

# 광메모리용 단결정의 성장과 그 특성

□ 유영문 / 한국화학연구원

Crystal growth and their photorefractive properties for optical memo

## 초 록

광메모리 시스템의 실용화에 기여할 수 있을 것으로 기대되고 있는 가장 대표적인 포토리프렉티브 결정 7종에 대해 개관하였다. 각 결정에 대한 고균질 광학결정의 성장 조건 및 문제점들을 다음의 3가지 결정성장법에 따라 논의하였다: (1) 용액인상법에 의한  $\text{LiNbO}_3$ ,  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ , (2) TSSG법에 의한  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ ,  $\text{KNbO}_3$ ,  $\text{BaTiO}_3$ , (3) 스텝파노프법에 의한  $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x)\text{Nb}_2\text{O}_6$ ,  $(\text{K}_{1-y}\text{Na}_y)_{2x-1}(\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x)_{2-2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ . 또한 결정의 포토리프렉티브 기능성에 대한 재료적 성능지수  $Q_1$ ,  $Q_2$  및 감도에 대하여 논의하였다.

## Abstract

Seven kinds of most representative photorefractive crystals expected to contribute to the realization of the volume holographic storage were reviewed. The growth conditions and problems for highly homogeneous optical qualities of the following crystals depending on the growth methods were discussed; (1)  $\text{LiNbO}_3$  and  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  by Czochralski method, (2)  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ ,  $\text{KNbO}_3$  and  $\text{BaTiO}_3$  by top seeded solution growth, and (3)  $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x)\text{Nb}_2\text{O}_6$  and  $(\text{K}_{1-y}\text{Na}_y)_{2x-1}(\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x)_{2-2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$  by Stepanov method. And then, the figure of merits for the estimation of photorefractive materials on performances, such as  $Q_1$ ,  $Q_2$  and sensitivity, were discussed.

## 1. 서 론

대용량 고밀도 정보저장, 고속 및 실시간 정

보전송을 실현하는데 기여할 수 있는 재료 기술로서 포토리프렉티브(Photorefractive: PR) 결정의 응용 가능성이 주목을 받고 있다. 1966

년 Ashikin 등[1]에 의해  $\text{LiNbO}_3$  단결정에서 PR효과가 발견된 이후, Chen 등[2]에 의하여 PR효과와 광메모리 응용 가능성이 제시되었다. 1970년대의 광메모리 시스템 연구는 주변 기술의 낙후로 이루어지지 못하였지만 1980년대의 광메모리와 관련된 다양한 물성 연구로 인해 PR효과에 대한 이해가 깊어지게 되었고, 근래에는 공간광변조기(space light modulator: SLM), CCD 카메라 등의 주변 기술이 개발되어 홀로그래프에 의한 광메모리 등 광정보 저장 및 처리 기술에 대한 연구가 활발하다.

최근 IBM은 기존의 메모리 시스템(audio CD 0.7 bits/ $\mu\text{m}^2$ ; DVD 4.5 bits/ $\mu\text{m}^2$ ; 1 Gbits IBM microdrive 23 bits/ $\mu\text{m}^2$ ) 보다 80배 기능이 향상된 394 pixels/ $\mu\text{m}^2$ 의 광메모리 시스템(Demon II)[3]을 개발하였다. IBM은 SLM과 검출기에 한 쪽당  $1024 \times 1024$  pixels을 공급하여 pixels-to-pixels matching하는 광학계, 정보변조부호 및 신호처리 기술을 개발하고, 각도다중(angle-multiplex)법으로 1000개의 홀로그래프를  $\text{LiNbO}_3$  단결정에 저장하고, 저장한 광정보를  $10^{-12}$ 의 bit-error rate로 회복하는 기술을 실현한 것이다.

현재 정보전송 속도 1 Gbit/s, access time 약  $10\mu\text{s}$ , 1 Tbit/ $\text{cm}^3$ 의 차세대 정보 저장 기술이 2005~2010년에 실용화될 것으로 전망되고 있다. 그러나 광메모리 시스템이 실용화에 도달하기 위해서는 정보저장법과 더불어 많은 횡수의 읽기·쓰기를 지원하면서 기록된 정보가 휘발되지 않는 정보저장 재료 등 해결해야 할 많은 문제가 남아있다.

PR재료로써 유망할 것이라고 기대되고 있는 정보저장 재료에는 강유전체 결정, 상유전체 결정, 반도체, 고분자 등 다양한 재료들이 있다.

이 중에서 위상공역경, 화상증폭, holographic 광메모리 등의 분야에서는 강유전체 결정이 유리하고, 광switch, 광pulse 처리 등의 분야에는 상유전체 결정과 반도체가 적당하다. 그러므로 본 논문에서는 최근 주목받고 있는 PR결정에 대한 결정성장법과 성장조건, 그리고 PR특성을 비교해 봄으로써 광정보 저장 및 처리 재료로써 각 결정이 가진 장단점을 개관해 보고자 한다.

## II. PR 단결정의 연구 동향

1997년~2000년 사이에 출판된 PR 분야의 연구 중에서 단결정과 관련된 논문 793편의 분석 결과, 지난 4년간 PR 단결정 연구는  $\text{BaTiO}_3$  (23%) >  $\text{LiNbO}_3$  (22%) >  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$  (BTO) (11%) >  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  (BSO) (10%) >  $(\text{K}_{1-y}\text{Na}_y)_{2A-2}(\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x)_{2-A}\text{Nb}_2\text{O}_6$  (KNSBN) (9%) >  $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x)\text{Nb}_2\text{O}_6$  (SBN) (7%) >  $\text{KNbO}_3$  (5%)로써 7종의 PR결정에 88%의 연구가 집중되고 있었다. 이 중에서  $\text{LiNbO}_3$ 가 가장 활발하면서도 매년 지속성 있는 연구 보고가 이루어지고 있었다. 이것은  $\text{LiNbO}_3$ 의 PR특성이 우수하면서도 결정성장 기술이 가장 안정화되어 있어 실용화 시 유리한 점이 가장 많은 것으로 기대되고 있기 때문이다.

기존 PR결정의 개량이나 새로운 PR결정 개발의 측면에서 주목할만한 연구 동향은 (1) 상기 7종의 PR결정과  $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{O}_{14}$ , (Gd, Y) $\text{Ca}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ , KTP 등 다양한 유전체 결정에 전이금속 또는 희토류금속 이온을 단순 또는 다중 주입하여 결정을 성장한 후 PR특성을

조사하는 연구가 많았고, (2) 결정결함이 없는 화학양론(stoichiometric) 조성의 LiNbO<sub>3</sub> 및 LiTaO<sub>3</sub>를 성장하여 PR특성을 향상시키는 연구, (3) Pb<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, (K, Li)(Ta, Nb)O<sub>3</sub>, (Ba, Ca)TiO<sub>3</sub>, (Ba, Sr)TiO<sub>3</sub> 등과 같이 모재 자체의 기본 물성을 변경하여 PR특성을 향상시키는 연구, (4) Bi<sub>2</sub>TeO<sub>5</sub>, Pb<sub>5</sub>Ge<sub>3</sub>O<sub>11</sub>, Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> 등 새로운 유전체 연구 등 우수한 PR결정을 얻기 위한 탐색 연구가 활발하였다.

### III. PR 단결정의 결정성장

상기 PR결정들 중에서 LiNbO<sub>3</sub>, BSO, BGO,

SBN과 KNSBN은 용액인상(Czochralski: CZ)법으로 성장한다. 이 중에서 SBN과 KNSBN은 스테파노프(Stepanov)법으로 성장하는 것이 보다 좋은 품질의 결정을 성장할 수 있으며, BTO, KNbO<sub>3</sub>, BaTiO<sub>3</sub>는 top seeded solution growth (TSSG)법으로 성장한다. CZ 법 및 TSSG법에 의해 성장되는 PR결정의 성장 조건을 Table 1과 2에 각각 정리하여 나타내었다.

CZ법은 일치용융(congruent melting)하는 물질을 단결정으로 성장하는 방법이다. 도가니에 다결정 원료를 넣고 용점까지 가열하여 용융한 후, 종자결정(seed)을 용액(melt)에 접촉한 다음, 종자결정을 회전시키면서 윗 방향으로

Table 1. Crystal growth conditions by Czochralski and Stepanov methods

Single Crystals	Pulling Rate(mm/hr)	Rotation Rate (rpm)	Melting Point (°C)	Growth Atmosphere	Crucible	Seed Orientation
Fe:LiNbO <sub>3</sub>	2-4	6-55	1245	air	Pt	<001>
Stoichiometric LiNbO <sub>3</sub>	1	5-10	~1200	air	Pt	<001>
Fe:LiTaO <sub>3</sub>	2-3	20-30	1650	1% O <sub>2</sub> , N <sub>2</sub>	Ir	<001>
Stoichiometric LiTaO <sub>3</sub>	0.5-2	4	1525	1% O <sub>2</sub> , N <sub>2</sub>	Ir	<001>
BSO	1-3	20-30	895	air	Pt	<100>, <110>
BGO	2.5	30-45	1044	air	Pt	<100>, <110>
SBN	3-5	20-40	1500	air	Pt	<001>
SBN(Stepanov Method)	8-10	0	1500	air	Pt	<001>
Mn or Cu:KNSBN	3-4	10-30	1500	air	Pt	<001>

Table 2. Crystal growth conditions by top seeded solution growth method

Growth Parameters	BaTiO <sub>3</sub>	Fe:KNbO <sub>3</sub>	BTO
Melt Composition	Ti/(Ti+Ba)=0.64-0.65	52.5 K <sub>2</sub> O-47.5 mole Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	89 Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .11 mole% TiO <sub>2</sub>
Pulling Rate (mm/hr)	0.12	0-0.2	0.1-0.3
Rotation Rate (rpm)	60	5-60, ACRT	30-60
Cooling Rate (°C/hr)	0.2-0.5	0.05-0.5	0.1-0.3
T <sub>initial</sub> (°C/hr)	1385	1070	865
T <sub>final</sub> (°C/hr)	1332	1060	845
Crucible	Pt	Pt	Pt, Au
Crucible Volume (ml)	100	200	30
Seed Orientation	<001>	<110>, <001>	<100>, <110>
Growth Atmosphere	air	air	air
Crystal Size (g)	41(12x9x5 mm <sup>3</sup> )-108	100 (45x32x20 mm <sup>3</sup> )	56

ACRT: accelerated crucible rotation system

인상(pulling)하여 결정을 성장하는 방법이다. 일치용융조성은 냉각시 용액의 특정 성분이 분리·확산하지 않고 그대로 결정의 조성으로 상변태하므로 다른 결정성장법에 비해 성장속도가 빠르다. 현재  $\text{LiNbO}_3$ ,  $\text{LiTaO}_3$ , BSO, BGO 등 수 십 종류의 단결정이 CZ법에 의해 1-5 mm/hr의 성장속도로 직경 4인치, 길이 300-600 mm의 크기로 성장되고 있으며, 이로 인해 CZ법은 결정성장법 중에서 가장 빠른 속도로 큰 단결정을 성장할 수 있는 가장 경제적인 성장방법으로 평가되고 있다.

그러나 조화용융(incongruent melting)을 하거나 냉각시 파괴적 상변태가 발생하는 조성은 CZ법에 의한 결정성장이 불가능하며, 도가니 선택, 특정 성분의 휘발 및 점도 문제가 항상 고려되어야 하기 때문에 화학조성에 따라서 CZ법에 의한 결정성장이 불가능한 경우가 있다. 이 때에는 결정성장 속도의 감소를 감수하면서 TSSG법, 수열육성(hydrothermal)법 등 기타의 적절한 결정성장 방법을 채택하게 된다.

TSSG법은 CZ법과 유사하지만 조화용융 온도 또는 상변태 온도 이하에서 결정을 성장하기 위하여 용제(flux)가 혼합된 용액(solution)을 사용하고, 결정성장은 과포화 직상의 온도( $T_{\text{initial}}$ )로 부터 결정성장 종료 온도( $T_{\text{final}}$ )까지 작은 냉각속도(0.1-0.5 °C/hr)로 서서히 낮추어줌으로써 과포화된 용액으로부터 결정의 성분이 종자결정 표면에 석출하도록 제어하여 성장시키는 방법이다. 이 때 종자결정을 인상을 하지 않거나 매우 느린 속도(0.1-0.3 mm/hr)로 인상한다. TSSG법으로는 1-2주 동안에 직경 1-5 cm 크기의 결정을 성장할 수 있다.

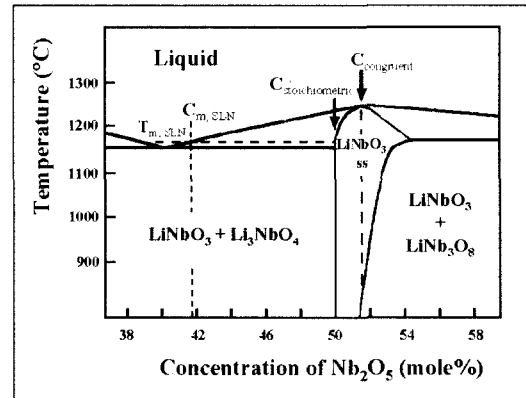


Fig. 1. Phase diagram for  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$

### 1. $\text{LiNbO}_3$ 단결정의 결정성장

$\text{LiNbO}_3$ 는 Fig. 1의 상평형도에 나타낸 바와 같이 일치용융 조성  $C_{\text{congruent}}$  ( $\text{Li}/\text{Nb} = 0.9417-0.9455$ )와 화학양론 조성  $C_{\text{stoichiometric}}$  ( $\text{Li}/\text{Nb} = 1$ )이 분리되어 있다. CZ법으로  $C_{\text{stoichiometric}}$  조성의 용액으로부터  $\text{LiNbO}_3$ 를 성장하면 처음에 성장되는 결정은 일치용융 조성이 되지만 성장이 진행됨에 따라 용액에  $\text{Li}_2\text{O}$ 가 많아져 나중에 성장되는 결정은  $\text{Li}/\text{Nb}$ 의 비가 커져 결국 불균일한 결정이 성장된다.  $\text{Li}/\text{Nb}$ 의 비가 달라지면 Curie 온도를 비롯한 많은 물리화학 및 광학적 물성들이 달라지므로 불균일한 광특성을 갖는 결정이 된다.

반면에  $C_{\text{congruent}}$  조성으로부터  $\text{LiNbO}_3$ 를 성장하면 일치용융 조성의 결정(congruent  $\text{LiNbO}_3$ ; CLN)으로 성장하게 되고, 결정 전체적으로  $\text{Li}/\text{Nb} = 0.94$ 인 균일한 조성의 결정이 성장된다. 그러나 CLN 결정은  $\text{Li}/\text{Nb} \neq 1$ 이므로 결국 결정구조 내에 Li 이온의 공공(vacancy)이 존재할 수 밖에 없으며, 단결정 X선 및 분말중성자 회절 분석 결과 ( $\text{Li}_{0.95}$ ,  $\text{Nb}_{0.91}$ ,

$\square_{0.04})\text{NbO}_3$ 이 된다[4]는 것이 밝혀졌다. 즉  $\text{LiNbO}_3$  결정구조 내 Nb 이온 자리는 공공이 없고, Nb 이온이 거의 점유하지만, Li 이온의 자리는 공공이 많고, Nb 이온도 상당한 점유율을 갖는다. CLN에서 Li 이온 위치에 존재하는 이러한 결정결함으로 인하여 용이한 불순 이온 주입과 광손상 및 각종 광학 특성 저하가 비롯된다.

실용성있는 광메모리 소자는  $1\text{cm}^3$  크기의 PR 단결정에 1-10 Tbits급의 정보저장과  $10^{-12}$  이하의 error 발생률이 요구되므로 PR결정은 높은 화상 해상도를 가질 수 있도록 매우 높은 광학적 균질성을 가져야 한다. 일반적인 CZ법에 의해서는 화학양론조성의  $\text{LiNbO}_3$  (stoichiometric  $\text{LiNbO}_3$ : SLN) 결정의 성장은 불가능하다. 그러나 이중도가니를 사용하고, 성장온도를  $T_{m,SLN}$ 으로 제어하면서 성장된 결정의 무게 만큼  $C_{\text{stoichiometric}}$  조성의 원료를 자동공급장치에 의하여 연속적으로 공급해주는 double crucible Czochralski (DCCZ)법[5]으로 결정성장을 하면 SLN을 성장시킬 수 있다.  $\text{LiNbO}_3$ 과 동형(isomorphic)인  $\text{LiTaO}_3$ 의 경우, 일치용융조성의  $\text{LiTaO}_3$ 는 Li 이온 자리에 Ta 이온농도  $2 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ , 공공 농도  $8 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ 의 결정결함을 가지지만, DCCZ법으로 성장한 화학양론조성의  $\text{LiTaO}_3$  (SLT)는 각각  $\sim 3 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ , 공공 농도  $\sim 1 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ 으로 결함이 현저하게 감소한다. SLN 및 SLT에서 이러한 결정결함의 감소는 Curie 온도의 증가, 흡수단의 감소, 광손상치의 증가, 광학적 고균질성 실현, 전기광학(electrooptic; EO) 계수의 증가, 2차 비선형계수의 증가, 2광파 결합 이득 및 응답속도의 증가 등 광학적 특성이 크게 향상된다. 현재까지의 광메모리용  $\text{LiNbO}_3$  연

구는 Fe 이온이나 Ce, Mn, Tb, Zn, Cu, Pr 등 다양한 종류의 이온이 단순 또는 다중 주입된 CLN으로 연구가 전개되어 왔으나, 향후에는 이온이 다중 주입된 SLN 및 SLT로 PR 연구를 하게 될 것으로 전망된다.

## 2. SBN 및 KNSBN 단결정의 결정성장

SBN과 KNSBN 단결정은 CZ법으로 결정 성장이 가능하다. SBN은  $\text{Sr}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{Nb}_2\text{O}_6$  (SBN:60)과  $\text{Sr}_{0.75}\text{Ba}_{0.25}\text{Nb}_2\text{O}_6$  (SBN:75)의 2가지 조성이 성장되고 있으며, 이 중 SBN:60의 조성이 일치용융을 한다. SBN은 상전이가 발생하지 않으므로 poling시 결정에 균열이 발생되지 않으며, 대형 결정의 성장이 가능하다.  $\text{SrNb}_2\text{O}_6$ 와  $\text{BaNb}_2\text{O}_6$ 는 Sr 10-85%의 범위에서 고용체(solid solution)를 형성하는데 이로 인해 SBN은 미소한 온도 변동에도 성장줄무늬, 조성적 불균일상 등과 같은 결정결함이 쉽게 발생한다.

CZ법에서는 용액 내에 온도구배에 기인하여 발생하는 자연대류와 결정회전에 의해 발생하는 강제대류가 존재한다. 이 용액의 대류는  $\pm 0.5^\circ\text{C}$  정도의 온도 변동을 수반한다. 또한 결정이 성장함에 따라 용액 수면이 하강하고, 노출된 도가니벽으로 부터의 복사열이 증가되어 결정성장로내 온도구배가 변화한다. 그러므로 SBN을 CZ법으로 성장하는 경우 이 온도 변동과 온도구배의 변화로 인해 회전 줄무늬, 대류 줄무늬와 같은 성장줄무늬가 발생된다. 그리고 주입한 활성 이온의 유효편석계수(effective segregation coefficient)가 1이 아니면 주입 이온은 결정 내에서 불균일한 분포를 나타낸다.

스테파노프법은 CZ법과 유사하지만 도가니

내에 두께 1 mm의 백금판을 1 mm의 간격으로 여러 개 겹쳐서 제작한 die를 설치한다. 이 백금판 사이로 모세관 현상에 의하여 die의 상부 까지 상승하여 올라온 용액에 종자결정을 접촉시킨 다음 종자결정의 회전 없이 인상하여 결정을 성장한다. 그러므로 스테파노프법에서는 모세관 현상 이외의 용액 대류는 발생하지 않으며, 용액이 die의 상부로 스며 올라와 항상 일정한 위치에서 결정성장이 일어나므로 온도 구배가 항상 일정하고, 결정의 직경을 증가시키거나 감소시킬 때 이외에는 용액의 온도를 조절하지 않는다. 따라서 스테파노프법에서는 성장 줄무늬의 발생이 용이하지 않으며, 백금판의 간격을 조절함으로써 불순이온의 편석계수를 1로 제어하는 것이 가능하기 때문에 CZ법 보다 균질한 결정을 성장할 수 있다.

Fig. 2에 CZ법과 스테파노프법으로 성장한 SBN:75의 성장방향으로의 조성 변동[6]을 비교하여 나타내었다. Fig. 2로부터 CZ법으로 성장한 결정은 Ba/Nb 및 Sr/Nb의 비가 크게 변동하지만 스테파노프법으로 성장한 결정은 농

도 변동이 매우 작아 균질한 결정이 성장된다는 것을 알 수 있다.

### 3. BSO 단결정의 결정성장

BSO 결정은 일치용융을 하는 결정이므로 CZ법에 의하여 큰 단결정을 비교적 쉽게 성장할 수 있다. 같은 sillenite 결정구조의 BGO 단결정도 CZ법에 의해 양질의 결정을 얻을 수 있다. 그러나 BSO 및 BGO 결정 또한 Fig. 1의  $\text{LiNbO}_3$ 와 유사하게 일치용융 조성이 넓은 고용영역을 갖고 있으므로,  $\text{LiNbO}_3$ 의 경우와 유사한 문제가 발생된다. 화학양론조성인  $\text{Bi}_{1.8}\text{SiO}_{19.7}$ 의 조성으로 결정을 성장하면 균일한 조성의 고품질 단결정 성장이 어렵고,  $\text{Bi}_{1.8}\text{SiO}_{19.7}$  부근에서 균질한 결정이 성장된다[7]. 한편  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  이온은 높은 증기압을 가지므로 온도구배가 크거나 도가니가 과열되는 경우  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 가 증발되기 쉽고, 이로 인해 함유물 등 광산란센터가 결정 내에 발생되므로 주의가 필요하다. 또한 BSO, BGO, BTO에 들어있는  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 는 백금도가니를 침식하여 color center, 함유물 등 광산란센터를 형성하기도 한다.

### 4. BTO 단결정의 결정성장

BTO 단결정은 Fig. 3에 나타낸 바와 같이 조화용융[8]을 하므로 CZ법으로 성장하는 것이 불가능하고, 따라서 TSSG법으로 결정을 성장한다. TSSG법에서 중요한 것은 Fig. 3에 표기된 액상선 (liquidus line)  $L-L'$  과 과냉 (supercooling) 곡선  $S-S'$ 를 정확하게 이해하는 것이다. 과냉곡선  $S-S'$ 는 종자결정의 크기, seeding 후 가열 냉각의 열적 이력에 따라 다

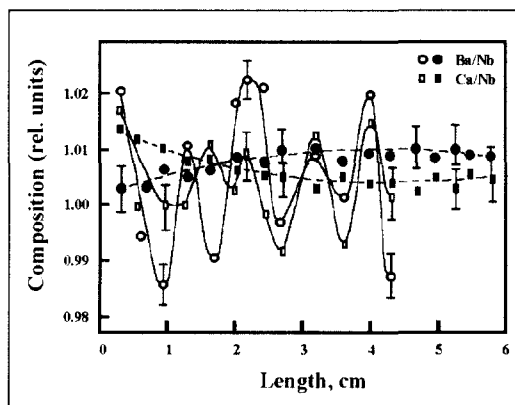
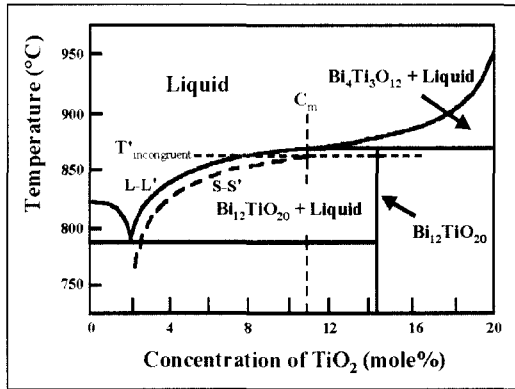


Fig. 2. Distribution of major ions in SBN:75 single crystals grown by Czochralski (solid line) and Stepanov (dashed line) method

Fig. 3. Phase diagram for Bi<sub>50%</sub>-Ti<sub>50%</sub>

르게 나타나므로 각 조건에 부합되는 S-S'의 변화를 이해하는 것이 필요하다. 과냉에 대한 이해를 통해 결정성장 출발 조성을  $C_m$ 으로 하였을 때 과냉을 고려한 결정성장 출발 온도  $T'_{incongruent}$ 를 결정할 수 있다. 냉각속도는 고용체 용액에 대한 BTO의 용해도로부터 온도 하강에 따른 결정의 석출량과 성장하고자 하는 결정의 크기, 결정의 인상속도 등을 고려하여 결정한다. BTO 성장시 느린 성장속도로 인해 장 시간 성장을 하게 되므로 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 증발이 BSO 보다 더 심해지게 된다. 성장 줄무늬는 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 증발과 용액 온도 변동에 기인하므로 고균질 결정성장을 위해 고용체 용액 내부 및 상부에 작은 온도구배가 설정되도록 제어하는 것이 필요하다. 한편 온도구배가 작을수록 {110}면이 발달하여 결정의 직경 증가가 방해받고, 결정의 색이 검게 변하므로 적절한 온도 구배 설정이 중요하다.

### 5. BaTiO<sub>3</sub> 단결정의 결정성장

BaTiO<sub>3</sub>는 1618°C에서 일치용융을 하지만

CZ법으로 성장을 하면 공간군 P6<sub>3</sub>/mmc[194]의 육방정 BaTiO<sub>3</sub>가 성장되며, 냉각시 1432°C에서 입방정으로 상전이하면서 결정에 균열이 발생하고, 육방정 구조가 잔류하기도 한다. 따라서 TSSG법으로 BaTiO<sub>3</sub>를 성장하고 있는데 BTO와 마찬가지로 결정성장 출발 온도와 이때의 용액 조성, 결정성장 종료 온도, 냉각속도 및 장기간 엄격한 온도 제어 등이 문제가 된다. 또 성장된 결정의 표면에 잔류하는 고화된 용액과 결정 사이의 열팽창계수 차이로 인하여, 그리고 상전리로 인하여 냉각 또는 poling 시에 결정이 깨지기 쉬우므로 주의할 해야 한다. H.M.Garrett와 M.Nushkina[9]는 출발온도 1385°C에서 66.53 mole% TiO<sub>2</sub>인 용액으로부터 결정성장을 시작하여 냉각속도 0.25°C/hr, 인상속도 0.1 mm/hr로 하여 종료온도 1332°C까지 냉각하였으며, 이 때의 용액조성은 68.54 mole% TiO<sub>2</sub>가 되었고, 900 g의 용액으로부터 108.5 g의 결정을 성장하였다고 보고하였다.

### 6. KNbO<sub>3</sub> 단결정의 결정성장

KNbO<sub>3</sub>는 성장온도에서 조화용융을 하며, 입방정 구조를 가지지만 435°C에서 정방정구조, 225°C에서 사방정 구조로 상변태하는 특성을 가지고 있다. 따라서 BTO와 같이 TSSG법에 의하여 결정을 성장하고 있다. 결정성장 후 냉각과정에서 수 %의 격자상수 값의 변화를 수반하는 상변태가 2번 일어나기 때문에 균열이 발생하기 쉽다. 또 정방정계에서 (011) 쌍정, 사방정계에서 (111) 쌍정이 발생되어 다중분역 구조를 가지게 된다. KNbO<sub>3</sub> 성장에서 문제가 되는 것은 (1) 청색 착색, (2) 함유물 등 광산란 센터, (3) 냉각시 균열의 발생 등이다. 청색착색

Table 3. Optical properties and performance index for photorefractive crystals

Single crystal	LiNbO <sub>3</sub>	LiTaO <sub>3</sub>	BiFeO <sub>3</sub>	BiFeO <sub>3</sub> /BiFeO <sub>3</sub>	BiFeO <sub>3</sub>	
Crystal structure	Pseudo-perovskite Hexagonal, R3C	perovskite Tetragonal, 4mm	perovskite Orthogonal Cm2m	tungsten bronze Tetragonal, P4bm	sillenite Cubic, I*3*	
Phase transition temperature (°C)	-	-90, 9, 132	-50, 200, 430	-	-	
Electro-optic coefficients (pm/V)	$\gamma_{13}$ 8.6 $\gamma_{33}$ 30.9	$r_{42}$ 1640	$r_{33}$ 64 $r_{42}$ 380	$r_{33}$ 4200	$\gamma_{41}$ 5	
Dielectric Constant $\epsilon/\epsilon_0$	$\epsilon_{33}$ 32	$\epsilon_a$ 3600, $\epsilon_c$ 2400 $\epsilon_e$ 150, $\epsilon_o$ 60	$\epsilon_{11}$ 950	$\epsilon_{33}$ 880/3400	56	
$\sigma$ ( $\Omega \cdot \text{cm}$ ) <sup>-1</sup>	$10^{-8}$ - $10^{-19}$	$10^{-12}$	$10^{-11}$	$10^{-11}$	$10^{-15}$	
$Q_1$	$n^2\gamma_{eff}$ (pm/V)	330	11621	4623	2973	82
	$n^2\gamma_{eff}/\epsilon_0$ (pm/V $\epsilon_0$ )	10.3	6.3	19.3	4.8	1.5
$Q_2$ $\tau^{-1}$ @ 1W/cm <sup>2</sup> , (s)	<1	~1	>10	~10	$10^3$	
S (cm <sup>2</sup> /J)	$10^{-5}$	$10^{-4}$	$10^{-4}$	$10^{-3}$	$10^{-3}$	
Refractive Index (532nm)	$n_x$ 2.325 $n_z$ 2.233	$n_x$ 2.365 $n_o$ 2.437 (546 nm)	$n_x$ 2.3223 $n_o$ 2.3819 $n_z$ 2.2022	$n_x$ 2.346 $n_z$ 2.310 (514.5 nm)	2.54 (633 nm)	

은 용액의 soaking, 도가니의 회전 및 산화 분위기로 열처리함으로써 얻을 수 있고, 균열은 480 °C 부터 실온 까지 20 ± 10 °C/cm의 온도구배 하에서 5 °C/hr로 냉각하면 크게 감소한다 [10]. 또한 종자결정이 가지고 있는 결정결함이 성장하는 결정의 품질에 큰 영향을 준다. KNbO<sub>3</sub>는 (100), (010) 및 (001)면이 잘 발달하는 정벽(crystal habit)을 가지고 있으므로 <110> 방위의 종자결정을 사용하고 seeding 후 결정의 크기를 증가시켰다가 다시 좁게 감소시킨 다음 {100}면들만 발달되도록 성장과정을 제어[11]하면 상기 3가지 문제들을 크게 감소시킬 수 있다.

#### IV. PR 단결정의 특성과 성능지수

광메모리 시스템은 대용량, 고속전송, 고신뢰성이 요구된다. 그러므로 용량을 높이기 위해서

는 재료의 높은 해상도와 다중도를 높이는 것이 중요하고, 고속전송을 위해서는 감도가 높아야하며, 고신뢰성을 위해서는 재료의 고균질성과 정보보존 수명이 중요하다. PR결정이 이러한 조건을 만족하는지를 평가하기 위한 성능지수로써  $Q_1$ ,  $Q_2$  및 감도 등의 지수가 제안 [12],[13]되어 있다. 일반적인 PR결정의 특성과 성능지수를 Table 3에 나타내었다.

공간전기장에 의한 굴절률 변화( $\Delta n$ )와 2광파 증폭 계수( $\Gamma_{max}$ )를 고려한 증폭도에 관계되는 PR재료의 성능지수  $Q_1$ 은  $n$ 을 PR결정의 굴절률,  $\gamma$ 를 EO 계수,  $\epsilon$ 를 유전률이라고 할 때, 전도대로 여기된 자유전자의 확산에 의해 지배되는 경우에는  $n^3 \cdot \gamma$ 에 비례하고, 인가한 외부 전기장에 의한 drift에 의해 지배되는 경우에는  $n^3 \cdot \gamma/\epsilon$ 에 비례한다. 전자의 경우 결정의 종류에 따라 EO 계수값 차이가 크므로  $Q_1$ 값이 큰 차이를 나타낸다. 그러나 후자의 경우에는 PR 결정 구성이온의 분극률에 비선형성이 결정되



므로  $\gamma$ 가 커지면  $\epsilon$ 도 커져서 재료의 종류에 관계 없이  $n^3 \cdot \gamma/\epsilon$ 값이 대략 10 pm/V 부근에 놓여지게 된다. 큰  $Q_1$ 은 큰 비선형성을 요구하는 위상공역경, 빔화상증폭, 홀로그래프 광메모리용 강유전체를 평가하는데 적합하다.

한편 광조사 후 굴절률 격자가 형성될 때 까지의 시간을 나타내는 유전완화시간  $\tau$ 는  $\sigma$ 를 전기전도도라고 할 때  $\epsilon/\sigma$ 로써 표현된다. 응답속도를 나타내는 성능지수  $Q_2$ 는 열여기 효과가 무시될 수 있을 때 시정수  $\tau$ 의 역수로써 나타낼 수 있으므로,  $\alpha$ 를 흡수계수,  $\tau_R$ 는 carrier의 재결합 시간이라고 할 때  $Q_2$ 는  $\tau_R \cdot \alpha/\epsilon$ 에 비례한다. 한편 hologram의 저장시간이 중요한 경우에는  $\sigma_{\text{dark}}$ 를 암전도율이라고 할 때  $Q_2 = \epsilon/\sigma_{\text{dark}}$ 로써  $\sigma_{\text{dark}}$ 가 작은 재료일수록  $Q_2$ 가 커진다. 큰  $Q_2$ 는 실시간성을 요구하는 광스위치, 광펄스처리용 강유전체를 평가하는데 적합하다.

PR감도 S는 시스템 특성에 따라 달라질 수 있으므로 재료 고유의 특성만 관련있는 항목은 아니지만 단위 부피 · 단위 흡수 광에너지당 굴절률 변화를 나타내는 성능지수로써  $\gamma \cdot n^3 \cdot s$ 에 비례한다. 여기서 s는 광전도율 계수이다. 또한 높은 해상도를 위해 큰 유효 트랩밀도를 갖는 것이 좋다.

LiNbO<sub>3</sub>에 Fe 이온을 주입하면 Fe<sup>2+</sup> 또는 Fe<sup>3+</sup>의 상태로 결정 중에 분포하게 되며 굴절률이 증가된다. 이 때 carrier는 전자이며, 광기전력전류가 carrier 수송의 구동력이 된다. Fe<sup>3+</sup> 이온 주입 농도와 산화/환원 처리에 의해  $\sigma_{\text{dark}}$ 를 작게 하여 줌으로써 수 년 동안 정보 보존이 가능하다. 현재 용량 1GB/inch<sup>2</sup>, 전송속도 1.7 Mbps로 실시간 재생이 이루어지고 있다. Fe:LiNbO<sub>3</sub>은 감도가 10<sup>-4</sup>-10<sup>-3</sup> m/J로써 감도

특성이 나쁜 편이므로 실용화되기 위해서는 현재 보다 감도가 많이 개선해야할 필요가 있다. SBN은  $\gamma_{33}$ 이  $\gamma_{42}$  보다 10배 정도 크므로 xyz면 cut을 사용하여 큰 2광과 이득계수를 얻을 수 있다. Ce, Ca, Cr, Rh:SBN 등에 대한 doping 효과가 보고되어 있는데 이 중에서 Ce:SBN의 경우 1,000쪽의 다중, error 발생률 10<sup>-3</sup> 미만, 감도 3 × 10<sup>-1</sup> m/J, 보존 수명 수 년 등 실용화에 근접하는 PR특성을 나타내고 있다. BaTiO<sub>3</sub>는  $\gamma_{42}$ 가 820 pm/V 정도이므로 c축에 대해 45도로 절단하여 사용하면 2광과 증폭계수 및 위상공역 반사율이 증가된다. BaTiO<sub>3</sub> 결정은 응답속도가 1초 정도로 느린데 결정을 120 °C로 가열하면 약 100배 정도 빨라지며, Co, Rh 등의 주입은 PR감도를 증가시키는데 Rh:BaTiO<sub>3</sub>로부터 약 80%의 반사율이 얻어졌다는 보고가 있다. BSO는 응답속도가 빠르고, 감도가 높은 재료이므로 hologram 및 위상공역경으로 사용되어오고 있다.

## V. 결 론

이상에서 대용량 초고속 실시간 광메모리 시스템의 실용화에 기여할 수 있을 것으로 기대되고 있는 가장 대표적인 PR 단결정 7종을 선정하여 각 결정의 결정성장법과 성장조건 및 성능지수에 대해 살펴 보았다.

실용화 가능성이 높은 PR결정은 LiNbO<sub>3</sub>와 Bi<sub>12</sub>SiO<sub>20</sub>, SBN 등이며, 향후 DCCZ법과 스테파노프법 성장에 의하여 PR결정의 특성을 향상시키는 것이 기대되고 있다.

PR재료의 성능지수로써  $Q_1$ ,  $Q_2$ , 감도 등을 소개하였다. 큰 비선형성을 요구하는 응용에서

는 EO계수와 굴절률이 크고, 실시간성을 요구하는 응용에서는 흡수계수, carrier의 재결합 시간, 여기 carrier의 생성효율이 크거나 암전도율이 작으며, 높은 감도는 광전도를 계수, 굴절률, EO계수가 큰 PR결정이 우수하다.

상기 7종의 단결정 이외에도 기존 보다 우수

한 가능성을 가진 PR 단결정이 발명될 수 있는 가능성은 열려 있기 때문에 광메모리 시스템의 실용화를 위해 다양한 결정 매질에 대한 탐색이 필요하고, 동시에 고균질 광학결정을 양산할 수 있는 결정성장법에 대한 연구가 요구되고 있다.

● 참고문헌 ●

[1] A. Ashikin, G.D.Boyd, J.M.Dziedzic, R.G.Smith, A.A.Ballman, J.J.Levinstein and K.Nassau, Appl. Phys. Lett., 9, 72 (1966)  
 [2] F.S.Chen, J.T.LaMacchia and D.B.Fraser, ibid., 13, 223 (1968)  
 [3] IBM Holographic Optical Storage Team, Laser Focus World, 36(12), 123 (2000)  
 [4] N.Iyi, K.Kitamura, F.Izumi, S.Kimura and J.K.Yamamoto, J. Sol. State Chem., 101, 340 (1992)  
 [5] K.Kitamura, J.K.Yamamoto, N.Iyi and S.Kimura, J. Cryst. Growth, 116, 327 (1992)  
 [6] L.I.Ivleva, N.V.Bogodaev, N.M.Polozkov and V.V.Osiko, Opt. Mater., 4, 168 (1995)  
 [7] O.F.Hill and J.C.Brice, J. Mater. Sci., 9, 1252 (1974)  
 [8] T.M.Bruton, J.C.Brice, O.F.Hill and P.A.C.Whiffin, J. Cryst. Growth, 23, 21 (1974)  
 [9] H.M.Garrett and M.Nushkina, ibid., 166, 550 (1996)  
 [10] Wu Xing, H.Looser, H.W est and H.Arend, ibid., 78, 431 (1986)  
 [11] H.C.Zeng, T.C.Chong, L.C.Lim, H.Kumagai and M.Hirano, ibid., 160, 296 (1996)  
 [12] P.Yeh, Introduction to Photorefractive Nonlinear Optics, John Wiley & Sons, New York 102 (1993)  
 [13] G.C.Valley and M.B.Klein, Opt. Eng., 22, 704 (1983)

필자소개



유영문

- 1983년 고려대 재료공학 학사
- 1983년 고려대 재료공학 석사
- 1984년~현재 한국화학연구원 책임연구원
- 1994년 고려대, 재료공학 박사
- 1996년 일본 도호쿠대학 금속재료 연구소 객원 연구원
- 1999년 러시아과학원 일반물리연구소 방문연구원
- 주관심분야 레이저, 비선형, 포토리프랙티브 광결정의 결정성장 및 광소자 제조