

Floating zone법에 의한 LiNbO_3 단결정의 광학적 특성에 관한 연구

고정민, 조 현, 김세훈, 최종건, 오근호
한양대학교 무기재료공학과, 서울, 133-791

A study on the optical properties of LiNbO_3 single crystal grown by Floating zone method

J.M. Ko, H. Cho, S.H. Kim, J.K. Choi and K.H. Auh

Department of Inorganic Materials Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

요 약 Halogen lamp를 열원으로 한 적외선 집중가열 방식의 Floating zone법을 이용하여 조화용해조성(48.6 mol% Li_2O : 51.4 mol% Nb_2O_5)의 LiNbO_3 단결정과 여기에 5 mol%의 MgO 를 첨가한 LiNbO_3 : 5 mol% MgO 단결정을 c-축으로 성장시켰다. 고품질의 광학용 LiNbO_3 결정을 성장시키기 위해 원료봉의 최적 소결조건 및 성장분위기에 따른 원료봉/용액 계면에 대한 고찰을 하였고, 이를 바탕으로 하여 gas flow rate, pulling rate, 원료봉과 종자정의 회전속도 등에 대한 최적의 결정성장 조건을 확립하였다.

성장된 결정에 대해서 chemical etching을 통한 etch pattern과 ICP(Inductively Coupled Plasma) 분석을 통한 조성변동 및 불순물 Fe 함량을 조사하였고, 5 mol% MgO 의 첨가에 따른 투과율과 굴절율의 변화를 관찰하였다. 또한 LiNbO_3 의 비선형 광학특성에 대해서는 측정된 굴절율 값을 data로 하여 비선형 광학 굴절율 n_2 를 계산하여 다른 광학물질과 비교하였고, 이와 관련하여 비선형 광학특성에 대한 전반적인 고찰을 하였다.

Abstract The c-axis oriented single crystal of LiNbO_3 and LiNbO_3 : 5mol% MgO was successfully grown by Floating zone method using halogen lamp as a heat source. The effects of the sintering condition of the feed rod and the atmosphere gas during the crystal growth on the behavior of the feed rod/melt interface were studied for growing crystal with the high quality, and then, the optimum growth conditions were determined by studying the experimental param-

eters, such as gas flow rate, pulling rate, rotation speeds of the feed rod and the seed.

The grown crystals were analyzed using the chemical etching to observe the etch pattern and the ICP (Inductively Coupled Plasma) to determine the composition uniformity and the impurity content of Fe. The effects of additive (5 mol% MgO) on the transmittance and refractive index was, also, analyzed. In order to compare the nonlinear optical characteristics of LiNbO_3 with those of the other optical materials, the nonlinear optical refractive index (n_2) was calculated using the measured refractive index.

1. 서 론

1965년에 Ballman[1]이 Czochralski법에 의하여 LiNbO_3 단결정을 성장시키는데 성공한 이래로 많은 과학자들에 의해 LiNbO_3 단결정에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다. 특히 Voltmer와 White[2]가 Interdigital Transducer(IDT)를 개발하여 표면탄성파(Surface Acoustic Wave)분야에 응용한 것을 토대로 1970년대 중반부터 표면탄성파의 응용분야가 급진적으로 발전되었으며, LiNbO_3 단결정을 기관재료로 사용했을 때 표면탄성파의 특성이 우수하다는 것이 밝혀져 LiNbO_3 단결정은 산업화되었고, 현재로써 압전체 단결정중에서는 수정 다음으로 많이 사용되고 있다. 최근에는 LiNbO_3 단결정의 광굴절효과(Photorefractive effect)를 이용하여 holographic storage로써 응용하려는 연구[3]와 LiNbO_3 와 이질동상형인 LiTaO_3 단결정 기관위에 $\text{LiNb}_x\text{Ta}_{1-x}\text{O}_3$ 결정을 성장시켜서 도파형 광분지소자(light guiding device)에 응용하려는 연구[4], LiNbO_3 단결정 기관위에 Ti를 확산시켜서 저손실 박막 광도파로를 제조하려는 연구[5] 등이 많이 진행되고 있다.

LiNbO_3 단결정은 Rhombohedral 구조로 Hexagonal 격자정수가 $a_H = 5.14829 \text{ \AA}$, $c_H = 13.8631 \text{ \AA}$ 이다. 상온에서는 $R3c$ 의 공간

군을 가지지만 Curie 온도이상에서는 $R\bar{3}c$ 의 공간군을 가지는 구조적인 전이가 있으며 넓은 고용영역을 가져서 조성에 따른 Curie 온도의 변화특성, 그리고 단결정내에 존재하는 Ferroelectric domain 구조와 비등방성에 의해 결함이 없는 단일상의 LiNbO_3 단결정을 성장시키기가 상당히 어려운 물질이다.

$\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Nb}_2\text{O}_5$ 이성분계의 상평형도는 Reisman과 Holtzberg[6]에 의하여 최초로 보고되었다. Fig. 1에 나타난 것처럼 LiNbO_3 는 47~50 mol% Li_2O 의 넓은 영역에 걸쳐 고용체를 형성하고 있으며[7] 조화용해조성점은 화학양론적 조성(50 mol% Li_2O)과는 다른 48.5~48.6 mol% Li_2O 의 사이에 존재한다[8].

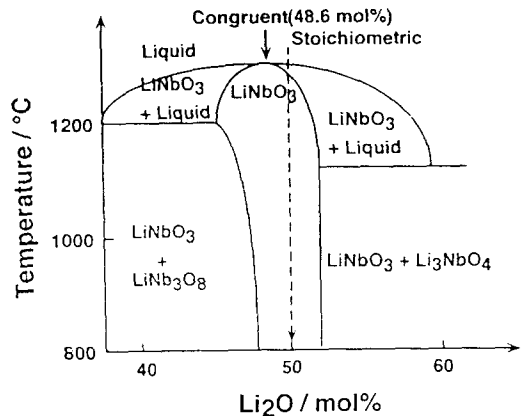


Fig. 1. The phase equilibrium diagram of LiNbO_3 .

Li 부족인 LiNbO₃는 charge neutrality를 유지하기 위해서 어떤 형태의 결함이든지 필연적으로 존재하게 된다. 이론적으로 광학적 특성의 관점에서 본다면, Li 부족형인 조성으로 인해 결정내에 도입된 결함은 LiNbO₃의 광학적 특성에 저해요소가 되므로 화학양론적 조성이 더 바람직하다. 그러나 실제, 결정성장을 고려하면, 화학양론적 조성을 출발 조성으로 하여 성장시킨 결정은 상평형도에서 알 수 있듯이 성장에 따라 Li₂O의 편석계수가 달라지므로 조성변동이 심해 그 품질이 우수하지 못하다. Byer[9]등과 Nash[10]등은 조화용해조성의 용액으로부터 성장시킨 LiNbO₃ 단결정이 화학양론적 조성의 용액으로부터 성장시킨 단결정보다 결정의 질이 향상되었음을 밝혔다.

LiNbO₃의 광학적 특성을 이해하고 제어하기 위해서는, 결함구조에 대한 지식이 더욱 요구되어진다. Charge neutrality 관점에서 볼 때, LiNbO₃가 Li 부족의 조성을 가질 때 다음의 세가지의 결함구조모델이 가능하다.

(i) 산소 vacancy 모델



(ii) 양이온 치환 모델

① Li 자리가 vacancy가 되는 모델



② Nb 자리가 vacancy가 되는 모델



초기에는, LiNbO₃의 비화학양론에 대한 전하보상은 산소와 Li vacancy에 의해 이루어진다고 생각되어 (i)의 산소 vacancy 모델이 받아들여졌다[11,12]. 그러나, 근래에는 화학양론적 조성(Li/Nb = 1)으로부터 Li 부족인 조성으로 갈수록 이론적으로 계산된 밀도와 실제 실험적으로 측정된 밀도 모두 증가함을

보임으로써 산소 vacancy 모델은 받아들여지지 않게 되었고[13], Nb이 Li 자리를 치환하여 들어감으로써 Li 자리 vacancy 또는 Nb 자리 vacancy를 생성시키는 (ii)의 양이온 치환 모델이 받아들여졌다. 전기전도성 측정과 NMR분석을 통해 (ii)의 양이온 치환 모델 중에서도 vacancy는 Li 자리가 아닌 Nb 자리에서 생기는 것으로 해석되고 있다[14-16]. 아직도 양이온 치환 모델 중 Li 자리 vacancy인지 Nb 자리 vacancy인지에 대한 연구 및 논의가 계속되고 있지만, 현재로서는 Nb 자리 vacancy model이 일반적으로 받아들여져 이 model에 기초하여 LiNbO₃의 특성을 해석하고 있다.

Floating zone 결정성장법은 통상 산업적으로 많이 행해지고 있는 Czochralski 결정성장법에 비해 성장된 결정의 불순물 함량과 조성변동이 작아 비교적 고품질의 단결정을 성장시킬 수 있다. 본 연구에서는 광학용 소자로서 더욱 주목받고 있는 LiNbO₃의 단결정 성장을 Floating zone 법으로 시도하여 보다 고품질의 단결정을 육성하고 육성된 LiNbO₃ 단결정에 대해 5 mol%의 MgO 첨가가 투과율과 굴절율의 변화에 미치는 효과를 관찰하였고, 광학용 단결정을 평가하는 척도가 되는 c-결정면상에서의 위치에 따른 굴절율 변동폭을 측정하였다. 또한 측정된 LiNbO₃ 결정의 굴절율 값을 바탕으로 하여 비선형 광학굴절율을 계산하여 다른 광학용 물질과의 비선형 특성을 비교, 고찰하였다.

2. 실험 방법

2.1. 원료분말의 합성과 원료봉 제조

출발원료로 순도 99.99%의 Nb₂O₅와 순도

99.99%의 Li_2CO_3 를 사용하여 조화융해조성인 48.6 mol% Li_2O : 51.4 mol% Nb_2O_5 의 초기조성에 맞추어 Nb_2O_5 와 Li_2CO_3 분말을 칭량한 후 ethanol을 분산매로 우레탄 코팅이 된 ZrO_2 ball을 이용하여 24시간 동안 ball milling하여 습식혼합하고 이를 dry oven에서 건조시켰다. 건조물은 다시 마뇌유발에서 미분쇄한 후 1000°C 에서 12시간 동안 전기저항로에서 고상반응을 시켜 LiNbO_3 결정상을 갖는 원료분말로 합성하였다. 합성한 원료분말은 X-ray diffraction pattern 분석을 하여 얻은 peak pattern을 JCPDS card와 비교 조사한 결과 LiNbO_3 결정상임을 확인하였다.

합성한 원료분말을 rubber tube에 밀충진하고 tube 내부의 공기를 유압식 rotary vacuum pump를 사용해 빼낸 후 tube 끝을 봉합하였다. 봉합한 rubber tube는 1800 kg/cm^2 의 압력으로 1분동안 CIP(Cold Isostatic Pressing)하여 길다란 봉형대의 LiNbO_3 성형체를 얻어냈다. 성형된 봉은 윗쪽 끝부분에 직경 1.5~2.0 mm의 구멍을 뚫어 백금선에 매단 후 전기저항로에 넣어 1100°C 에서 1시간 동안 소결하였다.

LiNbO_3 : 5 mol% MgO 원료봉은 합성한 LiNbO_3 powder에 5 mol%의 MgO 를 첨가하여 마뇌유발에서 mixing한 후 LiNbO_3 원료봉의 경우와 동일한 과정을 거쳐 제조하였다.

이상의 원료분말합성과 원료봉제조까지의 공정을 Fig. 2에 도시하였다.

2.2. 결정 성장

c-축 seed와 직경 10 mm의 원료봉을 사용하여 air 및 N_2 분위기에 따라 용융대의 모양을 관찰하면서 결정성장을 행하였다. 적정 power에서 원료봉 끝부분이 용융하여 형

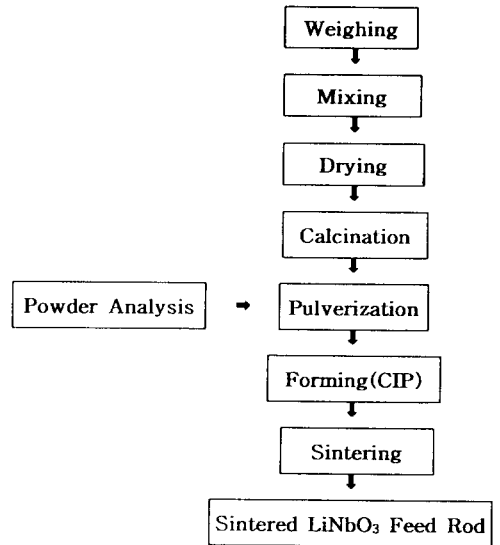


Fig. 2. The process of LiNbO_3 powder and feed rod preparation.

성된 용액에 seed를 접합시켜 안정한 용융대가 형성되도록 회전속도, power, pulling rate를 조절하였으며 seed 쪽으로 성장되는 결정이 원료봉의 크기에 근접하게 된 후 부터는 성장조건을 일정하게 유지하여 주었다. 길이 4~5 cm의 결정성장후에 power를 조금씩 낮추어 가면서 tailing을 행하였고, tailing 후에는 pulling을 정지시켜 일정한 회전속도와 gas flow rate에서 power를 시간당 5%씩 낮추어가면서 cooling을 하였다.

성장된 결정은 1000°C 에서 24시간 동안 산소 gas를 로내에 flowing하면서 annealing을 하였다.

2.3. 분석 방법

성장후 annealing한 LiNbO_3 결정을 성장축에 수직으로 절단하여 만든 두께 1 mm의 slice 양면을 $1\mu\text{m}$ 의 diamond paste로 최종 연마한 것을 sample로 하여 chemical etch-

ing을 하였다. Etchant로서 HF : HNO₃의 용적비를 2 : 1로 한 용액을 사용하였고 두 개의 테프론 용기를 준비하여 하나는 etchant 용액을, 다른 하나는 증류수를 넣어 이를 전열기로 약 100℃로 가열한 후 sample을 etchant가 들어있는 테프론 용기에 넣고 1분 단위로 일정시간 경과 후 증류수로 sample을 이동시켰다. 증류수를 etchant와 함께 가열하여 sample을 일정시간 경과 후 이동시키는 목적은, etching 후 sample의 세척시, 동온도의 증류수로 세척을 함으로써 sample의 급한 온도변화를 줄임으로써 파손이나 내부의 균열을 막을 뿐만 아니라 sample 표면에 묻어 있는 etchant를 완벽히 제거하여 광학현미경으로의 관찰을 용이하게 하기 위함이다.

성장된 LiNbO₃의 성장방향에 따른 조성변동과 불순물 Fe 함량을 측정하기 위해 성장된 LiNbO₃ 결정을 seed쪽에서부터 그 반대쪽으로 2 mm 간격으로 절단하여 네 개의 S₁, S₂, S₃, S₄ sample을 마련하고, 각각의 sample을 미분쇄한 후 1 g씩 채취하여 각각 다른 테프론 용기에 HF 20 ml와 HNO₃ 20 ml를 함께 넣었다. 이 테프론 용기를 건조 oven에 넣어 200℃로 유지하여 각각의 sample에서 채취한 LiNbO₃ 분말을 완전용해시키고, 이 용액을 ICP(Inductively Coupled Plasma)를 이용하여 측정하였다.

광학적 물성인 투과율과 굴절율의 측정에는 5 mol% MgO 첨가가 미치는 효과를 알아보기 위해 성장 후 annealing한 LiNbO₃ 결정과 LiNbO₃ : 5 mol% MgO 결정을 원형의 slice로 절단하여 양면을 입도 1 μm의 diamond paste로 최종연마하여 두께 1 mm의 일정한 평활도를 갖게 한 후 Hitachi model U-3500의 spectrophotometer를 이용하여 파장 198 nm에서 3000 nm까지의 light를 투과

시켜 투과율을 측정하였고, 굴절율 측정을 위해서는 투과율 측정시 사용한 sample의 한 쪽면을 400번 SiC 연마재로 연마하였고, PLASMOS사의 ellipsometer(SD-2300)를 사용하여 파장에 따른 굴절율 변화와 3-Dimensional mapping(He-Ne laser line 632.8 nm)을 함으로써 sample의 c-면상에서의 각 위치에 따른 굴절율 분포를 통해 광학적 균일성을 판단하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 결정 성장

Air 분위기에서 결정성장을 행할 경우, power 70%에서 원료봉 끝부분의 초기용융이 일어났고, 이 후 power를 LiNbO₃의 용융 온도 1260℃로 예상되는 power 약 52%로 낮추어 아래쪽의 seed를 위쪽의 원료봉의 용액에 접합시켜 pulling down을 시작하였으나, 원료봉이 불균일한 용융으로 인해 원료봉/용액의 계면이 평활하지 않았고 결국 안정한 용융대가 유지되지 않아 용융대의 용액이 seed쪽으로 흘러넘치는 현상이 발생하였다.

분위기를 air에서 N₂로 바꾸어서 결정성장을 하였을 경우에는 초기 용융 power가 약 60%에서 일어났고, 원료봉/용액 계면쪽이 원료봉이 상당히 짙은 암갈색을 띄었다. 원료봉은 비교적 균일하게 계속적으로 용융됨에 따라 안정한 용융대를 형성·유지할 수 있어서 결정성장이 가능하였다. Air와 N₂ 분위기에서의 성장이 이와 같은 차이를 보이는 것은 본질적으로 적외선 흡수도와 점도가 비교적 낮은 LiNbO₃를 N₂ 분위기에서 성장시킬 때에는, 용액 및 원료봉의 색깔이 짙은

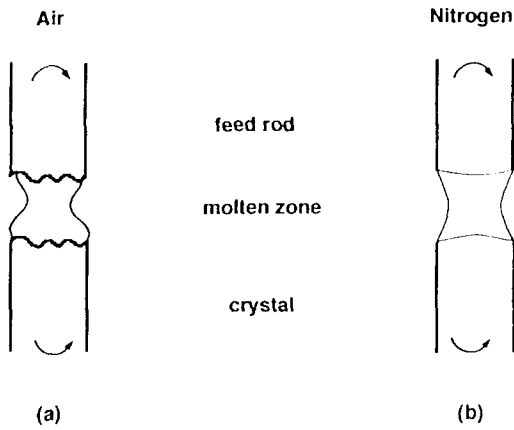


Fig. 3. The shape of floating zone interface depending on (a) air and (b) N₂ atmosphere.

Table 1

LiNbO₃ crystal growth parameter in floating zone system

Growth direction	c - axis
Growth rate	3 mm/hr
Rotation rate	20 rpm
Atmosphere	N ₂
Gas flow rate	1 l/min
Crystal growing power	51 ~ 53 %
Crystal diameter	8 mm
Crystal color	dark brown

암갈색으로 변화하면서 적외선 흡수도가 높아져 원료봉이 용융대의 용액쪽으로 쉽게 용융할 수 있고 N₂ 분위기에 의해 용융대 부근의 온도구배가 개선되었기 때문이라고 판단된다. Fig. 3에 air와 N₂ 분위기에서의 성장계면 양상모습을 비교하였고, Table 1에 이상의 Floating zone 법에서의 LiNbO₃ 단결정의 최적 성장조건을 나타내었다.

5 mol% MgO를 첨가한 LiNbO₃:5mol%

MgO의 결정성장양상은 LiNbO₃ 결정성장의 경우와 동일하였으며, 성장된 결정 역시 모두 짙은 암갈색으로 동일한 색깔을 나타내었다.

N₂ 분위기에서 성장된 짙은 암갈색의 결정은, 1000°C에서 24시간 동안 분위기로 산소 gas를 flowing 하면서 annealing하면 결정내의 산소 vacancy가 사라져 무색투명의 결정으로 전환시킬 수 있었다. N₂ 분위기에서 성장되어 짙은 암갈색을 띄는 LiNbO₃ 단결정과 이를 두께 1 mm로 절단, 연마한 후 annealing하여 무색투명하게 된 slice의 사진을 Fig. 4에 나타냈다. Fig. 4에서 annealing 후 연마된 LiNbO₃의 slice를 보면 알 수 있듯이, annealing 후의 결정은 상당히 투명함을 알 수 있다.

N₂ 분위기에서 성장된 결정이 짙은 암갈색을 띄는 이유는, 결정성장시 LiNbO₃ 용액내의 산소분압이 주위 성장분위기의 산소분압보다 높아 용액내의 산소이온들이 바깥쪽으로 diffusion out해 나오고 그로 인해 성장된 결정이 많은 산소 빈자리(vacancy)를 갖는 데서 기인한다고 생각된다. 이러한 vacancy에 의해 결정이 특정 color를 발현하는 그

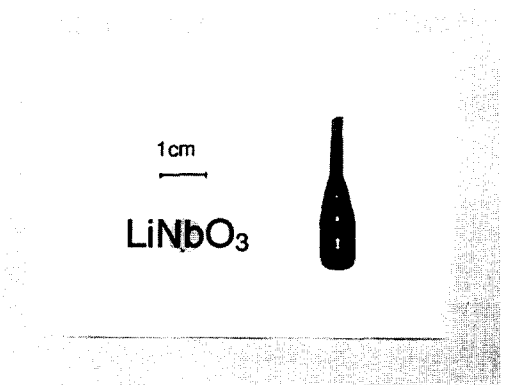


Fig. 4. The photograph of grown LiNbO₃ crystal.

기구는 color center theory로서 설명되어지고 있으며, 특히 LiNbO₃와 같은 oxide 결정에서는 산소 vacancy에 trap된 electron의 light absorption(excitation) 후의 fluorescence emission 과정에 의한 것으로 해석되고 있다[17].

3.2. Chemical etching pattern 분석

LiNbO₃ 단결정의 c-면에 대해서는 positive 면과 negative 면이 존재하는데, 이것은 결정내부의 자발분극(spontaneous polarization)이 +c와 -c로 반평행하게 존재하기



Fig. 5. The etch hillock pattern on the negative c-plane (a) etched for 1 minute and (b) etched for 2 minutes.

때문이다. Negative 면은 일반적으로 Y형의 대칭적인 능선을 갖는 etch hillock을 나타내는 반면에 positive면은 etching 되기가 상당히 어렵고 육각형의 etch pit을 갖는다. 본 실험에서는 etch pattern이 두드러지게 나타나는 negative c-면을 선택하여 관찰하였다.

Fig. 5(a)는 1분 etching시 negative 면의 가장자리쪽 etch hillock pattern을 보여주고 있다. 사진으로 나타내지는 않았지만, sample의 가운데쪽에서는 etch hillock이 보이지 않음으로써 가장자리쪽이 표면결함이 상대적으로 많은 것으로 추측되었다. Fig. 5(a)에서 보이듯이 etch hillock은 전형적인 삼각형 pyramid 모양을 하고 있었으며 Y형의 능선을 관찰할 수 있었다.

Fig. 5(b)는 2분 etching시 negative 면의 가운데 쪽에서 나타난 etch hillock의 모습이다. 1분 etching과는 달리 더욱 선명한 Y형의 능선을 보여주고 있으며, 개개의 etch hillock이 연결되어 늘어서 있는 것은 subgrain에 의한 것으로 생각된다.

3.3. 조성 분석

Table 2에 나타난 것처럼 출발원료조성인

Table 2

The composition variation and Fe content of LiNbO₃ single crystal grown by floating zone method

	Compositon (Li ₂ Omol%)	Fe content (ppm)
S ₁	48.15	0.79
S ₂	48.42	0.78
S ₃	48.36	0.77
S ₄	48.40	0.74

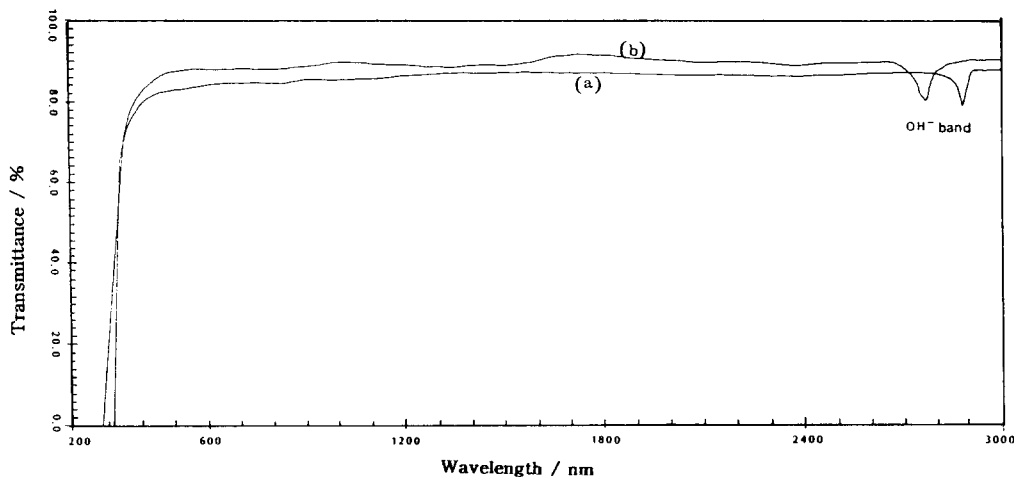


Fig. 6. The transmittance of (a) LiNbO_3 single crystal and (b) $\text{LiNbO}_3 : 5\text{mol}\% \text{MgO}$ single crystal.

조화용해조성(48.6 mol% $\text{Li}_2\text{O} : 51.4 \text{ mol}\% \text{Nb}_2\text{O}_5$)으로부터 Li_2O mol%가 다소 낮게 나타났는데 이것은 결정성장시 용액으로부터 Li_2O 가 극소량 휘발하였기 때문인 것으로 판단되며, S_1, S_2, S_3, S_4 의 순서로 c-축 방향에 따라 Li_2O mol%가 순차적으로 줄어들거나 커지는 뚜렷한 방향성을 보이지 않음으로써 조성변동이 비교적 작았음을 알 수 있었다. Fe 함량은 모두 1 ppm 이하의 약 0.76 ppm을 나타냄으로써 본 결정성장 실험에 있어서 불순물에 대한 제어가 비교적 양호했음을 알 수 있었다.

3.4. 투과율 분석

Fig. 6에 나타난 것처럼 부분적으로 투과율의 차이는 2~3% 정도이었으나, LiNbO_3 의 경우는 약 83%의 투과율을, $\text{LiNbO}_3 : 5 \text{ mol}\% \text{MgO}$ 의 경우는 약 85% 이상의 투과율 결과를 얻었다. 또한 OH^- 흡수밴드 특성이, LiNbO_3 에 5 mol%의 MgO를 첨가함에 따라 단파장으로 이동하는 것도 확인할 수 있었

다.

결국 MgO 첨가가 가지는 효과는 Mg가 Li 자리를 차지하여 Li/Nb의 비를 증가시켜 Li/Nb 비를 화학양론적 조성으로 변화시켜 점결함을 안정화시키고, Fe의 자리를 Li에서 Nb로 이동시킴에 따른 광손상 저항성을 증가시키는 것이라고 생각된다.

3.5. 굴절율 분포 분석

Fig. 7에 LiNbO_3 단결정의 파장에 따른 굴절율 분포를 나타내었다. 파장이 증가함에 따라 굴절율이 감소하고 있음을 알 수 있었다. 임의의 파장에 있어서 굴절율의 오차정도가 정확함을 확인할 수 있었다. 측정된 굴절율 분포(3-D mapping)를 Fig. 8과 Fig. 9에 나타내었는데, MgO 첨가에 따라 굴절율이 증가하였음을 알 수 있었다. 또한 위치에 따른 굴절율의 변동폭 Δn 은 불순물의 영향에 따라 차이가 있지만 결정의 평활도와 두께의 영향도 무시할 수 없기 때문에 실험실적 sample 준비상의 오차를 고려해 볼 때,

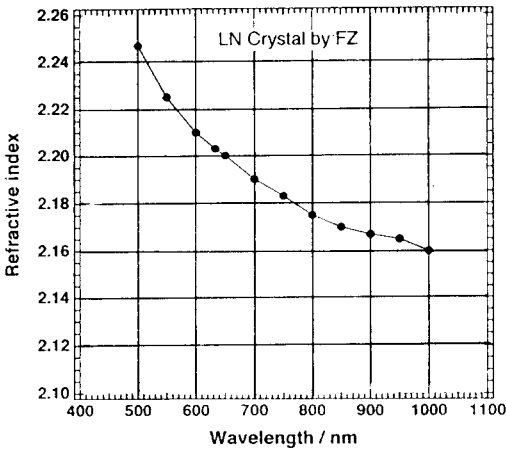


Fig. 7. The refractive index (n_2) of LiNbO₃ crystal by Floating Zone method.

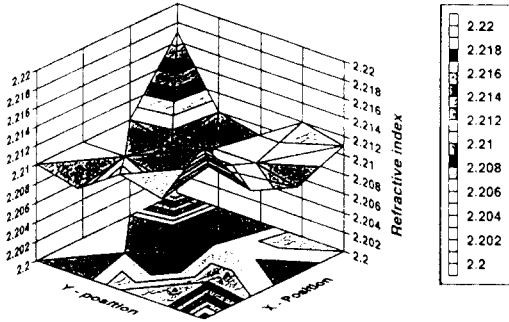


Fig. 8. The 3-D mapping of refractive index for LiNbO₃ at 632.8 nm.

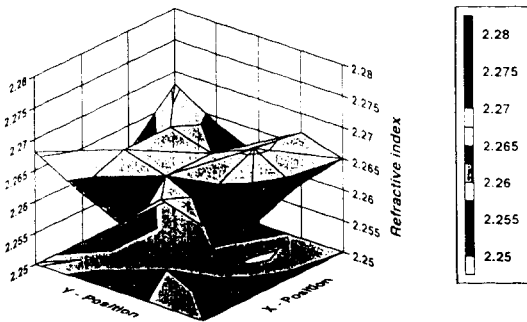


Fig. 9. The 3-D mapping of refractive index for LiNbO₃ : 5 mol%MgO at 632.8 nm.

전반적으로 Δn 이 상당히 작은 것을 알 수 있었고, 특히, LiNbO₃ : 5 mol%MgO 결정이 LiNbO₃ 결정보다 더 작은 Δn 값을 가짐으로써, MgO의 첨가가 광학적 균일성에 기여했다는 것이 나타났다.

3.6. 비선형 광학 특성의 이론적 고찰[18]

3.6.1. 배경

최종적인 연구의 목적은 광학재료 전반에 걸쳐 비선형 광학 특성의 중요한 척도가 되는 비선형 굴절을 n_2 의 정확하고 상대적인 측정을 하는 것이다. 비선형 굴절율은 제 3차 비선형 광학감수율 $\chi^{(3)}$ 로부터 얻을 수 있는 중요한 성질 중 한가지로써 n_2 는 다음과 같이 정의할 수 있다.

$$n = n_0 + n_2 \langle E^2 \rangle$$

여기서 n_0 는 선형굴절율이며 E 는 인가된 광학적 전장이다. 등방성의 매질 중에서 선형적으로 분극된 광 또는 입방정계 결정중에서 입방체의 회전축에 걸쳐 분극된 광에 대해서 n_2 는

$$n_2 = \frac{12\pi}{n} \chi^{(3)}$$

에 의해 관계되어진다.

비선형 굴절율은 고출력 laser와 광학계의 설계를 하는데 중요한 parameter이다. 매질을 통과하는 laser 광선의 파의 wavefront로, 공간의 파동강도는 n_2 에 비례하는 비선형 위상 변위와 더불어 지수함수적으로 증대한다.

이에 본 연구는 LiNbO₃ 결정의 n_2 값을 이론적으로 계산하여 그 값의 크기를 다른 비선형 광학 결정과 비교하였다.

3.6.2. n_2 에 대한 미시적 경험적 모델

비선형 굴절율은 time scale의 넓은 범위에서 작용하고 있다. 몇가지의 물리적 mechanism에 의해 결정되기 때문에 특별한 실험으로, 기여되고 있는 mechanism에 대하여 규명할 필요가 있다. n_2 에 기여하는 여러가지 구성인자는

$$n_2 = n_2(\text{electronic}) + n_2(\text{vibrational}) + n_2(\text{electrostrictional}) + n_2(\text{thermal})$$

이다. 이러한 여러가지 기여에 대한 응답시간은 단순한 의문으로부터 그 이유를 설명하는 것이 가능하다. 전자와 진동응답 시간은 속박된 전자와 격자진동을 포함하고 있는 광 transition의 진동수로부터 얻을 수 있으며, 이것은 각각 $\sim 10^{-15}$ 과 10^{-13} sec이다. Electrostriction의 응답시간은 광선의 직경을 횡단하는데 있어서 음향적 변형에 대하여 요구되는 시간에 거의 대등하다. 즉, 실험조건하에서는 약 10^{-8} sec 정도이다.

열적 확산의 time scale은 보다 길어서 매질의 열적 성질에 의존한다. 매질을 통과하여, nano sec의 laser pulse의 propagation 중에서, 윗 식의 mechanism 중 처음 두 가지만이 active하게 된다. 이것이 n_2 측정값에 기여하는 두 가지 기구 뿐이게 된다.

n_2 의 계산은 포함되어 있는 high order의 perturbation theory와 다수의 여기상태에 대하여 정확한 파동함수와 energy에 대한 필요성 때문에 상당히 어렵다. 그렇지만 Boyle 등[19]에 의해 연구되어 왔다. 최근 halogen화 알칼리 결정에 대하여 계산되어지고 있다. 이러한 이유로 여러가지 결정에 대한 이론적인 계산을 통하여 비선형광학특성의 척도가 되는 n_2 값의 비교를 하고자 한다.

농축된 물질의 선형광학응답 모델을 만들

기 위하여 사용된 가장 기초적인 개념 중 하나는 그 요소가 되는 원자, 이온 또는 분자의 polarizability이다. Tessman[20]등은 알칼리 할라이드 결정의 굴절율로부터 계산된 알칼리 이온과 halogen 이온의 분극율에 대한 값에 대하여 연구하였다. 이 개념은 형식적으로 선형분극율 α_i 와의 유사한 미시적인 요소인 고차분극율 γ_i 를 정의함으로써 3차의 비선형 감수율로 일반화시키는 것이 가능하다. 이러한 요소를 가진 분극율은

$$P_i = \alpha_i E_i + \gamma_i E_i^3/6$$

로 정의되어진다.

여기서, E_i 은 국부적인 전장이다. Wang[21]은 여기상태로의 광학적 천이보다도 훨씬 낮은 광의 진동수라고 하는 제한속에서 γ 에 대한 섭동론의 표현을 간단히 함으로써 수소 원자에 대한 α 와 γ 의 사이에 단순한 경험적 관계를 얻었다. 이 관계는, $\gamma = k\alpha^2$ 이라고 서술하고 있다. 여기서 k 는 고분극율에 대한 지배적인 영향을 갖는 여기상태로의 광의 천이에 대하여 평균 여기 energy에 반비례한다.

Boling, Glass, Owyong(BGO)[22]는 이 관계가 대전자 원자와 이온의 일반화시킬 수 있는 것을 증명하였다. 이들은

$$n_2 = f^4 \frac{\pi}{2n} \sum_i N_i \gamma_i$$

와 같이 비선형 굴절율을 사용하였다. 여기서 N_i 는 i 라는 종류에 있어서 수밀도이며 f 는 국소장의 수정인자이다. 그들은 이 인자를 로렌츠 국소장 $f = (n^2 + 2)/3$ 로 정의하였다. 그들은 한가지의 요소가 다른 어떠한 요소보다도 훨씬 더 큰 고분극율을 가지고 있다고 가정하였으며, 진동수가 선형 굴절율

의 분산에 관계되어진다고 하는 단독의 조화 진동자에 의한 선형광학응답의 모델을 제시하였다. n_2 에 대한 경험식은 다음과 같다.

$$n_2 = \frac{K(n-1)(n^2+2)^2}{\nu \left[1.517 + \frac{(n^2+2)(n+1)}{6n} \right]^{1/2}} \times 10^{-13} \text{ esu}$$

여기서, n 은 선형굴절율(본 연구에서는 1.064 μm), ν 는 Abbe number이다. Abbe number는 이 파장에 있어서 매질의 선형굴절율의 파장분산의 역수이다. K 는 관련된 유사재료에 대하여 일정하다. 고굴절율 재료에 있어서는 K 값이 약 48, 저굴절율의 경우는 약 68이다. 본 연구에서는 고굴절율의 LiNbO₃ 단결정에 적용시키기 위하여 K 는 48로 고정하였다. 이 식은 다수의 비선형광학 결정과 glass의 비선형 굴절율을 예상하는 데에 중요한 척도로 사용되어지고 있다.

3.6.3. 고찰

비선형 광학 굴절율을 계산하기 위하여 먼저 n_d , n_f , n_c 의 굴절율을 계산하였다. 계산은 아래와 같은 Wemple[23]의 관계식으로부터 계산하였다.

$$\frac{1}{n^2-1} = \frac{E_0}{E_d} - \frac{E^2}{E_0 E_d}$$

여기서 n 은 선형굴절율이고 E 는 photon energy, E_0 는 Sellmeir gap과 같은 값인 평균 여기 에너지이며 E_d 는 eV 단위로써 분산에너지를 의미한다.

Fig. 10은 LiNbO₃ 결정에 대하여 E^2 에 대한 $(n^2-1)^{-1}$ 의 값을 plot 한 것이다. 이 plot의 선형 fitting으로부터 임의의 파장(1064 nm, 656.3 nm, 587.6 nm, 486.1 nm)

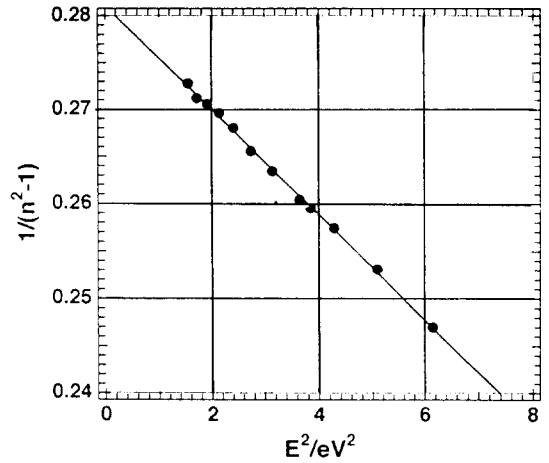


Fig. 10. The dependence of refractive index on photon energy in LiNbO₃ crystal.

Table 3

The calculated refractive index of LiNbO₃ crystal

Wavelength(nm)	Refractive index
1064.0	2.155
656.3(n_c)	2.197
587.6(n_o)	2.214
486.1(n_f)	2.254

굴절율을 계산할 수 있다(Table 3).

또한 Abbe number를

$$\nu_b = \frac{n_d - 1}{n_f - n_c}$$

위의 식으로 계산하였으며, LiNbO₃의 경우 21.3을 얻었다.

최종적으로 1064 nm에서의 선형굴절율 값과 Abbe number를 이용하여 비선형 굴절율을 계산한 결과 n_2 의 값을 바탕으로 비교한 결과 다른 비선형 광학 결정보다도 비선형 광학 특성이 우수한 것을 예상할 수 있었다

Table 4

Nonlinear and linear refractive index data for all crystals studied in this study

Crystal	Linear - index		Calculated nonlinear refractive index ($\times 10^{-13}$ esu)
	n(1.064 μ m)	Abbe number	
LiNbO ₃	2.155	21.3	19.14
LiF	1.3866	98.0	0.28
NaF	1.3213	85.2	0.26
KF	1.3583	97.9	0.25
NaCl	1.5312	42.9	1.54
KCl	1.4792	44.1	1.26
NaBr	1.6228	31.7	3.16
KBr	1.5435	33.7	2.29
MgF ₂	1.3735	104.9	0.24
CaF ₂	1.4285	95.1	0.34
SrF ₂	1.4328	93.9	0.35
CdF ₂	1.56	61.0	1.00
BaF ₂	1.4682	81.8	0.48
LaF ₃	1.600	57.0	1.24
AgCl	2.020	21.2	14.79
MgO	1.72	53.4	1.88
ZnO	1.96	11.6	31.46
Al ₂ O ₃	1.75	71.8	1.31
Y ₂ O ₃	1.92	37.5	5.11
SiO ₂ (fused silica)	1.4496	67.8	0.60
SiO ₂ (quartz)	1.5429	70.1	0.77
TiO ₂	2.48	9.8	107.16
ZrO ₂	2.12	35.8	8.28
BeAl ₂ O ₄	1.73	72.5	1.23
MgAl ₂ O ₄	1.72	60.6	1.56
YAlO ₃ (γ)	1.933	51.2	3.31
Y ₃ Al ₅ O ₁₂ (YAG)	1.822	52.4	2.49
Gd ₃ Sc ₂ Al ₃ O ₁₂ (GSAG)	1.891	48.6	3.26
Gd ₃ Sc ₂ Ga ₃ O ₁₂ (GSGG)	1.943	37.3	5.41
Gd ₃ Ga ₅ O ₁₂ (GGG)	1.945	37.6	5.37
Y ₃ Ga ₅ O ₁₂ (YGG)	1.912	40.0	4.56
La ₃ Lu ₂ Ga ₃ O ₁₂ (LLGG)	1.930	36.4	5.46
SrTiO ₃	2.31	13.6	49.42
CaCO ₃	1.4795	76.8	0.55

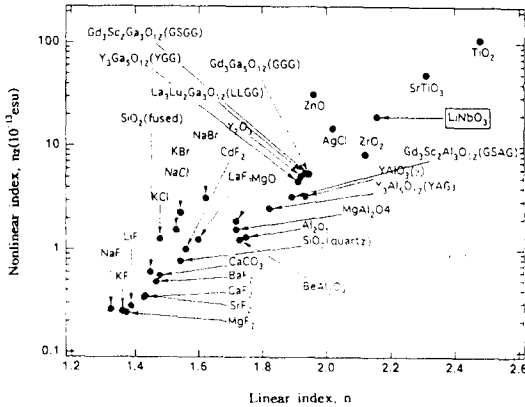


Fig. 11. The relationship between the linear refractive index and nonlinear refractive index.

(Table 4, Fig. 11).

4. 결 론

1) Floating zone법으로 직경 8 mm의 LiNbO₃ 단결정을 N₂ 분위기에서 성장시켰다. N₂ 분위기에서 성장된 결정은 짙은 암갈색을 띄었고, 이는 O₂ 분위기에서의 annealing을 통해 무색투명의 결정을 얻을 수 있었다.

2) Floating zone법으로 성장시킨 LiNbO₃ 단결정은 전반적으로 조성변동, 불순물 함량, 투과율, 굴절율에 있어서 우수한 측정치를 나타냈으며, 특히 조화용해조성의 LiNbO₃ 결정보다는 여기에 5 mol%의 MgO를 첨가한 LiNbO₃ : 5mol%MgO 결정이 광손상저항성의 증가에 따라 균일한 광학적 물성치를 얻을 수 있었다.

3) LiNbO₃의 1.064 μm에서의 선형굴절율을 바탕으로 하여 Abbe number와 비선형 굴절율을 값을 계산하였다. 계산한 비선형 굴

절을 값은 19.14×10^{-13} esu이었으며, 다른 광학물질과 비교했을 때 높은 값을 나타냄을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

[1] A.A. Ballman, J. Am. Ceram. Soc. 48 (1965) 112.
 [2] R.M. White and F.W. Voltmer, Appl. Phys. Lett. 7(12) (1965) 314.
 [3] R. Magnusson and J.H. Mitchell, III, Appl. Phys. Lett. 51(2) (1987) 81.
 [4] J.M. Hammer and W. Philips, Appl. Phys. Lett. 24(11) (1974) 545.
 [5] M. Minakata, S. Saito, M. Shibata and S. Miyazawa, J. Appl. Phys. 49 (1978) 4688.
 [6] A. Reisman and F. Holtzberg, J. Am. Chem. Soc. 80 (1958) 6503.
 [7] P. Lerner, C. Legras and J.P. Dumas, J. Crystal Growth 3/4 (1968) 231.
 [8] J.R. Carruthers, G.E. Peterson, M. Grasso and P.M. Bridenbaugh, J. Appl. Phys. 42 (1971) 1846.
 [9] R.L. Byer, J.F. Young and R.S. Feigelson, J. Appl. Phys. 41 (1970) 2320.
 [10] F.R. Nash, G.D. Boyd, M. Sargent and P.M. Bridenbaugh, J. Appl. Phys. 41 (1970) 2564.
 [11] H. Fay, W.J. Alford and H.M. Dess, Appl. Phys. Lett. 12(3) (1968) 89.
 [12] W. Bollmann, Cryst. Res. Technol. 18 (1983) 1147.
 [13] N. Iyi, K. Kitamura, F. Izumi, J.K. Yamamoto, T. Hayashi, H. Asano and

- S. Kimura, *J. Solid State Chemistry* 101 (1992) 340.
- [14] Y. Limb, K.W. Cheng and D.M. Smith, *Ferroelectrics* 38 (1981) 813.
- [15] G.E. Peterson and A. Carnevale, *J. Chem. Phys.* 56 (1972) 4848.
- [16] H.J. Donnerberg, S.M. Tomlinson and C.R.A. Catlow, *J. Phys. Chem. Solids* 52 (1991) 201.
- [17] D.A. Bryan, R. Gerson and H.E. Tomanschke, *Appl. Phys. Lett.* 44 (1984) 847.
- [18] R. Adair, L.L.Chase and S.A. Payne, *Phys. Rev.* 39 (1989) 3337.
- [19] L.L. Boyle, A.D. Buckingham, R.L. Disch and D.A. Dunmur, *J. Chem. Phys.* 45 (1966) 1318.
- [20] J.R. Tessman, A.H. Kahn and W. Shockley, *Phys. Rev.* 92 (1953) 890.
- [21] C.C. Wang, *Phys. Rev. B2* (1970) 2045.
- [22] N.L. Boling, A.J. Glass and A. Owyong, *IEEE J. Quantum Electron* QE-14 (1978) 601.
- [23] S.H. Wemple, *J. Chem. Phys.* 67 (1977) 2151.