

MgO 또는 ZnO를 첨가한 LiNbO₃ 단결정 성장 및 특성 : (Ⅱ) 전기적 및 광학적 특성

조 현, 심광보, 오근호*

한양대학교 세라믹소재연구소, 서울, 133-791

*한양대학교 세라믹공학과, 서울, 133-791

Single crystals growth and properties of LiNbO₃ doped with MgO or ZnO : (Ⅱ) The electrical and optical properties

Hyun Cho, Kwang Bo Shim and Keun Ho Auh*

Ceramic Materials Research Institute, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

** Department of Ceramic Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea*

요 약 Floating zone(FZ)법으로 육성하고 annealing한 undoped LiNbO₃ 단결정 및 MgO 또는 ZnO를 첨가한 LiNbO₃ 단결정의 전기적, 광학적 특성을 조사하였다. 전기전도도, 유전율 및 전이온도, 전기-기계결합계수 등의 전기적 특성과 광투과율, 굴절을 등의 광학적 특성을 측정하였으며, 비선형 광학특성의 척도라 할 수 있는 비선형 굴절을 이론적으로 계산하였다. Undoped LiNbO₃ 단결정과 MgO 또는 ZnO를 첨가한 LiNbO₃ 단결정의 전기적, 광학적 특성을 비교함으로써 MgO 또는 ZnO의 첨가가 LiNbO₃ 단결정의 전기적 및 광학적 특성에 미치는 영향을 조사하였다.

Abstract The electrical and optical properties of the annealed LiNbO₃ single crystal with congruently melting composition and MgO or ZnO doped LiNbO₃ single crystal grown by the FZ method. The electrical and optical properties such as electrical conductivity, dielectric constant (Curie temperature), electro-mechanical coupling factor, optical transmittance and refractive indices of the grown crystals were measured and the nonlinear refractive indices of the grown crystals were calculated theoretically. The doping effects of MgO and ZnO were investigated by comparing the electrical and optical properties of the undoped

LiNbO₃ single crystal and those of the LiNbO₃ single crystals doped with MgO or ZnO.

1. 서 론

LiNbO₃(LN)는 우수한 압전특성과 광학특성을 가져 표면탄성과 소자 및 광학용 소자로 응용되고 있는 대표적인 강유전성 재료중의 하나이며, 이 재료의 전반적인 물성은 Li/Nb의 비율에 큰 의존성을 나타내는 것으로 알려져 있다[1-3]. 이러한 사실에 근거한 관점에서 볼 때 최근 LN 단결정의 광손상에 대한 저항성을 증진시키는 doping 효과를 나타내는 것으로 널리 알려진 MgO, ZnO와 같은 dopant를 첨가할 경우 이들이 LN 결정내에 치환되는 mechanism에 따라 Li/Nb의 비율은 변하게 되고, 이와 동시에 LN 단결정의 물성변화 또한 필연적으로 수반될 것이라는 점을 예상할 수 있다.

본 연구에서는 이전에 투고한 논문[4]에 이어 Floating zone(FZ)법으로 육성한 조화용융조성(48.6 mol% Li₂O)의 LN 단결정 및 5 mol%의 MgO 또는 ZnO를 첨가한 LN 단결정의 전기적 특성과 광학적 특성을 비교, 분석함으로써 MgO 또는 ZnO의 첨가에 따른 LN 단결정의 전기적, 광학적 특성변화와 MgO와 ZnO의 첨가효과를 비교하고자 하였다.

2. 실험 과정

FZ법에 의해 c축으로 성장된 LN 단결정(undoped, 5 mol% MgO-doped and 5 mol% ZnO-doped)을 1000°C, air분위기에서 24시간 동안 annealing한 후에 성장방향에 수직하게 절단하여 약 1 mm 두께의 wafer를

준비하였다. 전기적 특성 측정을 위한 시편은 절단한 wafer의 양면을 SiC 연마제 #400, #1000, #2000의 순서로 lapping한 후 ion sputter coater에서 Pt/Pd(8:2)막을 sputtering하여 coating하고 그 위에 0.1 mm 이하의 두께를 갖는 얇은 백금 sheet를 압착하는 방법을 통하여 전극을 형성하였다. 또한 전기-기계결합계수(electro-mechanical coupling factor, k_p)측정을 위한 시편은 전극을 형성한 후 poling을 하였다. 전이온도 근처인 1100°C에서 상온까지 냉각하는 과정에서 시편에 DC 전기장을 가하여 poling을 하였으며 이때 가해진 전기장은 15 V/cm였다. 전기전도도는 Keithley사의 electrometer 617 모델을 사용하여 측정하였고, 유전율 및 전이온도, 전기-기계결합계수 측정에는 Hewlett Packard사의 LF impedance analyzer 4192A 모델을 사용하였다. 전기전도도 및 유전율 측정시 전극을 형성한 시편을 별도로 제작한 test probe에 장착한 후 수직관상형의 저항가열로에서 온도를 변화시키면서 측정하였고 온도보정을 위하여 test probe에 장착된 시편의 바로 옆에 별도의 열전대를 설치하여 시편의 실제 온도를 기준으로 하여 측정하였다.

광학적 특성 측정시 성장방향에 수직한 방향으로 절단한 wafer를 SiC 연마제 #400, #1000, #2000, #4000의 순서로 lapping하고 1.0 μ m, 0.3 μ m 입도의 diamond paste로 양면을 경면연마하여 가시광선영역과 근적외 영역에서의 광투과율을 측정하였고, wafer의 양면중에서 한면은 경면연마하고 나머지 한면은 SiC 연마제 #1000으로 흐리게 가공하여 굴절율을 측정하였다. 광투과율 측정시에는 Hitachi사의 U-3500 spectrophotometer

를 사용하여 가시광선 영역과 적외영역에서의 LN wafer의 광투과율과 흡수단 및 OH⁻ 흡수band의 거동을 조사하였고, 굴절을 측정 시에는 Plasmos사의 SD-2300 ellipsometer를 사용하여 파장에 따른 굴절을, 결정의 고화된 분율 및 방사방향에 따른 굴절을 변동량을 조사하였다. 또한 비선형 특성의 척도라 할 수 있는 비선형굴절율(n_2)을 경험식을 통하여 이론적으로 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 전기전도도

Fig. 1은 동일한 고화된 분율(fraction solidified, $g=0.5$)을 갖는 LN결정 wafer (undoped, 5 mol% MgO-doped and 5 mol% ZnO-doped)들의 상온에서 1100°C의 온도구간에서의 측정온도에 따른 전기전도도의 변화를 Arrhenius plot한 그래프이다. 그림에서 볼 수 있듯이 세 종류의 wafer 모두 측정온도가 높아짐에 따라 전기전도도가 증

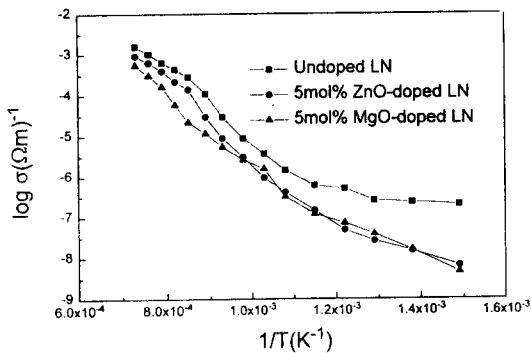


Fig. 1. Variation of the electrical conductivities of undoped, 5 mol% MgO-doped and 5 mol% ZnO-doped LiNbO₃ wafers with the temperature.

가하는 경향을 나타내었으며 동일한 측정온도일 때 undoped LN wafer가 가장 높은 전기전도도를 나타내었고, 다음으로 5 mol%의 ZnO를 첨가한 LN wafer였으며 5 mol%의 MgO를 첨가한 LN wafer의 전기전도도가 가장 낮았다. 따라서 LN에 5 mol%의 MgO 또는 ZnO를 첨가함에 따라 undoped LN wafer에 비해 전기전도도가 감소함을 확인하였다. 400°C 이하의 온도에서는 측정기기의 측정한계($10^{-3} \sim 10^9 \Omega$)를 넘어선 DC저항값을 나타내어 측정이 불가능하였으며 이 그래프에서 600°C 이상의 온도범위에서의 각각의 LN wafer 시편에 대하여 activation energy(E_a)를 계산하였다. Undoped LN wafer의 경우에는 0.761 eV, 5 mol%의 MgO를 첨가한 LN wafer의 경우에는 0.706 eV, 5 mol%의 ZnO를 첨가한 LN wafer의 경우에는 0.813 eV로 서로 비슷한 activation energy 값을 나타냄을 알 수 있었다.

LN에 5 mol%의 MgO 또는 ZnO를 첨가함에 따라 나타나는 전기적 특성변화는 결함구조와 매우 밀접한 연관이 있다. Abrahams와 Marsh[5]는 조화용융조성 및 화학량론적 조성에 근접한 조성을 갖는 LN 결정의 X-선 분석을 통하여 조화용융조성을 갖는 LN 결정의 결함모델이 $[Li_{1-5x}Nb_{5x}]Nb_{1-4x}O_3$ ($x=0.0118$)임을 제시하였는데 이는 Li 자리의 5.9%가 Li⁺ 이온에 의하여 채워지지 않고 Nb⁵⁺ 이온에 의하여 채워져 있어서 Nb_{Li}⁴⁺의 antisite 결함을 형성하고 있음을 의미하는 것이다. LN에 5 mol%의 MgO 또는 ZnO를 첨가함에 따라 나타나는 전기전도도 감소현상은 이러한 Abrahams와 Marsh[5]의 X-선 회절연구에 기초하여 Gallaper와 O'Bryan[6]이 제시한 결함모델로 설명되어질 수 있는데, 이는 Mg 또는 Zn 이온이 LN 결정내에 치환되는 mechanism과 밀접한 관련이 있

다. MgO의 경우 첨가량이 적을 때에 Mg²⁺ 이온이 LN 결정내에 치환되는 mechanism과 역치(threshold)이상의 첨가량일 때 LN 결정내에 치환되는 mechanism은 서로 다르며 이러한 역치점은 4~6 mol% 사이에 존재하는 것으로 알려져 있다[7-9]. 이들이 제시한 모델에 따르면 MgO의 첨가량이 적을 때에는 Mg²⁺ 이온이 Li⁺ 자리로 치환되고 Li⁺ 자리에 존재하던 Nb⁵⁺ 이온은 원래의 자리로 이동하게 하므로 Li⁺ 자리에 존재하던 Nb⁵⁺ 이온의 양은 감소하게 된다. MgO의 첨가량이 역치이상일 때는 여분의 Mg²⁺ 이온은 Nb⁵⁺ 자리로 치환되어 들어가고 그 결과 Nb⁵⁺ 자리의 양이온 공공의 양은 줄어들게 된다.

따라서 LN에 5 mol%의 MgO를 첨가하였을 경우 나타나는 전기전도도 감소현상은 첨가된 Mg²⁺ 이온이 Li⁺ 자리 및 Nb⁵⁺ 자리로 치환됨으로 인하여 Li⁺ 자리에 있던 Nb⁵⁺ 이온의 양이 감소하고, 결국 Nb⁵⁺ 자리의 양이온 공공의 양이 감소함에 기인한 것이라고 사료된다. 즉, MgO(Mg²⁺)를 첨가함에 따라 charged carrier의 density는 증가하겠지만 양이온 공공의 양이 감소하기 때문에 이동도(mobility)는 현저히 낮아지게 되므로 charged carrier는 국부적인(localized) 성향이 되어 결과적으로는 전기전도도가 undoped LN 단결정에 비해 감소하게 된다고 사료된다.

MgO를 첨가한 경우와 마찬가지로 5 mol%의 ZnO를 첨가한 LN 단결정이 undoped LiNbO₃ 단결정에 비해 전기전도도가 감소하는 현상은 Zn이 Mg와 이온반경이 거의 비슷하고 원자가가 같으며 LN내에서 거의 동일한 분포계수를 가지는 등[10], 그 물리적 성질이 Mg와 매우 유사하다는 점에서 볼 때 MgO를 첨가한 경우로부터 유추하여 결론지을 수 있는데, Volk등[11]은 ZnO를 첨가한 LiNbO₃ 용액에서의 ZnO의 첨가량에 따른

phase matching 온도와 phase matching 각도 θ 의 측정을 통하여 역치점이 5 mol% 근처에 존재한다고 보고한 바 있다. 이러한 점들에 기초해 볼 때, ZnO를 첨가하였을 경우

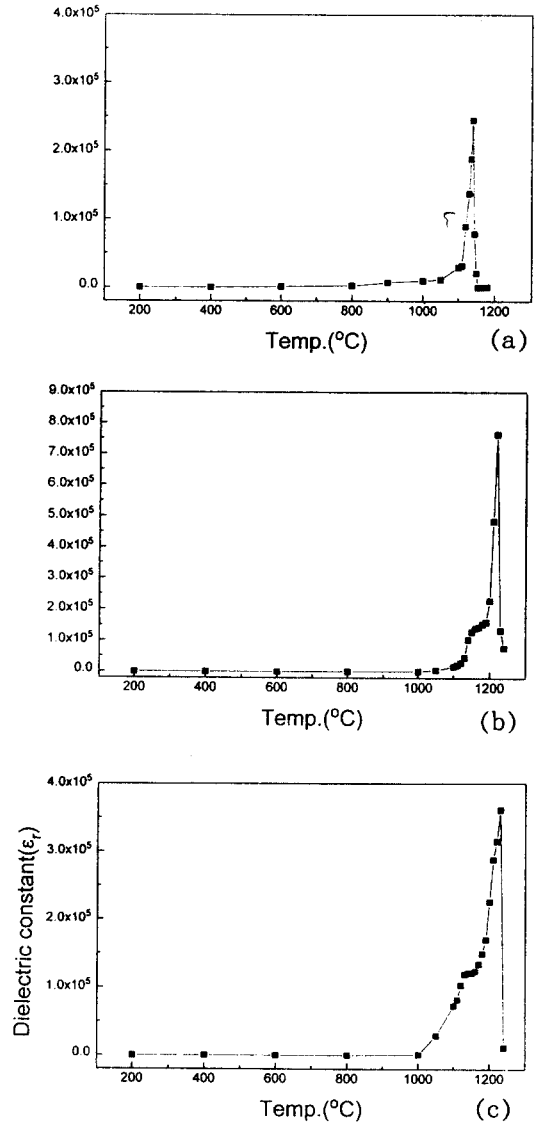


Fig. 2. Variation of dielectric constant (ϵ_r) of LiNbO₃ wafer with the temperature. (a) undoped, (b) 5 mol% MgO-doped and (c) 5 mol% ZnO-doped.

는 MgO 첨가의 경우와 동일한 기구에 의한 것이라고 추정된다.

3.2. 유전율 및 전이온도

Fig. 2는 고화된 분율이 서로 동일한 LN wafer들의 유전율 측정결과를 보여주는 그래프이다. 측정온도가 상온일 때 undoped LN의 경우에는 약 30, 5 mol%의 MgO를 첨가한 경우에는 34, 5 mol%의 ZnO를 첨가한 LN wafer는 약 40정도의 유전율을 나타내었고 유전손실($\tan \delta$)은 거의 0에 가까운 값을 나타내었다. 또한 상온에서부터 온도가 높아질수록 유전율이 완만히 증가하다가 1000 °C 근처에서부터 유전율이 급격히 증가하는 경향성을 나타내었으며 유전율이 최고치를 나타내는 전이온도는 undoped LN wafer의 경우에는 1140°C, 5 mol%의 MgO를 첨가한 LN wafer는 1220°C 그리고 5 mol%의 ZnO를 첨가한 LN wafer의 경우에는 1230°C 근처에서 나타나 LN에 5 mol%의 MgO 또는 ZnO를 첨가함에 따라 undoped LN에 비해 유전율이 증가하고 전이온도가 고온쪽으로 각각 80°C와 90°C정도 이동하였음을 확인하였다. 또한 성장된 결정들에 있어서 각각의 고화된 분율에서 준비한 wafer들의 전이온도를 측정하였고 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 그림에서 볼 수 있듯이 성장된 LN 결정들(undoped, 5 mol% MgO-doped and 5 mol% ZnO-doped)에서 고화된 분율에 따라 준비한 wafer들 간에는 전이온도의 변동이 거의 없이 일정하고 5 mol%의 ZnO를 첨가하였을 때의 전이온도가 가장 높았음을 알 수 있다.

일반적으로 LN의 전이온도는 조성과 밀접한 관련이 있고 Li_2O 의 함량 즉, Li/Nb의 비율에 의해 직접적인 영향을 받으며, Li_2O 의

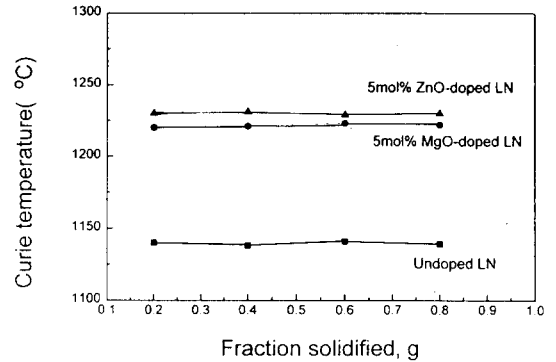


Fig. 3. Curie temperature fluctuation with the variation of the fraction solidified, g.

함량이 높아질수록 전이온도는 고온쪽으로 이동하게 된다[1-3]. 이전에 선행된 연구들에서 Li_2O 의 함량이 48.6 mol% (congruently melting composition)일 때 전이온도가 1140 ~ 1150°C의 온도범위에 존재함을 보고한 바 있으므로[8,9] 본 연구에서 육성한 undoped LN 단결정의 전이온도가 1140°C 근처에서 나타나는 것은 이와 일치하는 결과임을 알 수 있다.

MgO를 첨가한 LN 단결정의 경우, Rossner 등[12]은 전이온도가 Li_2O 의 함량에 따른 영향보다는 MgO의 첨가량의 함수임을 보고하였다. 그들은 MgO의 첨가량이 증가할수록 전이온도가 증가하다가 5~6 mol% 근처에서부터는 첨가량이 증가하여도 전이온도가 더이상 증가하지 않음을 보고하였다. 위에서 설명한 결함구조와 연관시켜 볼 때 이러한 전이온도 증가는 Nb^{5+} 자리의 양이온 공공의 량이 감소하기 때문이며 전이온도의 포화현상이 일어나는 역치를 기점으로 Mg^{2+} 의 doping mechanism이 변한다고 하였다. 따라서 본 연구에서 육성한 MgO를 5 mol% 첨가한 LiNbO_3 단결정의 전이온도가 1220°C 근처에서 존재하는 것으로 보아 이러한 경향과 일치하는 결과로 보여진다. 또한 각 결정

에서 고화된 분율(g)에 따른 전이온도의 변동치를 조사하였을 때 전이온도의 변동이 거의 없는 것으로 보아 본 연구에서 FZ법으로 육성한 결정들이 조성적으로 매우 균일함을 간접적으로 확인하였다.

또한 ZnO를 첨가한 LN 단결정이 undoped LN 단결정에 비해 전이온도가 고온쪽으로 이동하였던 점도 전기전도도의 경우와 마찬가지로 MgO와 ZnO가 LN 단결정내에서 치환되는 mechanism이 거의 동일하기 때문으로 사료된다.

3.3. 전기-기계결합계수

5 mol%의 MgO 또는 ZnO를 LN에 첨가함에 따라 공진주파수 및 반공진주파수가 shift되고, K_p 값이 조금 증가하는 양상을 나타내었다. Undoped LN wafer의 K_p 값이 0.105로 가장 낮았으며, MgO를 첨가한 LN wafer의 경우에는 0.126, ZnO를 첨가한 LN wafer가 가장 높은 K_p 값인 0.129를 나타내었다. 이 결과를 통하여 본 연구에서 육성한 LN 단결정 wafer들이 입력된 전기에너지 중에서 약 10~13% 정도를 기계적에너지로 전환하는 효율을 나타냄을 알 수 있었다.

3.4. 광투과율

Fig. 4 (a)는 가시광선 영역인 300~700 nm의 파장범위에서 그리고 Fig. 4 (b)는 적외영역에서의 측정된 undoped LN 및 5 mol%의 MgO 또는 ZnO를 첨가한 LN 단결정 wafer의 광투과율을 보여준다. 가시광선 영역 및 적외영역에서의 투과율은 각 wafer들(undoped, doped)에 따라 약간의 차이는 있지만 대략 75~80% 정도의 투과율을 나타내었다.

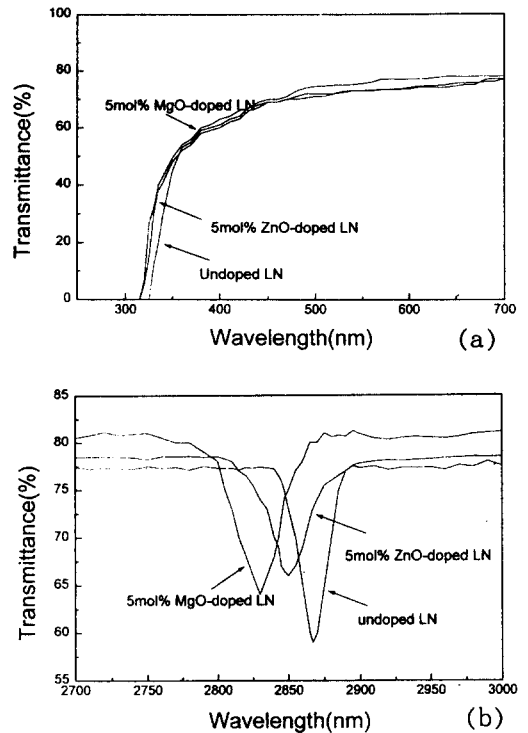


Fig. 4. Optical transmittance of LiNbO₃ wafer. (a) at visible region and (b) at IR region.

가시광선 영역에서 나타나는 undoped LN 및 5 mol%의 MgO 또는 ZnO를 첨가한 LN wafer의 흡수단(absorption edge)은 각각 325, 317, 312 nm에 존재하여 LN에 5 mol%의 MgO 또는 ZnO를 첨가하였을 때 흡수단이 단파장쪽으로 약 8~13 nm정도 이동하였음을 알 수 있었다. 또한 흡수단의 결과와 마찬가지로 OH⁻ 흡수band도 MgO와 ZnO를 각각 5 mol% 첨가함에 따라 단파장쪽으로 이동하였는데, undoped LN wafer의 경우 2867 nm, 5 mol%의 MgO를 첨가한 경우는 2830 nm, 5 mol%의 ZnO를 첨가하였을 때는 2853 nm에서 OH⁻ 흡수band가 나타남을 관찰하였고 ZnO를 첨가하였을 때는 MgO를

첨가한 시편 보다는 OH^- band가 이동하는 정도가 적은 양상을 나타내었다.

일반적으로 LN 단결정에서 일어나는 광손상의 원인이 되는 공간전하장을 형성하는 근원은 주로 전이금속 이온이며 가장 대표적인 전이금속은 Fe로 알려져 있다[13,14]. Fe 이온은 LN 결정 내에서 Li 자리에 치환되어 $(\text{Fe}_{\text{Li}})^{2+}$ 형태의 불순물로 존재하여 양전하를 가지므로 광전자를 포획함으로써 광전자의 광전도도를 감소시킨다. 역치이상의 MgO를 첨가할 경우에는 여분의 Mg가 Nb 자리를 차지하여 $\text{Mg}_{\text{Nb}}^{2+}$ 를 형성함으로써 Fe는 Li 자리에서 Nb 자리로 옮겨가고 $(\text{Fe}_{\text{Nb}})^{2-}$ 형태의 음전하 중심을 형성한다. Nb 자리를 차지한 Fe는 음전하를 가지므로 전하를 포획할 수 있는 Fe^{3+} 이온의 단면적이 감소하게 되고 광전자를 포획하는 acceptor로서의 특성을 잃게하여 광전자의 광전도도는 증가하게 되는 것이다.

한편, LN 단결정은 결정성장과정에서 분위기속에 존재하는 수소를 포획하여 OH^- 결함구조를 이루게 되고 이러한 OH^- 결함구조는 특정한 적외선 파장영역에서 흡수band를 형성하게 된다. MgO 첨가시 역치이상이 되면 Mg^{2+} 는 Nb자리를 차지하게 되고 강한 음전하 중심인 $(\text{Mg}_{\text{Nb}})^{3-}$ 를 형성하여 H^+ 이온이 이 음전하 중심의 주변에 모이게 된다. Mg^{2+} 와 Nb^{5+} 의 전기음성도는 각각 1.2, 1.7 이므로 Nb자리에 Mg가 치환되면 양이온과 주변 산소이온과의 결합력은 약해지는 반면에 O-H의 결합력은 증가하게 되고, OH^- 흡수band는 단파장쪽으로 이동하게 된다. 또한 Zn의 전기음성도도 1.65로 Nb 보다는 낮은 값을 가지지만 Mg 이온에 비해서는 상대적으로 높으므로 O-H 결합력이 Mg를 첨가하였을 경우보다 약하기 때문에 OH^- band가 이동하는 정도가 MgO를 첨가한 LN 결정에

비해 적다고 보여진다. 그러므로 이러한 OH^- 흡수band의 이동현상은 LN 결정내에 $\text{Mg}_{\text{Nb}}^{2+}$, $\text{Zn}_{\text{Nb}}^{2+}$ 이온이 형성되었음을 증명해주는 결과이며[15], MgO 또는 ZnO를 5 mol% 첨가함에 따라 LN 단결정의 광손상에 대한 저항성이 증진되었음을 간접적으로 확인시켜주는 결과라 할 수 있다.

3.5. 굴절율

Fig. 5는 500~1000 nm의 파장에서 측정된 굴절율의 변화를 보여준다. 파장이 증가함에 따라 굴절율값들이 포물선 형태를 나타내면서 감소함을 알 수 있다. 세 종류의 wafer 중에서 600 nm까지는 ZnO를 5 mol% 첨가한 LN wafer의 굴절율이 가장 높은 값을 나타내다가 파장이 1000 nm쪽으로 접근할수록 undoped LN wafer가 가장 높은 값을 나타내었다.

Fig. 6은 측정된 굴절율 값들을 $1/(n^2-1)$ 로 변환하여 각 파장에 대한 photon 에너지, $E^2(\text{eV}^2)$ 에 대하여 plot한 그래프이며 이 그래프를 linear fitting하여 LN결정 wafer들의 1064 nm, 656.3 nm(n_c), 587.6 nm(n_d), 486.1 nm(n_f)에서의 굴절율을 Wemple의 관계식[16]을 이용하여 계산하였으며 아래의 식(1)을 이용하여 LN 결정 wafer들의 Abbe number를 구하였다.

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

ν_b : Abbe number

n_c : refractive index at 656.3 nm

n_d : refractive index at 587.6 nm

n_f : refractive index at 486.1 nm

위의 식을 통하여 구한 Abbe number와

1064 nm에서의 선형굴절을 값을 Boling등 [17]이 제시한 비선형굴절율(n_2)의 경험식 (2)에 대입하여 비선형굴절율을 이론적으로 계산하였고 Table 1에 각 LN 결정들의 1064 nm, 656.3 nm, 587.6 nm, 486.1 nm에서의 굴절율과 Abbe number, 그리고 1064 nm에서의 계산된 비선형굴절율을 나타내었다.

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

n_2 : nonlinear refractive index at 1064 nm

n : linear refractive index at 1064 nm

ν : Abbe number

$K = 48$

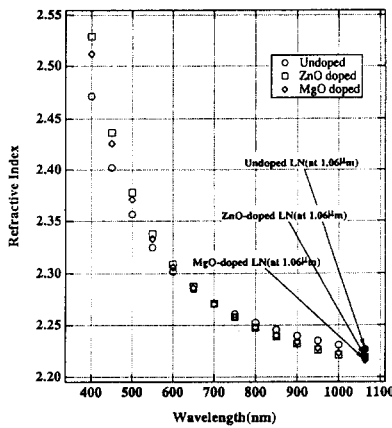


Fig. 5. Variation of the refractive indices of LiNbO₃ wafer with the wavelength.

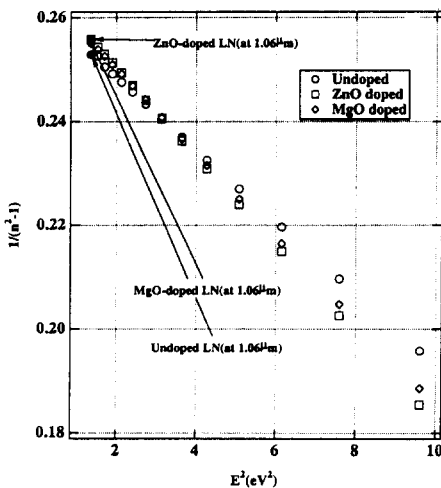


Fig. 6. Dependence of the refractive index on the photon energy of undoped, 5 mol% MgO or ZnO doped LiNbO₃ wafer.

측정치를 기초로 하여 1064 nm의 파장에서 계산된 선형굴절율은 undoped LN 단결정이 2.2262로 가장 높고, 5 mol%의 MgO를 첨가한 LN의 경우에는 2.2187, 5 mol%의 ZnO를 첨가한 LN 단결정이 2.2157로 가장 낮았으나, 비선형굴절율의 경우에는 이와는 반대로 5 mol%의 ZnO를 첨가한 LN 결정이 22.3946로 가장 높았고, 5 mol%의 MgO를 첨가한 LN은 21.524, undoped LN의 경우에는 16.1696의 순서로 낮아짐을 알 수 있었다. 이는 각 LN 결정에서 계산된 Abbe number때문인 것으로 사료되는데, undoped LN은 15.4418, 5 mol%의 MgO를 첨가한 LN은 12.6609, 5 mol%의 ZnO를 첨가한 LN은 12.2943의 Abbe number를 나타내었으며 undoped LN의 경우 가장 높은 Abbe number를 가짐으로 인해 분산이 가장 큰 성향을 나타내기 때문에 비선형굴절율이 가장 낮은 것으로 해석된다.

Fig. 7은 본 연구에서 성장된 LN 결정들의 선형굴절율과 비선형굴절율과의 관계를 다른 광학용 결정들에서 계산된 수치[18]와 비교한 것으로서 대부분의 다른 광학용 결정들에 비해 높은 비선형굴절율을 가짐을 확인할 수 있었고 실제 광학용 소자로의 응용이 가능하다고 사료된다.

Fig. 8은 성장된 LN 단결정에서 각각 서

Table 1

The calculated refractive indices (n_c , n_d , n_F and at 1064 nm) and Abbe number and nonlinear refractive indices (n_2) at 1064 nm of the LiNbO₃ crystals

Crystal	n_c (at 656.3 nm)	n_d (at 587.6 nm)	n_F (at 486.1 nm)	Refractive index at 1064 nm	Abbe number	n_2 (at 1064 nm)
Undoped LN	2.2827	2.3084	2.3673	2.2262	15.4418	16.1696
MgO doped LN	2.2862	2.3158	2.3901	2.2187	12.6609	21.524
ZnO doped LN	2.2849	2.3150	2.3920	2.2157	12.2943	22.3946

로 다른 고화된 분율에서 준비한 wafer의 굴절율을 632.8 nm의 파장에서 측정된 결과를 보여준다. 5 mol%의 ZnO를 첨가한 LN 결정 wafer의 굴절율이 가장 높았고 undoped LN wafer의 굴절율이 가장 낮음을 알 수 있으며, 각 LN 결정들의 고화된 분율에 대하여 약 10^{-3} 이하의 낮은 굴절율 변동치를 나타내었다.

Fig. 9는 각각의 LN wafer상에서 방사방향으로 10~12 point에서 굴절율을 측정하고, 그 측정치를 3차원적으로 mapping한 그림이다. 그림에서 보듯이 undoped LN wafer의 굴절율 변동폭이 가장 크고 5 mol%의 ZnO를 첨가한 LN wafer가 가장 적은 굴절율 변동치를 나타내었다. 따라서 LN에 MgO 또는 ZnO를 5 mol% 첨가함에 따라 LN 결정의 굴절율 변동량이 상대적으로 낮아지는 것을 알 수 있었다. Wafer의 방사방향으로의 굴절율 변동치 또한 고화된 분율에 대해 측정된 굴절율 변동치와 동일한 10^{-3} order를 나타내어 본 연구에서 FZ법으로 성장시

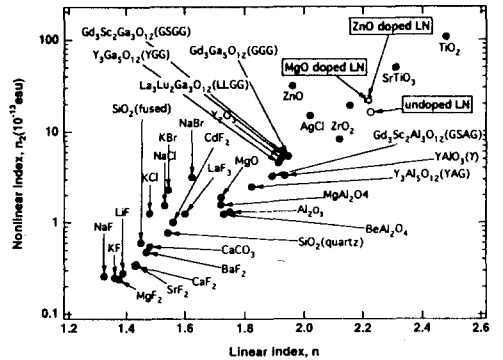


Fig. 7. Relationship between the linear and nonlinear refractive index.

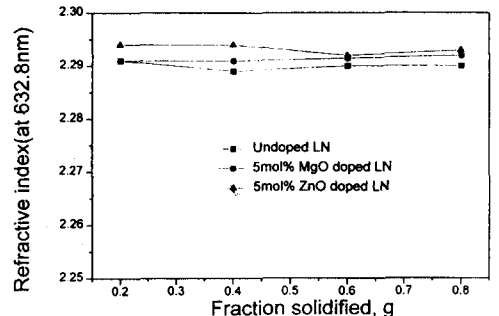


Fig. 8. Refractive index fluctuation with the variation of the fraction solidified, g.

킨 LN 단결정이 길이방향 및 방사방향에 대하여 광학적으로 균일한 특성을 나타냄을 확인하였다.

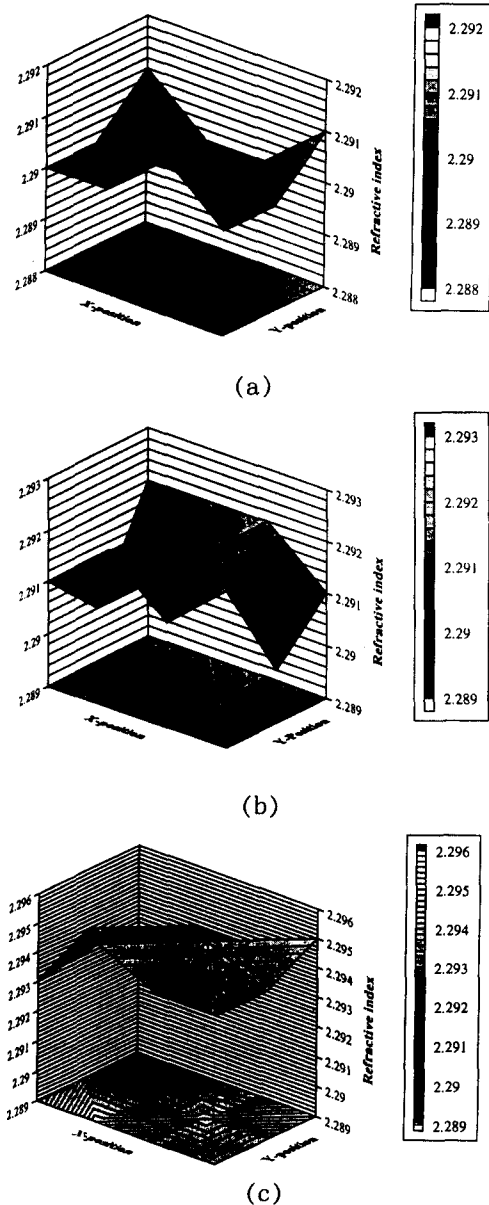


Fig. 9. 3-D mapping of the refractive index of LiNbO₃ wafer (a) undoped, (b) 5 mol% MgO-doped and (c) 5 mol% ZnO-doped.

4. 결 론

앞에서 서술한 바와 같이 FZ법으로 육성한 LN 단결정(undoped, 5 mol% MgO-doped and 5 mol% ZnO-doped)의 전기적 특성과 광학적 특성을 분석하였고 이를 통하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 5 mol%의 MgO 또는 ZnO를 첨가한 LN 단결정이 undoped LN 단결정에 비해 낮은 전기전도도를 나타내었고 이는 Mg²⁺ 또는 Zn²⁺ 이온이 LN 결정내에 치환되는 mechanism과 밀접한 관련이 있음을 알 수 있었다. 즉 여분의 Mg²⁺ 또는 Zn²⁺ 이온이 Nb 자리로 치환됨에 따라 전하보상을 일으키는 Nb 자리의 양이온 공공의 량이 감소하고 그 결과로 charged carrier의 mobility가 낮아지기 때문이라고 사료된다.

2) LN에 5 mol%의 MgO 또는 ZnO를 첨가하였을 때 LN 결정의 유전율이 증가하고 전이온도가 고온쪽으로 각각 80°C와 90°C 정도 이동함을 확인하였고, 이러한 현상 또한 MgO 또는 ZnO를 첨가함으로 인한 양이온 공공의 량이 감소함에 기인한 것으로 보여진다. 또 성장된 LN 결정의 고화된 분율에 따른 전이온도의 변동이 거의 없어 FZ법으로 육성한 LN 결정이 조성적으로 균일함을 알 수 있었다.

3) 광투과율 분석결과 MgO 또는 ZnO를 첨가함으로 인해 광흡수단과 OH⁻ 흡수band가 단파장쪽으로 이동함을 알 수 있었다. 특히 OH⁻ 흡수band의 이동은 LN 결정내에 Mg_{Nb}²⁺, Zn_{Nb}²⁺ 이온이 형성되었음을 증명해주는 결과로서 5 mol%의 MgO 또는 ZnO를 첨가함으로서 광손상에 대한 저항성이 증진되었음을 간접적으로 확인하였다.

4) FZ법으로 성장된 LN 결정의 고화된 분율 및 방사방향에 따른 굴절률 변동치가

10^{-3} 이하의 낮은 분포를 가져 광학적으로 균일한 물성을 나타냄을 확인하였고 측정된 선형굴절율을 기초로 하여 Abbe number 및 1064 nm에서의 비선형굴절율을 계산하였다. Undoped LN 결정은 16.1696, MgO를 첨가한 LN 결정은 21.524, ZnO를 첨가한 LN 결정은 22.3946의 비선형굴절율을 나타내어 5 mol%의 MgO와 ZnO를 각각 첨가한 LN 결정이 undoped LN 결정보다 더 높은 값을 가짐을 확인하였으며, 다른 광학용 결정들과 비교하였을 때 높은 비선형굴절율 값을 나타냄을 알 수 있었다.

5) 동일량의 MgO 또는 ZnO를 각각 첨가한 LN 결정의 전기적 특성 및 광학적 특성을 비교, 분석해본 결과 LN 결정에 대한 MgO와 ZnO의 첨가효과는 매우 유사함을 확인하였다.

참 고 문 헌

- [1] J.G. Bergman, A. Ashkin, A.A. Ballman, H.J. Levinstein and R.G. Smith, Appl. Phys. Lett. 12 (1968) 92.
- [2] Y. Limb, K.W. Cheng and D.M. Smyth, Ferroelectrics 38 (1981) 813.
- [3] I. Tomeno and S. Matsumura, J. Phys. Soc. Jap. 56 (1987) 163.
- [4] H. Cho, K.B. Shin and K.H. Auh J. Kor. Assoc. Crystal Growth 6 (1996) 368.
- [5] S.C. Abrahams and P. Marsh, Acta Crystallogr. B42 (1986) 61.
- [6] P.K. Gallaper and H.M. O'Bryan, J. Am. Ceram. Soc. 71 (1988) C56.
- [7] J. Koppitz, O.F. Schirmer and M. Wohlecke, Ferroelectrics 92 (1989) 628.
- [8] B.C. Grabmaier, W. Wersing and W. Koestler, J. Crystal Growth 110 (1991) 339.
- [9] B.C. Grabmaier and F. Otto, J. Crystal Growth 79 (1986) 682.
- [10] A. Rauber, in Current Topics in Materials Sci. (Elsevier, Amsterdam, 1978) p. 550.
- [11] T.R. Volk, V.I. Pryalkin and N.M. Rubinina, Opt. Lett. 15 (1990) 996.
- [12] W. Rossner, B.C. Grabmaier and W. Wersing, Ferroelectrics 93 (1989) 57.
- [13] Y. Ohmori, M. Yamaguchi, K. Yoshino and Y. Inushi, Jap. J. Appl. Phys. 18 (1979) 79.
- [14] E. Krazig and R. Orłowski, Optical and Quantum Electronics 12 (1980) 495.
- [15] 김비오, 김병국, 윤종규, 노지현, 한국 결정성장학회지 5 (1995) 1.
- [16] S.H. Wemple, J. Chem. Phys. 67 (1977) 2151.
- [17] N.L. Boling, A.J. Glass and A. Owyong, IEEE J. Quantum Electron QE-14 (1978) 601.
- [18] R. Adair, L.L. Chase and S.A. Payne, Phys. Rev. 39 (1989) 3337.