

Lithium niobate 단결정의 첨가 이온(Zn^{2+} , Mg^{2+})에 따른 광손상 특성에 관한 연구

김기현, 심광보, 오근호

한양대학교 세라믹공정연구센터, 서울, 133-791

On the photorefractive resistance characteristics of lithium niobate single crystals with doping ions (Zn^{2+} , Mg^{2+})

Ki Hyun Kim, Kwang-Bo Shim and Keun Ho Auh

Ceramic Processing Research Center, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

요 약 Lithium Niobate($LiNbO_3$) 단결정 소재의 광손상에 대한 저항성을 향상시키는 첨가 이온으로 잘 알려져 있는 Mg^{2+} 및 Zn^{2+} 이온을 첨가하여 육성한 단결정들의 특성을 비교 분석하였다. 특히 고강도 laser 광의 조사시에 더욱 우수한 특성을 보이는 것으로 알려진 Zn^{2+} 이온의 첨가량에 따른 광학적 특성 및 전기적 특성의 변화를 측정하여 광손상 저항성을 평가하였으며, 고강도 laser 기기에의 응용 가능성을 고찰하였다.

Abstract The characteristics of the lithium niobate ($LiNbO_3$) single crystals grown doped with Mg^{2+} or Zn^{2+} ions, which are well-known as the ions improving the photorefractive resistance of $LiNbO_3$, have been analysed in comparison with those of undoped $LiNbO_3$ crystal. In particular, Zn^{2+} doping was estimated to increase the photorefractive resistance indirectly from the optical and electrical properties. Therefore, the $LiNbO_3$ crystals doped with ZnO could be used for high intensive laser device applications.

매우 넓은 재료로 잘 알려져 있지만[1,2], 광굴절 효과(photorefractive effect)때문에 그 응용에 제한을 받고 있다. $LiNbO_3$ 내의 광굴절 효과는 일반적으로 laser 광에 의해 여기된 자유전자들이 trap과 detrap을 반복하는 과정에서 자유전자들을 포획하고있는 음전하 영역과 이런 과정으로 생긴 양이온 중심 사이에 공간전하장을 형성함으로써 굴절률을 변화시키는 것인데[3], Chen 등[4]은 본래부터 존재하는 내부 전하장에 의해서, Amodei 등[5]은 광여기된 전하들의 확산현상에 의한 공간전하장 형성에 의한다고 하였다. 반면, Glass 등[6]은 $LiNbO_3$ 내의 photo-voltaic 효과, 즉 결정내에 불순물로서 존재하는 Fe원자와 이웃한 Nb원자들간의 거리가 +c 방향과 -c 방향에서 각각 다르기 때문에 Fe^{2+} 로부터 Nb^{5+} 로의 광전이에 의한 charge transfer의 가능성이 다르고, 이로 인해 photorefractive effect가 발생하는 것으로 설명하고 있다. 이러한 광손상에 대한 저항성은 역치 이상의 MgO를 첨가할 때 크게 향상되는 것으로 잘 알려져 있으며[7,8], Bryan 등[9]은 $LiNbO_3 : Mg$ 내의 광손상 저항성 향상은 광전도도(photoconductivity)의 현저한 증가에 기인한다고 제안하였고, Sommerfeldt 등[10]은 $LiNbO_3 : Mg : Fe$ 에서도 Mg가 증가함에 따라 광전도도가 증가함을 보고하였다. 상기한 실험결과들은 첨가된 Mg^{2+} 이온이 비화학량론 $LiNbO_3([Li_{1-3x}Nb_{3x}]Nb_{1-4x}O_3, 0 \leq x \leq 0.02)$ 내의 Nb_{Li}^{4+} 를 치환하는 모델[11]로서 설명이 가능하다.

그러나, $LiNbO_3 : Mg$ 도 undoped $LiNbO_3$ 와 마찬가지로 고강도 laser 조사시에 two-photon absorption에 의한 darkening 현상[12]이 발생한다고 지적된 바 있고, 이에 Volk 등[13]은 $120 MW/cm^2$ 까지의 laser 강도에도 우수한 특성을 보이는 새로운 광손

상 저항 재료로서 $LiNbO_3 : Zn$ 을 제안한 바 있다.

이에 본 연구에서는, 아직 ZnO를 첨가한 $LiNbO_3$ 단결정의 광손상 저항성 향상 특성에 대한 연구는 폭넓게 진행되지 않은 점을 고려, Zn^{2+} 이온을 첨가한 $LiNbO_3$ 단결정 성장을 연구하였다. 첨가량에 따른 전기적·광학적 특성 변화를 측정하여 광손상 저항성을 평가하였고, undoped 및 5 mol%MgO-doped $LiNbO_3$ 와 비교 분석하였으며, 고강도 laser 기기에의 응용 가능성을 고찰하였다.

2. 실험 과정

2.1. 결정성장

$LiNbO_3$ 단결정(undoped와 doped)은 조화 용융(congruent melting, 48.6 mol% Li_2O) 조성으로 Czochralski 법에 의해 육성하였다. 첨가물 범위는 5 mol%MgO 및 3, 5, 7, 9 mol%ZnO로 설정하였고, 성장 방향은 c축, 성장 속도는 4 mm/hr, 회전 속도는 15 rpm으로 육성하였다.

육성된 $LiNbO_3$ 단결정들의 격자상수를 결정하기 위하여, 결정을 미분쇄한 후 X-선 회절분석기를 이용, $\xi(\cos 2\theta/\sin \theta + \cos 2\theta/\theta)$ 외삽법에 의해 최소사승법(method of least squares)으로 계산하였다.

유전율은 Hewlett Packard사의 LF Impedance analyzer 4192A model을 사용하여 측정하였으며 첨가물과 첨가량을 달리한 각각의 결정들의 유전을 변화를 조사하였다. 또한, 측정된 유전율로부터 육성된 결정들의 전이온도(T_c) 변화를 조사하여 첨가된 이온의 종류와 첨가량이 전이온도에 미치는 영향을 첨가이온의 치환모델과 결합하여 고찰하

였다. 측정용 시편은 육성된 결정들의 고풍분율(g) 값이 0.4인 부분을 성장방향에 수직인 방향(c축)으로 절단하여 sputter로 시편 양면에 Pt 막을 약 $1 \mu\text{m}$ 정도 두께로 coating하고 coating면에 얇은 백금 foil을 압착함으로써 전극을 형성하여 유전율 및 전이온도를 측정하였다.

한편, 육성된 결정들의 굴절을 측정을 위해 g값이 약 0.5정도에 해당하는 wafer의 한면을 SiC 분말과 diamond paste를 사용하여 $0.5 \mu\text{m}$ 입도까지 연마하고, 다른 한면은 #400의 SiC 분말로 연마하여 측정용 시편으로 사용하였다. 측정장비로는 PLAS MOS사의 SD2000 automatic Ellipsometer를 사용하였으며, 632.8 nm의 He-Ne laser를 사용하여 빔의 입사각을 70.00° 로 하여 측정하였고, 각 시편마다 50개 이상의 points에서 data를 측정하였다.

또한, 굴절을 측정에 사용한 동일 시편의 양면을 diamond paste를 이용하여 경면 연마하여 PERKIN ELMER사의 UV/VIS/NIR spectrophotometer로 광투과율을 측정하였다. 광투과율 측정은 300~700 nm의 가시영역과 2500~3000 nm의 근적외영역에서 행하였으며, 가시영역의 흡수단(absorption edge)과 적외영역의 OH^- 흡수band(OH^-

absorption band)의 변화를 조사하여 광손상 저항성의 변화치를 간접적으로 확인하고자 하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 격자 상수 변화

Mg^{2+} 및 Zn^{2+} 이온의 첨가에 따른 LiNbO_3 단결정의 격자상수 변화를 계산한 값을 Table 1에 나타내었다.

Undoped LiNbO_3 의 경우에 $a_H=5.1492 \text{ \AA}$, $c_H=13.8046 \text{ \AA}$ 이었고, MgO 와 ZnO 를 첨가함에 따라 격자상수가 a축은 약 0.05%, c축은 약 0.1~0.8% 증가하였으며, c_H/a_H 또한 증가하였다. 이러한 격자상수의 증가는 첨가된 Zn^{2+} 또는 Mg^{2+} 이온이 Li 자리에 치환되면서 Li 자리에 양이온 공공을 형성 [14]하기 때문인 것으로 판단되고, ZnO 를 9 mol% 첨가한 결정의 경우에는 격자상수가 undoped LiNbO_3 에서 크게 벗어난 결과($a_H=5.3315$, $c_H=13.5887$)를 나타내었는데, 이는 ZnO 의 첨가량이 많아짐에 따라 양이온 자리에 치환되어 들어가던 Zn^{2+} 이온의 고용한계를 넘어서면서 제 2상을 형성한 결과

Table 1

The calculated lattice parameter of the LiNbO_3 single crystals grown with the amounts of doping ions (Zn^{2+} , Mg^{2+})

		$a_H(\text{\AA})$	$a_H(\%)$	$c_H(\text{\AA})$	$c_H(\%)$	c_H/a_H
Undoped		5.1492	-	13.8046	-	2.6809
MgO-doped	(5mol%)	5.1513	0.0408	13.8819	0.5600	2.6948
	3mol%	5.1417	-0.0015	13.9167	0.8120	2.6848
ZnO-doped	5mol%	5.1520	0.0544	13.8177	0.0949	2.6820
	7mol%	5.1513	0.0408	13.8266	0.1594	2.6841
	9mol%	5.3316	0.5423	13.5887	-1.5639	2.5487

[15]에 기인한다고 생각된다.

3.2. 유전율(ϵ_r) 및 전이온도(T_c)

Fig. 1은 100 kHz에서 측정된 undoped 및 MgO 또는 ZnO를 첨가하여 육성한 $LiNbO_3$ 단결정들의 c축 방향으로의 온도에 따른 유전율의 변화를 보여주고 있는데, 여기서 계산된 유전율 값(Fig. 1)으로부터 결정된 전이온도의 변화를 Fig. 2에 나타내었다.

상온에서 육성된 단결정들의 유전율은 undoped $LiNbO_3$ 가 44.64였고 5 mol% MgO

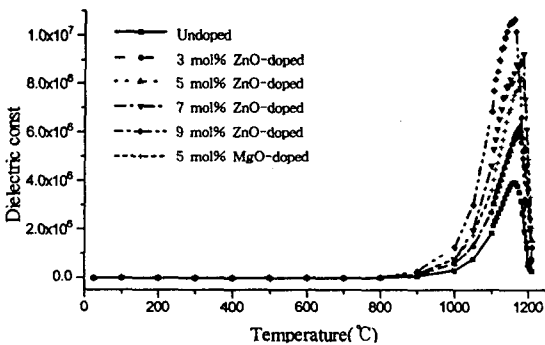


Fig. 1. Variation of dielectric constant of the $LiNbO_3$ single crystals with the temperature.

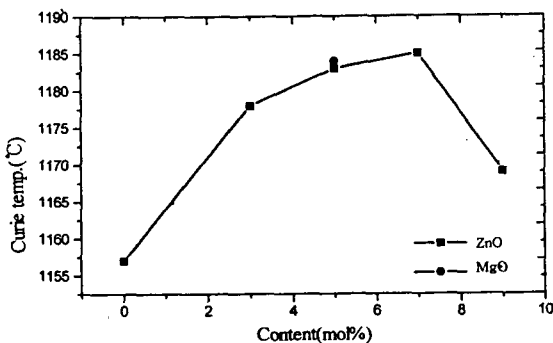


Fig. 2. The change of Curie temperature of $LiNbO_3$ single crystals with the doping amounts of ZnO, compared with 5 mol% MgO-doped crystal.

를 첨가한 결정은 49.58이었으며, ZnO를 3, 5, 7, 9 mol% 첨가한 결정들은 각각 55.23, 43.58, 67.11, 33.78의 유전율을 나타내었고 전이온도 부근에서의 유전율은 첨가물의 첨가량을 증가시키에 따라 증가하였다.

Fig. 1와 Fig. 2에서 볼 수 있는 것처럼, undoped $LiNbO_3$ 단결정의 전이온도는 1157°C 부근이었고, MgO를 5 mol% 첨가한 결정은 1184°C 부근이었으며, ZnO의 첨가량이 증가함에 따라 약 20~30 °C정도 높은 고온영역에서 전이온도가 관찰되었다. ZnO를 7 mol% 첨가한 결정이 가장 높은 전이온도(1185°C)를 나타내었으며, 더 많은 양(9 mol%)을 첨가한 경우에는 전이온도가 다시 약 18°C정도 감소하는 경향을 보였는데, 이는 ZnO의 첨가량이 증가함에 따라 전이온도가 선형적으로 감소한다고 보고한 Kawakami 등[15]의 결과와 다르고 $LiNbO_3$ 에 MgO를 첨가한 경우[14,16]와 일치하는 결과이며, 7 mol% 이상의 ZnO 첨가시에 첨가된 Zn^{2+} 이온이 Nb자리에 치환되기 때문에 이러한 전이온도의 감소현상이 나타나는 것[14]으로 설명할 수 있다.

3.3. 광학적 특성

3.3.1. 굴절률

파장 632.8 nm의 He-Ne laser를 입사빔으로 하여 측정된 굴절률 측정 결과를 Table 2에 나타내었다. Undoped $LiNbO_3$ 의 경우에 굴절률 평균치는 2.304였으며 표준편차는 0.0041값을 나타냈다. Table 2에서 볼 수 있듯이 MgO와 ZnO를 첨가한 경우에 대체로 굴절률은 undoped에 비해 낮은 값을 나타내었지만, ZnO를 5 mol% 첨가한 결정의 굴절률이 가장 높게 나타났고 굴절률 변동치도 0.0026으로 가장 낮았다. 또한, ZnO를 다량

(7, 9 mol%) 첨가한 결정들의 굴절을 변동치는 상대적으로 첨가물을 소량 첨가한 결정들에 비해 높은 값을 나타내었지만, 굴절을 변동치는 10^{-3} order를 나타내어 성장된 결정들이 대체로 고른 굴절을 갖음을 확인하였다.

이러한 굴절률 변동치의 결과는 첨가된 Zn^{2+} 또는 Mg^{2+} 이온이 Li 자리의 Nb를 치환함에 따라 Nb^{5+}_{Li} 에 의한 양이온 격자의 charge misfit 정도가 줄어들게 되어 전체적인 굴절률이 undoped $LiNbO_3$ 에 비해 작아진 것으로 생각되어지며, ZnO를 다량 첨가한 결정의 경우에는 3.1에서 언급한 바와 같이, 결정내에 제 2상이 형성되어감에 따라 결정내의 굴절을 변동치가 부분적으로 달라지고, 따라서 wafer 내의 굴절을 변동치가 상대적으로 크게 나타난 것으로 생각된다.

3.3.2. 광투과율

ZnO의 첨가량을 달리하여 육성한 단결정들의 투과율의 변화를 Fig. 3에 나타내었다.

Fig. 3 (a)는 가시광선 영역에서 Fig. 3 (b)는 근적외선 영역에서 측정된 투과율 변화를 보여준다.

Fig. 3 (a)의 흡수단(absorption edge)은 undoped $LiNbO_3$ 의 경우에 310 nm에서 관찰되었고, ZnO를 첨가한 단결정의 경우에

첨가량(3, 5, 7, 9 mol%)에 따라 각각 단파장쪽으로 5~10 nm 이동된 305 nm, 301 nm, 303 nm와 304 nm에서 존재하였다.

한편, Fig. 3 (b)에서 볼 수 있듯이, undoped $LiNbO_3$ 단결정의 경우에 OH^- 흡수 band는 2864 nm에서 관찰되었으며, ZnO를 3 mol%와 5 mol% 첨가한 경우에는 OH^- 흡수 band의 이동없이 흡수 band의 크기만 달라진 양상을 보였으나, 7 mol% 이상 첨가한 $LiNbO_3$ 단결정의 경우에는 기존의 2864 nm에서 40 nm정도 단파장쪽으로 이동된 2828 nm 부근에서 OH^- 흡수 band가 관찰되었다.

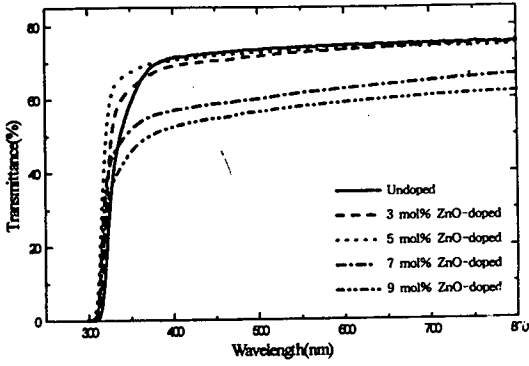
7 mol% 이상 ZnO를 첨가하였을 때 OH^- 흡수 band가 단파장쪽으로 40 nm 정도 이동되는 현상은 $LiNbO_3$ 격자내에 Zn^{2+}_{Nb} 가 형성되었음을 보여주는 결과이며[17], 또한 이 결과로부터 ZnO 첨가량의 역치점이 5~7 mol% 사이에 존재함을 알 수 있다.

이러한 Zn^{2+} 이온의 양이온 치환 메카니즘은, ZnO가 역치량 이하 첨가되었을 경우, 큰 charge misfit 때문에 Zn^{2+} 이온이 Nb 자리에 치환되기보다는 Li 자리에 치환[15]되면서 Li 양이온 공공을 형성하거나 Li 자리를 차지한 Nb를 치환하다가, 역치량 이상 첨가되면 Li 자리의 모든 Nb가 첨가이온에 의해 치환되고 모든 Nb 양이온 공공이 채워져서,

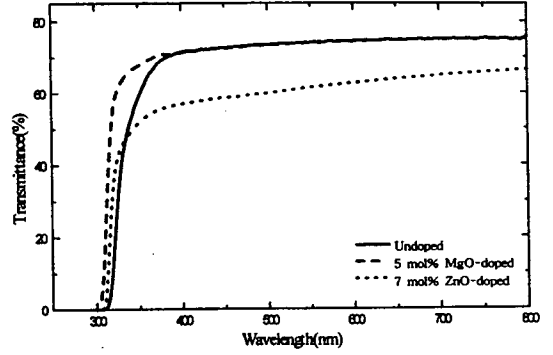
Table 2

The refractive index of the $LiNbO_3$ single crystals grown at 632.8 nm with 70.00°

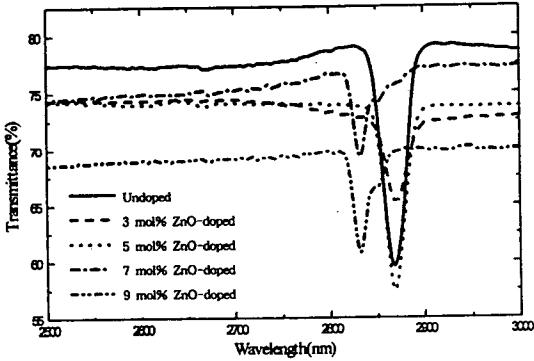
	Average	Stdev.	Max.	Min.
Undoped	2.304	0.0041	2.306	2.285
MgO-doped (5mol%)	2.288	0.0044	2.296	2.282
3mol%	2.253	0.0038	2.259	2.241
ZnO-doped 5mol%	2.309	0.0026	2.315	2.306
7mol%	2.235	0.0073	2.245	2.222
9mol%	2.255	0.0070	2.264	2.235



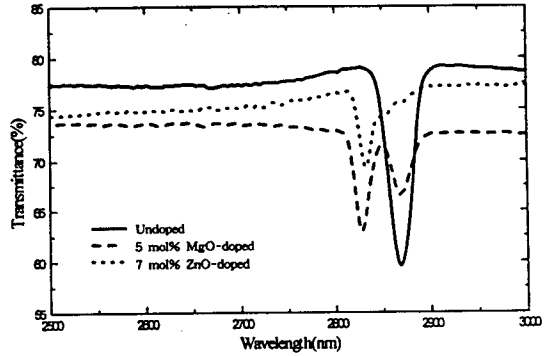
(a)



(a)



(b)



(b)

Fig. 3. Transmittance spectra of $LiNbO_3$ single crystal with the doping amounts of Zn^{2+} ions (a) in visible range and (b) in near infrared range.

여분의 Zn^{2+} 이온이 Nb 자리를 차지하는 것[14]으로 설명될 수 있다.

Fig. 4는, Fig. 3의 결과에서 알 수 있는 것처럼, 역치 이상 첨가된 7 mol% ZnO-doped $LiNbO_3$ 와 5 mol% MgO-doped $LiNbO_3$ 단결정의 투과율을 비교한 그래프이다. 각각의 경우, 흡수단은 단파장쪽으로 7 또는 10 nm 이동된 303 nm와 300 nm에서 관찰되었으며, OH^- 흡수 band는 전자의 경우가 단파장쪽으로 40 nm 이동된 2828 nm에, 후자의 경우에는 기존의 2868 nm와 단파장쪽

Fig. 4. Transmittance of 7 mol% ZnO-doped $LiNbO_3$ compared with undoped and 5 mol% MgO-doped $LiNbO_3$ crystals. (a) in visible range (b) in near infrared range.

으로 40 nm 이동된 2828 nm의 두 파장에서 존재하였다. 이는 역치량 이상의 MgO 첨가시, 첨가된 Mg^{2+} 이온이 Nb 자리를 치환하여 강한 음전하 중심인 Mg_{Nb}^{3-} 형성하고, 전기음성도 차이에 의해 양이온과 산소 이온의 결합력은 약해지는 반면에 상대적으로 O-H기의 결합력이 강해져서[18] 단파장쪽으로 이동된 OH^- 흡수 band와 기존의 것이 공존하기 때문인 것으로 생각되며, 더 많은 양의 MgO를 첨가하면 기존의 OH^- 흡수 band는 사라질 것이다[9,19].

상술한 바와 같이, 역치량 이상의 MgO나 ZnO를 첨가하였을 때 가시영역의 흡수단과 적외영역의 OH⁻ 흡수 band는 단파장쪽으로 이동하였으며, 이는 광손상 저항성이 향상됨을 간접적으로 보여주는 결과이고 육성된 단결정들은 첨가 이온과 첨가량에 따라 약간의 차이가 있었지만 대체로 70~80%의 투과율을 나타내었다.

4. 결 론

MgO 및 ZnO를 첨가하여 육성한 LiNbO₃ 단결정들의 전기적·광학적 특성을 연구한 결과로 다음과 같은 결론을 얻었다.

첨가물(MgO, ZnO) 첨가는 LiNbO₃ 단결정의 격자상수를 a 축 방향으로 약 0.05%, c 축 방향으로 약 0.1~0.8% 정도 증가시켰으며, 육성한 LiNbO₃ 단결정들의 굴절률을 undoped LiNbO₃ 단결정에 비해 낮추는 효과를 나타내었다.

첨가물을 첨가함에 따라 육성된 결정들의 전이온도는 약 20~30 °C 정도 고온영역에서 관찰되었고, 첨가물을 역치량 이상 첨가하였을 때 근적외영역의 OH⁻ 흡수 band는 40 nm 정도 단파장쪽으로 이동하였는데, 이러한 결과들은 첨가된 Mg²⁺ 또는 Zn²⁺ 이온이 처음에는 비화학량론 LiNbO₃ [(Li_{1-5x}Nb_{5x})Nb_{1-4x}O₃, 0 ≤ x ≤ 0.02] 내의 Nb_{1,1}⁴⁺를 치환하여 Nb⁵⁺ vacancy를 감소시키고 [(Li_{1-5x}Nb_{5(x-y)}Zn(or Mg)_{5,y})Nb_{1-4x+3y}O₃]를 형성하다가, 첨가물이 역치량 이상 첨가되면 [(Li_{1-5x}Nb_{5x})Nb_{1-4x}O₃] 내의 Nb vacancy가 더 이상 존재하지 않게 되어, 여분의 Mg²⁺ 또는 Zn²⁺ 이온이 Nb 자리를 치환하고 (Mg_{Nb})³⁻ 또는 (Zn_{Nb})³⁻의 강한 음전하 중심을 형성하기 때문인 것으로 판단된다.

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

감사의 글

이 논문은 한국학술진흥재단의 '96 박사후 연수과정(Post-Doc.) 지원 연구비에 의해서 연구되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- [1] T.Y. Fan, A. Cordova-Plaza, M.J.F. Digonnet, R.L. Byer and H.J. Shaw, J. Opt. Soc. Am. B3 (1986) 140.
- [2] E. Lollier, J.P. Pocholle, M. Papuchon, M. de Mecheli, M.J. Li, Q. He and D.B. Ostrowsky, Opt. Lett. 15 (1990) 996.
- [3] Y. Ohmori, M. Yamaguchi, K. Yoshino and Y. Inuishi, Japanese J. Appl. Phys. 18 (1979) 79.
- [4] F.S. Chen, J. Appl. Phys. 40 (1969) 3389.
- [5] J.J. Amodei, RCA Rev. 32 (1971) 185.
- [6] A.M. Glass, D. von der Linde and T. J. Negran, Appl. Phys. Lett. 25 (1974) 233.
- [7] J. Koppitz, O.F. Schirmer, M.

- Wöhleche, A.I. Kuznetsov and B.C. Grabmaier, *Ferroelectrics* 92 (1989) 223.
- [8] Y. Furukawa, M. Sato, F. Nitanda and K. Ito, *J. Crystal Growth* 99 (1990) 832.
- [9] D.A. Bryan, R. Gerson and H.E. Tomaschke, *Appl. Phys. Lett.* 44 (1984) 847.
- [10] R. Sommerfeldt, L. Holtmann, E. Krätzig and B.C. Grabmaier, *Phys. Status Solidi A*106 (1988) 89.
- [11] S.C. Abrahams and P. Marsh, *Acta Cryst.* B42 (1986) 61.
- [12] A.M. Glass, *Opt. Eng.* 17 (1987) 470.
- [13] T.R. Volk, V.I. Pryalkin and N.M. Rubinina, *Opt. Lett.* 15 (1990) 996.
- [14] B.C. Grabmaier, W. Wersing and W. Koestler, *J. Crystal Growth* 110 (1991) 339.
- [15] S. Kawakami, E. Ishii, A. Tsuzuki, T. Sekiya and Y. Torii, *Mat. Res. Bull.* 21 (1986) 463.
- [16] H.R. Tan, Y.X. Ma, Q.B. Zhu, W.X. Hua, Y.A. Wu and Y.X. Zhang, *J. Crystal Growth* 142 (1994) 111.
- [17] 김비오, 김병국, 윤종규, 노지현, *한국결정성장학회지* 5 (1995) 1.
- [18] 조 현, 심광보, 오근호, *한국결정성장학회지* 6 (1996) 532.
- [19] O.F. Schirmer, O. Thiemann and M. Wöhleche, *J. Phys. Chem. Solids* 52 (1991) 185.