

Poling된 실리카 유리의 2차비선형광학효과와 공간전하분극의 관계

신 동 욱

한양대학교 세라믹공정연구센터 무기재료공학과
(1999년 9월 27일 접수)

Induced Second Order Optical Nonlinearity in Thermally Poled Silica Glasses

Dongwook Shin

Ceramic Processing Research Center,
Dept. of Ceramic Engineering, Hanyang University, Seoul, 133-791, Korea
(Received September 27, 1999)

초 특

실리카 유리의 전기이완 혹은 유전이완현상은 최근 실리카 유리에서 thermal poling을 통해 유도된 2차비선형광학효과의 원인을 파악하기 위한 기초 연구로 중요성이 부각되고 있다. 실리카 유리에 높은 전압을 가하는 thermal poling 공정 중에는 실리카 유리 내의 전하가 이동함으로써 공간적으로 전하의 불균일한 분포가 발생하게 되고 이러한 현상이 실리카 유리의 2차비선형광학효과와 깊은 연관성이 있는 것으로 알려져 있다. 따라서 광섬유의 클래딩이나 코어 재료로 쓰이는 여러 종류의 실리카 유리에 대하여 thermal poling 공정에서와 같이 DC 전압을 가하고 시편에서 발생하는 전기이완현상을 측정하여 이를 공간전하분극 이론을 이용하여 유전손실로 변환하여 2차 비선형 광학 효과를 측정하는 Second Harmonic Generation(SHG) 결과와 비교하였다. 본 실험에서 관찰된 바에 의하면 실리카 유리에서 발생하는 공간전하분극에 의한 전기이완 혹은 유전이완 현상의 온도, 전압의존성은 실리카 유리에서 관찰되는 SHG 강도의 온도, 전압의존성을 설명할 수 있는 것으로 밝혀졌다.

ABSTRACT

The cause of Second Harmonic Generation(SHG) in thermally poled silica glass is suggested based on the electrical and dielectric relaxation measurements. The absorption currents as functions of time were measured for various types of silica glasses and analyzed by the theory of Space Charge Polarization. Space charge polarization occurs when an ionic conducting material is subjected to dc electric field with blocking electrode. Thermal poling performed to induce SHG in silica glass is basically identical to the process generating space charge polarization. Hence, it was found that generation, removal, reproduction, and temperature dependence of SHG in poled silica is directly related to those of space charge polarization. It turned out that the fundamental parameters governing the SHG in poled silica are charge carrier concentration and mobility. Based on the theory of space charge polarization and experimental results of electrical relaxation, the method to increase the intensity of SHG is proposed.

Key words : Silica, Poling, SHG, Electro-optic, Polarization, Relaxation

1. 서 론

실리카 유리는 일반적으로 단지 빛이 전파되는 매질로서의 역할만 담당하는 수동형 광학재료로 인식되어져 왔으나 높은 강도의 레이저 빛이나 장거리 광통신에서는 실리카 유리가 가지고 있는 비선형 광학 특성이 알려져 있으며, 이미 솔리톤(soliton) 통신과 같은 분야에서는 이를 응용하고 있다.¹⁾ 그런데, 1991년에 미국 New Mexico 대학의 Myers 등²⁾이 poling된 실리카 유리에서의 비선형 광학 효과를 학계에 발표함으로써 실리카 유리의

새로운 응용에 대한 관심이 증대되기 시작했다. 3차원적으로 균일(isotropic)한 재료는 centrosymmetry가 있으므로 2차 비선형 광학효과가 없다.³⁾ 실리카 유리도 균일한 재료이므로 2차 비선형성이 없을 것으로 예측이 되며, 실제로 $\chi^{(2)}$ 값이 10^{-6} (pm/V) 정도로 매우 낮다. 그러나 실리카 유리에 약 200~300°C 정도의 온도에서 강한 전압(수 kV)을 가한 후, 전기장을 가한 상태에서 상온으로 냉각시키면 영구적인 2차 비선형 광학 효과가 유도되는 것으로 보고되어 있다.²⁾ Myers 등에 의해 보고가 있는 후, 현재 까지 실리카 유리에서 2차 비선형 광학효과를 증대시키

기 위한 노력이 진행되어 왔는데, 실리카 유리에 hydroxyl 농도가 높아질수록 2차 비선형 광학효과가 증대되고,⁴⁾ poling 시 자외선을 동시에 조사하면 2차 비선형 광학효과가 급격히 증대되어 $x^{(2)}$ 값이 5.9 (pm/V)에 이르는 것으로 보고되어 있다.^{5,6)}

실리카 유리에서 2차 비선형 광학 현상이 발생하는 원인으로서는 크게 두 가지 기구가 제안되어 있다. 가장 유력한 기구는 강한 전기장에 의한 공간전하분극(space charge polarization)의 발생이다.^{7,8,9)} 실리카 유리는 이온 전도성을 가진 재료로서, 상온에서는 약 10^{-20} (Ωcm)⁻¹ 정도로 전기전도도가 매우 낮아 매우 우수한 절연체이다. 그러나 실제로 전류량이 작기는 하나 전기장이 가해졌을 때 전하의 움직임이 존재한다. 전류를 흘리는 전하나르케는 Na^+ 와 같은 알칼리 이온이나, H^+ , H_3O^+ 와 같은 이온들로 알려져 있다. 이러한 실리카 유리에 금속 전극과 같은 차단전극(blocking electrode)을 이용하여 전기장을 가하면 양극 쪽의 실리카 유리 표면에 공간전하분극이 발생한다. 이러한 공간전하분극은 표면으로부터 수 μm 의 매우 짧은 영역에서 발생하므로 이 영역에서 발생하는 전기장은 매우 크다. 이러한 큰 전계 하에서는 3차 비선형 광학 효과에 의한 주파수 2배수 성분이 발생하고 2차 비선형 광학 계수가 다음과 같은 식에 의해 유도된다

$$P_{2\omega} = \epsilon_0 \chi_{\text{eff}}^{(2)} E_{\omega} E_{\omega} \quad (1)$$

$$\chi_{\text{eff}}^{(2)} = 3\chi^{(3)} E_{\text{dc}} \quad (2)$$

여기서 ϵ_0 는 진공의 유전율, $P_{2\omega}$ 는 주파수 2배수 성분의 분극 벡터이고, $\chi_{\text{eff}}^{(2)}$ 는 유도 2차 비선형 광학 계수, $\chi^{(3)}$ 는 3차 비선형 광학 계수, E_{ω} , E_{dc} 는 각각 입사파에 의해 인가된 전기장과 공간전하분극에 의해 발생된 전기장을 의미한다.

또 하나의 발생 기구는 유도된 비선형 광학 효과가 실리카 유리 내의 쌍극자의 구조와 관련이 있으며 이 쌍극자 구조는 실리카 유리 내부의 결함(Ge E' center, 산소 기공, 등)과 관련이 있다는 실험 결과를 뒷받침하기 위하여 제안된 것이다.¹⁰⁾ 앞서 설명한 공간전하분극에 의한 비선형성과는 달리 시편 전체에서 고르게 발생하는 것으로서, 고온 고전압 하에서 실리카 유리 전체의 유전 쌍극자 분극이 발생하고 산소기공과 같은 구조적 결함이 생성되면 분극 모멘트가 변화하므로 비선형 광학 효과도 변화한다는 모델이다. 그러나 이 모델은 아직 이를 뒷받침할 만한 실험적 근거가 매우 부족한 상태이다.

실리카 유리에서 2차 비선형 광학 현상이 발생한다는 것은 실리카 유리를 이용하여 광스위치를 제작할 수 있음을 의미하는 것이다. 실리카 유리는 현재의 기술로 메

우 저렴하고도 안정된 물성을 가지는 상태로 용이하게 생산되고 있어 만약 실리카 광섬유를 이용한 스위치 소자가 개발된다면 광통신망에 사용되는 광스위치의 가격을 대폭 낮출 수 있다. 또한 현재 광학소자 제작의 대체인 집적형 광학소자의 제작에 있어서 LiNbO_3 결정을 사용할 경우 실리카 소자와 동시에 집적하는 것이 매우 어렵기 때문에 대체 재료를 개발하는 것이 절실히 요구되고 있으나 LiNbO_3 결정과 같이 광전계수가 크고 소자 제작에 대한 지식이 축적된 재료를 발견하지 못하고 있다. 만약 실리카 유리에서 LiNbO_3 결정 정도의 광전계수가 유도될 수 있다면 이는 소자의 접촉손실, 광소자의 집적 공정, 소자의 가격, 등 여러 면에서 혁신을 몰고 올 가능성이 높으며, 특히 집적형 광학소자 분야에서 급속한 진전을 가져와 광통신이 대중화를 가로 막고 있는 커다란 장애물의 하나를 제거하게 될 것으로 예측된다. 현재까지 발견되어 온 실리카 유리에서의 비선형 광학 효과 유도 연구는 매우 고무적인 것으로 Fujiwara 등^{5,6)}에 의해 보고된 $x^{(2)}$ 값이 안정적으로 재현될 수 있도록 UV poling의 효과에 대한 정확한 규명이 이루어지고 광섬유나 집적광학소자의 Poling을 위한 공정이 개발된다면 실리카 광스위치는 실현 가능한 일이라 사료된다. 실제로 최근 Fujiwara 등^{5,6)}에 의해 보고된 Mach-Zehnder형 광섬유 스위치의 작동 조건은 실질적으로 이를 소자화하여 현장에서 이용할 수 있을 정도로 매우 우수한 특성을 보였으며 약 10 cm의 광섬유를 사용할 경우 약 10(V) 정도의 구동전압으로도 작동이 가능함을 입증하였다.

본 고에서는 실리카 유리에서 비선형 광학효과를 유도하기 위한 공정인 고온 thermal poling을 행할 때, 전기장 하에서 실리카 유리의 거동을 연구하기 위하여 dc 전기장 하에서 실리카 유리가 보이는 전기 이완(electrical relaxation)을 측정하여 분석하고 이를 이용하여 유전 이완(dielectric relaxation) 현상을 밝혀냄으로써 실리카 유리에서 비선형성이 발생하는 재료적 변화에 대하여 고찰하였다.

2. 실험방법

실리카 유리의 전기이완 현상을 관찰하기 위한 실험에 사용된 시편은 Table 1과 같다. 사용된 시편은 모두 합성 실리카로서 통상 금속 불순물이 적으며, III형인 Suprasil 2 실리카 유리는 IV형인 Suprasil W2 시편에 비하여 Hydroxyl(OH-)의 농도가 높은 것이 특징이다.

시편을 $1 \times 1 \text{ cm}^2$ 크기로 자르고 CeO_2 분말로 광학적 등급까지 연마하였다. 연마 시 발생하는 응력과 이 응력에 의해 축진된 물분자의 확산으로 인해 시편 표면에 화학적, 구조적 변화가 발생하게 된다.¹¹⁾ 이러한 표면층은

Table 1. Glass Type, Selected Composition (ppm by weight), and Fictive Temperature ($^{\circ}\text{C}$) of Samples used in the Experiment. Type III Glass by Hydrogen-Oxygen Flame Hydrolysis of SiCl_4 . Type IV by Plasma Fusion Process of SiCl_4 . Fictive Temperatures Shown in the Table are for As-received Samples and Measured from the Peak Position of the 2260 (cm^{-1}) Fundamental Structural Bands in the FTIR

Glass	Glass Type	Na	K	Li	Cl	Al	OH	T_f
Suprasil 2	III	0.04	<0.01	<0.05	-	0.1	1200	991
Suprasil W2	IV	0.04	<0.01	<0.05	~240	0.1	5	1052

전기적, 유전적 특성을 측정하는데 오류를 발생시킬 수 있으므로 식각에 의해 제거되었다. 준비된 평판형 시편의 두께는 통상 50~150(μm) 정도였으며, sputtering으로 금속(Au 또는 Au/Pd) 전극을 양극, 음극, guard ring의 형태로 각각 증착하였다.¹²⁾ guard ring은 실리카와 같이 전도도가 극히 낮은 시편의 경우 발생할 수 있는 표면전류에 의한 오류를 방지하기 위하여 증착되었다. 시편의 전기이완은 dc 흡수전류법(absorption current method)에 의하여 측정되었으며 자세한 실험방법은 출판된 저자의 논문의 방법과 동일하다.¹³⁾

전기이완은 온도범위 100~400 $^{\circ}\text{C}$ 에서 측정되었으며 가해진 전기장은 실리카 유리의 유전과피전압 보다 10배 이상 낮은 10^5 (V/cm) 이하로 하여 실리카 유리 내의 이온전도성에 의한 전도도를 측정할 수 있도록 하였다. 시편 이외의 측정 장치를 통해 발생할 수 있는 누설전류를 측정 후, 충전전류(charging current)와 방전전류(discharging current)를 연속적으로 측정하였다. 측정방법 및 데이터 처리 방법은 저자의 논문에서 설명된 방법과 동일하다.¹⁴⁾

3. 결과 및 고찰

3.1. 실리카 유리에서의 공간전하분극과 SHG의 관계

Thermal poling을 거친 실리카 유리 시편이 보이는 SHG의 거동은 본 연구에서 얻어진 전기이완 혹은 공간전하분극의 거동과 매우 유사한 점이 발견된다.

첫째, Myers 등에 의해 보고된 바와 같이²⁾ 실리카 시편에서는 SHG가 양극 쪽의 얇은 표면층에서만 관찰된다. 이 점은 앞서 설명한 바와 같이 양극 쪽의 얇은 표면층에서만 전하소진층이 생성되고 이 부분에 높은 전기장이 잔류하게 되어 이 전기장이 실리카 유리의 광학적 균일성(중심대칭성 : centrosymmetry)을 깨고 따라서 2차 비선형 광학 효과가 발생하게 되거나 혹은 높은 전기장과 3차 비선형 광학 효과에 의한 2차 비선형 효과가 식(2)에 의해 정의되는 바와 같이 발생하게 된다는 가설로서 설명이 가능하다.

둘째, thermal poling된 시편의 표면을 식각하여 공간전하분극이 발생한 표면층을 서서히 제거하면서 SHG의

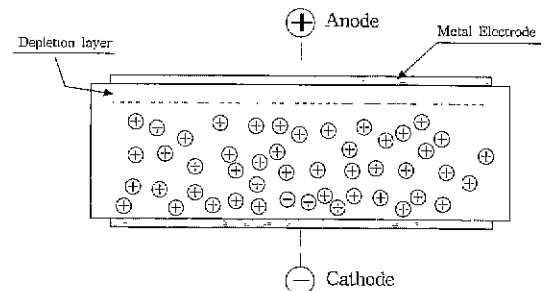


Fig. 1. Schematic illustration of the formation of depletion layer during the thermal poling of silica glasses.

강도를 측정하면 식각두께 d 에 대하여 $\exp(-\alpha d)$ 의 의존성을 보이는 것으로 보고되어 있다.²⁾ 공간전하분극에 의해 Fig. 1에 나타난 것과 같은 전하분포를 가진 분극층이 형성되고 이 층으로부터 SHG가 발생한다고 가정한다면, 이 층이 표면으로부터 제거될 경우 SHG의 강도도 감소하게 될 것이다. 따라서 앞서 밝힌 식각 실험에서 관찰된 현상은 공간전하분극에 의한 비선형광학효과와 발생으로 설명될 수 있다

셋째, thermal poling에 의해 생성된 비선형광학효과는 고온 열처리에 의해서 제거될 수 있다.^{2,15)} 이러한 현상도 실리카 유리에서 SHG가 공간전하분극에 의해 발생한다고 가정하면 설명될 수 있는데, 고온 열처리 중에 thermal poling에 의해 형성된 불균일한 전하분포가 원래의 균일한 분포로 회복하면서 시편 내에 잔류한 전기장은 사라지게 되고 따라서 비선형성도 사라지게 된다.

넷째, thermal poling에 의해 증대되는 SHG의 강도는 시간에 대한 $-\exp(-t/\tau)$ 함수로 표현될 수 있으며, 이 때의 이완시간 τ 가지는 활성화에너지는 실리카 유리에서의 전기전도도의 활성화에너지와 유사한 값을 가진다.¹⁵⁾ 즉 SHG의 거동은 실리카 유리 내의 이온 전도에 의해 결정된다.

위에서 설명한 바와 같이 실리카 유리에서 관찰되는 SHG 혹은 비선형광학효과가 보이는 거동들은 공간전하분극의 거동과 매우 유사하며 공간전하분극이 SHG가 발생하는 기구로 가정할 때 잘 설명되어 질 수 있다.

Thermal poling 공정과 같이 실리카 유리에 높은 직류 전기장이 인가되면 실리카 유리는 유전체이므로, 흡수전

류가 시간에 따라 대체로 지수함수적으로 감쇄한다. 이러한 흡수전류로부터 공간전하분극이 발생하는 과정에 대한 정보를 얻어낼 수 있는데, 실리카 유리에서의 흡수전류 측정과 그 결과에 대해서는 저자에 의해 발표된 바 있다.¹¹⁾ 정리하면 실리카 유리의 흡수전류는 I형 이완과 II형 이완을 보이며 상대적으로 긴 시간 영역에서 관찰되는 II형 이완이 공간전하분극에 의한 것이라는 것이다. 실리카 유리의 흡수전류(absorption current)로부터 유전손실을 구하는 것은 식 (3)에 주어진 Hamon의 식¹⁶⁾을 이용하면 가능하다.

$$\epsilon'' = \frac{\sigma_a(0.1/f)}{2\pi f \epsilon_0} \quad (3)$$

여기서 σ_a 는 $\sigma(t)-\sigma_{dc}$ 로 정의되며, 시간에 따른 전기전도도의 변화에서 dc 전도도 성분을 뺀 것이다.

이 식에 의해 계산된 유전손실을 온도별로 그려보면 Fig. 2¹¹⁾와 Fig. 3과 같이 나타나며, Suprasil 2 실리카 유리의 경우 155°C 부근에서, Suprasil W2의 경우 200°C 근처에서 유전손실이 최대값을 보인다. 앞서 설명한 바대로 II형 전기이완은 공간전하분극에 의해 발생하며, II형 전기이완에 의해 발생하는 유전손실이 최대치를 보이는 현상은 thermal poling에 의해 생성된 실리카 유리의 2차 비선형 광학효과를 측정하는 SHG 강도와 깊은 관련이 있을 것으로 판단된다. 실제로, Nasu 등에 의해 보고된 바¹²⁾에 의하면, 각기 다른 온도에서 thermal poling을 거친 실리카 유리 시편에서 SHG 빛의 강도는 일정한 온도에서 최대값을 보이는 피크의 형태를 이루는 것이 관찰되었다. 즉 thermal poling 시 여타의 조건이 동일하더라도 thermal poling 온도에 따라 유도된 비선형

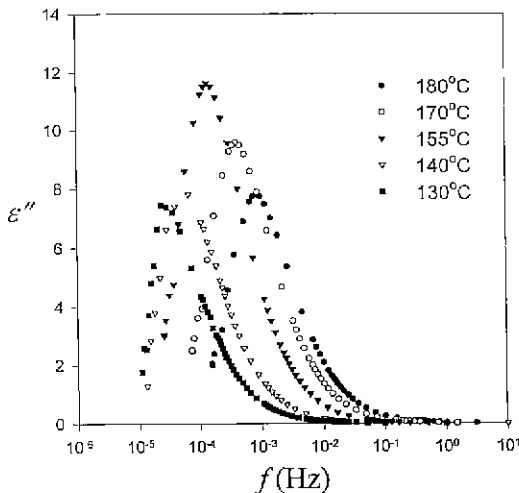


Fig. 2. Dielectric loss (ϵ'') at various temperature for Suprasil 2 (type III) silica glass.

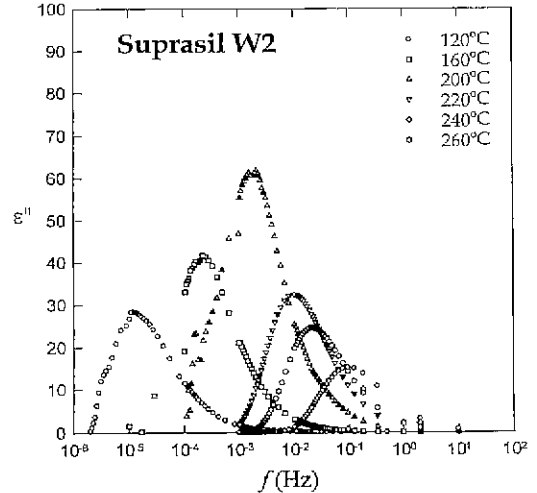


Fig. 3. Dielectric loss (ϵ'') at various temperature for Suprasil W2 (type IV) silica glass.

성의 크기는 큰 차이를 보이는 것으로 관찰되었다. 이러한 피크형 온도의존성은 본 실험의 결과에서 관찰된 유전손실의 변화와 유사하며, 이는 thermal poling에 의한 비선형 광학효과가 공간전하분극에 의한 현상이라는 가정에 대한 또 다른 증거라고 믿어진다. 그러나 유전손실이 최대값을 보이는 온도(Suprasil W2의 경우 약 200°C, Suprasil 2의 경우 약 155°C)와 문헌상에 보고된 SHG 강도가 최대값을 보이는 온도(약 280°C)는 차이가 있다. 이러한 차이의 원인은 사용된 시편의 종류가 다르고, thermal poling 시 가해진 전기장의 강도가 다르기 때문이라고 사료된다. 즉 다른 실리카 유리는 전기장에 의해 이온 전도가 발생할 때 각기 다른 환경을 가지게 되며, 따라서 공간전하분극이 발생하는 환경도 상이하게 됨을 의미한다.

공간전하분극에 의한 유전손실이 최대치를 보이는 현상은 공간전하분극의 이론적인 모델^{17,18)}을 통해 유전손실을 계산함으로써 이론적 모델을 통해 재현할 수 있었다. 공간전하분극에 의한 유전상수(복소유전상수의 실수부, ϵ')는 다음과 같이 표현된다.

$$\epsilon' = \epsilon_\infty + \frac{2\epsilon_\infty(D^2 K_1^2 / \omega^2 L)}{1 + (2 + \rho)^2 (D^2 L^2 / \omega^2 L^2)} \quad (4)$$

$$K_1^2 = \frac{n_0 e^2}{k T \epsilon_0 \epsilon_\infty} \quad (5)$$

여기서 e 는 기본전하량이며, k 는 Boltzmann 상수이다. 식 (4)에서 ρ 는 실리카 유리와 금속전극 사이의 계면이 가지는 차단상수(Blocking parameter)이다. 차단상수는 계면의 차단성을 나타내는 값으로, 완전한 차단 계면

(blocking interface)에 대해서는 무한대의 값을 가지며 완전한 비차단 계면(non-blocking interface)에 대해서는 0의 값을 가진다. 이 차단계수를 특정한 시편과 전극에 대하여 정량적으로 측정할 수 있는 방법은 없으며, 단지 측정된 전기이완곡선으로부터 추측할 수 있는 방법은 저자에 의해 제안된 바 있다.¹⁹⁾ ϵ''_{max} 은 이완주파수에서의 유전상수 ϵ' 에 비례하므로 ϵ' 의 온도 의존성은 곧 ϵ''_{max} 의 온도 의존성과 같은 경향을 가진다고 할 수 있다. 식(4)에서 차단계수 ρ 와 전기전도도 σ_{dc} 의 온도 의존성을 일반적인 온도활성반응식(Arrhenius 식)으로 가정하면,

$$\rho = \rho_0 \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right) \tag{6}$$

$$\sigma_{dc} = \sigma_0 \exp\left(-\frac{\Delta Q}{RT}\right) \tag{7}$$

와 같이 표현할 수 있고 이 식들을 식(4)에 대입하여 정리하면,

$$\epsilon'(T) = \frac{2\sigma_{dc}^2(T)}{K_1(T)\epsilon\epsilon_0\omega^2L} \left[1 + \frac{\sigma_{dc}^2(T)}{K_1^2(T)\epsilon^2\omega^2L^2}\right]^{-1} (2 + \rho(T))^2 \tag{8}$$

와 같이 표현된다. Fig. 4는 식(8)에 의해 Suprasil W2 실리카 유리($\Delta Q= 26.64$ kcal/mol, $\sigma_0=0.567$)에 대하여 계산된 결과를 나타낸 그림이다. 이 때 사용된 인자들의 값은 $\omega=10^4$, $\epsilon_\infty=3.7$, $L=100(\mu\text{m})$, $n_0=0.04$ (ppm

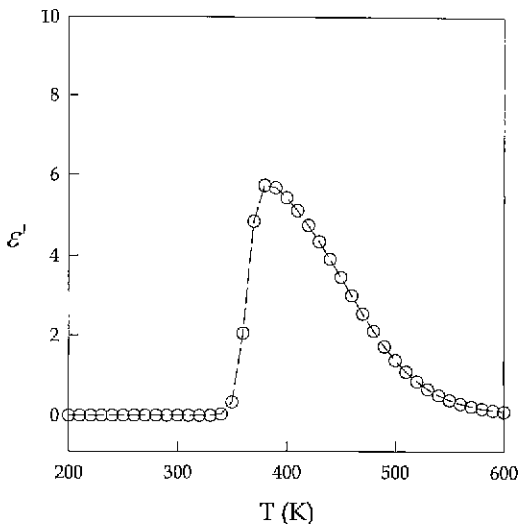


Fig. 4. Dielectric constant for Suprasil W2 silica glass as a function of temperature.

wt)였다. 또 $\rho_0=10^5$, $\Delta E=11$ (kcal/mol), 온도 $T=500(K)$ 를 가정하였을 때, 차단상수는 1.9로 계산되었다. 차단상수는 실리카 유리와 금속전극 사이의 계면에서 발생하는 전기화학적 반응 속도에 비례하는 상수인데, 이 상수에 대한 값은 본 연구에서 사용한 실리카 유리와 금속 전극에 대하여 알려진 바가 없으므로 계산된 값이 실험적으로 측정된 결과와 유사하게 될 수 있도록 ρ_0 와 ΔE 의 값을 가정하였다. 앞서 설명한 바와 같이, 전기전도도와 차단상수가 가지는 온도 의존성에 의해 ϵ' 혹은 ϵ''_{max} 은 일정한 온도에서 최대값을 보이게 된다.

이상에서 살펴본 바와 같이 공간전하분극 이론을 이용하여 실리카 유리에서 발생하는 유전분극을 분석함으로써 유전상수의 온도 의존성이 thermal poling 시 생성되는 SHG 강도의 온도 의존성과 동일한 경향을 보임을 증명하였다. 이는 thermal poling에 의해 유도되는 실리카 유리의 비선형광학효과가 공간전하분극 현상으로 잘 설명될 수 있음을 증명하는 것이라 할 수 있다.

3.2. 공간전하분극과 SHG의 전압의존성

Fig. 5는 공간전하분극에 의한 전류밀도 감소를 측정 한 결과로서, 일정한 시간에서 시편에 흐르는 전류밀도를 가해진 전기장의 함수로 측정 한 것이다. 가로축은 전기장에 dc 전기전도도를 곱하여 공간전하분극이 발생하기 전의 전류밀도를 표시한 것으로($j_{dc}=\sigma_{dc}E$). 이 값은 σ_{dc} 가 물질상수이므로 가해진 전기장에만 비례한다 또 세로축은 실제의 전류밀도(j)를 공간전하분극이 발생하기

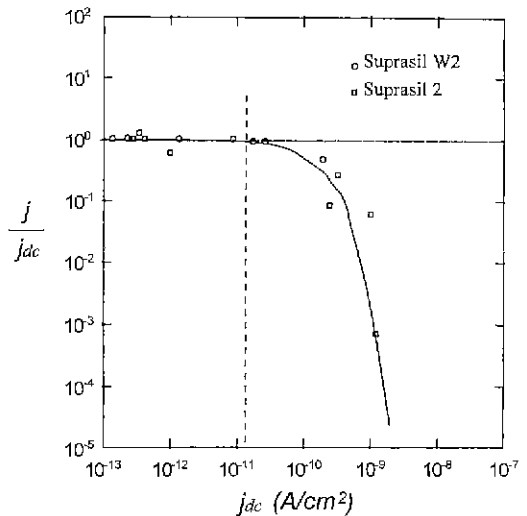


Fig. 5. The variation of current density j as a function of dc steady state current density. This result was selected from synthetic silica glasses, Suprasil 2 and Suprasil W2. Current density was normalized with current density calculated from dc conductivity ($j_{dc}=\sigma_{dc}E$).

전의 전류밀도(j_{dc})로 나눈 값으로 만약 공간전하분극이 발생하면 값이 1로부터 감소하게 된다. 결과에서 보듯이, 낮은 전기장 하에서는 일정 시간이 경과한 후에도 공간전하분극이 발생하지 않으나, 높은 전기장 하에서는 큰 공간전하분극을 보인다. 즉 비선형성을 측정하기 위해 만들어진 실리카 시편은 일정한 온도에서 일정한 시간 동안 thermal poling을 거치게 되고 이 경우 인가된 전압이 높아질수록 발생하는 공간전하분극의 정도는 커지게 된다. Fig. 5에 나타난 전류밀도는 공간전하분극이 진행된 정도를 나타내는 척도가 될 수 있고, 이러한 전기장 의존성은 Myers 등에 의해 보고된 SHG의 전압의존성 결과를 설명할 수 있다고 판단된다. Myers 등은 SHG의 강도가 $(V^{3/2})^2$ 혹은 $(V^{3/2})^{1.5}$ 에 비례하는 관계로 해석하였으나 실제로 그들의 데이터에서도 단순한 지수함수적 관계를 따르지는 않는 것이 나타나 있으며, 따라서 지수함수라기 보다는 Fig. 4의 결과와 같은 변화를 보인다. 이러한 전압 혹은 전기장 의존성도 사용된 시편에 따라 정량적인 결과는 매우 다를 것으로 판단되지만, 본 연구의 결과는 정성적인 범위에서 SHG의 전압의존성과 유사한 경향을 보인다고 생각된다. 이러한 결과는 thermal poling을 거친 실리카 유리의 비선형성은 공간전하분극의 거동을 따라 발생한다는 것을 다시 한번 증명한다고 사료된다.

3.3. SHG에 대한 재료적 인자의 영향

Thermal poling에 의해 발생하는 실리카 유리에서의 SHG는 앞서 제시한 실험적인 결과를 고려해 볼 때 공간전하분극에 의한 것이며, SHG의 강도 혹은 2차비선형성의 정도는 thermal poling 시 발생하는 유전이완의 크기에 의해 예측될 수 있음을 밝혔다. 저자는, 실리카 유리 내의 이온 농도는 공간전하분극에 의한 유전이완강도(dielectric relaxation strength)를 결정하며, 이온의 이동도는 공간전하분극이 발생하는 속도를 결정한다고 밝힌 바 있다.¹⁹⁾ 따라서 알카리 이온의 농도가 높은 실리카 유리가 높은 SHG 강도를 보일 것으로 판단된다. 그러나 알카리 농도가 매우 높은 silicate 유리의 경우 이와 같은 논리가 적용될 수 있을지는 의문인데, 그 이유는 발생하는 SHG의 강도는 전하 소진층이 가지는 전기장의 세기뿐만 아니라 소진층의 두께에 의해서도 결정되기 때문이다. 즉 소진층의 두께가 SHG의 정합길이(coherence length)와 일치할 때 SHG를 통해 생성된 광파가 소멸간섭을 일으키지 않고 SHG가 효율적으로 발생하므로 thermal poling된 유리 시편이 비록 높은 이온 농도를 가지고 있어 큰 유전이완강도를 보이더라도 소진층의 두께가 적절하게 형성되지 못하면 발생하는 SHG의 강도는 약할 수 있다. 즉, 실리카 유리에서 발견된 SHG에 대한

최초의 보고²⁰⁾는, 전하소진층의 두께가 SHG의 정합길이와 유사하게 형성될 수 있도록 실리카 유리의 전하이동도와 인가된 전압, 온도, 등의 실험 조건이 유연히 조성되어 발견하게 된 것으로 추측된다.

4. 결 론

Thermal poling에 의해 유도되는 실리카 유리의 2차비선형광학효과는 광소위치로서의 응용성이 매우 높아 많은 관심을 끌고 있으며 비선형광학효과를 극대화하기 위한 노력이 경주되고 있다. 비선형광학효과를 극대화하기 위해서는 궁극적으로 이러한 현상이 발생하게 되는 원인을 이해하는 것이 선행되어야 한다고 사료되며, 발표된 자료와 본 고에서 살펴본 바와 같이 실리카 유리에서의 비선형광학효과는 공간전하분극이 주요한 원인으로 판단된다. 직류전기장 하에서 발생하는 공간전하분극을 측정하고 측정된 흡수전류를 유전상수 또는 유전흡수율로 환산하여 계산해 본 결과 사용된 III형과 IV형의 실리카 유리에서 유전흡수율이 가장 큰 온도가 존재한다는 것을 밝혀냈으며, 이 온도에서 가장 큰 공간전하분극층을 형성할 것으로 생각된다. 공간전하분극에 의해 형성되는 전하 소진층에 형성된 10^6 V/cm 정도의 큰 전기장이 실리카 유리의 비선형성을 형성하며 따라서 이 전기장의 크기를 최대화하는 것이 비선형광학효과를 극대화 할 수 있는 방법이라고 사료된다. 본 논문에서 이론적 분석을 통해 밝혔듯이, 공간전하분극의 정도를 가늠하고 따라서 발생하는 SHG의 강도를 예측할 수 있는 인자는 유전상수 혹은 유전손실이며, 공간전하분극에 의해 생성된 유전상수가 클 때 비선형광학효과도 클 것으로 예측된다. 또한 알카리 이온의 함량이 높은 실리카 유리를 사용하는 것이 공간전하분극에 의한 유전상수를 최대화 할 수 있는 방법 중의 하나라고 판단된다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 지정 우수연구센터 세라믹공정연구센터의 지원으로 이루어졌음을 밝히며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. B. E. A. Saleh and M. C. Teich, *Fundamentals of Photonics*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1991.
2. R. A. Myers, N. Mukherjee and S. R. J. Brueck, "Large Second Order Nonlinearities in Poled Fused Silica." *Opt. Lett.*, **16**, 1732-1734 (1991).
3. J. F. Nye, *Physical Properties of Crystals*, p. 241, Oxford

- University Press, 1967.
4. H. Nasu, H. Okamoto, K. Kurachi, J. Matsuoka, K. Kamiya, A. Mito and H. Hosono, "Second Harmonic Generation from Electrically Poled SiO₂ Glass: Effects of OH Concentration, Defects and Poling Conditions," *J. Opt. Soc. Am. B.*, **12**, 644-49 (1995).
 5. T. Fujiwara, D. Wong, Y. Zhao, S. Fleming, S. Poole, and M. Sceats, "Electrooptic Modulation in Germanosilicate Fiber with UV-Excited Poling," *Electron. Lett.*, **31**, 573-575 (1995).
 6. T. Fujiwara, M. Takahashi, and A.J. Ikushima, "Large SHG in UV-poled Glass." Technical Digest of BGPP Conference (Joint conf. Amer. Ceram. Soc. and Opt. Soc. Amer.), 290-292, 1997.
 7. P. G. Kazansky, A. R. Smith, P. St. J. Russell, G. M. Yang and G. M. Sessler, "Thermally Poled Silica Glass: Laser Induced Pressure Pulse Probe of Charge Distribution." *Appl. Phys. Lett.*, **68**, 269-271. (1996).
 8. H. Takebe, P. G. Kazansky, P. St. J. Russell, and K. Morinaga, "Effect of Poling Conditions on Second Harmonic Generation in Fused Silica," *Opt. Lett.*, **20**, 468-470 (1996).
 9. P. G. Kazansky, P. St. J. Russell, and H. Takebe, "Glass Fiber Poling and Applications," *J. Lightwave Technol.*, **15**(8), 1484-1493 (1997).
 10. L. I. Henry, A. D. DeVilbiss and T. E. Tsai, "Effect of Annealing on the Level of Second Harmonic Generation and Defect Sites Achieved in Poled Fused Silica," *J. Opt. Soc. Am.*, **8**(12), 2037-2047 (1995).
 11. H. Wakabayashi and M. Tomozawa, "Diffusion of Water into Silica Glass at Low Temperature," *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**(10), 1850-1855 (1989).
 12. W. G. Amey and F. Hamburger, Jr., "A Method for Evaluating the Surface and Volume Resistance Characteristics of Solid Dielectric Materials," *Proc. ASTM*, **49**, 1079 (1949)
 13. D. W. Shin and M. Tomozawa, "The Electrical Resistivity of Silica Glasses," *J. Non-Cryst. Solids*, **163**, 203 (1993).
 14. 신동욱, "실리카 유리의 전기이완 특성과 비선형적 전기 전도도," 요업학회지, Vol. 36, No. 9 (1999).
 15. N. Mukherjee, R. A. Myers and S. R. J. Brueck, "Dynamics of Second Harmonic Generation in Fused Silica," *J. Opt. Soc. Am. B*, **11**, 665-669 (1994).
 16. B. V. Hamon, "An Approximate Method for Deducing Dielectric Loss Factor from Direct-Current Measurements." *Proc. I.E.E.E.*, **99**, 151 (1952).
 17. J. H. Beaumont and P.W. Jacobs, "Polarization in Potassium Chloride Crystals," *J. Phys. Chem. Solids*, **28**, 657-667 (1967).
 18. D. W. Shin, "The DC Conduction and Dielectric Relaxation in Silica Glasses." Ph.D. Thesis, RPI (1996).
 19. M. Tomozawa and D.W Shin, "Charge Carrier Concentration and Mobility of Ions in a Silica Glass," *J. Non-cryst. Solids*, **241**, 140-148 (1998).