



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2009-0047075
(43) 공개일자 2009년05월12일

(51) Int. Cl.

C30B 33/04 (2006.01) C30B 30/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2007-0113067

(22) 출원일자 2007년11월07일

심사청구일자 2007년11월07일

(71) 출원인

고려대학교 산학협력단

서울 성북구 안암동5가1 고려대학교 내

(72) 발명자

김세현

제주 제주시 아라1동 제주대학교 교수아파트
B-309호

이철의

서울 종로구 평창동 350-2 아름마을 을동 201호

(74) 대리인

특허법인아주

전체 청구항 수 : 총 13 항

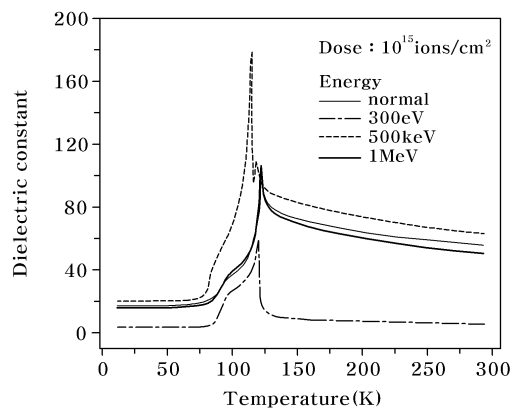
(54) 양성자 빔 조사에 의한 비선형 광학물질 KDP의 물성제어방법 및 이로 형성되는 비선형 광학물질

(57) 요약

본 발명에 따른 비선형 광학물질(KH_2PO_4)의 물성 제어방법은 수용액법에 의해 제조된 비선형 광학물질인 KDP(KH_2PO_4) 단결정에 양성자 빔을 조사하여 유전상수(χ)를 변화시켜주는 것을 특징으로 한다.

따라서 본 발명에 따른 비선형 광학물질의 물성제어방법 및 이로 형성되는 비선형 광학물질은 KDP에 양성자 빔 조사 조건에 따라 KDP의 유전상수(χ) 값을 변화시킬 수 있게 되어 상업적인 레이저에 적용할 경우 2차 조화파 또는 3차 조화파의 광세기를 조절시킬 수 있게 된다.

대표도 - 도3



특허청구의 범위

청구항 1

수용액법에 의해 제조된 비선형 광학물질인 KDP(KH_2PO_4) 단결정에 양성자빔을 조사하여 유전상수(χ)를 변화시켜 주는 것을 특징으로 하는 비선형 광학물질(KH_2PO_4)의 물성 제어방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 유전상수의 변화는 유전상수의 증가 또는 감소인 것을 특징으로 하는 비선형 광학물질(KH_2PO_4)의 물성 제어 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 양성자 빔의 에너지는 0.2~1.5MeV인 것을 특징으로 하는 비선형 광학물질(KH_2PO_4)의 물성 제어방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 양성자 빔의 에너지는 0.3~1.0 MeV인 것을 특징으로 하는 비선형 광학물질(KH_2PO_4)의 물성 제어방법.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 KDP(KH_2PO_4) 단결정에 조사되는 양성자 선량은 $10^{13} \sim 10^{17} \text{ Ions/cm}^2$ 인 것을 특징으로 하는 비선형 광학물질 (KH_2PO_4)의 물성 제어방법.

청구항 6

상기 KDP(KH_2PO_4) 단결정에 조사되는 양성자 선량은 $10^{15} \text{ Ions/cm}^2$ 인 것을 특징으로 하는 비선형 광학물질 (KH_2PO_4)의 물성 제어방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 KDP(KH_2PO_4) 단결정에 조사되는 양성자 빔 조사에 따른 유전상수가 변화하는 온도범위는 10K 내지 300K 인 것을 특징으로 하는 비선형 광학물질(KH_2PO_4)의 물성 제어방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 KDP(KH_2PO_4) 단결정에 조사되는 양성자 빔 조사 후 상온에서 상기 KDP(KH_2PO_4) 단결정의 유전상수는 5 내지 70인 것을 특징으로 하는 비선형 광학물질(KH_2PO_4)의 물성 제어방법.

청구항 9

제 1항에 있어서,

상기 KDP 단결정은 양성자 빔 조사 후 상전이 온도가 변화하는 것을 특징으로 하는 비선형 광학물질(KH_2PO_4)의

물성 제어방법.

청구항 10

제 1항 내지 제 9항 중 어느 한 항으로 제조되는 비선형 광학물질(KH_2PO_4).

청구항 11

제 10항에 있어서,

상기 비선형 광학물질(KH_2PO_4)은 10K 내지 300K 온도 범위에서 유전 상수가 변화하는 것을 특징으로 하는 비선형 광학물질(KH_2PO_4).

청구항 12

제 11항에 있어서,

상기 유전 상수변화는 증가 또는 감소하는 것을 특징으로 하는 비선형 광학물질(KH_2PO_4).

청구항 13

제 10항에 있어서,

상기 비선형 광학물질(KH_2PO_4)은 상온에서 유전상수가 5 내지 70인 것을 특징으로 하는 비선형 광학물질(KH_2PO_4).

명 세 서

발명의 상세한 설명

기술 분야

- <1> 본 발명은 비선형 광학물질의 물성 제어방법 및 이로 형성된 비선형 광학물질에 관한 것으로, 보다 상세하게는 양성자 빔 조사에 의한 비선형 광학물질, 특히 레이저 파장변환 물질로 잘 알려진 KH_2PO_4 (이하 Potassium dihydrogen phosphate; KDP)의 유전상수 제어방법 및 상기한 물성 제어방법으로 레이저의 2 또는 3차 조화파의 광세기를 향상시킨 비선형 광학물질에 관한 것이다.

배 경 기 술

- <2> 선형성(線型性, linearity)이란 어떤 물체에서 나타나는 반응이 외부에서 가한 변화에 선형적(linear)으로 비례하며 일어난다는 것을 의미한다. 즉, 중첩(重疊; superposition)의 원리가 성립함을 의미한다.
- <3> 그러나 실제 자연에서 관찰되는 많은 현상이 항상 이러한 선형성을 만족하는 것은 아니며, 때론 비선형(nonlinear)적인 물리량을 가지는 것이 관찰되는데, 이러한 비선형성이 광학(optic)현상에서 관찰될 때 이를 비선형 광학(nonlinear optic)이라고 한다.
- <4> 상기한 비선형 광학현상은 여러 가지 물질에서 관찰된다. 기체나 액체에서 관찰됨은 물론이고 여러 형태의 응집체에서 그 현상이 관찰된다.
- <5> 특히, 결정체의 많은 경우 중심대칭성이 깨어져 있기 때문에 제2차 비선형광학을 쉽게 볼 수 있다.
- <6> 대표적인 예가 제2고조파 발생(second harmonic generation)이다.
- <7> KDP(KH_2PO_4) 결정체의 경우는 펄스레이저용 제2고조파 발생장치에 사용되고 있으며 이미 상용화되어 있고, LiNbO_3 결정체의 경우 결정체의 도메인(domain)을 주기적으로 바꾸어 극화시켜서 CW용 광매개발생기(optical parametric oscillator)에 사용하고 있는 실정이다.
- <8> 또한, 고분자 폴리머의 경우 빠른 응답속도 때문에 여러 비선형광 소자에 널리 쓰이고 있다.
- <9> 이와 같은 비선형 광학물질은 주로 수소결합으로 이루어져 있는데, 특히 비선형 광학물질의 대표적인

DKDP($\text{KH}_{2x}\text{D}_{2-2x}\text{PO}_4$)는 KDP 분말원료를 물(H_2O)에 녹여 이를 샬레(Schale)에서 건조 육성시켜 단결정 형태로 시료를 얻는다.

- <10> 그 후 KDP 단결정 시료를 다시 중수(heavy water; D_2O)에서 단결정을 성장시키면서 상기 KDP 구조의 수소를 중수소(D)로 치환하여 DKDP 시료를 얻게 된다.
- <11> 이와 같은 방법을 수용액법이라고 하는데, 이러한 수용액법에 의해 제조된 DKDP 단결정 시료는 상온에서 정방정계(tetragonal)구조($a=b \neq c$)를 갖게 되고, 격자상수는 $a=b=7.4697 \text{ \AA}$, $c=6.9766 \text{ \AA}$ 의 값을 가지게 되며, 상온에서 유전상수(χ)는 약 68(a -축 방향) 정도의 값을 가진다.
- <12> 이와 같은 비선형 광학물질은 자체가 가진 물성 중에서 격자상수(lattice parameter)와 유전상수(χ)의 제어에 의해 2차 조화파 또는 3차 조화파의 세기가 조절될 수 있는데, 종래의 수용액법으로 성장시킨 DKDP 시료는 그 물질자체의 고유한 물리적 특성, 즉 격자상수, 유전상수와 같은 고정된 물리량을 갖는다.
- <13> 지금까지는 KDP의 구조 격자 상수, 유전상수를 변화시키기 위해서 거대장치를 사용한 압력실험이나, 고전압의 전기장을 가하여 KDP의 유전율을 변화시키려는 노력을 해왔다. 즉, 다소 상업적인 용도보다는 학문적 연구를 위해 KDP 구조를 변환시켰다.
- <14> 따라서, KDP를 레이저의 광학부품용 재료로 사용할 경우 즉, 상업적으로 레이저 광학부품용으로 사용할 경우, 특정 파장에서 레이저의 광세기가 고정되고 가변시키기 어렵다는 문제점이 있다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

- <15> 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 KDP 단결정 시료에 양성자 빔을 조사하여 KDP의 유전상수를 변화시킨 비선형 광학물질의 물성 제어방법을 제공하는 데 그 목적이 있다.
- <16> 또한, 본 발명이 이루고자 하는 다른 기술적 과제는 KDP 단결정 시료에 양성자빔을 조사하여 KDP의 유전상수를 변화시켜 레이저 2차 조화파 또는 3차 조화파의 광세기를 조절시키는 비선형 광학물질을 제공하는데 다른 목적이 있다.

과제 해결수단

- <17> 상기의 기술적 과제를 해결하기 위한 수단으로 비선형 광학물질(KH_2PO_4)의 물성 제어방법은 수용액법에 의해 제조된 비선형 광학물질인 KDP(KH_2PO_4) 단결정에 양성자빔을 조사하여 유전상수(χ)를 변화시켜주는 것을 특징으로 한다.
- <18> 상기의 기술적 과제를 해결하기 위한 비선형 광학물질(KH_2PO_4)은 상기한 수단으로 제조되는 것을 특징으로 한다.
- <19> 여기서 상기 유전 상수변화는 증가 또는 감소하는 것을 특징으로 한다.
- <20> 그리고 상기 비선형 광학물질(KH_2PO_4)은 10K 내지 300K 온도 범위에서 유전 상수가 변화하는 것을 특징으로 한다.
- <21> 상기 비선형 광학물질(KH_2PO_4)은 상온에서 유전상수가 5 내지 70인 것을 특징으로 한다.

효과

- <22> 본 발명에 따른 비선형 광학물질의 물성제어방법 및 이로 형성되는 비선형 광학물질은 KDP에 양성자 빔 조사 조건에 따라 KDP의 유전상수(χ) 값을 변화시킬 수 있게 되어 상업적인 레이저에 적용할 경우 2차 조화파 또는 3차 조화파의 광세기를 조절시킬 수 있게 된다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

- <23> 이하의 실시예를 들어 본 발명에 따른 비선형 광학물질의 물성 제어방법 및 비선형 광학물질에 대해서 상세히 설명하기로 한다.
- <24> 일반적으로 광학물질에 전기장을 조사하게 되면 그것에 비례하여 내부에 전기 분극이 생기는데 이는 하기 식 1

로 표현된다.

$$P = \epsilon_0 \chi E \quad (\text{식 1})$$

이때, χ 는 전기감수율 또는 상대유전상수이며, P와 E는 선형적으로 비례한다.

외부 전기장이 일정 세기 이상이 되면 전기분극(P)은 포화상태가 되며, 즉 분극은 전기장이 증가하면서 선형적인 아닌 비선형적인 형태를 가지게 되는데 이는 아래 식 2로 표현된다.

$$P = \epsilon_0 (\chi E + \chi_2 E^2 + \chi_3 E^3 + \dots) \quad (\text{식 2})$$

선형 전기감수율(상대유전상수) χ 는 비선형 항인 χ_2 , χ_3 보다 훨씬 더 큰 값을 가진다.

레이저의 파장이 " $E = E_0 \sin \omega t$ "와 같은 형태의 에너지를 가지면서 매질에 입사될 때,

상기 전기분극(P)은, 아래 식 3과 같이 표현될 수 있는데,

$$P = \epsilon_0 \chi E_0 \sin \omega t + \epsilon_0 \chi_2 E_0^2 \sin^2 \omega t + \epsilon_0 \chi_3 E_0^3 \sin^3 \omega t \quad (\text{식 3})$$

이를 다시 바꾸어 쓰면,

$$P = \epsilon_0 \chi E_0 \sin \omega t + \frac{\epsilon_0 \chi_2}{2} E_0^2 (1 - \cos 2\omega t) + \frac{\epsilon_0 \chi_3}{2} E_0^3 (3 \sin \omega t - \sin 3\omega t) \quad (\text{식 4})$$

와 같이 표현될 수 있다.

이때 식(4)를 보면 입사파에 내부 분극에 의한 매질의 higher-order term에 의한 분극 조화파가 형성된다.

즉, 식(4)에서 입사파에 대한 2배, 3배의 전기 분극 주파수가 생성되는데, 이를 2차조화생성(second-harmonic generation), 3차조화생성(third-harmonic generation)이라고 한다.

이때, 2차 조화파 또는 3차 조화파의 세기(intensity)는 아래 식 5에서 나타내는 바와 같이 유전상수(χ)와 밀접한 관계가 있다.

$$I_{2\omega} \propto \frac{\sin^2 2\pi(\eta_\omega - \eta_{2\omega})\ell/\lambda_0}{(\eta_\omega - \eta_{2\omega})^2} \quad (\text{식 5})$$

ω 의 파장을 가진 광파가 매질의 내부로 입사되면 2ω 파장을 가진 2차 조화파가 형성된다.

이때, 굴절률(n)은 선형전기감수율(상대유전상수; χ)의 제곱근에 비례하므로 제 2차 조화파의 세기는 유전상수에 의해 결정됨을 알 수 있다.

따라서, 비선형 광학물질의 유전상수를 변화시킬 수 있다면 2차 조화파 또는 3차 조화파의 전자 분극 주파수의 세기(intensity)의 제어가 가능하게 된다.

그러나, 종래의 수용액법으로 성장시킨 KDP 시료는 그 물질자체의 고유한 물리적 성질, 즉 격자상수, 유전상수 등의 값을 가지는 것으로, 이를 레이저 광학부품으로 사용할 경우 특정 파장에서 레이저의 광세기가 고정되어, 이를 가변시키는 데 어려움이 있다.

이에 본 발명에서는 이러한 KDP의 고유한 물리적 성질을 양성자 빔(proton beam)을 조사해주는 방법에 의해 가변(증가 또는 감소)시키는 기술을 제시하고자 한다.

본 발명에서 사용되는 KDP 시료는 수용액법에 의해 제조하였다.

도 1은 본 발명에 따른 비선형 광학물질을 형성하기 위한 KDP 단결정 시료를 형성하는 공정흐름도이다.

- <47> 도 1을 참조하면, 본 발명에 따른 비선형 광학물질을 형성하기 위해서 우선은 KDP 단결정을 마련해야 한다.
- <48> 그래서 상기 KDP 단결정을 마련하기 위해서 우선은 $KDP(KH_2PO_4)$ 분말을 물에 녹여 포화용액을 제조한다. (S 110)
- <49> 그리고, 상기 포화용액을 샬레(Schale)에 부어 장시간 건조해줌으로써 KDP 종자결정(seed)을 제조한다. (S 120)
- <50> 이때 건조는 상온건조가 바람직하며 건조속도를 높여주기 위하여 상온보다 높은 온도에서 건조해주거나 주변 환경을 진공상태로 해주게 되면 건조속도가 높아지게 된다.
- <51> 이와 같이 제조된 KDP 종자결정은 소금(salt)과 같은 외형을 가진 투명한 형태를 지니고 있으며, 단결정(single crystal)이다.
- <52> 그 후, 상기 KDP 종자결정을 상기 포화용액에 완전히 잠기도록 투입한다. (S130).
- <53> 그리고 상기 KDP 종자결정을 성장시켜 KDP 단결정을 제조한다. (S140)
- <54> 상기와 같은 수용액법으로 본 발명에 따른 비선형 광학물질을 형성하기 KDP 단결정을 형성한다. 그리고, 상기 KDP 단결정으로 KDP 단결정 시료를 마련하여 양성자 빔을 상기 KDP 단결정 시료에 조사하여 비선형 광학물질을 형성할 수 있다.

실시예

- <55> 이하에서는 본 발명의 실시예들에 따른 비선형 광학물질 $KDP(KH_2PO_4)$ 의 물성 제어방법 및 이로 형성되는 비선형 광학물질은 양성자 빔 조사에 의해서 유전상수 값을 변화시킬 수 있게 된다는 것을 구체적인 실시예를 들어 설명한다.
- <56> 다만, 여기에 기재되지 않은 내용은 이 기술 분야에서 숙련된 자이면 충분히 기술적으로 유추할 수 있는 것이므로 그 설명을 생략한다.
- <57> **1. KDP 단결정 시료의 제작**
- <58> 도 1에 설명한 바와 같이, KDP 단결정을 $1\sim 10\sim 10\text{mm}$ 의 크기로 연마하여 KDP 단결정 시료를 제작한 후, 이와 같이 제작된 KDP 단결정 시료에 양성자 빔을 조사하여 준다.
- <59> **2. KDP 단결정 시료에 양성자 빔을 조사**
- <60> 도 2는 본 발명에 따른 비선형 광학물질의 물성을 제어하기 위한 양성자 빔 조사과정을 설명하기 위한 도면이다.
- <61> 도 2에 도시된 바와 같이, 상기와 같이 제작된 KDP 단결정 시료(200)는 기관(210)에 단단하게 고정되어 양성자 가속기 튜브(230)가 연결되어 있는 챔버(220)에 로딩되어 있다.
- <62> 이때 챔버(220)는 기관(210)에 의해 밀폐되며, 그 내부는 로타리 펌프에 의한 진공상태 이상의 고진공상태로 유지되어 있다.
- <63> KDP 단결정 시료(200)는 상기에서 설명한 바와 같이 기관(210)의 일면에 단단하게 고정되어 챔버(220) 내부에 로딩되어 있다.
- <64> 이와 같은 준비가 완료되면, 양성자 가속기 튜브(230)를 열어주게 되면, 가속된 양성자(H^+)가 상기 챔버(220) 내부로 유입되게 된다.
- <65> 유입된 양성자(H^+)는 챔버(220) 내부에 로딩되어 있는 KDP 단결정 시료(200)에 조사(irradiation)된다.
- <66> 이때, 사용되는 양성자 빔 에너지는 0.2MeV 내지 1.5MeV 조건에서 양성자 빔을 조사하였으며, 실시예로써 0.3MeV, 0.5MeV, 1MeV의 조건에서 각각 측정하였다.
- <67> 그리고 양성자의 선량 (단위 면적당 갯수)는 $10^{13}\sim 10^{17}$ Ions/cm² 조건에서 양성자 빔을 조사하였으며, 실시예로써 10^{15} Ions/cm² 조건에서 양성자 빔을 조사하였다.
- <68> 양성자 빔의 조사는 a-축 방향으로 이루어졌으며, 사용된 기기는 탄텟 가속기(최대 1.7MeV)이다.
- <69> **3. 양성자 조사 전-후의 유전상수 변화측정**

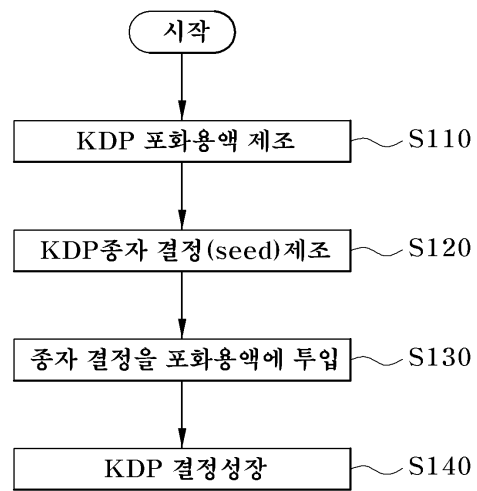
- <70> 도 3은 본 발명에 따른 비선형 광학물질의 물성 제어방법에 따라 변경된 유전상수(χ) 값의 변화를 도시한 그래프이다.
- <71> 여기서 KDP 단결정 시료의 양성자 빔 조사 후 유전상수(χ)의 변화를 측정하기 위하여 은풀(silver paste)을 KDP 단결정 시료 양측 표면에 직경 6mm 크기로 발라주어, 평행판 축전기 형태로 제작하였다.
- <72> 그 후, Quadtec 7600 계측장비를 사용하여 10~300K의 온도, 2~10MHz의 주파수 범위에서 비선형 광학물질의 유전상수를 측정하였다. 여기에서는 실시예로써 2MHz에서 실시예를 실시하였다.
- <73> 도 3을 참조하면, 양성자 빔을 조사하기 이전의 KDP 단결정 시료의 상온에서의 유전상수(χ) 값은 약 55 정도이고, 온도가 내려가면서 상기 유전상수(χ) 값은 서서히 증가하고 있다.
- <74> 그러나, 양성자 에너지 값을 달리하여 KDP 단결정 시료에 양성자 빔 조사 후 비선형 광학물질의 유전상수는 상온에서 5 내지 70 정도의 가변 수치를 갖는다.
- <75> 또한, 도면 3를 참조하면, 상전이 온도 121k 내지 295K까지에서 각각의 조건에 따라 양성자 에너지를 받은 비선형 광학물질은 노멀한 KDP 단결정 시료(KDP 단결정 시료에 양성자 에너지를 가하지 않은)가 갖는 유전상수 수치보다 높거나 낮은 값을 가진다.
- <76> 그리고 종래의 KDP 단결정 시료보다 에너지 조건을 달리하여 양성자 빔을 조사한 KDP 단결정 시료는 상전이 온도도 변화하는 것을 관찰할 수도 있다.
- <77> 이와 같이, KDP에 양성자 빔 조사 조건에 따라 KDP의 유전상수(χ) 값을 변화시킬 수 있게 되어 상업적인 레이저에 적용할 경우 2차 조화파 또는 3차 조화파의 광세기를 조절시킬 수 있게 된다.
- <78> 이상 첨부된 도면을 참조하여 본 발명에 대하여 설명하였으나, 본 발명은 상기에서 설명한 내용에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 제조될 수 있으며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예는 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

도면의 간단한 설명

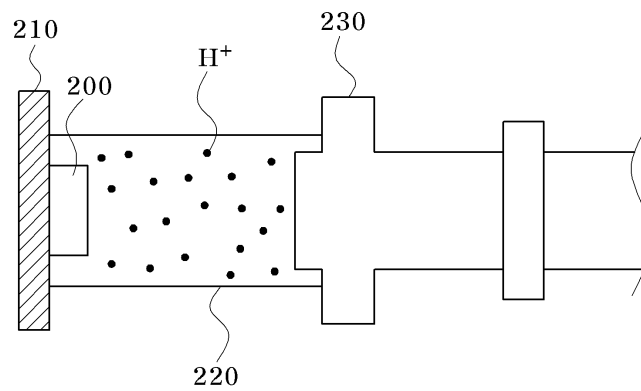
- <79> 도 1은 본 발명에 따른 비선형 광학물질을 형성하기 위한 KDP 단결정 시료를 형성하는 공정흐름도.
- <80> 도 2는 본 발명에 따른 비선형 광학물질의 물성을 제어하기 위한 양성자 빔 조사과정을 설명하기 위한 도면.
- <81> 도 3은 본 발명에 따른 비선형 광학물질의 물성 제어방법에 따라 변경된 유전상수(χ) 값의 변화를 도시한 그래프.

도면

도면1



도면2



도면3

