는데 {101}면은 다른 연구자들^(4-8,10-15)에게서는 보고된 바 없는 새로운 면이다. {101}면을 갖는 결정외형을 Fig.5의 (c)에 나타내었으며 결정사진을 Fig.6에 나타내었다. 각 면들의 상대적인 크기는 그 면에 수직인 방향으로의 성장속도에 역비례하며 성장외형의 변화는 각 면의 성장속도의 변화를 의미한다. 일반적으로 성장결정의 외형은 용제의 종류와 용액조성, 냉각속도와 용액의 대류 그리고 쌍정, 전위, 포유물 등의 결함에 영향을 받는다⁽¹⁷⁾. 결정을 용액 내에 완전히 담구어 키우는 경우에 K6 용제⁽⁸⁾와 tungstate 용제⁽¹²⁾에서 성장시킨 결정의 외형 차이는 거의 없는 것으로 보여진다. 따라서 Fig.6의 결정에서 나타난 외형 변화 즉 각 면들의 성장속도비의 변화는 용제나 용액의 조성의 변화에 의한 것이 아니라고 생각되며 종자정의 위치와 방향에 따른 용액의 대류에 의한 영향과 결함의 형성에 의한 영향으로 설명해

야 할 것이다. 성장결정의 외형은 얻을 수 있는 소자의 크기와 관계를 갖기 때문에 중요하므로 이에 대한 연구가 필요할 것으로 생각된다.

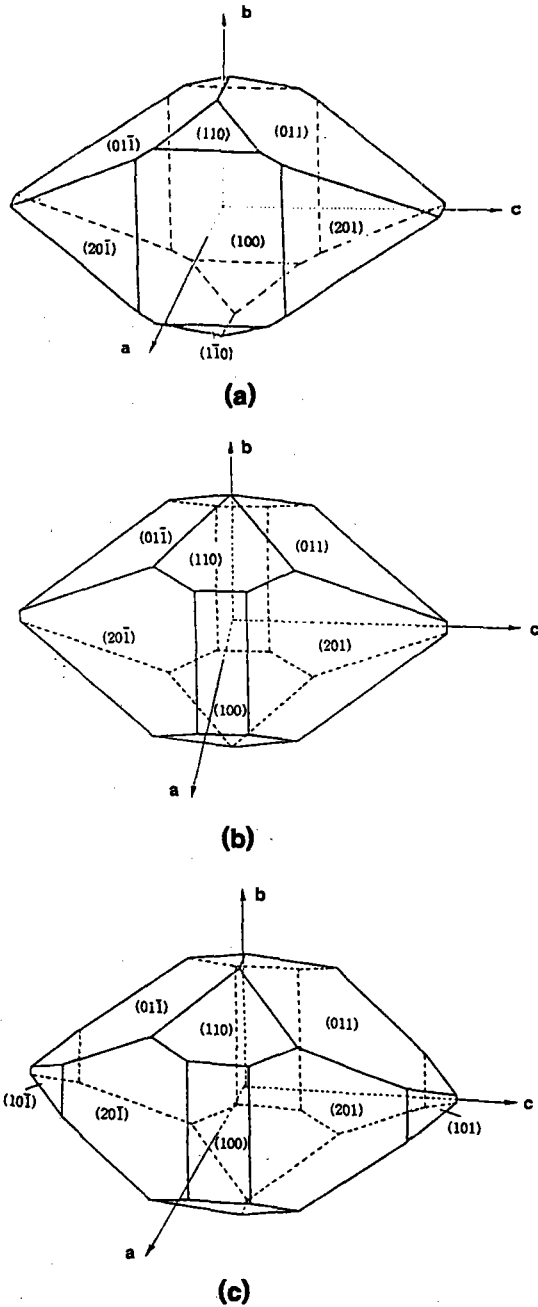


Fig. 5 Growth habits of KTP grown by
 (a) Bolt et al.⁽⁹⁾
 (b), (c) this work

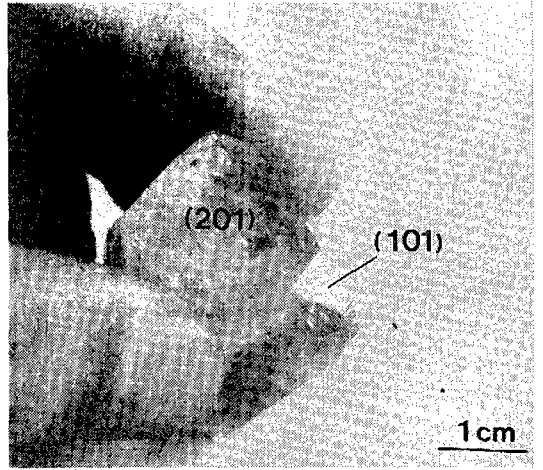


Fig. 6 As-grown KTP crystal with visible inclusions

결론

TSSG 법을 이용하여 $3K_2WO_4 \cdot P_2O_5$ 용액에서 KTP 단결정을 육성하였다. 사용한 용액은 66.7mol%의 KTP를 포함하는 조성이었으며 포화온도는 1020°C 였다. 용액표면과 용액 밑부분의 온도차가 1°C 인 저온도구배의 로를 사용하여 종자정의 방향과 냉각속도를 변수로 실험을 하였다. 종자정을 용액표면에 위치시켜 성장과정의 관찰과 조절이 용이하도록 하였으며 이때 종자정의 최적 배향 방향을 구하고 성장외형의 변화를 관찰하였다. 실험 결과 최적의 배향은 c-축 방향이었으며 냉각속도는 $0.2^\circ\text{C}/\text{h}$ 였다. c-축 방향의 종자정과 $0.2^\circ\text{C}/\text{h}$ 의 냉각속도, 50rpm의 회전속도로 10일간의 성장을 통해 a-, b-, c-축으로의 길이가 각각 $232 \times 5 \times 25\text{mm}^3$ 인 포유물이 없는 양질의 단결정을 얻을 수 있었다. 성장된 결정에서 주로 관찰되는 결함으로는 용제의 혼입에 의한 포유물과 crack이 있었으며 성장된 결정에 엷은 노란색이 관찰되기도 하였다. 성장된 KTP 단결정의 성장외형은 보고된 바와는 달리 크게 발달한 {201}면과 {011}, {110}, {100}면들로 이루어져 있었으며 새로운 {101}면이 관찰되기도 하였다. 결함 관찰 연구와 함께 각 면들의 성장속도비 즉 성장외형에 대한 정량적인 연구 결과 및 성장외형이 다른 결정들에 대한 x-ray topography 연구결과는 후속

되는 다른 논문에서 취급하고자 한다.

감사의 글

본 연구는 과학재단의 우수연구센터인 서울대학교 신소재 박막가공 및 결정성장연구센터의 연구비 지원으로 수행되었습니다.

참고 문헌

- 1) I. Tordjman, R. Masse and J.C. Guitel, Z. Kris. 139 (1974), 103
- 2) F.C. Zumsteg, J.D. Bierlein and T.E. Gier, J. Appl. Phys. 47 (1076), 4984
- 3) J.D. Bierlein and H. Vanherzeele, J. Opt. Soc. Am. 6 (1989) 622-633
- 4) J.C. Jacco, G.M. Loiacono, M. Jaso, G. Mizell and B. Greenberg, J. Cry. Growth, 70 (1984), 484-488
- 5) CAI Defan and Yang Zhengtan, J. Cry. Growth, 79 (1986), 974-977
- 6) P.F. Bordui, J.C. Jacco, G.M. Loiacono, R.A. Stolenberger and J.J. Zola, J. Cry. Growth, 84 (1987), 403-408
- 7) P.F. Bordui and S. Motakef, J. Cry. Growth, 96 (1989), 405-412
- 8) R.J. Bolt, H. de Haas, M.T. Sebastian and H. Klapper, J. Cry. Growth, 110 (1991), 587-594
- 9) K. Iliev, P. Peshev, V. Nikolov and I. Koseva, J. Cry. Growth, 100 (1990),)
- 10) R.J. Bolt, M. van der Mooren and M.T. Sebastian, J. Cry. Growth, 112 (1991), 773-780
- 11) A.A. Ballman, H. Brown, D.H. Olson and C.E. Rice, J. Cry. Growth 75 (1986), 390-394
- 12) L.K. Cheng, J.D. Bierlein and A.A. Ballman, J. Cry. Growth, 110 (1991), 697-703
- 13) A. Yokotani, A. Miyamoto, T. Sasaki and S. Nakai, J. Cry. Growth, 110 (1991), 963-967
- 14) Cheng Gan Chao, Qian Zhi Qiang, Tang Guang Kui, Song Wen Bao and Tang Hong Gao, J. Cry. Growth, 112 (1991), 294-297
- 15) R.J. Bolt, M. van der Mooren and H. de Haas, J. Cry. Growth, 114 (1991), 141-152
- 16) K. Iliev, P. Peshev, V. Nikolov and I. Koseva, J. Cry. Growth, 100 (1990), 225-232
- 17) D. Elwell and H.J. Scheel, Crystal Growth from High-Temperature Solutions (Academic Press, New York, 1975)