

비선형 광학 결정 $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$ 육성에 관한 기초 연구

김호건, 김명섭

한양대학교 화학과, 안산, 425-791

Study on the growth of nonlinear optical crystal $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$

Ho Kun Kim and Myung Seab Kim

Department of Chemistry, Hanyang University, Ansan 425-791, Korea

요 약 새로운 비선형 광학결정으로 유망시되는 $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$ 결정을 육성하기 위한 기초 조건을 조사하였다. 화학양론적으로 혼합된 $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$ 조성으로부터 600°C 이상의 온도에서 같은 조성의 결정이 형성되었고, 이 결정은 800°C까지 상변화를 나타내지 않았으며, 850°C에서 합치 용융하였다. $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$ 조성을 용융시킨 뒤, 용액을 1~150°C/hr의 냉각 속도로 냉각시키면, 냉각 속도에 관계없이 유리가 생성되었다. 그러나 용액중에 $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$ 결정 seed가 존재하는 경우에는 용액으로부터 $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$ 결정이 직접 석출되었다. Seed 결정을 이용하여 온도 구배가 100°C/cm인 일방향 전기로에서 0.06 mm/hr의 응고 속도로 투명한 $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$ 단결정을 육성하였다. 육성된 결정의 구조 해석 결과, 이 결정은 noncentrosymmetric tetragonal space group $I42d$ 에 속하고, unit cell dimensions은 $a=10.467(1)$ Å, $c=8.972(1)$ Å과 $V=983.0(2)$ Å³이었다. 이 결정의 광학적 특성은 180 nm에서 absorption edge를 가지고 300 nm이상의 파장 영역에서 70%의 광투과율(두께 0.5 mm)을 나타내었다.

Abstract The fundamental conditions for growing $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$ crystal, new nonlinear optical material, were investigated. Stoichiometric mixture of $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$ composition resulted in the crystal of the same composition in the process of heating at the temperature above 600°C. No phase transition was observed in the $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$ crystal in the temperature range of 600°C ~ 800°C, and $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$ crystal melted congruently at 850°C. When the melt of this composition was cooled at rates of 1~150°C/hr, glass state ingot was formed regardless of cooling rates. However, $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$ crystals were formed directly from the melt at any cooling rate in the presence of $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$ seed crystal in the melt. Transparent $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$ single crystal was grown

from the melt using the seed crystal at the growing rate of 0.06 mm/hr in the furnace having the temperature gradient of 100 °C/cm. Analysis of the single crystal showed that the crystal belonged to the noncentrosymmetric tetragonal space group I42d and unit cell dimensions were $a = 10.467(1) \text{ \AA}$, $c = 8.972(1) \text{ \AA}$ and $V = 983.0(2) \text{ \AA}^3$. Optical absorption edge of the crystal was observed at 180 nm and the crystal showed a good optical transparency (70% transmittance, sample thickness 0.5 mm) in the wide wavelength range above 300 nm.

1. 서 론

최근 비선형 광학 효과[1-3]를 나타내는 결정(nonlinear optical crystal)들이 laser에의 응용성 때문에 주목을 받고 있다. 비선형 광학결정은 laser와의 상호 작용으로 laser의 위상 변화, 주파수 변화, 분극 변화 및 경로 변화를 가져 올 수 있어 광 coupler, 광 변조기, 광 switch, 광 isolator 등 광통신과 광정보 처리 분야의 핵심 소자로 사용된다[4-7].

현재 광학적 특성이 좋고 물리적, 화학적으로 안정하여 실용화가 유망시되는 비선형 광학결정으로 β -BaB₂O₄(BBO), KTiOPO₄(KTP)와 KH₂PO₄(KDP) 등이 알려져 있고 [5,8,9], 이들 결정의 합성 및 육성, 광학 특성, device화에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 그러나 최근 결정 화학의 발전에 힘입어 이러한 결정 외에도 광학적 특성이 좋은 결정들이 합성되고 있으며, 합성된 새로운 비선형 광학 결정 중에 광학 특성이 좋은 결정으로서는 CsLiB₆O₁₀, Ca₁₋₂₉Bi_{0.14}VO₄ [10,11] 등이 있다.

새로운 결정 중에서 Jun-Ming Tu 등[10]에 의해 합성된 CsLiB₆O₁₀ 결정은 현재까지 가장 광학 특성이 좋은 것으로 알려진 BBO 결정과 동등하거나 그 이상일 것으로 예상되고 있다. 현재 이 결정에 대한 구조와 물성에 관한 기초 연구[11]가 진행되고 있고, 이 결정에 대한 육성 방법 연구도 시작되고 있

으나 그 성과는 아직 미미한 실정이다. 따라서 CsLiB₆O₁₀ 결정을 대형 단결정으로 육성시킬 수 있는 기초 조건의 확립은 학문적인 측면뿐 아니라 실용적인 면에서도 가치 있는 것으로 사료된다.

본 연구에서는 CsLiB₆O₁₀ 결정을 양질의 대형 단결정으로 육성시키기 위한 기초적 자료로서 여러 가지 조건에 의해 생성되는 결정상을 조사하였고, 이 결과를 이용하여 일방향 응고법(unidirectional solidification)으로 CsLiB₆O₁₀ 단결정을 육성하고 결정 구조 및 광학 특성에 대하여 고찰하였다.

2. 실험 방법

2.1. CsLiB₆O₁₀ 결정 합성을 위한 기초 실험

2.1.1. DTA 측정

CsLiB₆O₁₀ (이하 CLBO라 칭함) 조성의 온도 변화에 따른 상변화를 조사하기 위하여 DTA 측정을 하였다. 특급 시약 Cs₂CO₃, Li₂CO₃, B₂O₃를 1 : 1 : 6의 mol비로 칭량하여 CLBO 조성의 batch 10 g을 만들고, 이를 alumina 유발에서 건식 혼합한 후, DTA 장치(Shimadzu DT-30)에서 승온 속도 10 °C/min으로 1000 °C까지 측정하였다. 또한 CLBO 조성 혼합물을 800 °C까지 가열한 소결체에 대해서도 같은 조건으로 DTA 측정

을 하였다.

2.1.2. 결정상 확인을 위한 시료 합성

CLBO 조성의 batch 10 g을 백금 도가니에 넣고, Muffle 전기로 내에서 500°C에서 10시간 하소하였다. 하소된 시료를 재혼합한 후 600°C, 700°C, 800°C에서 각각 10시간 가열하여 각 온도에서의 소결체를 만들었다.

CLBO 조성의 batch를 950°C에서 30분 가열하여 용액을 만든 다음, 여러 가지 냉각 속도(1~150°C/h)로 냉각하여 응고물을 만들었다. 또한 CLBO 결정상이 존재하는 도가니 중에서 용액을 냉각시키는 실험도 하였다. 용액의 냉각 과정중 도가니의 외부를 유리봉으로 가볍게 두드리는 tapping을 하여 이때의 응고 과정을 관찰하였다. 용액을 냉각하여 얻어진 시료가 glass 상태일 경우는 이를 300~700°C에서 2시간 가열하여 결정화 유리를 만들고 참고 자료로 하였다.

2.1.3. XRD 분석

2.1.2의 여러 가지 방법에 의해 만들어진 소결체 및 응고물에 대한 결정상을 확인하기 위하여 시료를 평균 입경 74 μm 이하로 분쇄한 후 분말 X-선 회절(XRD) 분석을 하였다. 분말 X-선 회절 분석 결과는 Jun-Ming Tu 등[10]에 의해 제시된 CLBO 결정의 표준 XRD pattern과 비교하여 생성된 결정상을 확인하였다. 측정 범위는 $2\theta=10\sim60^\circ$, scan speed는 $2^\circ/\text{min}$ 이며, X-ray source target은 Cu이다.

2.2. 결정 육성 장치 및 방법

2.1의 실험 결과 CLBO 결정은 합치 용융 조성(congruent melting composition)일 가능성이 큰 것으로 밝혀졌다. 따라서 단결정

육성 방법에는 여러 가지 방법을 이용할 수 있으나 이들 방법 중, 본 연구에서는 장치 제작이 비교적 용이하고 단결정을 쉽게 육성할 수 있는 temperature gradient furnace 법을 채택하고 이에 필요한 전기로를 설계 제작하였다. Fig. 1은 결정 육성용 전기로의 개략도이다.

전기로 축조용 벽들은 1600°C까지 사용 가능한 내열 벽들을 이용하였고, 발열체(heating element)는 SiC 발열체(Keithley 사, 사용 최고 온도 1600°C)를 사용하였다. 이 전기로에서는 발열체가 상부에 존재하고 하부에 수냉동판(watercooling jacket)이 있기 때문에 온도를 높일 경우, 전기로 상부가 고온이고 하부가 저온이 되어 전기로 상하 방향에 온도구배(temperature gradient)가 형성된다. 이 전기로 내부의 수냉동판상에 백금 도가니를 넣고 전기로를 가열하여 도가니 중의 내용물을 용융시킨 다음 온도를 서

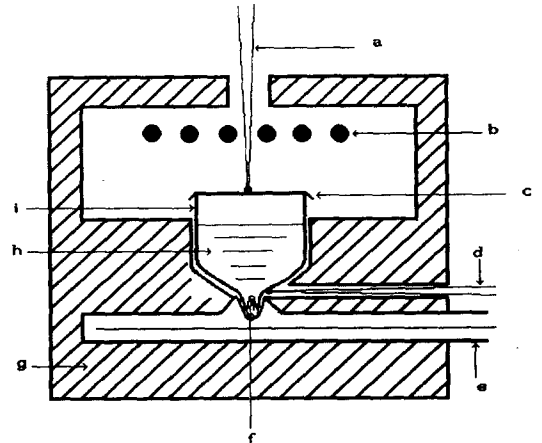


Fig. 1. Temperature-gradient furnace used for unidirectional solidification of Melt : (a) Thermocouple, (b) SiC heating element, (c) Pt lid, (d) Thermocouple, (e) Water cooled copper jacket, (f) Seed crystals, (g) Refractory, (h) Melt and (i) Pt crucible.

서히 냉각시키면 백금 도가니 중의 용액이 하부로부터 응고하기 시작하여 점차 상부로 응고가 진행된다. 따라서 일정 시간 냉각 후에는 도가니 전체에 결정이 형성된다.

2.3. 결정 육성

고순도 시약 Cs₂CO₃, Li₂CO₃, B₂O₃를 1 : 1 : 6의 mol비로 칭량하여 CLBO 조성의 batch 30 g을 만들었다. 이를 alumina 유발에서 건식 혼합한 후 용량 50 ml인 백금 도가니에 넣은 다음, Muffle 전기로에서 500°C에서 10시간 하소한 뒤, 800°C에서 10시간 소결하였다. 이 소결체는 분말 X-선 회절 분석 결과 CLBO 결정임이 확인되었다. 소결체가 들어 있는 백금 도가니를 Fig. 1의 전기로 중에 넣고 도가니 밑부분을 수냉시키면서, 윗부분의 온도를 1130°C로 가열한 다음 10°C/hr의 냉각 속도로 600°C까지 냉각하였다. 그 결과 도가니 밑면으로부터 0.3~0.5 cm 사이에는 소결체 분말이 남아 있었고, 남아 있는 소결체를 seed로 하여 결정이 육성되었다. 이때 얻어진 결정은 소결체로부터 육성 되었으므로 다수의 결정으로 이루어진 다결정체이다. 이 다결정체 중에서 하나의 결정을 골라내어 이를 백금 도가니 하부에 넣고 이를 seed 결정으로 하여 위와 같은 방법으로 결정을 육성시켰다. 이 때의 냉각 속도는 2°C/hr로 하였다. 본 실험에서 사용한 전기로의 온도구배는 상하 방향에 대하여 100°C/cm로 계산되었다.

2.4. 육성된 결정의 characterization

2.4.1. XRD 분석

육성된 결정의 결정상을 확인하기 위하여 결정의 일부를 평균 입경 74 μm 이하로 분

쇄한 후 2.1.3의 방법에 의해 XRD 분석을 하였다.

2.4.2. 결정 구조 해석

육성된 결정의 구조를 조사하기 위하여 0.70×0.60×0.40 mm 크기의 무색 투명한 결정을 glass fiber 위에 장착하였다. Data 수집은 Enraf-Nonius CAD4 diffractometer를 이용하였으며, 여기서 사용된 X-선은 Mo K_α radiation이다. Data 수집을 위한 cell 상수와 orientation 행렬은 9° < θ < 15.4°의 범위에서 25개의 고정된 반사각을 사용하여 얻었고, 이 결과를 이용하여 tetragonal cell의 parameter를 구하였다. Space group을 I42d로 가정하여 SHELXS-86[12]를 사용하여 구조 해석을 하였으며, SHELXL-93[13]로 원자 좌표를 정밀화하였다.

2.4.3. IR 측정

육성된 결정을 74 μm이하의 입도로 분쇄한 후, KBr 분말을 첨가하여 고르게 잘 혼합하였다. 압축기를 이용하여 이 혼합물을 pellet로 만들고, 4000-200 cm⁻¹ 범위에서 IR 흡수 스펙트럼을 측정하였다.

2.4.4. UV-Visible 측정

육성된 결정을 표면에 평행하게 잘라 내어 두께 0.5 mm의 판상 시편을 만들었다. 이 시편을 광학 연마한 후, 200-900 nm의 파장 영역에서 UV(Perkin-Elmer Lambda 7) 분광광도계를 이용하여 광투과율을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 결정 합성을 위한 기초 실험 결과

3.1.1. DTA 측정

DTA 측정에 대한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2 (a)는 CLBO 조성 혼합물에 대한 DTA 측정 결과로 100°C, 430°C 및 540°C 부근에서 나타나는 흡열 peak는 각각 H₂O의 탈수, B₂O₃의 용융 및 Cs₂CO₃ 분해에 기인한 CO₂ 발생에 의한 것으로 사료되며, 850°C 부근에서 나타나는 흡열 peak는 이 혼합물의 용융에 의한 것이다. Fig. 2 (b)는 800°C에서 소결한 CLBO 결정에 대한 DTA 측정 결과이다. 850°C 부근에서 나타나는 흡열 peak는 CLBO 소결체의 용융에 의한 것으로 이 소결체에서는 850°C까지 다른 peak가 관찰되지 않았다. 이러한 DTA 결과로부터 CLBO 조성은 850°C에서 일치 용융점을 가지는 화합물 조성일 가능성이 큰 것으로 판단되었다.

3.1.2. 결정상 확인 및 결정 육성 조건

각각의 온도에서 합성한 CLBO 조성 물질의 분말 X선 회절 분석 결과를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3 (a)는 Jun-Ming Tu [10] 등에 의해 제시된 CLBO 결정의 표준 XRD pattern이고, Fig. 3 (b)는 800°C에서 10시간

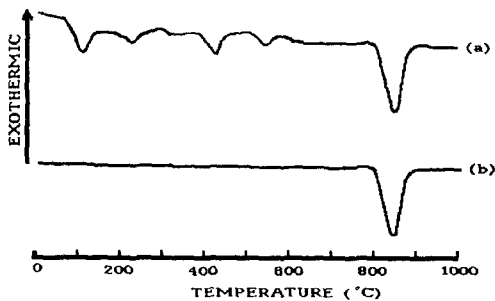


Fig. 2. DTA curves of the CLBO composition on heating at a rate of 10°C/min. (a) Mixture of the CLBO composition powder, (b) Sintered CLBO crystal (sintering temp., 800°C).

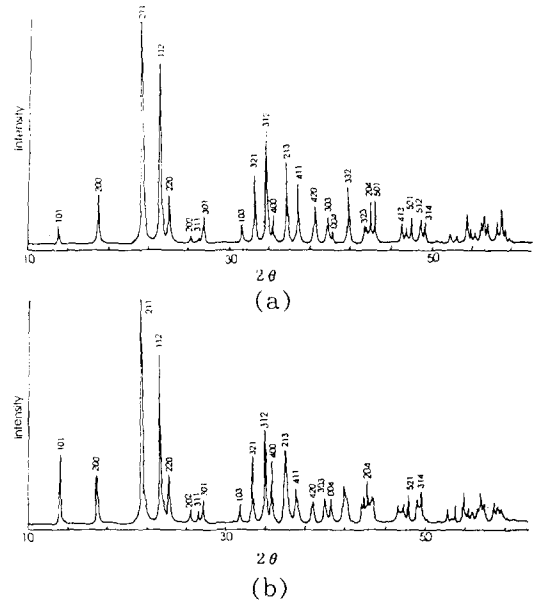


Fig. 3. (a) XRD patterns of CLBO crystals by Jun-Ming Tu et al.[10], (b) XRD patterns of CLBO compositions sintered at 800°C.

가열하여 얻은 소결체에 대한 XRD pattern으로 CLBO 결정의 표준 XRD pattern과 일치함을 관찰할 수 있었다. 또한 600°C와 700°C에서 소결한 소결체의 XRD pattern도 800°C에서 얻은 소결체의 XRD pattern과 동일한 형태를 나타내었다. 따라서 이 조성의 경우, 600°C 이상의 고상반응에 의하여 CLBO 결정을 합성할 수 있음을 알았다. 또한 각 온도에서 XRD pattern의 변화가 없으므로 합성된 결정은 600°C~800°C의 범위에서 상변화가 없음을 확인하였다.

Fig. 4 (a)는 CLBO 조성을 950°C에서 용융시킨 뒤, 이 조성의 용액을 1~150°C/hr의 냉각 속도로 냉각시켜 얻은 응고물에 대한 XRD pattern으로 결정에서 보이는 뚜렷한 회절 peak가 없고 2θ=20°~30°에서 broad한 peak가 관찰되었다. 이는 산화물 glass의 전형적인 XRD pattern으로 이 조성의 용액

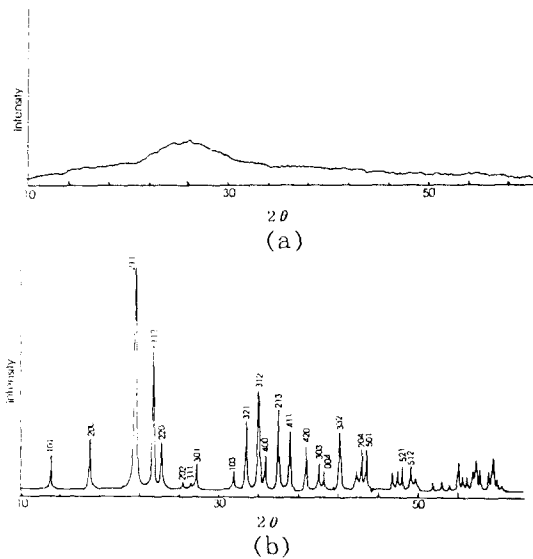


Fig. 4. (a) XRD patterns of the CLBO ingot obtained by cooling the melt (cooling rates, 1~150°C/hr), (b) XRD patterns of the CLBO ingot obtained by cooling the melt in the presence of seed crystal.

으로부터 생성되는 응고물은 glass 상태임이 확인되었다. Fig. 4 (b)는 CLBO 결정상이 존재하는 도가니 중에서 이 조성의 용액을 냉각시켜 얻은 응고물에 대한 XRD pattern으로 이는 600°C~800°C의 온도에서 고상 반응에 의하여 합성한 CLBO 결정의 XRD pattern과 일치하였다. 이로부터 CLBO 결정상이 존재하는 경우 용액으로부터 생성되는 응고물은 같은 조성의 CLBO 결정임을 알 수 있었다. 그러나 CLBO 결정상의 존재 하에서도 냉각 속도가 빠르면 용액의 높은 점성에 의해 CLBO 결정상과 유리상이 공존하는 응고물이 형성되었다. 따라서 CLBO 결정을 seed로 사용하면 용액으로부터 직접 같은 조성의 결정을 생성시킬 수 있으며, 용액의 냉각 속도를 매우 느리게 할 경우 seed 결정으로부터 대형의 단결정을 육성할 수 있음을

알 수 있다.

냉각 과정중 tapping에 의한 기계적 충격에 대해 용액은 어떠한 변화도 나타내지 않았으며 생성된 응고물은 유리상이었다. 동공 이론[14]에 의하면, 용액에 고의적으로 충격을 주면 용액내에 동공이 형성되고, 이 동공이 붕괴될 때 매우 높은 압력 진동이 일어나 용점이 높아지며, 그 결과 새로운 결정에 대한 핵 형성 에너지 장벽이 낮아져 새로운 결정이 나타난다. 그러나 CLBO 조성의 용액은 기계적 충격에 의해 결정의 핵을 형성할 만큼 핵 형성 에너지 장벽이 낮아지지 않았음을 나타낸다. 용액의 냉각에 의해 얻어지는 glass를 500°C 이상에서 2시간 가열하면 유리 matrix 중에 CLBO 결정이 석출하면서 유리가 불투명해졌다. 그러나 glass를 400°C 이하의 온도에서 2시간 동안 열처리한 경우에는 결정이 석출되지 않았다.

이상의 결과로부터 CLBO 조성은 600°C 이상에서 고상 반응에 의하여 CLBO 결정이 합성되며 800°C까지 결정상 변화가 없음을 확인되었다. 또한 이 조성은 950°C에서 완전히 용융하고 여러 가지 냉각 속도로 용액을 냉각할 경우, glass가 형성되었으며 glass를 500°C 이상에서 열처리하면 용액 조성과 같은 CLBO 결정이 glass matrix 중에 석출하였다. 또한 seed로 CLBO 결정을 사용할 경우 용액으로부터 CLBO 결정을 육성시킬 수 있음을 알았다.

3.2. 결정 육성

상하 방향의 온도 구배가 100°C/cm인 일 방향 전기로에서 CLBO 결정을 seed로 사용하여 2°C/hr의 냉각 속도로 육성한 결정의 일부를 Fig. 5에 나타내었다. 육성된 결정을 결정 성장 방향에 수평, 수직으로 각각 절단하여 광학 연마한 경우(5×5×0.5 mm) 모든

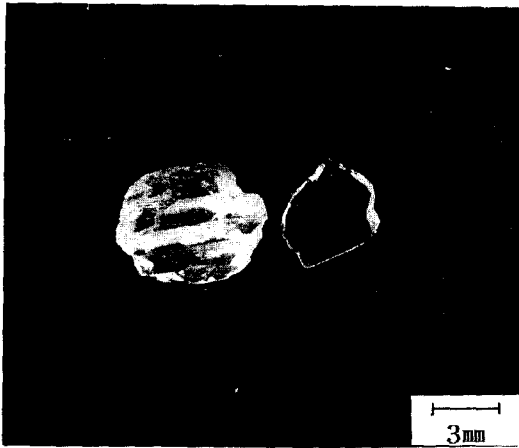


Fig. 5. Photographs of the bulk and polished CLBO crystals grown at a rate of 0.06 mm/hr.

방향에 대해 투명하였다.

용액 일방향 응고시 고액 계면 부근에 조성적 과냉각 영역이 형성되지 않고 결정이 plane front 상으로 성장하기 위한 조건은 다음 식에 의해 주어진다[15].

$$\frac{G}{R} \geq \frac{m_L C_0 (1-k)}{k D_L}$$

여기서 G 와 R 은 각각 용액중의 온도 구배와 응고 속도를 나타내며, m_L 은 액상선 구배, C_0 는 용액 조성, k 는 고액 분배 계수, D_L 은 용액의 확산 계수이다. 윗식으로부터 결정 중에 inclusion등을 포함하지 않는 plane front 상으로 결정을 육성시키기 위하여는 온도 구배를 크게 하고 응고 속도를 느리게 할 필요가 있다. 본 연구에서는 $G=100^\circ\text{C}/\text{cm}$, 응고 속도 $R=0.06\text{ mm/hr}$ 에서 양질의 투명한 결정이 얻어졌다. CLBO 조성의 용액으로부터 결정을 육성시키기 위한 응고 속도가 매우 느린 것은 용액의 점성이 커 결정 성장을 위한 조성 원자의 확산 속도가 매우

느리기 때문이다.

3.3. 결정의 characterization

XRD 분석 결과 육성된 결정은 800°C 에서 소결한 소결체의 XRD pattern과 동일한 XRD pattern을 나타내었고, 구조 해석 결과가 결정은 noncentrosymmetric tetragonal space group $I42d$ 에 속하며, unit cell dimensions은 $a=10.467(1)\text{ \AA}$, $c=8.972(1)\text{ \AA}$ 과 $V=983.0(2)\text{ \AA}^3$ 이었다. 이것은 Jun-Ming Tu 등[10]에 의해 구한 결정의 unit cell dimensions과 오차 범위에서 일치하였다. Table 1에 CLBO의 결정학적 data를, Table 2에 원자간 결합 거리 및 결합각을 나타내었다.

Fig. 6은 Table 2의 data로부터 구한 CLBO 결정 구조내의 결합 형태를 나타내고 있다. Fig. 6 (a)는 B_3O_7 고리 축합체의 borate구조를 나타낸다. B1 원자는 두 개의 O1과 두 개의 O2와 결합하여 4면체 구조를 형성하며, B2 원자는 O1, O2, O3과 결합하여 평면 삼각형을 이루고, 4면체와 평면 삼각형은 꼭지점을 공유하여 연결되어 있다. Fig. 6 (b)에서 Cs 원자는 4개의 O1과 4개의 O3에 의해 8배위 구조를 형성하며, S_4 symmetry를 갖는다. 원자간 거리 및 결합각 data에 의하면, Cs의 8배위 다면체는 O1 원자를 공유하여 B_3O_7 ring과 연결된다. 또한 O3 원자를 공유하여서도 Cs 8배위 다면체 2개가 B_3O_7 ring에 연결되어 있다. 따라서 O1 원자는 3배위 산소(B1, B2, Cs)이고, O3 원자는 4배위 산소(2개의 B2, 2개의 Cs)가 된다.

Shannon의 이온 반경[16]으로부터 계산한 Cs-O 결합 거리는 8배위 Cs 원자가 3배위 산소와 결합할 경우에는 3.10 \AA 이고, 4

Table 1
Crystallographic data for CsLiB₆O₁₀

Formular weight	364.72	Absorption coefficient	3.804 mm ⁻¹
Crystal System	Tetragonal	Independent reflections	617 [R(int)=0.0638]
Space group	I4̄2d (#122)	Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
a(=b)	10.467(1) Å	Goodness-of-fit on F ²	1.101
c	8.972(1) Å	Final R indices {F ³ > 2σ(F ²)}	R1=0.0392, wR2=0.0979
V	983.0(2) Å ³	R indices (all data)	R1=0.0409, wR2=0.0990
F(000)	672	Absolute structure parameter	0.17(6)
Wavelength	0.71069 Å		

Table 2
Selected interatomic distances (Å) and angles (°) for CsLiB₆O₁₀

B1 - O1 × 2	1.468(4)	O2 - B1 - O2	111.2(3)
B1 - O2 × 2	1.467(3)	O2 - B1 - O1	106.9(2)
B2 - O1	1.350(4)	O2 - B1 - O1	111.0(2)
B2 - O2	1.361(4)	O1 - B1 - O1	109.9(3)
B2 - O3	1.387(4)	O1 - B2 - O2	122.8(3)
		O1 - B2 - O3	117.0(3)
		O2 - B2 - O3	120.2(3)
		B2 - O1 - B1	122.0(3)
		B2 - O2 - B1	123.7(3)
		B2 - O3 - B2	120.0(4)
Cs - O1 × 4	3.147(3)	O1 - Cs - O1	122.11(6)
Cs - O3 × 4	3.543(2)	O1 - Cs - O1	86.39(10)
Cs - B2	3.630(4)	O1 - Cs - O3	40.29(5)
Cs - Li1	4.4860(5)	O1 - Cs - O3	127.08(9)
		O3 - Cs - O3	143.10(3)
		O3 - Cs - O3	95.750(8)
		O1 - Cs - O3	81.87(6)
		O1 - Cs - O3	107.53(6)
Li1 - O2 × 4	1.957(3)	O2 - Li1 - O2	142.7(2)
		O2 - Li1 - O2	95.86(5)

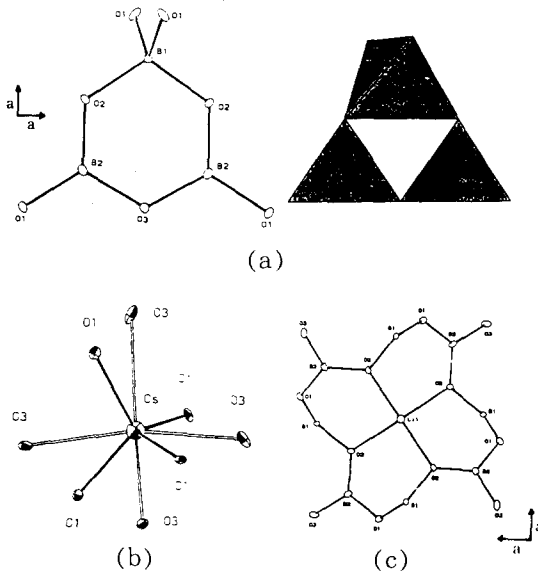


Fig. 6. Crystal structure of $CsLiB_6O_{10}$: (a) Structural unit of B_3O_7 , (b) Polyhedron of CsO_8 , (c) Linkage of B_3O_7 and LiO_4 units.

배위 산소와 결합할 경우에는 3.14 Å이다. 3배위 산소가 Cs 원자와 결합하는 Cs-O1의 관찰된 결합 거리는 3.147 Å (Table 2)으로 계산된 결합 거리 3.10 Å과 비슷함을 알 수 있다. 그러나 4배위 산소가 Cs 원자와 결합하는 Cs-O3의 관찰된 결합 거리는 3.543 Å (Table 2)으로 계산된 결합 거리 3.14 Å 보다 0.4 Å 정도 더 길다. 따라서 Cs-O1 결합은 강한 이온 결합으로서 O1 원자를 공유하여 B_3O_7 ring과 연결되나, Cs-O3 결합은 매우 미약한 결합으로서 O3 원자를 공유한 Cs 원자와 B_3O_7 ring과의 연결도 또한 미약하다. 이러한 사실은 Pauling의 전기적 중성 원리[17]에 의해 더욱 명확해진다. B2 원자의 산화 상태를 +3으로 가정하고, O3 원자 주위의 2개의 B2 원자로부터 O3 원자에 미치는 정전기적 결합 강도 (electrostatic bond strength; ebs)을 계산해 보면 +2가

되어 산소의 전하 -2와 전기적 중성을 이룰 수 있다. 따라서 O3 원자에 결합되는 Cs 원자의 정전기적 결합 강도는 0(zero)에 가까워지며, 이는 Cs-O3의 결합력이 거의 없거나 미약하여 B_3O_7 ring과 잘 연결되지 않음을 의미한다. 한편, 3배위 산소 O1 주위의 양이온(B1, B2, Cs)으로부터 O1 원자에 미치는 정전기적 결합 강도는 Cs 원자가 8배위일 경우, +1.875로서 산소의 전하 -2와 전기적 중성이 이루어지지 않으나, Cs 원자를 4배위(CsO_4)로 생각하면 정전기적 결합 강도는 +2가 되어 산소와 전기적 중성이 이루어진다. 이는 Cs 원자가 4개의 O1 원자와 강한 결합을 이루면서 O1 원자를 통하여 B_3O_7 ring에 연결되어 있음을 의미하며, 따라서 이때 Cs 원자는 8배위라기 보다는 유사 4배위 구조로 간주함이 타당하다. Fig. 6 (c)는 결정 구조를 c축 방향으로 투영시킨 것으로 Li 원자 주위의 4개 O2 원자는 동일 평면상에 있지 않고 찌그러진(distorted) 사면체를 형성하며, O2 원자를 공유하여 B_3O_7 ring의 B1, B2와 연결되어 있다. Li-O2 결합 거리는 1.957 Å로 Shannon의 이온 반경[16]으로부터 계산한 Li-O 결합 거리와 거의 일치한다.

Fig. 7에 생성된 CLBO 결정에 대한 IR 흡수 스펙트럼을 나타내었다. 1276 cm^{-1} , 1100 cm^{-1} 부근에서 나타나는 peak는 B-O 결합에 의한 흡수 peak이며, 745 cm^{-1} 부근과 240 cm^{-1} 부근에서 나타나는 peak는 각각 Li-O 결합과 O-Li-O bent에 의한 흡수 peak[18]이다. 또한 700 cm^{-1} 부근에서 나타나는 peak는 Cs-O 결합에 의한 흡수 peak로 사료된다. IR 측정 결과 나타나는 흡수 peak들은 CLBO 결정의 형성에 의한 것으로 육성된 결정이 CLBO 결정임을 간접적으로 확인하였다.

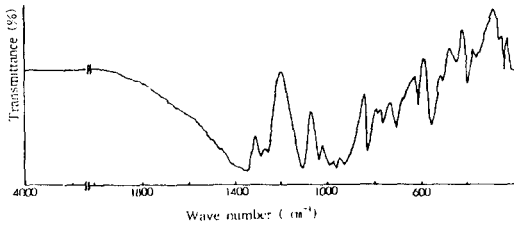


Fig. 7. Infrared spectra of CsLiB₆O₁₀ crystal.

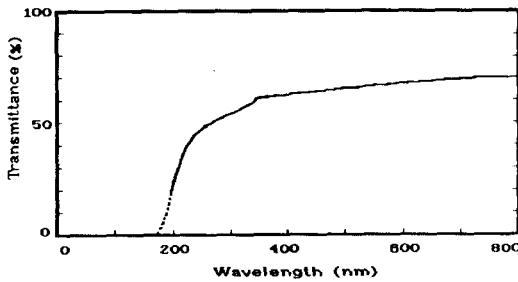


Fig. 8. Optical transmission of a transverse section of CsLiB₆O₁₀ crystal grown at a rate of 0.06 mm/hr (0.5 mm thick).

일방향 응고법에 의하여 2°C/hr의 냉각 속도로 육성된 결정의 UV-Visible 측정 결과를 Fig. 8에 나타내었다.

이 결정은 300 nm 이상의 파장 측정 범위에서 70%의 비교적 높은 광투과성을 나타내었으나 300 nm부터 단파장 영역으로 갈수록 광투과성은 급격히 감소하였다. 200 nm 이하의 단파장 영역에 대한 광투과성은 외삽법을 사용하여 예측하였으며, 이 결정은 180 nm 부근에서 absorption edge를 나타내었다. 이 결과는 Yusuke Mopi 등[11]에 의해 측정된 absorption edge와 잘 일치한다. B₃O₇ group의 기본 구조 단위를 가지는 CLBO 결정의 absorption edge는 B₃O₆ group을 기본 구조 단위로 하는 BBO 결정의 189 nm보다는 9 nm가 짧으나 같은 B₃O₇ group을 가지는 LBO의 160 nm, CBO의 170 nm보다는

더 길게 나타났다. 구조에 따른 absorption edge의 변화는 Chen et al.[19]에 의해 작성된 이론적 계산과 잘 일치한다. 이론적 계산에 의하면 비평면 6각 고리 B₃O₇ group은 평면 6각 고리 B₃O₆ group보다 UV 영역에서 단파장 쪽으로 결정의 흡수단이 이동한다. 이는 B₃O₇ group 내의 4배위 boron 원자가 conjugated π -orbital system을 약화시키기 때문이다.

4. 결 론

새로운 비선형 광학 결정으로 유망시되는 CsLiB₆O₁₀ 결정을 육성하기 위한 기초 자료로서 여러 가지 조건에 의해 생성되는 결정상을 조사하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1) CLBO 조성 화합물은 850°C의 용점까지 상변화를 나타내지 않는 합치 용융 조성이며, 이 조성의 혼합물은 600°C 이상에서 고상 반응에 의해 CLBO 결정이 합성되었다.

2) 완전히 용융된 이 조성의 용액을 여러 가지 냉각 속도(1~150°C/hr)로 냉각시킬 경우, 냉각 속도에 관계없이 유리가 생성되었으며, 500°C 이상에서 유리를 열처리하면 glass matrix 중에 용액 조성과 같은 CLBO 결정이 석출되었다.

3) CLBO 결정을 seed로 사용할 경우, 이 조성의 용액으로부터 CLBO 결정을 육성할 수 있으며, 응고 속도 R=0.06 mm/hr의 일방향 응고법에 의해 양질의 투명한 결정이 육성되었다.

4) 육성된 결정은 $a = 10.467(1) \text{ \AA}$, $c = 8.972(1) \text{ \AA}$ 과 $V = 983.0(2) \text{ \AA}^3$ 의 unit cell dimensions을 가지는 tetragonal space group I4₂d로 180 nm에서 absorption edge를 가지며, 300 nm 이상의 파장 영역에서

70%의 광투과율을 나타내었다.

감사의 글

본 연구는 1993년도 학술진흥재단 “대학교수 국비 해외파견연구계획”에 의한 연구비 지원으로 이루어졌으며, 이에 감사의 뜻을 포함합니다.

References

- [1] J.F. Reintjes, Nonlinear Optical Processes In Encyclopedia of Laser and Optical Technology, Academic Press Inc. (1991) p. 331.
- [2] E.M. Vogel, M.H. Weber and D.M. Krol. Phys. Chem. Glasses 32(6) (1991) 231.
- [3] P.N. Prasad and D.J. Williams, Measurement Technique for Third-order Non-linear Optical Effects in Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecule and Polymers, p. 199.
- [4] S. Sudo, Nonlinear Optics 1 (1990) 213.
- [5] T. Kobayashi, Nonlinear Optics 1 (1991) 91.
- [6] D.H. Auston et al., Appl. Opt. 26(2) (1987) 211.
- [7] T. Taniuchi, Inorganic Nonlinear Optic Crystals New Glass 3(4) (1989) 28.
- [8] D. Eimerl, L. Davis, S. Velsko, E.K. Gram and A. Zalkin, J. Appl. Phys. 62 (1987) 1968.
- [9] D. Eimerl, Ferroelec. 72 (1986) 95.
- [10] J.M. Tu and D.A. Keszler, Material Research Bulletin 30(2) (1995) 209.
- [11] Y. Mori et al., Jpn. J. Appl. Physics 34 (1995) L296-L298.
- [12] G.M. Sheldrick, Acta Crystallogr. A46 (1990) 467.
- [13] G.M. Sheldrick, J. Appl Cryst. (1993) in preparation.
- [14] J.D. Hunt and K. A Jackson, J. Appl. Physics 37 (1966) 254.
- [15] M.C. Flemings, Solidification Processing (McGraw-Hill, New York, 1974) p. 60.
- [16] Shannon, R.D. Acta Crystallogr. A32, (1976) 751.
- [17] A.R. West, Basic Solid State Chemistry (John Wiley & Sons, 1991) p. 69.
- [18] K. Nakamoto, Infra Red and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compound (John Wiley & Sons, Inc., 4th Ed., 1986) p. 101.
- [19] C.T. Chen, Y.C. Wu and R.K Li, Chines Phys. Lett. 2 (1985) 389.