

비선형광학재료 potassium lithium niobate 단결정 육성

강길영, 윤종규

서울대학교 재료공학부, 서울, 151-742

Single crystal growth of potassium lithium niobate for nonlinear optics

G.Y. Kang and J.K. Yoon

School of Material Science and Engineering, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea

요 약 레이저의 파장을 변환시키는 비선형광학 재료인 potassium lithium niobate(KLN) 단결정은 상온에서 정방형 tungsten-bronze 구조를 갖는 강유전체이다. 결정성장이 매우 어렵고 성장된 결정을 냉각하는 과정에 생기는 균열에 의해 고품질의 단결정을 얻기가 쉽지 않았다. 결정성장 도중에 생기는 용액의 증발에 의한 조성의 변화를 알아보고자 열중량 분석을 행하였는데 결정성장 온도보다 약 10°C 정도 높은 1000°C에서 휘발은 1.46×10^{-5} g/(cm²hr)로 미량이었다. 백금판을 핵생성의 자리로 사용하고 온도에 요동을 주며 서냉을 하여 결정을 성장시키는 방법을 사용하여 좋은 품질의 비교적 대형인 1 cm 정도의 KLN 단결정을 성장시킬 수 있었다. 상전이 온도는 490°C로 앞서 보고된 것보다 고온이었다. OH⁻ 밴드에 의한 광학적 이방성이 IR 영역에서 존재하였다.

Abstract Potassium lithium niobate(KLN) single crystal for a nonlinear-optic material, which changes the wavelength of lasers, has a ferroelectric tetragonal tungsten bronze structure at room temperature. It has been very hard to get single crystals of good quality due to the cracks during cooling process. In order to investigate the composition change due to the evaporation of solution during the growth, the thermogravimetric analysis was carried out. In atmospheric condition at 1000°C which is about 10°C higher than the crystal growing temperature, the weight change was negligible amount of 1.46×10^{-5} g/(cm² hr). By using both the Pt plate as the nucleation site and the slow cooling method with temperature fluctuation, KLN single crystal of good quality of size 1 cm could be obtained.

The phase transition temperature was 490°C, which was higher than that reported by other researchers of the other composition. The optical anisotropy due to the absorption of OH⁻ band exists in the range of IR.

1. 서 론

Potassium lithium niobate(이하 KLN)는 일반적으로 강유전, 전기광학, 비선형 광학 효과가 매우 우수한 $(A_1)_2(A_2)_4C_4(B_1)_2(B_2)_8O_{30}$ 의 식으로 표현되는 tungsten-bronze 구조 중에 처음으로 제안된, 모든 원자의 자리가 채워져있는 completely-filled tungsten-bronze 물질이다. 강유전 상태의 영역에서는(curie point는 53.5 mol%의 Nb₂O₅ 경우 430 °C에서 Nb₂O₅의 조성이 감소함에 따라 높아진다.) 정방형 구조로 존재하며 격자 상수 a는 $(12.5764 \pm 2) \times 10^{-8}$ cm이고 c는 $(4.0149 \pm 1) \times 10^{-8}$ cm이다[1]. 한 개의 단위 세포 내에는 2개의 KLN이 존재하고 점군은 4 mm, 공간군은 P4bm이다.

1960년대 후반에 Uiter[2]등에 의해 KLN 단결정이 성장된 후 여러 연구자에 의해 연구되었는데 광의 투과 영역은 0.4-5 μm이고 0.6328 μm의 파장에서 정상광선의 굴절률은(n_o) 2.272, 이상광선의 굴절률은(n_e) 2.163인 부일축성 결정이다[3]. 높은 비선형 계수 [$d_{15}=(6.2 \pm 1.1) \times 10^{-12}$ m/V, $d_{31}=(7.0 \pm 1.5) \times 10^{-12}$ m/V, $d_{33}=(12.7 \pm 1.8) \times 10^{-12}$ m/V] 때문에 현재 전기 광학 효과를 이용하는 용도와 레이저의 파장을 반으로 줄여 주는 이차조화파 발생기(Second harmonic generation, SHG)의 물질로서 우수한 평가를 받고 있다.

KNbO₃, LiNbO₃ 단결정을 이차조화파 발생기로 사용하는 경우, 광에 의해 여기된 전자가 이동하고 trapping되는 과정에 의해 생

기는 광학적으로 유도된 굴절률의 변화(optical damage, 광손상)가[4] 일어나는 것이 심각한 문제로 되고 있다. 그러나 KLN의 경우, Reid에[5] 의하면 0.82 nm의 파장을 갖는 GaAsAL 다이오드 레이저의 파장을 반으로 줄이는 경우 기계적 강도, temperature allowance와 광손상이 적은 이점으로 인하여 KNbO₃보다 더 효과적이다. μ-pulling down 법으로 얻은 fiber 형태의 KLN 단결정을 이차조화파 발생기로 사용하는 경우 Li₂O의 함량에 따라 사용 가능한 파장을 변화시킬 수가 있다[6].

현재 KLN의 종자 결정으로 사용되는 결정은 potassium bismuth niobate(K₂BiNb₃O₁₅, KBN), strontium barium niobate(Sr_{1-x}Ba_xNb₂O₆, SBN)처럼 KLN과 같은 구조인 tungsten-bronze 구조를 갖고 녹는점이 KLN보다 높은 결정을 사용하거나, 합치용융을 하는 KLN조성(K₂O:Li₂O:Nb₂O₅=30:7:63 mol%)을 czochralski 방법으로 성장시켜 얻은 결정을 사용하는 방법 등이 있으나 현실적으로 문제가 있어, 단결정 성장에 사용 가능하고 응용도 가능한 결정을 쉽게 얻는 법을 연구하였다.

본 연구에서는 초기 용액의 조성을 K₂O:Li₂O:Nb₂O₅=33:23:44 mol%로 고정을 하고 서냉을 하며 응고를 진행시켜 단결정을 성장시켰다. 또한 KLN 단결정을 육성시키는데 있어서, 핵생성의 자리로 백금판을 사용하여 선택적으로 백금판에 KLN 단결정을 성장하도록 하여 결정의 성장 후 분리를 용이하게 하였다. 또한 작은 크기의 핵을 다시 용융시

키고 비교적 큰 핵이 선택적으로 성장하도록 하기 위하여 서냉하는 온도에 냉각과 승온을 동반한 요동을 주어 다수의 핵 생성을 억제하여 대형의 단결정을 육성시켰다. 광투과단과 OH^- 흡수밴드에 의한 성질을 측정하고자, UV-VIS과 IR 영역에서 성장된 결정의 광투과율과 광투과 파장의 범위를 측정하였다.

2. 실험방법

본 실험에서는 KLN 단결정의 성장을 위하여, 열원으로는 SiC 저항체를 사용한 Fig. 1과 같은 단결정 성장로를 사용하였다. 직경 5 cm, 높이 5 cm인 백금 도가니를 사용하여 단결정 성장온도 부근에서 용액과의 반응성을 없앴고 온도의 균일성을 얻기 위하여 알루미나 절연물로 mullite 관 입구를 막아 열의 방출을 줄였다. 출발 원료를 $\text{K}_2\text{O}:\text{Li}_2\text{O}:\text{Nb}_2\text{O}_5=33:23:44$ mol% 조성에 맞게 칭량한 후 도가니에 넣고 900°C 부근에서 24시간 하소하였다. 이 과정을 몇 번 반복하여 시료의 양을 250 g 정도로 하였다.

본 실험에서 행한 결정성장 방법은 모두 4가지로 Table 1에 나타나 있다. 첫 번째는, 종자결정을 사용하지 않고 KLN 단결정을

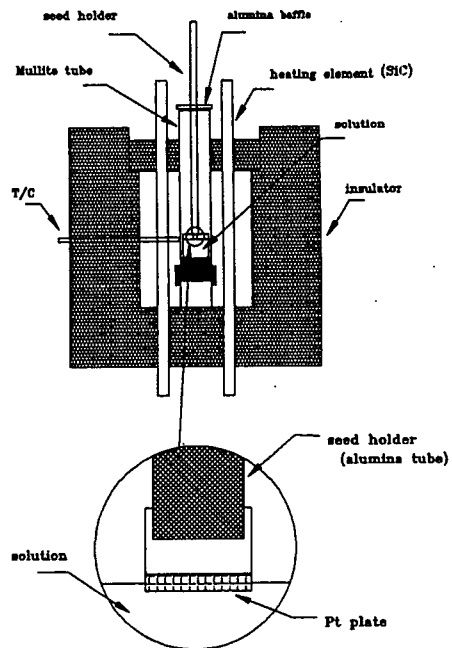


Fig. 1. The schematic diagram of single crystal growing apparatus.

서냉법에 의해 성장시키기 위하여 1100°C에서 10시간 정도 soaking하고, 용액의 온도를 응고가 시작되는 온도보다 약 10°C 높은 1000°C까지 천천히 내린 후 980°C까지 0.5°C/hr로 냉각하여 용액의 표면에서 결정을 성장시켰다. 두 번째로는 합치용융을 하는 조성의 KLN ($\text{K}_2\text{O}:\text{Li}_2\text{O}:\text{Nb}_2\text{O}_5=30:7:63$)을 백금 도가니에 충전하고 녹인 후 응고시켜

Table 1

Techniques carried out to grow KLN single crystals

#	Cooling rate	Seed	Pulling	Rotation	Notes
1	0.5°C/hr	no	no	no	
2	2-3°C/day	poly crystal	no	30-40 rpm	
3	2-3°C/day	no	no	no	pt plate as nucleation site
4	10°C/day	no	no	no	pt plate as nucleation site and temperature fluctuation

얼은 다결정의 시편을 종자 결정으로 사용하였다. 결정성장 온도보다 약 100°C 높은 온도로 승온을 하여 원료를 충분히 혼합한 다음 20°C/hr의 냉각속도로 결정성장 온도인 990°C로 온도를 강하 시킨 후 종자 다결정을 용액에 담그고 용액을 2.3°C/day의 냉각속도로 서냉하여 종자 다결정에 핵생성을 유발시켜 단결정을 성장시켰다.

또한 서냉에 따른 결정의 성장을 위하여 백금 판을 결정성장의 자리로 제공하여 단결정이 백금 판에서부터 성장되어 나아가도록 하였다. 결정의 성장을 위한 냉각은 단순히 냉각만 시키는 경우와 승온과 냉각을 반복하면서 단결정을 성장시키는 경우를 병행하였다. 결정성장의 완료와 동시에 백금 판을 인상한 후 냉각을 하였다. 냉각속도는 상유전상의 구조에서 강유전상의 구조로 천이하는 쿨리 온도 부근에서의 균열을 최대한으로 방지하기 위하여 600°C에서 400°C까지는 5°C/hr로 냉각하고 나머지 구간은 30°C/hr의 냉각속도로 냉각을 하였다.

성장된 KLN 단결정의 상전이 온도(phase transition temperature)를 측정하기 위하여 Perkin-Elmer DSC7의 시차주사열량계를 사용하였다. 승온속도는 20°C/min으로 600°C까지 측정하였다.

결정성장 중 용액의 휘발은 KLN 단결정의 성장도중에 용액의 조성을 변화시켜 성장되는 결정의 조성 변화에 직접적인 영향을 미치므로 중요한 요소이다. 성장온도 부근인 1000°C에서 용액의 질량 변화를 측정하기 위하여 본 실험에서 사용된 열중량 분석기(TGA, thermogravimetric analyzer)는 Cahn 171로 분해능은 10^{-6} g이며 세사와 고무판으로 진동을 흡수하도록 하였다. 실험 조성의 용액을 단면적이 1 cm²인 백금 도가니에 장입하고 실험 온도까지 승온한 후 대기 중에서 무

계의 변화를 측정하였다.

c-축, a-축 방향의 광투광율을 측정하여 광흡수단(cutoff frequency) 및 OH⁻ 흡수 밴드의 이동 양상을 조사하기 위한 UV-VIS 영역의 투과도는 UV-VIS spectrophotometer (Hewlett-Packard 8452 A)를 이용하여 측정하였으며, IR 영역의 투과도는 FTIR spectrophotometer(MATTSON 500)를 이용하여 측정하였다. 시편은 다이아몬드 paste(1/2 μm)를 사용하여 경면연마를 한 후 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 열중량 분석에 의한 무게의 감소

1000°C 부근에서 무게의 감소를 측정할 결과 대기 중에서 용액의 질량 변화는 1.46×10^{-5} g/(cm²hr)이었다. 본 실험에서 사용한 KLN 단결정 성장 백금 도가니의 직경이 5 cm이므로 대기 중에서 용액의 질량 변화는 2.87×10^{-4} g/hr으로 휘발되는 양이 매우 적어 용액의 조성 변화에는 크게 영향을 미치지 않을 것으로 생각된다. 이 용액의 질량 변화는 KNbO₃ 단결정을 성장시킬 때 생기는 K₂O의 휘발에 의한 질량의 변화보다는 매우 적는데[7] 이는 Li₂O의 존재에 의해서 결합력이 증가하여 K₂O의 휘발이 줄어드는 것으로 생각된다.

3.2. 서냉법에 의한 단결정의 성장

좋은 품질의 단결정을 특히 비선형광학 용도로 성장되는 단결정 얻기 위하여는 작은 결정성장 속도가 고온 용액법에 요구되므로, 낮은 온도 구배가 필요하다[8]. Fig. 2에

나타나 있듯이 본 실험에서는 $5^\circ\text{C}/\text{cm}$ 의 아주 작은 온도구배가 사용되었다.

현재 KLN의 종자 결정으로 사용되는 결정은 potassium bismuth niobate($\text{K}_2\text{BiNb}_5\text{O}_{15}$, KBN)와 strontium barium niobate($\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Nb}_2\text{O}_6$, SBN)처럼 KLN과 같은 구조인 tungsten-bronze 구조를 갖고 녹는점이 KLN보다 높은 결정을 사용하거나, 합치용융(congruent melting)을 하는 KLN조성($\text{K}_2\text{O}:\text{Li}_2\text{O}:\text{Nb}_2\text{O}_5 = 30:7:63$ mol%)을 czochralski 방법으로 성장시켜 얻은 결정을 사용하는 방법 등이 있으나 실제로는 어려움이 많다.

서냉법으로 결정을 성장시킨 경우는 Fig. 3의 (a)와 같이 작은 단결정들을 얻을 수가 있으나 응고 당시의 응력과 단결정을 응고된 용액에서 제거할 때의 응력으로 인하여 c면으로 crack이 전파되어 깨지는 경향이 있어 종자 결정으로 쓰거나 morphology를 연구하는 결정을 얻는 데는 어려운 점이 있다.

합치용융점을 갖은 조성을 용융한 후 응고의 형태가 뚜렷이 나타났다.

생성되는 핵의 수를 감소시켜 비교적 대형

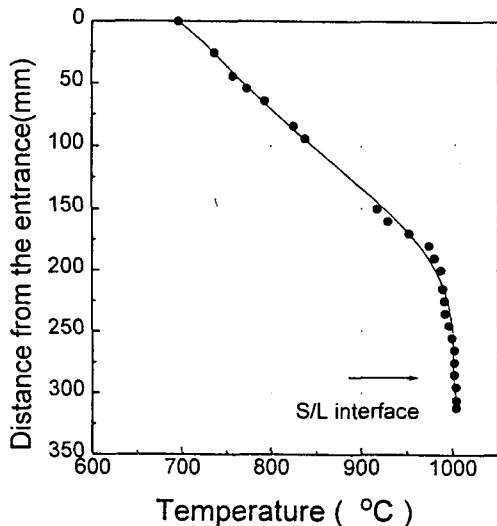


Fig. 2. Temperature profiles of the furnace.

시킨 것을 종자 결정으로 사용하면 여러 개의 핵이 동시에 성장하여 whisker 모양의 결정이 먼저 성장하게 되고 성장에 따라서 서로 합체하며 crack이 발생하며 어느 정도의 크기를 갖는 단결정이 모인 형태로 성장한다. 성장한 결정을 서로 분해하면 Fig. 3의 (b)와 같이 안정된 facet을 형성하는 단결정을 얻을 수 있으나 결정의 크기가 작은 fiber 형태의 단결정을 얻는 단점이 있었다.

성장된 결정의 분리를 쉽게 하고 선택적으로 핵을 생성시켜 성장시키고자, 백금 판을 핵생성의 자리로 사용하여 단결정을 육성시켰다. Fig. 3의 (c)와 같이 양질의 단결정이 생성되었으나 결정 내부에 균열이 존재하고 백금 판 위에 다수의 핵이 동시에 생성되어 결정성장하므로 비교적 대형의 단결정을 얻기가 어려웠다. 본 실험에서는 6-7 mm 길이 정도의 단결정을 얻을 수가 있었다. 성장된 단결정 표면에는 (100), (110), (210) 면의 단결정을 육성시키고자 Scheel과 Elwell이[9] 사용하였던, 온도를 하강시켜 단결정을 생성시키고 다시 온도를 상승시켜 작은 핵을 제거하는 방법을 사용하였다. Fig. 4에 나타나 있듯이 성장 중에 온도를 상승시켜 작은 핵을 다시 녹여 소수의 핵이 계속적으로 단결정으로 성장되도록 하였다. Fig. 3의 (d)에 나타나 있듯이 비교적 대형의 단결정이 생성되었다. 또한 $10^\circ\text{C}/\text{day}$ 의 큰 냉각속도에서도 안정적으로 단결정이 생성되었고 생성되는 단결정의 수도 감소하여 결정성장의 제어가 비교적 쉬웠다.

또한 성장된 결정을 Perkin-Elmer DSC/7을 이용한 시차열량 분석법에 의해 curie point를 측정한 결과 490°C 정도로 기존에 보고된 것(420°C)보다[10-12] 고온이다. Li_2O 의 양이 더 많이 함유된 결정의 성장으로 인하여 phase transition 온도가 높아진 것으로

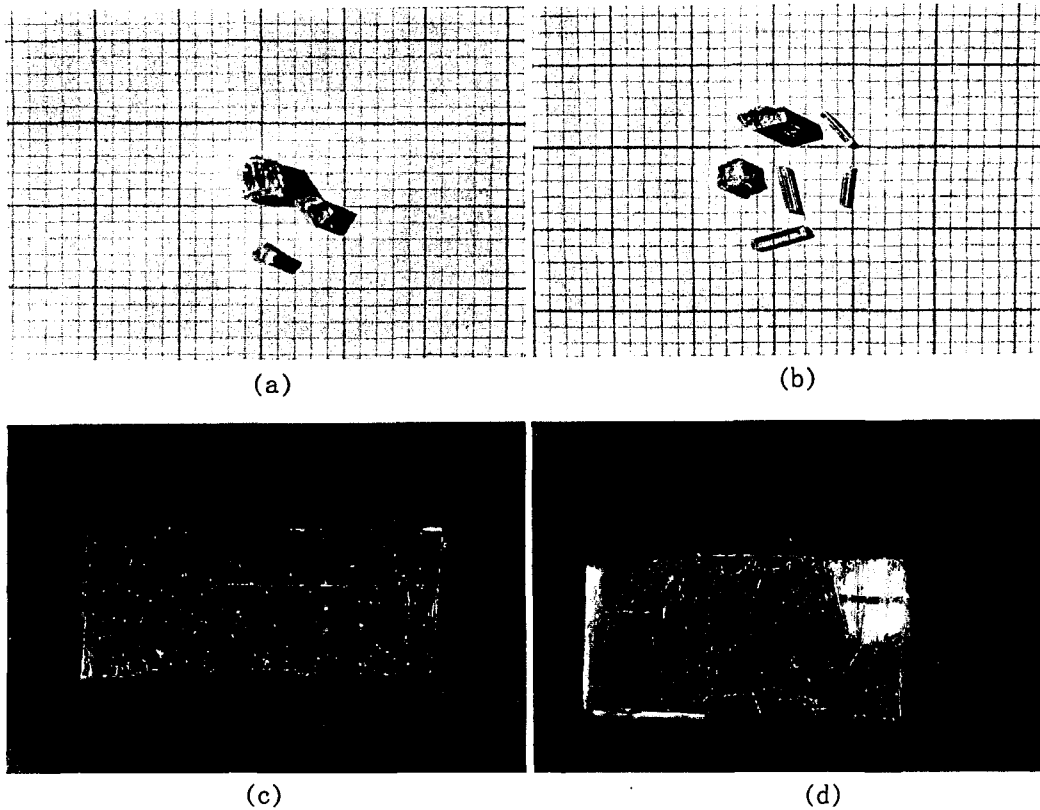


Fig. 3. (a) Crystals grown by the slow cooling method without seed crystal (b) The typical single crystals from the crystal grown by the TSSG method using poly crystal as a seed crystal (c) The crystal grown by slow cooling method using the Pt plate as nucleation site (d) The crystal grown by slow cooling method using the Pt plate as nucleation site and temperature fluctuation.

사료된다[13].

3.3. 광투과율과 OH⁻ 밴드

Fig. 5에 KLN 단결정의 UV-VIS 영역에서의 광투과율이 나타나 있다. 성장된 결정의 a-축과 c-축의 광투과 스펙트럼이 비슷하다. 단파장 쪽에서 투과가 시작되는 파장은 370 nm 정도로 문헌에 보고된 400 nm보다 조금 짧은 파장이고 cutoff-frequency는 390 nm이다. 광투과율은 70 % 이상으로 광

학적으로 사용 가능하고 LiNbO₃ 등과 같은 단결정과는 달리 광투과가 시작되면 급격히 광투과율이 증가함을 알 수 있었다.

흡수계수를 알아보기 위하여 Lambert-Beer 법칙으로부터 아래의 식1)과 2)가 얻어진다.

$$I = I_0 \cdot \exp(-kt) \tag{1}$$

I_0 = 시료 통과 전의 광의 세기

I = 시료 통과 후의 광의 세기

k = 흡수계수

t = 시료의 두께

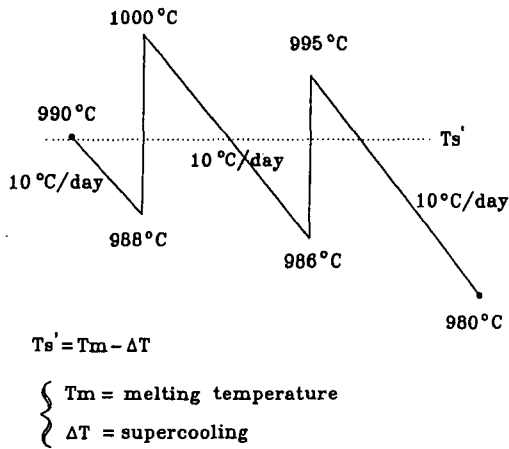


Fig. 4. The temperature fluctuation profile for the growth of crystal fig. 3 (d).

$$\%Tr(\text{광투과율}) = \frac{I}{I_0} \times 100(\%) \quad (2)$$

그러므로, 흡수계수 k 는 아래와 같이 정의된다.

$$k = \frac{1}{t} \cdot \log_e\left(\frac{100}{\%Tr}\right) \quad (3)$$

KLN 단결정의 흡수계수를 Fig. 6에 나타내었다. LiNbO_3 단결정과 같은 경우 500 nm에서 나타나는 산소 결핍에 의한 흡수계수 증가 현상이 나타나지 않는다[14]. 이 산소결핍은 진공 열처리 경우에 더욱 발달하며 결정의 색깔이 갈색으로 변하게 하는 영향이 있어 실제 응용에는 나쁜 영향을 미친다. 그러나 completely-filled tungsten bronze 구조를 갖는 KLN은 거의 모든 자리를 원자가 차지하므로 광손상이 없으며 산소 결핍에 의한 결함도 작을 것으로 예측된다.

적외선 구역에서 광투과율 측정에 의한 흡수 밴드의 연구가 거의 전무한 KLN 단결정과 달리 비교적 많은 연구가 진행된 LiNbO_3 단결정의 경우, 결정 성장 과정에서

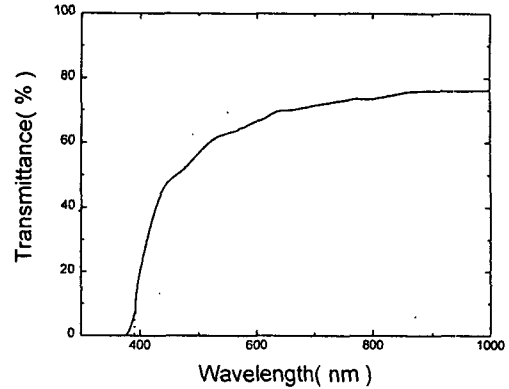


Fig. 5. Transmission curve of KLN single crystal grown by slow cooling method.

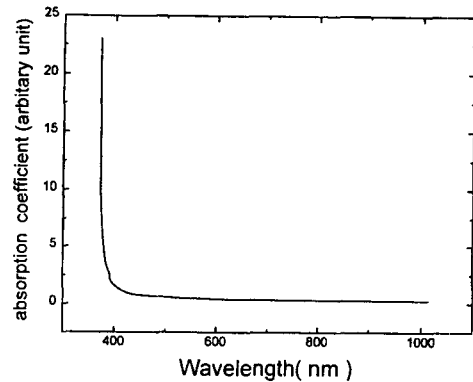


Fig. 6. Absorption coefficient of KLN single crystal grown by slow cooling method.

주위 분위기 속의 수소를 포획하여 OH^- 결함의 구조를 이루게 되는데 이 OH^- 스펙트럼은 Smith[15] 등이 최초로 2.86 μm 부근에서 나타나는 것으로 보고하였다. 또한 이 OH^- 흡수 밴드는 결정 내에 존재하는 O-H stretching vibration에 기인하는 것으로 보고되었다. KLN 단결정 경우는 Fig. 7과 8에 나타나있듯이 결정의 면에 따라 OH^- 흡수밴드의 파장이 다르게 나타났다.

Fig. 7에 나타나 있는 IR 영역에서의 transmission spectrum은 c 축에 평행하게 광

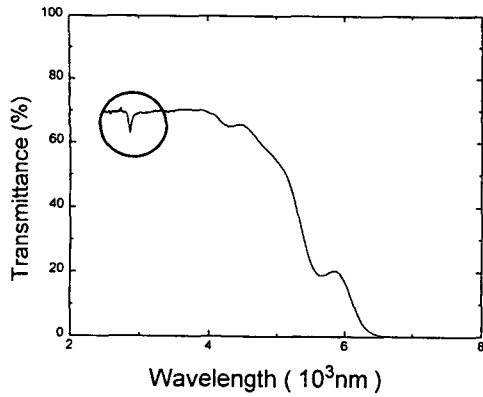


Fig. 7. IR transmission spectrum of KLN single crystal grown by slow cooling method, (the direction of beam/c-axis).

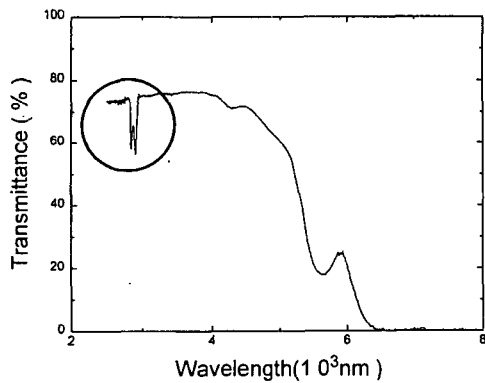


Fig. 8. IR transmission spectrum of KLN single crystal grown by slow cooling method (the direction of beam/a-axis).

이 입사되는 경우 $2.866 \mu\text{m}$ 에서 OH^- 에 의한 흡수가 일어나고, Fig. 8에 나타나 있는 IR 영역에서의 transmission spectrum은 a축에 평행하게 광이 입사되는 경우 $2.843 \mu\text{m}$, $2.904 \mu\text{m}$ 에서 OH^- 에 의한 흡수가 일어난다. KLN 단결정은 산소의 자리의 이방성에 의한 OH^- 결합의 이방성에 의해 OH^- 에 의한 흡수가 결정의 축에 따라 다르게 일어나는 광학적 이방성의 성질을 나타내었다.

4. 결 론

강유전성인 정방형 tungsten-bronze 구조를 갖는 potassium lithium niobate(KLN)는 여러 영역에서 존재하는 상으로 조성에 따라 curie point, SHG에서 반으로 줄이는 파장의 범위, 굴절률 등이 달라지는 재료이므로 앞으로의 응용 가능성이 많으나 성장의 어려움 때문에 응용이 제한되고 있다.

본 연구에서는 KLN 단결정을 쉽고 비교적 대형으로 육성시킬 수 있는 방법으로, 핵생성의 자리를 제공하며 동시에 온도를 변화시켜 핵이 생성되는 수를 감소시키는 방법을 사용하여 양질의 단결정을 얻을 수 있었고 성장된 KLN 단결정의 상전이 온도는 490°C 로 기존에 보고된 다른 조성의 KLN 단결정의 상전이 온도보다 높았다. 결정성장 온도보다 약 10°C 정도 높은 1000°C 에서 용액의 휘발은 $1.46 \times 10^{-5} \text{ g}/(\text{cm}^2\text{hr})$ 로 미량이며 결정성장 도중에 조성의 변화에는 크게 영향을 미치지 않았다.

본 실험에서 성장시킨 KLN 단결정은, UV-VIS, IR 영역에서의 광투과율을 측정한 결과 70% 정도의 광투과율을 갖는 광학적 단결정이고 OH^- band에 의한 흡수가 존재하며 광학적 이방성을 갖는 단결정이었다.

감사의 글

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

참고 문헌

- [1] S.C. Abrahams, P.B. Jamieson, J.L. Bernstein, *J. Chem. Phys.* 54 (1971) 2355.
- [2] L.G. Van Uitert, S. Singh, H.J. Levinstein, J.E. Geusic and W.A. Bonner, *Appl. Phys. Letters* 11(5) (1967) 161.
- [3] S. Singh, *Nonlinear Optical Materials*, in *Handbook of Lasers with Selected Data on Optical Technology*, ed by R. J. Pressley, (Chemical Rubber Co., Cleveland, OH, 1971)
- [4] F.S. Chen, *J. Appl. Phys.* 38 (1967) 3418.
- [5] J.J. Reid, *Appl. Phys. Letters* 62 (1993) 19.
- [6] D.H. Yoon, T. Fukuda, J. Korean Association of Crystal Growth 5 (1995) 94.
- [7] W.R. Wilcox and L.D. Fullmer, *J. Am. Ceram. Soc.* 49 (1966) 415.
- [8] P.A. Morris, *J. Crystal Growth* 106 (1990) 76.
- [9] H.J. Schell and D. Elwell, *J. Crystal Growth* 12 (1972) 153.
- [10] W.A. Bonner, L.G. Van Uitert and W. H. Grodkiewicz, *J. Crystal Growth* 1 (1967) 318.
- [11] A.W. Smith, G. Burns and B.A. Scott, *J. Appl. Phys.* 42 (1971) 684.
- [12] L.G. Van Uitert, S. Singh, H.J. Levinstein, J.E. Geusic and W.A. Bonner, *Appl. Phys. Letters* 11 (1967) 161.
- [13] B.A. Scott, E.A. Giess, B.L. Olson, G. Burns, A.W. Smith and D.F. O'Kane, *Mat. Res. Bull.* 5 (1970) 47.
- [14] J.L. Ketchum, K.L. Sweeney, L.E. Halliburton and A.F. Armington, *Phys. Letters* 94A (1983) 450.
- [15] S. Singh, H.J. Levinstein and L.G. Uitert, *Appl. Phys. Letters* 16 (1970) 176.