

KTP(KTiOPO₄) 단결정의 육성에 관한 연구

차용원, 최원웅, 장지연*, 오근호, 김판채*

한양대학교 무기재료공학과, 서울, 133-791

*동신대학교 무기재료공학과, 나주, 520-714

A Study on the Growth of KTP(KTiOPO₄) Single Crystal

Y. W. Cha, W. W. Choi, J. Y. Chang*, K. K. Orr and P. C. Kim*

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

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

요 약

KTP 단결정의 육성을 수열법에 의해 행하였다. 결정육성에 사용한 KTP 분말은 KH₂PO₄와 TiO₂의 화학양론적 혼합물을 800°C에서 고상반응 시킨 뒤 이를 250°C의 4m KF 용액중에서 수열처리시켜 단상으로 제조하였다. KTP 결정육성에 있어 가장 효과적인 수열용매는 KF와 K₂HPO₄ 용액이었으며, 이들 용액중 KTP의 용해도는 350~450°C의 측정 온도범위에서 positive이었다. 양질의 종자결정은 380~430°C의 온도범위에서 수평온도 구배법에 의해 얻을 수 있었다. 종자결정의 육성에 있어 큰 성장속도를 나타내는 수열조건은 다음과 같다. 즉, 육성방법; 수직온도 구배법, 수열용매; 4m의 KF 또는 K₂HPO₄ 용액, 온도범위; 400~450°C, 압력범위; 1000~1500kg/cm²이며 이때 KTP의 용해도는 결정성장에 충분하였다. 이상과 같은 수열조건하에서 KTP 종자결정은 c축 방향으로 약 0.06~0.08mm/day의 성장속도를 나타내었다. 그리고 육성결정의 형태는 (100), (011), (201)면이 잘 발달하는 경향이 있었다.

ABSTRACT

Growth runs of KTP single crystals were carried out by the hydrothermal method. KTP powders used for the crystal growth were prepared as a single phase by the solid state reaction of a stoichiometric mixture of KH₂PO₄ and TiO₂ at 800°C and subsequently by the hydrothermal treatment at 250°C in 4m KF solution. The most effective solvents for the crystal growth of KTP were KF and K₂HPO₄ solutions. Solubilities of KTP in these solutions were positive over the range 350~450°C. Seed crystals of good quality could be obtained by the horizontal temperature gradient method at temperatures over the range 380~430°C in these solutions. The hydrothermal conditions for the high growth rates of seed crystals are as follows: growth method; vertical temperature gradient method,

solvent; 4m KF or K₂HPO₄ solution, temperature region; 400~450°C, pressure region; 1000~1500kg/cm², where solubility of KTP was large enough to proceed the growth. Under such conditions, seed crystals of KTP are grown at a rate of approximately 0.06~0.08mm/day in the direction of the c-axis. Morphologies of grown crystals tended to be bounded by (100), (011) and (201) faces.

1. 서 론

KTiOPO₄(이하 KTP라 약함)단결정은 큰 비선형광학정수, 높은 내 laser부상성, 비수용성, 온도허용도 및 laser입사 허용각이 큰 것 등의 특성을 갖고 있어 특히 laser의 이용을 목적으로 한 optoelectronics분야의 응용에 있어 주목을 받고 있는 비선형 광학재료이다. KTP는 MTiOXO₄(M=K, Rb, Tl, NH₄, Cs, X=P, As)족으로 사방정(orthorhombic)구조를 갖으며 점군 mm2(공간군 Pn2₁)에 속한다. 일반적으로 P-O, I-O, Nb-O등의 결합을 갖는 재료(예 ; KH₂PO₄, LiIO₃, LiNbO₃)는 큰 비선형광학효과를 나타내며 KTP의 경우는 Ti-O결합에 기인하고 있다 [1, 2]. KTP단결정의 육성은 융점전의 온도(약 1170°C)에서 분해하기 때문에 melt법으로는 육성할 수 없으며 K₂WO₄·P₂O₅, K₆P₄O₁₃와 같은 flux를 사용한 top-seeded법과 수열법으로만 가능하다[3]. 이들 방법에 있어서 대형 KTP단결정의 육성이 용이한 전자의 방법에 의한 연구가 폭넓게 이루어지고 있는 반면에 후자의 방법은 고온, 고압의 수열technique를 필요로할 뿐만 아니라 육성기술에 대한 구체적인 data의 부족등으로 그 연구의 예 [2, 4-8]가 적다. 현재, 제2고조파 발생용 소자등의 응용에 있어 실용화 되고 있는 KTP단결정은 대부분 top-seeded법에 의해 얻어지고 있으나 이들 육성결정은 투과파장 영역이 0.35μm까지이며 1μm보다 짧은 파장에서는 위상정합이 불가능하다는 결점이 있다. 이와 같은 원인은 육성 결정의 부정비 조성에 의한 굴절률변동 때문이라고 알려져 있다 [1, 9]. 또한 육성결정내에 텅스텐이 포유물로 존재하여 파장변환 효율을 저하시키는 것 등의 문제점도 지적되고 있어 최

근에는 조성을 엄밀히 화학양론비 조성으로 제어함과 동시에 특성과 품질을 향상시키는 것이 요구되고 있다. 이와 관련하여 실용화에 대응할 수 있는 KTP단결정의 수열육성이 시도되어 오고 있다. 수열법은 밀폐된 반응용기내에 소정의 온도, 압력하의 수열용매 중에서 용해-석출시켜 host-guest적인 결정성장이 가능하므로 화학양론비 조성의 고품질 KTP단결정의 육성이 기대된다.

본 연구에서는 수열법에 의한 KTP단결정의 육성을 목적으로 하고 이에 필요한 수열용매, 육성방법등을 검토한뒤 이들 결과를 토대로 하여 양질의 KTP단결정을 수열적으로 얻을 수 있는 최적의 육성조건을 확립하였다.

2. 실험방법

KTP 결정육성에 대비한 출발원료는 KH₂PO₄와 TiO₂의 화학양론적 혼합물을 고상반응시킨 뒤 이를 소정의 수열조건하에서 처리하여 제조하였다. 본 실험에서는 TG-DTA분석으로 고상반응의 온도를 결정하였으며 합성분말은 XRD로 identification 하였다. 수열용매의 탐색실험은 KTP의 안정성 조사, 용해도 측정의 결과를 토대로 하는 한편 소정의 수열조건하에서 육성되어지는 결정의 완전성 및 성장속도를 광학현미경으로 관찰하여 KTP 결정성장에 있어 가장 효과적인 수열용매를 선택하였다. KTP단결정의 육성실험은 선택한 수열용매 중에서 KTP용해도 곡선의 특성을 기초로 하였으며 수평 및 수직온도 구배법에 의해 행하였다.

수열육성장치는 Fig. 1에서와 같이 전기로, 반응용기, 압력제어계, 온도제어계로 구성되어진다. 반응용기는 내열, 내압 그리고 내식성이 우

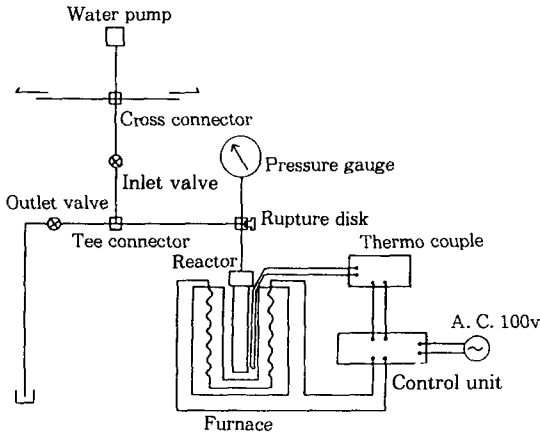


Fig. 1. Schematic diagram of apparatus used for hydrothermal growth of KTP single crystals.

수하여야 하며 사용한 재질에 따라서 사용한계의 온도 및 압력이 결정되어 진다. 압력제어계는 압력계, 수압 pump, valve로 이루어지며 온도제어는 열전대를 이용한 자동온도제어 방식이 일반적이다. 이상의 구성요소를 기본으로 하여 육성장치를 자체 제작하였다. 한편, 결정육성로의 방향을 조절할 수 있도록 하여 수평 및 수직온도 구배법에 의한 육성방법이 가능하도록 하였다. 수열반응 용기(autoclave)는 Pt-tube로 내장하고 Tuttle-Roy형을 기본으로 하여 설계 제작하였으며 실험적인 결과로부터 600°C, 1600kg/cm²의 가혹한 수열반응 조건에서도 사용가능 하였다.

이상과 같이 제작된 육성장치 및 반응용기를 사용하여 KTP단결정의 수열육성 조건에 대한 탐색실험을 행하였으며 얻어진 결정의 성장속도, morphology는 광학현미경으로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. KTP분말의 제조

KH₂PO₄와 TiO₂ 혼합물의 열분석 결과를 토대로 하여 800°C에서 24시간 고상반응시킨 뒤

에 반응물을 250°C의 4m KF용액중에서 48시간 수열처리시킨 결과 결정성의 고순도 KTP 분말이 단상(single phase)으로 얻어졌다. 본 연구에서는 이들 합성분말을 KTP 결정육성의 출발원료로 사용하였다. Fig.2에 KTP분말의 제조순서를 나타내었다.

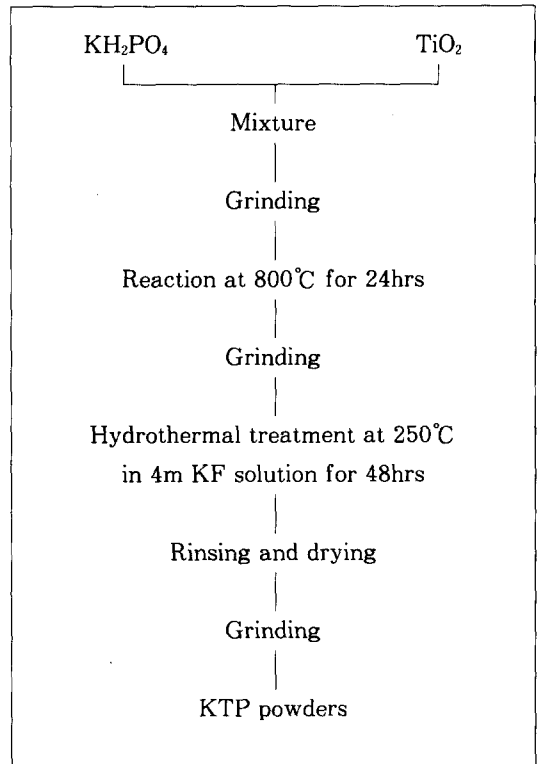


Fig. 2. Flow chart for preparation of KTP powders as a single phase.

3.2. 수열용매 및 KTP의 용해도

수열적인 결정육성에 있어 사용할 수 있는 용매는 중간화합물을 형성시키지 않을 것, 분해를 일으키지 않을 것, 용해도가 클 것 등의 조건에 만족하는 용액에 한정된다. 본 연구에서는 KTP단결정 육성을 수열용매의 검토를 소정의 수열조건(350°C, 5일간)하에서 행하였던 결과 중성용액(예, KF, K₂HPO₄) 및 산성용

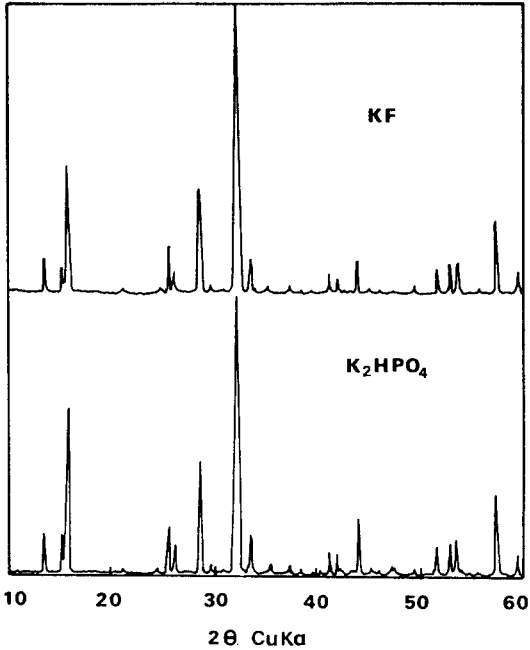


Fig. 3. XRD profiles of KTP crystals treated hydrothermally at 350°C for 5 days in 4m KF and 4m K₂HPO₄ solutions.

액(예, KH₂PO₄, H₃PO₄)이 적합하였으며 KTP의 용해도는 산성용액 보다 중성용액 중에서 다소 큰 값을 나타내었다. 그러나 전반적으로 KTP의 용해도가 작은 관계로 이들 용액에 있어서 KF와 K₂HPO₄용액은 약 400°C부근 그리고 KH₂PO와 H₃PO₄용액은 약 500°C부근의 온도영역에서 KTP 결정성장에 충분한 용해도를 나타내었다. 이상의 실험결과로부터 KF와 K₂HPO₄용액이 KTP단결정의 육성에 있어 가장 적합한 수열용매로 판단되었다. 한편, 이들 용액은 ref. [5-8]에서도 검토되었으나 1400 atm 이상의 고압조건이 요구되고 있어 수열 technique의 어려움이 뒤따르고 있다. 본 연구에서는 육성방법의 개선 등으로 KTP의 용해도를 향상시켜 보다 저온, 저압의 수열조건하에서 KTP단결정의 육성을 시도하였다. 그 결과 수평온도 구배법을 채택하였을때 종래보다 낮은

수열조건(350°C, 1000kg/cm²)하에서 KTP단결정의 육성이 가능하였으며 Fig.3에서와 같이 성장결정도 안정성을 나타내었다.

Fig.4에는 4m KF용액중의 KTP용해도 측정 결과를 나타내었다. 그 결과 용해도 곡선의 특성은 positive이었다. 따라서 반응용기내의 저온영역에 종자결정, 고온영역에 출발원료를 배치하여야 함을 알 수 있었다. 본 실험에서의 용해도 측정은 Fig.5에서와 같이 Arrhenius plot의 직선으로 부터 각각의 측정조건하에 있어 용해반응은 동일 하였음을 알 수 있으며 이때 용해열은 약 1.5 kcal/mol이었다.

3.3. 결정육성

소정의 수열조건하에서 수평 및 수직온도 구배법에 의한 육성특성을 검토한 결과 고순도 KTP분말을 이용한 결정합성의 경우에는 수직온도 구배법보다 수평온도 구배법이 품질면에서 유리하였으나 큰 성장속도는 기대할 수 없었다. 한편, 종자결정을 반응 용기의 저온영역에 배치시켜 육성실험을 행한 결과 수평온도 구배법보다 수직온도 구배법이 성장속도가 크다는 것을 알았다. 이상과 같은 결과로부터

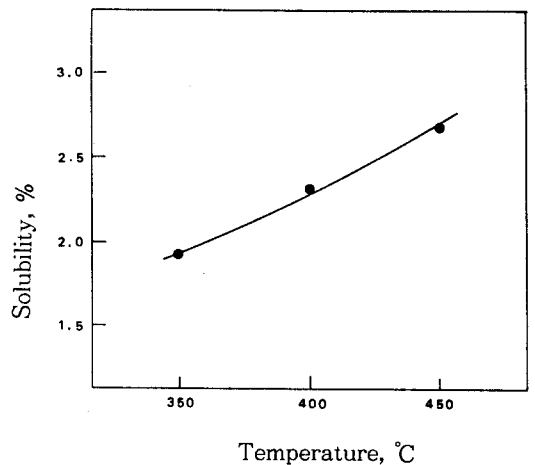


Fig. 4. Weight percent solubility of KTP as a function of temperature in 4m KF solution.

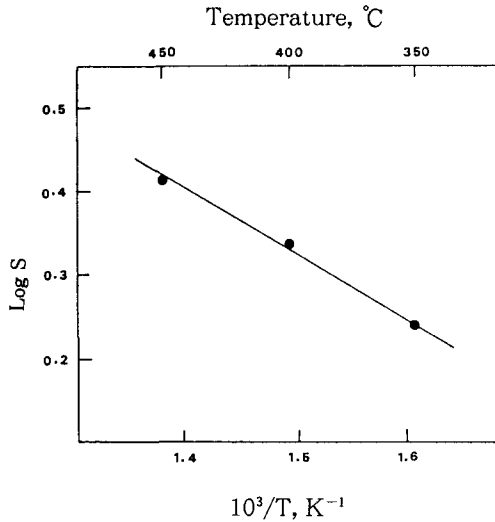


Fig. 5. Log solubility(Log S) of KTP as a function of 1/T in 4m KF solution.

KTP단결정의 성장 속도, 완전성은 육성방법에 의존하였기 때문에 본 연구에서는 수평온도 구배법에 의한 종자결정의 합성을 행하였으며, 얻어진 KTP단결정은 수직온도 구배법으로 수열육성하였다. 그러나 실용가능한 고품질의 KTP단결정을 얻기 위해서는 앞으로 수평온도 구배법에 의한 육성연구가 보다 체계적으로 이루어져야 할 것으로 생각된다.

종자결정용의 KTP단결정은 내경 10mmφ, 150mm의 Au-pipe를 이용하여 수평온도 구배법에 의해 합성하였으며 다음의 수열조건 범위에서 비교적 양질의 결정을 얻을 수 있었다. 즉, 온도범위; 380~430°C, 온도차; 50<ΔT<95°C, 압력범위; 900~1200kg/cm²이다. Fig.6에는 4m K₂HPO₄용액 중에서 합성한 종자결정의 사진을 나타내었다. 일반적으로 수열육성 되어지는 KTP단결정은 c축 방향으로 큰 성장속도를 나타내며 (100), (011), (201)면이 잘 발달하는 경향이 있었다. 한편 종자결정의 육성은 수직온도 구배법에 의해 행하였으며 Table 1에서와 같은 수열조건 범위에서 약 0.06~0.08mm/day의 성장속도(c축방향)를 기대할 수 있었다.

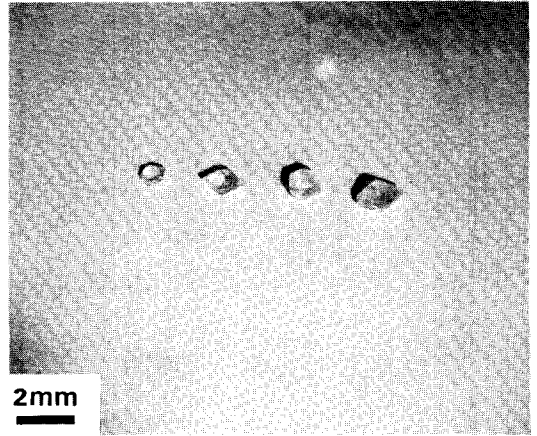


Fig. 6. Photograph of KTP single crystals synthesized hydrothermally by the horizontal temperature gradient method at 425°C for 28 days in 4m K₂HPO₄ solution.

Table 1. Conditions for hydrothermal growth of KTP single crystals

growth method	vertical temperature gradient method
temperature region	400~450°C
temperature difference	30 < ΔT < 65°C
pressure region	1000~1500kg/cm ²
solvent	4m KF or K ₂ HPO ₄ solution
duration	30~50days

Fig. 7에는 종자결정을 4m KF용액중에서 육성시킨 KTP단결정의 사진을 나타내었다.

4. 결 론

KTP단결정의 수열육성에 있어 출발원료는 KH₂PO₄와 TiO₂의 혼합물을 800°C에서 24시간 고상반응 시킨뒤 이를 250°C의 4m KF용액중에서 48시간 수열처리하여 얻은 고순도 KTP

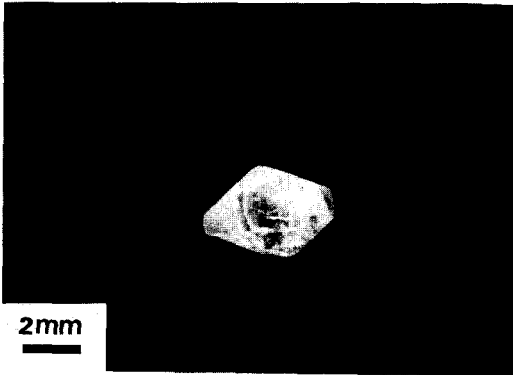


Fig. 7. Photograph of KTP single crystal grown with seed crystal by the vertical temperature gradient method at 446°C for 45 days in 4m KF solution.

분말을 사용하였다. 수열용매는 KF와 K_2HPO_4 용액이 KTP 결정성장에 유효하였으며 이들 용액중에서 KTP 용해도곡선의 특성은 positive 이었다. 결정육성에 사용한 수열장치 및 반응 용기는 자체 제작하였으며 고온, 고압의 가혹한 반응조건하에서도 실험이 가능하였을 뿐만 아니라 KTP 결정성장에 요구되는 육성조건에도 만족하였다. KTP 단결정의 육성특성(성장 속도, 완전성)은 육성방법 및 수열조건에 의존하였기 때문에 수평온도 구배법에 의한 종자결정의 합성을 행하였으며, 얻어진 KTP 단결정은 수직 온도 구배법으로 수열육성하였다. KTP 종자결정은 온도범위; 400~450°C, 온도차; 30 ΔT 65°C, 압력범위; 1000~1500kg/cm², 수열용매; 4m KF 또는 K_2HPO_4 용액의 수열조건하에서 약 0.06~0.08mm/day의 성장속도를 나타내었다. 한편 수열적으로 육성되어지는 KTP 단

결정은 c축 방향으로 큰 성장속도를 나타내며 (100), (011), (201)면이 잘 발달하는 경향이 있었다.

감사의 글

본 연구는 92년도 교육부 신소재분야 연구 지원에 의해 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- [1] T. Sasaki, The Review of Laser Eng. 20(4) (1992), 207
- [2] Y. S. Liu, D. Dentz and R. Belt, Opt.Lett., 9 (3) (1984), 76
- [3] R. J. Bolt and P. Bennema, J. Crystal Growth 102 (1990), 329
- [4] J. D. Bierlein and C. B. Arweiler, Appl. Phys. Lett., 49(15) (1986), 917
- [5] S. Q. Jia, P. Z. Jiang, H. D. Miu, D. Z. Li and X. H. Fan, J. Crystal Growth 79 (1986), 970
- [6] S. Q. Jia, H. D. Niu, J. G. Tan, Y. P. Xu and Y. Tao, J. Crystal Growth 99 (1990), 900
- [7] R. A. Laudise, R. J. Cava and A. J. Caporaso, J. Crystal Growth 74 (1986), 275
- [8] R. A. Laudise, W. A. Sunder, R. F. Belt and G. Gashurov, J. Crystal Growth 102 (1990), 427
- [9] T. Sasaki, The Review of Laser Eng., 17 (11) (1989), 804