

[Li_{1-5x}Nb_{5(x-y)}Mg(or Zn)_{5y}]Nb_{1-4x+3y}O₃ 단결정의 결합 및 물성에 관한 연구

김 기 현, 심 광 보, 오 근 호

한양대학교 세라믹공학과, 서울 133-791

한양대학교 세라믹공정연구센터, 서울 133-791

초 록 본 연구에서는 LiNbO₃ 단결정 소재의 광손상에 대한 저항성을 향상시키는 첨가물로 잘 알려져 있는 MgO 및 ZnO를 첨가하여 육성한 조화용융조성 (congruent melting composition)의 LiNbO₃ 단결정들의 특성을 비교 분석하였다.

성장된 LiNbO₃ 단결정의 domain구조는 이들 dopants를 첨가함에 따라 single domain에서 ring 형태의 주기적인 domains으로 변화함을 확인하였고, 첨가된 이온이 domain 형성에 미치는 영향을 전자현미경(SEM-WDS)으로 관찰하였다. 또한, 육성한 [Li_{1-5x}Nb_{5(x-y)}Mg(or Zn)_{5y}]Nb_{1-4x+3y}O₃ 단결정들의 유전율(전이온도) 변화 및 광학적 특성[광투과율, 굴절률]을 측정하여 undoped LiNbO₃ 단결정과 비교하였다. 첨가물을 첨가함에 따라 전이온도는 약 20 ~ 30 °C정도 증가하였으며, 10⁻³ order의 굴절률 변동치를 나타내었다. 또한, 육성된 결정들의 투과율은 대체로 70 ~ 80%를 나타내었고, 첨가물을 첨가함에 따라 흡수단과 OH⁻ 흡수 band는 단파장쪽으로 각각 약 5 ~ 10 nm, 40 nm 이동됨을 확인하였다. 이는 LiNbO₃ 단결정의 광손상 저항성이 향상되었음을 간접적으로 보여주는 결과이다.

1. 서 론

LiNbO₃ 단결정은 우수한 압전특성과 비선형 광학특성으로 그 응용 범위가 매우 넓은 재료로 잘 알려져 있지만, photorefractive effect(optical damage)때문에 그 응용에 제한을 받고 있다. Photorefractive effect는 일반적으로 laser광에 의해 여기된 자유전자들이 trap과 detrap을 반복하는 과정에서 이러한 자유전자들이 포획된 음전하 영역과 결과로 남겨진 양이온 중심 사이에 공간 전하장이 형성되어 굴절률에 변화를 가져오는 것으로 설명되어지고 있으며[1], Chen 등[2]은 본래부터 내부에 전하장이 존재한다고 가정하였고, Amodei 등[3]은 광여기된 전하들의 확산으로 이 효과를 설명하였다. 반면, Glass 등[4]은 LiNbO₃내의 photovoltaic 효과 즉, Fe원자와 이웃한 Nb원자들간의 거리가 +c 방향과 -c 방향에서 각각 다르기 때문에 Fe²⁺로부터 Nb⁵⁺로의 광전이에 의한 charge transfer의

가능성이 다르고, 이로 인해 photorefractive effect가 발생하는 것으로 설명하고 있다.

본 연구에서는, 자체 제작한 고주파가열 Czochralski(RF-Cz) 결정성장장치를 사용하여 양질의 LiNbO₃ 단결정 육성하였고, 광손상 저항성을 3배이상 향상시킬 수 있는 것으로 잘 알려져 있는 MgO(5 mol%)와 고강도 laser 조사시에 더욱 우수한 특성을 나타내는 것으로 알려진 ZnO(3, 5, 7, 9 mol%)를 첨가하여 LiNbO₃ 단결정을 육성하였으며, 육성된 LiNbO₃ 단결정들의 결함구조를 undoped LiNbO₃와 비교하여 분석하였다. 특히, Mg²⁺ 이온과 Zn²⁺ 이온이 ferroelectric domains의 구조형성에 미치는 영향을 주사전자현미경(SEM-WDS)로 조사하였다. 또한, Zn²⁺ 이온의 첨가에 따른 전기적·광학적 특성 변화를 측정하여 광손상 저항성을 평가하였고, undoped 및 5 mol% MgO doped LiNbO₃와 비교·분석하여 고강도 laser 소자로의 응용 가능성을 고찰하였다.

2. 실험방법

자체 제작한 RF-Czochralski 결정성장장치로 undoped 및 5 mol% MgO와 ZnO를 3, 5, 7, 9 mol% 첨가하여 조화용융조성의 LiNbO₃ 단결정을 육성하였다.

육성된 단결정들의 domain 구조의 변화를 광학현미경 및 전자현미경(SEM-WDS)으로 분석하였고, 성장된 결정들의 유전율(전이온도), 굴절률과 투과율을 Hewlett Packard사의 LF Impedance analyzer 4192A model과 PLAS MOS사의 SD 2000 automatic Ellipsometer, PERKIN ELMER 사의 UV / VIS / NIR Spectrophotometer를 사용하여 각각 측정하였다.

3. 실험결과

Fig. 1에 성장된 undoped LiNbO₃ 및 MgO 또는 ZnO doped LiNbO₃ 단결정의 domain 구조가 잘 나타나 있으며, Fig. 2에 SEM-WDS 분석결과를 나타내었다. Undoped LiNbO₃의 경우에는 single domain이 나타난데 비해 첨가물을 첨가한 경우에는 ring 형태의 multi-domain이 형성되었음을 확인하였고, SEM-WDS 분석

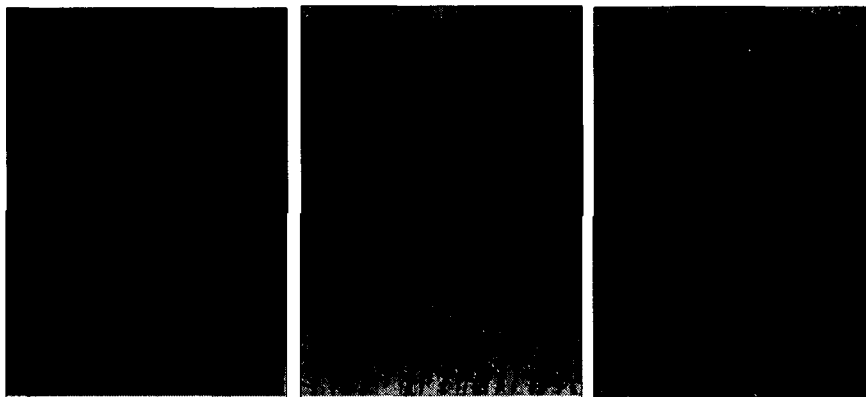


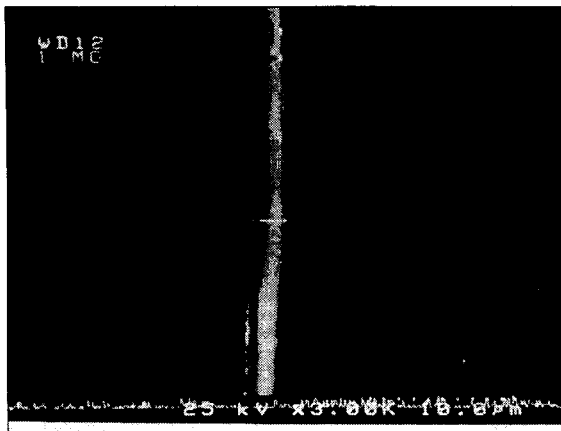
Fig. 1 Optical micrograph of the ferroelectric domain with dopants.

(a) undoped

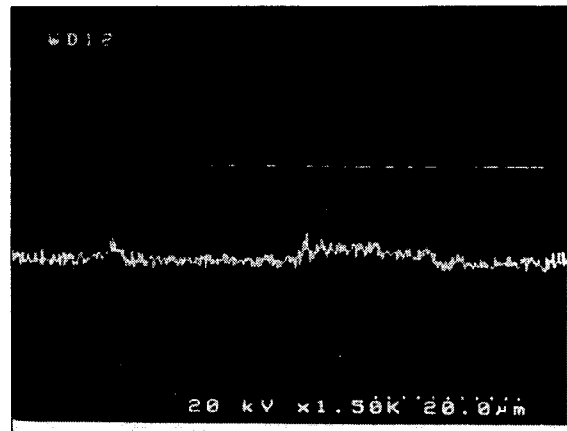
(b) MgO doped

(c) ZnO doped

결과 domain wall 부근에 첨가이온의 편석에 의한 것은 아닌 것으로 판단된다.



(a) 5 mol% MgO doped



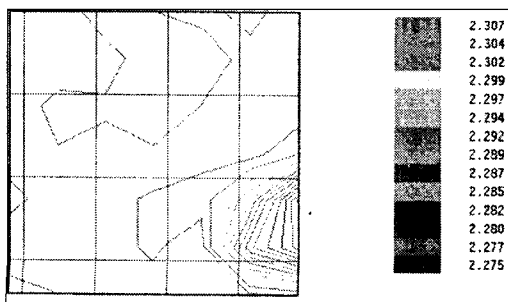
(b) 7 mol% ZnO doped

Fig. 2 SEM-WDS analysis of the Mg²⁺ and Zn²⁺ ion contents near the domain walls.

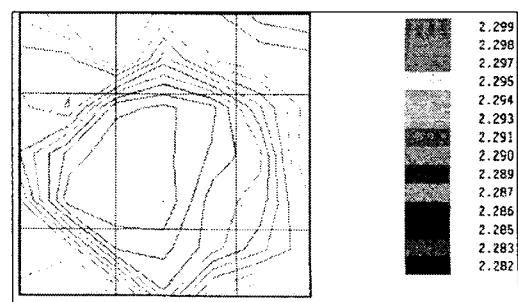
Table 1에 육성된 결정들의 굴절률을 변화를 나타내었으며, Fig. 3은 undoped 및 5 mol% MgO와 7 mol% ZnO를 첨가한 결정들의 굴절률을 2-D mapping한 결과를 보여준다.

Table 2 Refractive index of LiNbO₃ single crystals grown with the variations of ZnO doping.(wavelength : 632.8nm, angle : 70.00°)

		Average	Stdev.	Max.	Min.
Undoped		2.304	0.0041	2.306	2.285
5 mol% MgO doped		2.288	0.0044	2.296	2.282
ZnO doped	3mol%	2.253	0.0038	2.259	2.241
	5mol%	2.309	0.0026	2.315	2.306
	7mol%	2.235	0.0073	2.245	2.222
	9mol%	2.255	0.0070	2.264	2.235



(a)



(b)

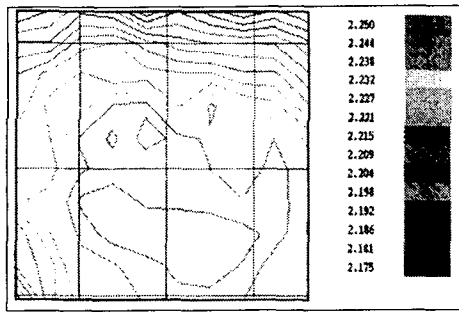


Fig. 3 2-D mapping of the refractive index of crystals grown.

- (a) undoped LiNbO_3
- (b) 5 mol% MgO doped LiNbO_3
- (c) 7 mol% ZnO doped LiNbO_3

(c)

Fig. 4는 7 mol% ZnO doped LiNbO_3 와 5 mol% MgO doped LiNbO_3 단결정의 투과율을 undoped LiNbO_3 와 비교한 그래프이다. 각각의 경우, 흡수단은 단파장 쪽으로 7 또는 10nm 이동된 303nm와 300nm에서 관찰되었으며, OH^- 흡수 band는 전자의 경우가 단파장쪽으로 40nm 이동된 2828nm에, 후자의 경우에는 기존의 2868 nm와 단파장쪽으로 40nm 이동된 2828nm의 두 파장에서 존재하였다. 이는 역치량 이상의 MgO 첨가시, 첨가된 Mg^{2+} 이온이 Nb 자리를 치환하여 강한 음전하 중심

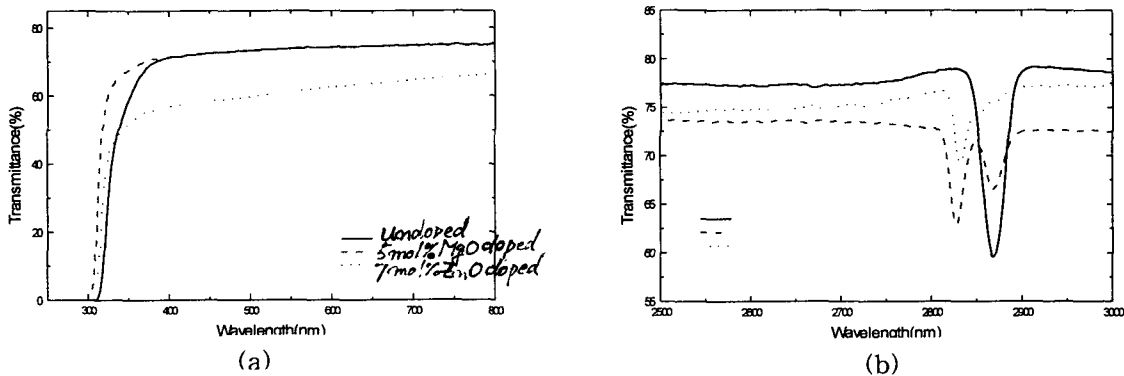


Fig. 4 Transmittance of the LiNbO_3 crystals grown.

- (a) in visible range
- (b) in infrared range

인 MgNb^{3-} 를 형성하고, 전기음성도 차이에 의해 양이온과 산소 이온의 결합력은 약해지는 반면에 상대적으로 O-H기의 결합력이 강해져서[5] 단파장쪽으로 이동된 OH^- 흡수 band와 기존의 것이 공존하기 때문인 것으로 생각되며, 더 많은 양의 MgO 를 첨가하면 기존의 OH^- 흡수 band는 사라질 것이다[6, 7].

4. 결론

첨가물(MgO , ZnO)을 첨가함에 따라, LiNbO_3 단결정의 ferroelectric domain은 single domain에서 주기적인 multi-domains으로 변화하였고, 첨가물을 첨가한 LiNbO_3 단결정들은 대체로 undoped LiNbO_3 단결정에 비해 낮은 굴절률을 나타내었고, 10^{-3} order의 굴절률 변동치를 나타내었다. 또한, 육성된 결정들의 투과율

은 대체로 70 ~ 80%를 나타내었으며, 첨가물을 첨가함에 따라 가시영역의 흡수 단은 약 5 ~ 10 nm, 근적외영역의 OH⁻ 흡수 band는 40 nm 단파장쪽으로 이동됨을 확인하였다. 이상의 모든 결과들은 첨가된 Mg²⁺ 또는 Zn²⁺ 이온이 비화학량론 LiNbO₃ ([Li_{1-5x}Nb_{5x}]Nb_{1-4x}O₃) 내의 Nb_{Li}⁴⁺를 치환하는 모델, 즉 LiNbO₃ 단결정 내에 첨가된 Mg²⁺ 또는 Zn²⁺ 이온이 LiNbO₃ 내의 Nb_{Li}⁴⁺를 치환 ([Li_{1-5x}Nb_{5(x-y)}Mg_{5y}]Nb_{1-4x+3y}O₃)하면서 결정내의 Nb⁵⁺ vacancies를 감소시키고, 첨가물이 역치량 이상 첨가되면 [Li_{1-5x}Nb_{5x}] Nb_{1-4x}O₃ 내의 Nb vacancy는 더 이상 존재하지 않게되어, 여분의 Mg²⁺ 또는 Zn²⁺ 이온이 Nb 자리를 치환하여 (Mg_{Nb})³⁻ 또는 (Zn_{Nb})³⁻의 강한 음전하 중심을 형성하기 때문인 것으로 설명될 수 있다.

본 연구를 통해, LiNbO₃ 단결정에 역치량 이상의 Zn²⁺(또는 Mg²⁺) 이온을 첨가함으로써 LiNbO₃ 단결정의 광손상 저항성을 향상시킬수 있음을 확인하였으며, LiNbO₃ 단결정의 광소자 응용시 문제점으로 제기되는 광손상에 대한 저항성을 향상시킴으로써 ZnO (또는 MgO) doped LiNbO₃ 단결정의 고강도 laser 소자로의 응용가능성을 확인할 수 있었다.

References

- [1] Y. Ohmori, M. Yamaguchi, K. Yoshino and Y. Inuishi, Japanese J. Appl. Phys. 18 (1979) 79.
- [2] F. S. Chen, J. Appl. Phys. 40 (1969) 3389.
- [3] J. J. Amodei, RCA Rev. 32 (1971) 185.
- [4] A. M. Glass, D. von der Linde and T. J. Negran, Appl. Phys. Lett. 25 (1974) 233.
- [5] 조 현, 심 광 보, 오 근 호, 한국결정성장학회지 6 (1996) 532.
- [6] D. A. Bryan, R. Gerson and H. E. Tomaschke, Appl. Phys. Lett. 44 (1984) 847.
- [7] O. F. Schirmer, O. Thiemann and M. Wöhleche, J. Phys. Chem. Solids 52 (1991) 185.