

제2고조파 발생특성을 통한 MgO가 2 mole% 첨가된 LiNbO₃ 단결정의 poling 조건연구*

이종수 · 이범구

서강대학교 물리학과

주 기 태

한국과학기술연구원 세라믹스부

(1997년 10월 9일 받음)

MgO가 2 mole% 첨가된 LiNbO₃ 결정을 3 V/cm, 5 V/cm, 7 V/cm의 전기장에서 poling하여, 5 V/cm의 전기장이 최적의 조건임을 제2고조파발생의 온도의존도특성을 관찰하여 알 수 있었다. 결정에 공간적으로 변조된 전기장을 인가하여 온도 위상 정합 모양이 찌그러짐을 관찰하였으며, 이 결과와 잘 일치하는 계산값을 정량적으로 구할 수 있었다. 이것으로부터 제2고조파의 온도위상정합모양을 이용하여 결정의 균일성을 판단할 수 있음을 증명하였다. 5 V/cm로 poling된 단결정의 온도 위상 정합 모양으로부터 온도에 따른 복굴절의 변화율, c-축으로 전기장을 인가하여 변화된 위상 정합 온도로부터 전기장에 따른 복굴절의 변화율을 계산하였다.

I. 서 론

LiNbO₃ 결정은 높은 2차 비선형광학계수와 전기광학 (electro-optic) 효과 등의 비선형광학특성과 함께 Czochralski 방법을 이용한 성장의 용이성 때문에 광변조소자 및 2차고조파 발생 소자^[1-3]로 널리 이용되어 오고 있다. 그러나 LiNbO₃ 결정에 가시광선 영역의 강한 레이저 빛을 조사될 경우에 발생하는 광손상이 발견된 이후^[4] 이를 제거 또는 감소시키기 위해 LiNbO₃ 결정에 MgO를 첨가하여 성장시키는 방법과 Li/Nb의 비율을 변화시키는 방법이 사용되었다.^[2,3,5] 지금까지는 4 mol.% 정도의 MgO를 첨가한 LiNbO₃ 결정에서 광손상이 현저하게 감소함을 보고하고 있다.^[2] 그러나 펄스레이저 빛의 제2고조파 변환에서는 2 mol.% MgO가 첨가된 결정에서조차 제2고조파 변환에 문제를 일으키는 광손상이 발생하지 않음이 보고된 바 있다.^[6]

LiNbO₃ 결정의 경우 비선형광학적 응용을 위해서는 Czochralski 방법으로 성장할 경우 성장하는 중 또는 성장 후에 poling하여 single domain의 단결정으로 만들어야 한다. 그러나 지금까지는 poling의 조건과 그 효과에 관한 연구가 진행된 결과는 보고된 바가 없다. 본 논문에서는 결정 성장후 poling 전기장을 변화시켜 최적 조건을 제2고조파의 온도 위상 정합 모양을 분석하는 방법^[7,8]을 적용하여 찾았다. 본 논문에서는 균일한 단결정에 부분적인 전기장을 인위적으로 인가하여 불균일을 형성시킨 후 제2고조파의 온도 위상 정합 모양을

이론치와 비교 분석하여 결정의 불균일성과 온도 위상 정합 모양의 관계를 증명하였다. 아울러 최적조건으로 poling된 결정의 온도에 따른 복굴절의 변화율과 전기장에 따른 복굴절의 변화율을 측정하였다.

II. SHG의 온도위상정합모양과 결정의 불균일

길이가 L인 결정 속을 진동수가 ω 인 입사빛이 통과하여 입사빛과 같은 진행 방향으로 발생하는 제2고조파의 세기 $I_2(2\omega)$ 는 입사빛의 감소를 무시할 수 있는 낮은 변환효율의 영역 (negligible pump depletion region)에서 다음과 같다.^[9]

$$I_2(2\omega) \propto L^2 I(\omega)^2 \left[\frac{\sin\left(\frac{\Delta k L}{2}\right)}{\frac{\Delta k L}{2}} \right]^2 \quad (1)$$

여기서 $I(\omega)$ 는 진동수 ω 의 입사빛의 세기이고, $\frac{\Delta k L}{2}$ 은 위상변위변수로 다음과 같이 표현된다.

$$\frac{\Delta k L}{2} = \frac{\omega}{c} L (n_2^e - n_1^o) \quad (2)$$

식 (1)에서 $\frac{\Delta k L}{2}$ 의 값이 0일 때 제2고조파의 세기가 최대가 되며 이 경우를 위상정합이라 하며, $\frac{\Delta k L}{2}$ 의 값이 π 의 정수배일 때 제2고조파의 세기는 0이 된다. 위상 정합 조건을 만족시키는 온도를 위상정합온도라 한다. n_2^e 는 제2고조파의 비정상 굴절률이고, n_1^o 는 입사 기본파의 정상 굴절률이다. 복굴절

*본 연구는 1997년 교육부 학술연구비의 지원(과제번호 : BSRI-97-2145)과 한국과학기술연구원 기관고유사업의 지원(PBS(24) 기관고유사업E)으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

을 ($n_2^c - n_1^c$)은 결정의 온도와 인가된 직류전기장의 함수이므로 온도와 직류전기장을 변화시켜 위상정합을 제어하는 것이 가능하다. 직류 전기장이 인가되지 않을 때 위상 정합 온도 근처에서 복굴절을 온도와 전기장의 1차항까지 Taylor 전개하면 다음과 같이 된다.^{17,8,10)}

$$(n_2^c - n_1^c)_T = (n_2^c - n_1^c)_{T_{pm}} + (T_{pm} - T) \frac{d(n_1^c - n_2^c)}{dT} + \frac{d(n_1^c - n_2^c)}{dE} E \quad (3)$$

여기서 E는 c-축으로 인가한 전기장의 세기이고 ($n_2^c - n_1^c$)_{T_{pm}} = 0 이다. $\frac{d(n_1^c - n_2^c)}{dT}$ 는 온도에 의한 복굴절변화율이며, $\frac{d(n_1^c - n_2^c)}{dE}$ 는 전기장에 의한 복굴절 변화율로서 점군이 3 m인 LiNbO₃ 결정에서는 전기 광학 계수 r_{13} 와 r_{33} 을 이용 다음과 같이 나타낼 수 있다.^{11,12)}

$$\frac{d(n_1^c - n_2^c)}{dE} = \frac{1}{2} [r_{13}(n_1^c)^3 - r_{33}(n_2^c)^3] \quad (4)$$

식 (1),(2)와 (3)으로부터 온도와 c-축으로 인가한 전기장을 변화시켜 위상정합을 조절할 수 있음을 알 수 있다. 식 (1)은 결정이 균일한 경우에 성립하고 결정이 불균일하여 빛의 진행방향으로의 복굴절율이 위치의 함수인 경우에는 단순하게 적용되지 않고, 각각의 위치에서의 제2고조파의 전기장을 합하여 제2고조파의 세기를 계산해야 한다.^{12,13)} 빛의 진행 경로의 복굴절율이 다른 두부분으로 구성된 결정을 통해 변환되는 제2고조파의 세기는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$I_2(2\omega) \propto I(\omega)^2 \left\{ L_1^2 \left[\frac{\sin(\frac{\Delta k_1 L_1}{2})}{\frac{\Delta k_1 L_1}{2}} \right]^2 + L_2^2 \left[\frac{\sin(\frac{\Delta k_2 L_2}{2})}{\frac{\Delta k_2 L_2}{2}} \right]^2 + 2L_1 L_2 \frac{\sin(\frac{\Delta k_1 L_1}{2})}{\frac{\Delta k_1 L_1}{2}} \frac{\sin(\frac{\Delta k_2 L_2}{2})}{\frac{\Delta k_2 L_2}{2}} \cos\left(\frac{\Delta k_1 L_1}{2} + \frac{\Delta k_2 L_2}{2}\right) \right\} \quad (5)$$

여기서 $L=L_1+L_2$ 이고, L_1 과 L_2 은 복굴절율이 다른 각 부분의 길이이다.

III. 실험 및 결과

자동지름조절장치에서 백금 도가니를 사용하여 Czochralski방법으로 MgO 첨가된 LiNbO₃ 결정을 성장시켰다.¹⁴⁾ 시작시료로 Li₂CO₃(5N), Nb₂O₅(5N), MgO(4N)를 사용하였고, 혼합분말은 Li/Nb=48.6/51.4의 congruent조성에 2 mol.% MgO를 첨가시켰다. 인상속도는 3 mm/hr이고, 회전속도는 10 rpm 이었다. 성장된 결정은 1200°C 에서 10시간 동안 열처리하여 열응력을 제거하였으며, 무색 투명한 깨짐이 없는 몸체의 결정이 되었다. 단결정 몸체의 같은 부분으로부터 6 mm × 6 mm × 6 mm의 크기를 가지는 3개의 결정을 준비하여 c-축

에 수직인 면에 얇은 백금판을 이용하여 전극을 형성하였다. 1200°C에서 각각 DC 3 V/cm, 5 V/cm, 7 V/cm를 인가한 상태로 10분간 유지하고 1100°C 까지는 분당 3°C로 냉각하고 상온까지는 분당 5°C로 냉각하여 poling 하였다. 3 V/cm와 5 V/cm의 전기장에서 poling 된 결정은 무색 투명하고 깨짐이 없었으나, 7 V/cm의 전기장에서 poling 된 결정은 옅은 갈색을 띠고 전극에 접촉했던 표면이 깨져 결정 부피의 1/3정도만 poling 하기전의 상태를 유지하고 있었다.

제2고조파의 발생특성 측정에 사용된 레이저는 Q-switching 된 Nd-YAG 레이저(Lumonics, Model HY750)이며, 파장은 1064 nm 이다. 레이저 빛살의 공간적으로 다중모드이고, 시간적인 펄스폭은 25 ns(FWHM)이다. 레이저의 빛살을 편광을 통과시켜 지름 0.6 mm인 Airy모양의 빛살로 만들어 결정에 입사시켰으며 최고세기(peak intensity)는 1.8MW/cm²이었다. 단결정 온도 조절을 위해 0.1°C 까지 온도조절이 가능한 온도조절기와 빛을 통과시키기 위한 창이 있는 소형로를 사용하였다. 온도위상정합모양의 전기장 의존성실험에서 결정의 c-축 방향으로 전기장을 인가하기 위해 c-축에 직각인 위, 아래 면에 은폴(silver paste)를 바르고 얇은 구리판을 압착하여 전극을 형성하였다.

그림 1에 poling전기장이 다른 3가지 결정의 SHG의 온도 의존 특성을 나타내었다. 각각의 결정에서 SHG가 최대가 되는 온도가 각각 서로 다름을 보여주나 이는 결정의 가공과정 또는 SHG 발생실험에서 축방향의 틀어짐으로 발생할 수 있는 정도의 온도범위 안에 있으므로 실험결과의 분석에 고려하지 않았다. 3 V/cm의 전기장으로 poling 된 단결정의 온도 위상 정합 모양에서 $\frac{\Delta k L}{2}$ 의 값이 $\pm \pi$ 가 되어 SHG가 제2고조파의 나오지 않을 것으로 기대되는 온도에서 제2고조파 세기

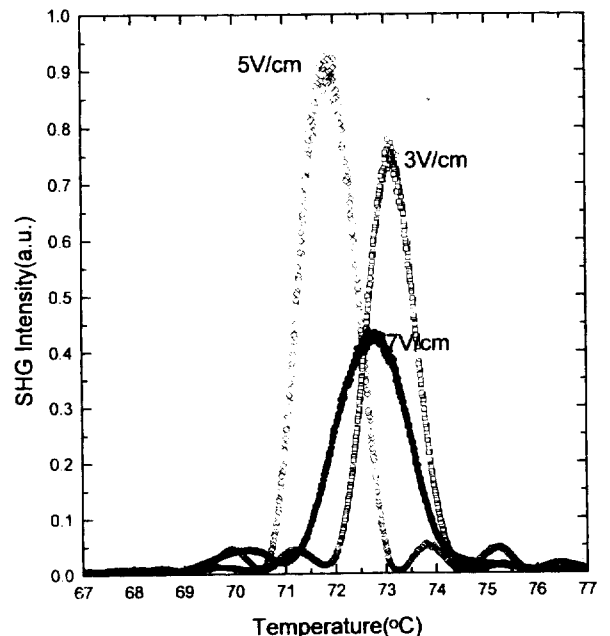


그림 1. 각각 다른 전기장(3,5,7 V/cm)으로 poling된 2MgO:LN의 온도위상정합모양.

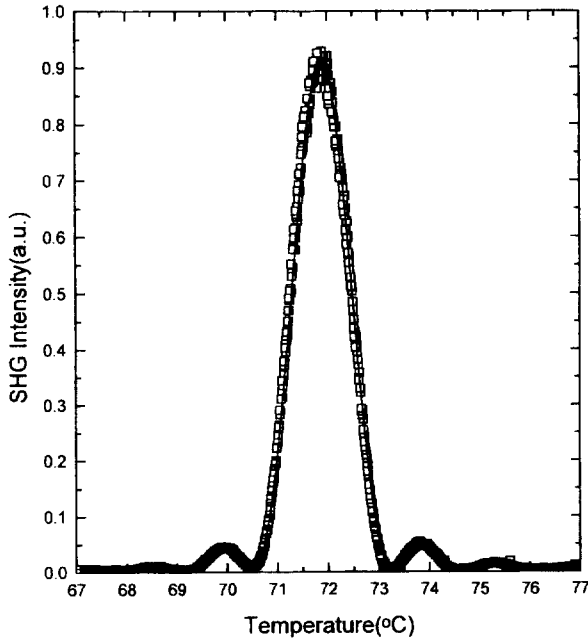


그림 2. 2MgO:LN의 온도위상정합모양(사각형)과 전산시뮬레이션모양(실선).

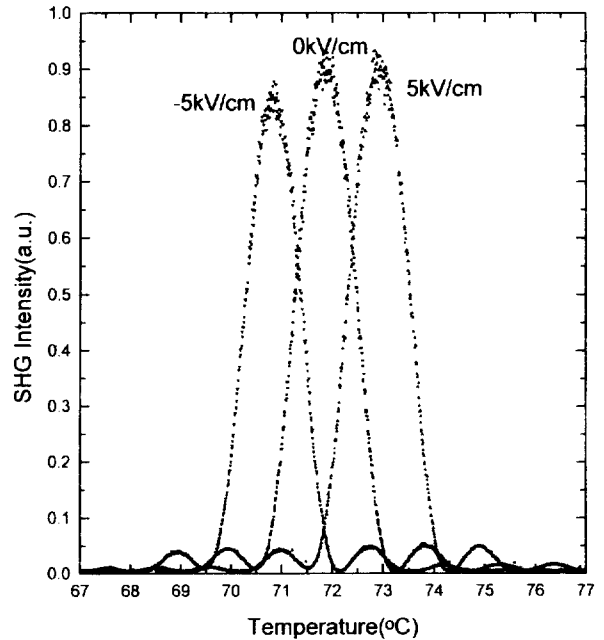


그림 3. 전기장(-5,0,5 kV/cm)에 따른 2MgO:LN의 온도위상정합모양.

가 완전히 0이 되지 않음을 볼 수 있다. 7 V/cm의 전기장으로 poling 된 단결정경우에서도 온도 위상 정합 모양은 $\frac{\Delta kL}{2}$ 의 값이 $\pm\pi$ 일 때 제2고조파의 세기가 0이 되지 않을 뿐 아니라 위상정합온도를 중심으로 비대칭적 특성을 보여줌을 알 수 있다. 5 V/cm의 전기장으로 poling 된 단결정의 온도 위상정합모양은 $\frac{\Delta kL}{2}$ 가 $\pm\pi$ 일 때 제2고조파의 세기가 0이 되고 위상정합온도를 중심으로 대칭을 이루고 있어 전산 시뮬레이션 (1)의 sinc함수와 잘 일치할 뿐만 아니라(그림 2), 위상정합 온도에서의 제2고조파변환효율도 가장 크다. 이 실험 결과를 볼 때 3 V/cm와 7 V/cm의 전기장에서 poling한 단결정은 불균일하며, 5 V/cm의 전기장으로 poling한 단결정은 빛이 통과하는 방향으로 균일함을 알 수 있었다. 3 V/cm의 전기장으로 poling한 단결정은 poling에 필요한 전기장보다 약한 전기장으로 인해 완전한 단결정(single domain)으로 poling 되지 않았고, 7 V/cm의 전기장으로 poling한 단결정은 poling에 필요한 전기장보다 과도한 전기장으로 인해 부분적으로 전류누설(breakdown)이 생겨 결정의 불균일이 초래된 것으로 추측할 수 있으며 산소빈자리와 Nb⁴⁺의 형성으로 색소중심이 생겨^[16,17] 갈색을 띄었다고 생각된다.

5 V/cm로 poling한 균일한 단결정의 온도위상정합모양의 전산시뮬계수를 이용하여(그림 2) 온도에 따른 복굴절의 변화율을 계산하면 $(6.03 \pm 0.07) \times 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 이며, 이 값은 Byer 등^[15]이 congruent LN 단결정에서 얻은 값($5.84 \times 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$)과 유사하다. c-축과 같은 방향과 반대방향으로 각각 5 kV/cm의 전기장을 가하면 위상정합온도가 -1°C, 1°C 만큼씩 이동하였다(그림 3). 이것으로부터 전기장에 의한 복굴절 변화율을 계산하면 $(1.25 \pm 0.02) \times 10^{-8} \text{ cm/V}$ 이고, 이는 Soffer의 값보다

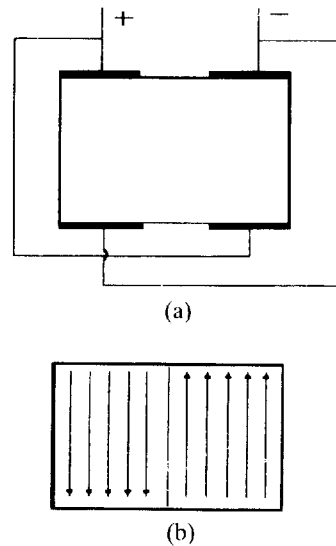


그림 4. 2MgO:LN에 형성된 전극모양(a)과 전기장의 방향(b).

7% 정도 크다.^[11]

7 V/cm로 poling 된 결정과 같이 온도 위상정합모양이 식 (1)과 잘 일치하지 않는 경우 빛이 진행하는 경로를 따라 부분적으로 불균일하다는 추측은 할 수 있지만^[7,13], 각 부분의 길이를 정확히 알 수 없기 때문에 실험결과를 정확히 분석하지 못하고 전산시뮬의 모양을 보고 불균일성을 추측했다. 본 논문에서는 5 V/cm로 poling한 균일한 단결정에 그림 4와 같이 전극을 형성하고 3.25 kV/cm의 전기장을 인가하여 온도위상정합모양을 관찰하였다. 그림 4(a)는 전기장을 이용하여 인위적인 결정의 불균일을 만들기 위해 형성한 전극의 구조이고 그림 4(b)는 전극에 전압을 가할 경우 전극의 가장자리효과

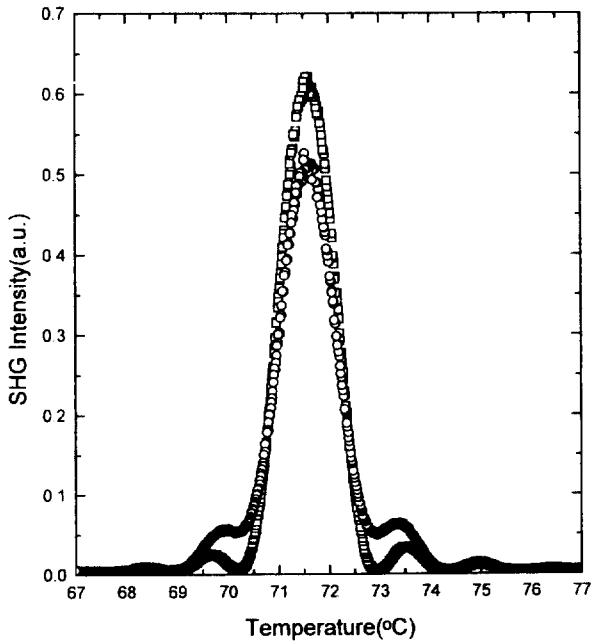


그림 5. 불균일한 전기장에 의한 온도위상정합모양의 찌그러짐 (사각형 : 0 kV/cm, 원 : 3.25 kV/cm).

(edge effect)를 고려했을 때 결정에 인가되는 전기장을 나타낸다. 그림 5는 전기장을 가하지 않았을 때 실험으로 얻은 온도위상정합모양과 그림 4(b)와 같이 공간적으로 불연속적인 전기장이 가해졌을 때 실험으로 얻은 온도위상정합모양을 나타낸다. 불연속적인 전기장을 가해졌을 때 실험으로 얻은 온도위상정합모양은 식 (1)의 sinc함수모양에서 많이 멀어지고 있으며 전기장을 가하지 않았을 때 제2고조파의 세기가 처음

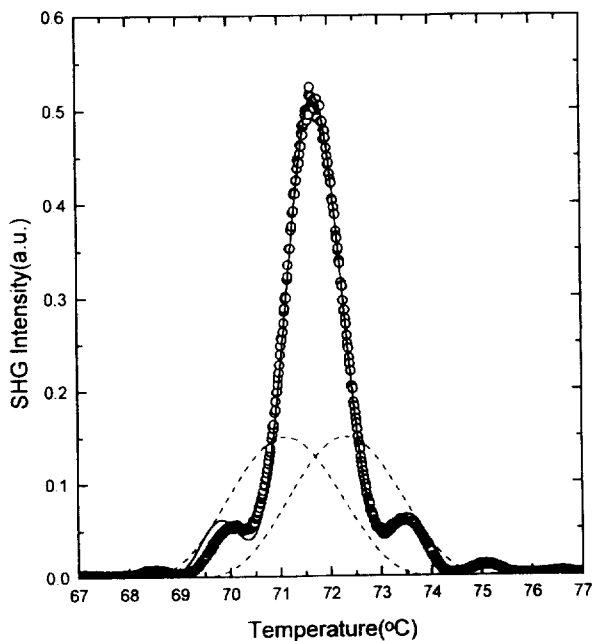


그림 6. 전기장(±3.25 kV/cm)이 가해졌을 때 2MgO:LN의 온도 위상정합모양과 최적 전산시뮬(실험 : 원, 전산시뮬 : 실선).

0이 되는 온도에서 제2고조파의 세기가 0이 되지 않음을 보여 준다. 그림 6은 불연속적인 전기장을 가했을 때 실험으로 얻은 온도위상정합모양과 식 (5)를 이용하여 결정을 위상정합온도가 다른 두부분으로 나누어 전산 시뮬한 온도위상정합모양이 잘 일치함을 보여준다. 파선으로 나타낸 작은 두 개의 sinc함수는 위상정합온도가 다른 두 부분 각각의 위상정합모양의 전산시뮬이다. 이 결과로부터 결정의 불균일성이 다른 두부분으로 이루어진 경우에 식 (5)가 잘 맞음을 알 수 있으며 제2고조파의 온도위상정합모양이 식 (1)의 sinc함수에서 벗어난 결정의 불균일함에 기인함을 증명하여 보였다.

V. 결 론

본 논문의 실험에 사용된 결정의 기하학적 구조(6×6×6 mm³)를 가진 MgO가 2 mole% 첨가된 LiNbO₃ 결정을 1200°C에서 5분간 poling 할 경우 5 V/cm가 가장 적합한 poling 전기장으로 밝혀졌다. 3 V/cm로 poling한 경우는 결정이 완전한 single domain으로 poling 되지 않았고, 7 V/cm로 poling한 결정은 과도한 전기장으로 인해 전류누설이 생겨 불균일이 초래되고 산소빈자리와 Nb⁴⁺의 형성으로 색소중심이 생겨 갈색을 띠고 깨짐이 발생했음을 추측할 수 있다. 5 V/cm로 균일한 단 결정으로 poling된 MgO가 2 mole% 첨가된 LiNbO₃ 결정의 온도에 따른 불균일성의 변화율은 $(6.03 \pm 0.07) \times 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 이며, 전기장에 의한 불균일성 변화율은 $(1.25 \pm 0.02) \times 10^{-8} \text{ cm/V}$ 이다. 결정에 전기장을 가하여 위상정합온도가 다른 두부분으로 만들고 온도위상정합모양을 이론식(식 (5))과 비교하여 온도위상정합의 모양과 결정의 불균일성의 관계를 증명하였다.

참고문헌

- [1] Ammann, S. Guch, Jr., Appl. Phys. Lett. **52**(17), 1374 (1988).
- [2] J.Q. Yao, W.Q. Shi, J.E. Millerd, G.F. Xu, E. Garmire, M. Birnbaum, Opt. Lett. **15**(23), 1339 (1990).
- [3] W. J. Kozlovsky, C. D. Nabors, R. L. Byer, IEEE J. Quantum Electron. **24**(6), 91 (1988).
- [4] F. S. Chen, J. Appl. Phys. **40**, 3389(1969).
- [5] W. M. Young, R. S. Feigelson, D. H. Jundt, M. M. Fejer, J. Appl. Phys. **69**(10), 7372 (1991).
- [6] J. S. Lee, B. K. Rhee, C. D. Kim, G. T. Joo, Mat. Lett. to be published (1997).
- [7] F. R. Nash, G. D. Boyd, M. Sargent III, P. M. Bridenbaugh, J. Appl. Phys. **41**(6), 2564 (1970).
- [8] Y. S. Jin, Y. M. Kim, J. H. Lee, G. Park, B. K. Rhee, Hankook Kwanghak Hoeji. **4**(1), 84 (1993).
- [9] Y. R. Shen. *The Principles of Nonlinear Optics*, Chapter 7 (John Wiley & Sons, New York, 1984).
- [10] G. D. Boyd, A. Askin, Phys. Rev. **146**(1), 187 (1966).
- [11] B. H. Soffer, I. M. Winer, Phys. Lett. **24A**(5), 282 (1967).
- [12] M. Aillerie, M. D. Fontana, F. Abdi, C. Carabatos-Nedelec, N. Theofanous, G. Alexakis, J. Appl. Phys. **65**(6), 2406 (1989).
- [13] R. G. Smith, J. Appl. Phys. **41**(7), 3009 (1970).

- [14] G. T. Joo, C. D. Kim, J. S. Lee, KIST Report, June 30 (1995). [16] O. F. Schirmer and D. Von der Linde, Appl. Phys. Lett. **33**(1), 33 (1978).
- [15] R. L. Byer, J. F. Young, R. S. Feigelson, J. Appl. Phys. **41**(6), 2320 (1970). [17] K. L. Sweeney, and L. E. Halliburton, Appl. Phys. Lett. **43**(4), 3361 (1983).

Study of poling condition in 2 mole% MgO-doped LiNbO₃ using second harmonic generation

Jong Soo Lee and Bum Ku Rhee
Dept. of Physics, Sogang Univ., Seoul 121-742, Korea

Gi Tae Joo
Ceramics Div., KIST, P.O.Box 131, Cheongryang, Seoul 130-650, Korea

(Received : October 9, 1997)

Poling condition in 2 mol% MgO-doped LiNbO₃ crystals is investigated by varying the amplitude of poling electric field from 3 V/cm to 7 V/cm. It is found that 5 V/cm is the best value for the formation of single domain by analysing the characteristics of the second harmonic generation(SHG) as the function of temperature. The temperature dependence of the phase-matching profile of SHG for the crystal applied by a spatially modulated electric field is observed to be very different from the simple sinc function. The distorted profile can be consistently fitted with the numerical simulations. This shows that the crystal homogeneity can be tested by the SHG temperature phase-matching profile. In addition, the thermo birefringence coefficient and electro birefringence coefficient of SHG were measured from the temperature dependence of phase-matching profile and shifts of phase-matching temperature by applying electric field along c-axis.