

폴링에 의한 비정질 BaTiO₃ 박막의 광학적 특성 조사 및 녹색광 발생

김응수*

Green Generation and Investigation of Optical Properties of Amorphous BaTiO₃ by Poling

Eung-Soo Kim*

요 약

유리기판위에 스퍼터링법으로 비정질 BaTiO₃막을 증착시켰다. 증착된 BaTiO₃ 막을 코로나 폴링을 하여 광학적 특성을 조사하였다. 가시광영역에서 투과율은 80% 이상으로 좋았으며, 비선형광학 특성은 폴링 조건에 따라 영향을 받으며, 크기는 1.15pm/V였다. 장기특성도 한달이 지나도 60%이상 유지하였다. 또한 BaTiO₃ 박막으로부터 녹색광 발생을 확인하였다.

ABSTRACT

BaTiO₃ thin films was deposited on the slide glass by RF sputter. We have investigated the optical properties of BaTiO₃ film after corona poling process. The transmission characteristics was very good over 80% in visible region and second order nonlinear optical coefficient depends on the poling conditions. The nonlinear optical coefficient of poled BaTiO₃ films was about 1.15pm/V. The relaxation of second order nonlinear optical was remained around 60% of the initial value for a long time. In addition we have observed the green light generation from BaTiO₃ films.

키워드

BaTiO₃, sputter, poling, optical properties, transmission
BaTiO₃, 스퍼터, 폴링, 광학 특성, 투과

1. 서 론

최근에 태양전지의 효율을 높이기 위해 페로브스카이트계 물질이 많은 관심을 가지고 있다. 특히, 전자 및 광전자 소자에 적용하기 위한 유용한 특성을 가지고 있기 때문이다. 이 중에서 BaTiO₃, PbTiO₃, Pb(Zr,Ti)O₃, PLZT는 페로브스카이트의 대표적 물질로

잘 알려져 있다 [1,2]. 이들은 높은 유전율과 압전 특성을 가지고 있으며 메모리, 초음파 액추에이터 및 커패시터와 같은 많은 분야에 적용되고 있다. 또한 2차 비선형 광학 계수, 전기 광학 계수, 강유전성 특성을 가지고 있어 광학소자에도 사용되어진다[3,4]. 이들 물질들 중에서 BaTiO₃는 광학적 특성이 큰 전형적인 강유전체 재료이며 커패시터, 검출기, 박막 전기 광학

* 부산외국어대학교전자로봇공학(eskim@bufs.ac.kr)

* 교신저자 : 김응수

• 접수 일 : 2020. 01. 31

• 수정완료일 : 2020. 02. 07

• 게재확정일 : 2020. 02. 15

• Received : Jan. 31, 2020, Revised : Feb. 07, 2020, Accepted : Feb. 15, 2020

• Corresponding Author : Eung-Soo Kim

Dept. Electronic Robot Eng., Busan University of Foreign Studies,

Email : eskim@bufs.ac.kr

장소자에 응용할 수 있는 장점을 가지고 있다. BaTiO₃ 박막을 제작하기 위해 rf 스퍼터링, 반응성 부분 이온화 빔 증착 및 금속-유기 화학 기상 증착 (MOCVD), 졸-겔 방법이 사용되어 지고 있으며 [5-9], 본 연구에서는 쉽게 증착할 수 있는 스퍼터링 방법을 사용하였다. BaTiO₃ 박막의 비선형광학 특성에 관한 연구도 이루어지고 있으며, 금속-유기 화학 기상증착법으로 MgO와 LaAlO₃ 기판 위에 성장된 정방정계 BaTiO₃ 박막을 이용하여 단파장 발생에 대한 연구결과가 보고되었다[8, 10]. 제 2차 고조파 발생에 의한 단파장 광은 비선형 광학 현상을 이용한 것으로 파장이 긴 기본 파장과 재료의 상호 작용에 의해 단 파장의 제 2고조파가 발생하는 것으로 기본파장과 단 파장 모두에서 투명한 재료를 사용해야 한다. 이렇게 발생된 단파장의 광은 센서, 고밀도 광학 기록, 레이저 인쇄 및 휴대용 미니 프로젝터에 사용되어 질 수 있으며, 5G 등 대용량 광통신망에 사용되어 질수 있는 전기광과학소자에도 적용될 수 있다. 지금까지 2차 고조파 발생은 무기 재료, 유기 재료를 이용하여 많이 연구되어 왔다. 이 중 무기재료는 유기 재료보다 구조적 안정성과 기계적 특성이 우수한 특성을 가지고 있어 많이 이용되어 지고 있다.

따라서 본 논문에서는 비정질 BaTiO₃ 박막의 폴링에 의한 광학적 특성을 조사하였으며, 비선형 광학 특성에 의한 단파장발생에 관한 연구를 하였다.

II. 이 론

BaTiO₃ 박막의 투과특성, 굴절율의 선형광학적 성질과 2차 비선형광학특성을 조사하였다. 일반적으로 재료의 굴절율이 중요하지만 굴절율은 조건에 따라 값이 다르고 정확하게 측정하기 어려운 단점이 있다. 굴절율 측정방법에는 여러 가지 방법이 있지만, 본 연구에서는 쉽고 정확하게 측정할 수 있는 m-line법을 사용하여 측정하였다[11]. m-line법은 박막의 굴절율을 측정할 수 있는 방법으로 프리즘을 이용하여 박막에 광을 도파시킴으로서 도파되는 각을 측정하여 굴절율을 계산할 수 있다. 본 연구에서 스퍼터링법으로 증착한 BaTiO₃ 박막의 굴절율을 구하기 위해 m-line법으로 측정하였다. BaTiO₃ 박막의 비선형 광학특성

은 Maker fringe법으로 측정하였다 [12]. 비정질 BaTiO₃ 박막의 2차 비선형 특성을 측정하기 위해 Y-cut의 수정 결정의 d₁₁을 참조하여 계산하였다. Maker fringe법으로 재료의 비선형광학특성을 측정하기 위해서는 그림 1과 같은 실험 장치를 구성하여 장 파장의 기본파를 시료에 입사시키면 기본파와 재료의 상호작용에 의해 제2 고조파가 발생하게 된다. Maker fringe법으로 측정하기 위해서 시료는 회전 스테이지에 장착되었고, 기본파의 입사각도를 -30도에서 30도 까지 변화시키면서 수정결정을 측정하였다. 그리고 기본파와 제2 고조파는 p-편광으로 하였으며, 필터를 이용하여 기본파를 제거하고 제 2 고조파만을 광증배관으로 검출하였다. 그림 2는 Maker fringe법으로 측정한 수정결정의 데이터로 0도를 중심으로 대칭으로 이루어져 있음을 알 수 있다. Maker fringe법으로 BaTiO₃ 박막의 비선형특성을 조사하기 위한 방법도 수정결정과 같은 방법으로 실험하였다.

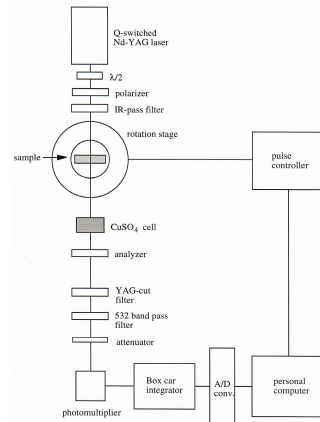


그림 1. Maker fringe 실험장치
Fig. 1 The experimental setup for maker fringe

III. 실험 및 결과

유리 기판 위에 상온에서 rf 스퍼터 기술을 이용하여 비정질 BaTiO₃ 박막을 성장시켰다. BaTiO₃ 박막은 Ar과 O₂의 가스비를 1:1로 조절하여 슬라이드 글래스 위에 증착하였다.

rf 스퍼터에 의해 증착된 BaTiO₃ 박막의 특성은 XRD (X-ray Diffraction)로 분석한 결과, 박막의 구

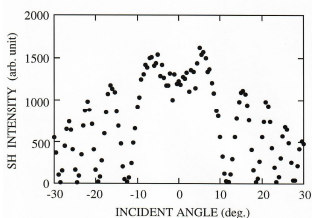


그림 2. 수정의 Maker fringe 패턴
Fig. 2 The maker fringe pattern of quartz

조는 비정질 BaTiO₃로 확인되었다. 먼저 비정질 BaTiO₃ 박막의 선형 광학 특성을 조사하였다. BaTiO₃ 박막의 투과 특성은 그림 3에서 알 수 있듯이 컷오프 파장은 약 340nm이며, 컷오프 파장 이상에서는 80%이상의 투명도를 가지는 것을 알 수 있다.

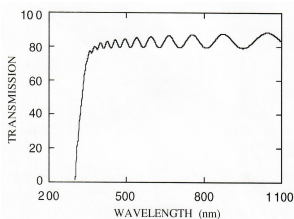


그림 3. BaTiO₃의 투과특성
Fig. 3 The transmission of amorphous BaTiO₃

측정한 BaTiO₃ 박막의 두께가 약 1.3μm로 얇으므로 투과특성에서 fringe 패턴이 나타난다. 그리고 스퍼터링법으로 증착된 비정질 BaTiO₃ 박막의 굴절률은 m-line 방법으로 조사하였다. m-line 법으로 굴절률을 측정하기 위해서는 파장이 다른 광원을 사용하여 박막에 광을 입사시켜 도파되는 각을 측정함으로써 굴절률을 계산할 수 있으며, 매우 정확한 굴절률 값을 구할 수 있는 장점이 있다. m-line 법으로 굴절률 측정을 위해 사용한 파장으로는 1064nm, 632.8nm, 514.5nm, 488nm, 442nm이며, 두 개의 BaTiO₃ 박막에서 측정한 각 파장에서의 굴절률값은 표 1에 보여주고 있다. 가시광에서 적외선 영역까지 파장에 대한 BaTiO₃ 박막의 굴절률을 구하기 위해 sellmeier 방정식을 사용하였다. 표 1에서 구한 4개의 파장에 대한 굴절률을 이용하여 sellmeier 방정식 (1)의 계수를 구하면 A, B 및 C는 각각 0.0149565, 3.6479 및 18791.6이다.

표 1. 비정질 BaTiO₃의 굴절률
Table 1. The refractive indices of amorphous BaTiO₃

wavelength (nm)	1064	632.8	514.5	488	442
sample 1	2.1514	2.2759	2.4152	2.4691	2.5825
sample 2	2.1635	2.2311	2.4076	2.4502	2.5664

$$n^2 = A + \frac{B}{\left(1 - \frac{C}{\lambda^2}\right)} \quad (1)$$

이렇게 구한 sellmeier 방정식을 이용하여 가시광부터 적외선영역까지 굴절률을 계산한 결과는 그림 4와 같다. 그림 4에서 점선은 sellmeier 방정식에 의해 계산한 값이고, 검정 원형점은 m-line 법으로 측정된 데이터이다. m-line 법에 의한 실험값과 Sellmeier 방정식에 의한 곡선은 잘 일치하고 있으며 wohlecke et al.에 의해 보고된 결과와 유사함을 알 수 있었다 [13]. 일반적으로 폴리머 재료의 광학적 비선형성을 크게 하기 위해 코로나 폴링을 많이 한다. 이유는 코로나 폴링에 의해 분자들이 일정 방향으로 배열되어 비선형성이 커지기 때문이다. 우리는 코로나폴링에 의

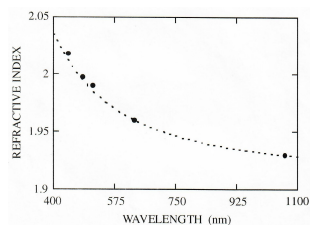


그림 4. 파장에 따른 BaTiO₃ 박막의 굴절률. 원형 검정은 실험값이고 점선은 Sellmeier 방정식에 의한 계산값
Fig. 4 The refractive index of amorphous BaTiO₃ films according to wavelength. The black points are measured data and dot line is calculated data by Sellmeier equation

해 BaTiO₃ 박막의 광학적 비선형성이 어떻게 영향 받는지에 대하여 조사하였다. BaTiO₃ 박막의 폴링에 의한 비선형 특성을 조사하기 위해 그림 5와 같은 실험장치를 사용하였다.

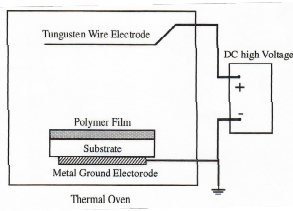


그림 5. 폴링시스템

Fig. 5 The schematic diagram of poling system

그림 5의 시스템에서 BaTiO₃ 박막이 증착된 기판은 접지된 구리 전극 위에 놓고 양극의 텅스텐 와이어 전극은 기판 위에 배치되어 있다. 전극을 와이어 형태로 하여 BaTiO₃ 박막 전체에 폴링이 균일하게 되도록 하였다. 폴링을 안정적으로 하기 위해서는 상온보다는 고온에서 하는 것이 좋다. 그러므로 BaTiO₃ 박막을 오븐내에서 상온에서 부터 폴링온도까지 올리고, 온도를 일정하게 유지하면서 텅스텐 와이어로부터 전압 6kV를 인가하여 폴링을 하였다. 일정시간 고온에서 폴링을 가한 후 BaTiO₃ 박막은 전압을 가한 상태에서 실온까지 냉각한 다음 전압을 제거하는 것으로 폴링 과정이 이루어진다. 폴링전에는 기판에 증착된 BaTiO₃ 박막의 쌍극자가 박막내에서 무작위로 정렬되어 있기 때문에 광학적 비선형특성은 없다. 하지만, 폴링을 하게 되면 박막 내의 분극분자는 박막내에서 한방향으로 정렬되어 비선형특성이 나타나게 된다. BaTiO₃ 박막의 광학적 비선형 특성은 Maker fringe 법으로 측정되었으며, 이때 기본파로 적외선 영역의 Q-switched Nd-YAG 레이저 (1064nm)를 사용하여 제 2차고조파를 측정하였다. BaTiO₃ 박막은 비정질 특성이므로 점 그룹 mm로 설명할 수 있으며, 2차 비선형 광학 계수는 다음과 같이 주어진다 [14].

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{24} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (2)$$

식 2에서 $d_{15}=d_{14}=d_{31}=d_{32}$ 이고, $d_{33}=3 \times d_{31}$ 의 관계이다. 그래서 가장 큰 d_{33} 을 측정하여 BaTiO₃ 박막의 광학적 비선형성을 조사하였다. 그림 6은 폴링 후에 그림 1의 실험장치를 사용하여 Maker fringe법으로 BaTiO₃ 박막의 광학적 비선형성을 측정하였다. 이때 기본파의 입사 각도는 -60°에서 60° 까지 변화시

키면서 폴링된 BaTiO₃ 박막으로부터 나오는 제 2차 고조파 강도를 측정하였다. 비정질 BaTiO₃ 박막의 2차 비선형 계수(d_{33})를 측정하기 위해 수정 결정의 d_{11} (0.4pm/V)을 참조로 하여 계산하였다.

본 논문에서는 BaTiO₃ 박막의 폴링에 의한 효과를 조사하기 위해 여러 조건에서 폴링을 하여 BaTiO₃ 박막의 비선형성 특성을 조사하였다. 그림 7은 폴링

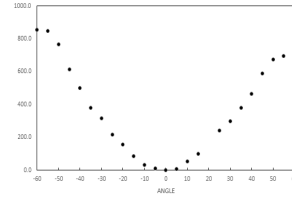


그림 6. BaTiO₃ 박막의 Maker fringe 패턴

Fig. 6 The Maker fringe of amorphous BaTiO₃ films

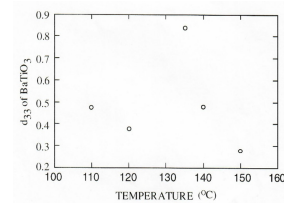


그림 7. 폴링 온도에 따른 BaTiO₃ 박막의 d_{33}

Fig. 7 d_{33} of BaTiO₃ as a function of poling temperature.

온도의 영향을 조사하기 위해서 시료의 폴링시간은 45분으로 같게 하고 온도만 110°C, 120°C, 135°C, 140°C, 150°C로 변화시키면서 폴링을 하여 측정한 결과이다. BaTiO₃ 박막의 2차 비선형 광학계수는 BaTiO₃의 큐리 온도 부근인 135°C에서 최대값이 됨을 알 수 있었다. 이유는 큐리 온도 이하에서는 쌍극자가 박막내에서 정렬하기가 어렵기 때문으로 생각된다. 그림 8은 BaTiO₃ 박막의 두께에 따른 광학적 비선형특성을 나타내었다. BaTiO₃박막의 증착율은 0.22 μ m/h 이므로 스퍼터링 시간이 크게 되면 막은 두꺼워진다. 이때 폴링의 조건은 135°C에서 45분간 하였다. 그림 8에서 알 수 있듯이 BaTiO₃박막의 두께가 두꺼울수록 비선형 광학계수는 증가하였다. 이렇게 되는 이유로는 BaTiO₃ 박막의 두께가 증가함에 따라 재료의 전도도가 감소하기 때문으로 생각된다 [6]. 폴링 시간에 대

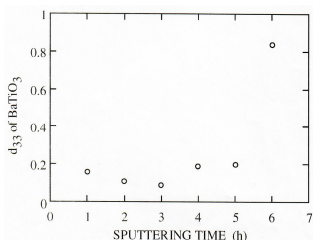


그림 8. 막두께에 따른 BaTiO₃ 박막의 d_{33}
 Fig. 8 d_{33} of BaTiO₃ as a function of film thickness

한 효과를 조사하기 위해서 폴링온도는 135°C로 같게 하고 폴링 시간만 30분에서 2시간까지 변화시키면서 실험을 하였다. 실험 결과는 그림 9에 나타내었으며, 1시간 폴링을 했을 때 가장 큰 특성을 보였다. 이때의 BaTiO₃ 박막의 $d_{33}=1.15\text{pm/V}$ 로 수정보다 약 3배나 크게 됨을 알 수 있었다. 1 시간 이상 폴링을 하게 되면 코로나 방전에 의해 생성된 전하가 BaTiO₃ 박막 표면에 축적되고, 이 표면전하에 의해 BaTiO₃ 박막으로부터 생성되는 제 2차 고조파 발생이 감소했기 때문으로 생각된다. 스퍼터링으로 증착한 BaTiO₃ 박막을 135°C에서 1시간 폴링한 후, 장기특성을 1개월 간 조사하였다.

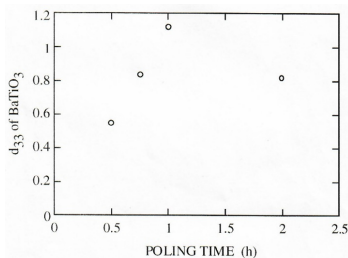


그림 9. 폴링시간에 따른 BaTiO₃ 박막의 d_{33}
 Fig. 9 d_{33} of BaTiO₃ as a function of poling time

그림 10에서 알 수 있듯이 1개월이 되어도 초기값의 60% 정도를 유지함을 알 수 있었다. 이는 폴링 후 오랫동안 BaTiO₃ 박막의 분극이 유지됨을 의미한다.

우리는 스퍼터링으로 증착한 BaTiO₃ 박막을 이용하여 녹색광 발생실험을 하였다. 기본파로 Q-switched Nd-YAG 레이저 (1064nm)를 프리즘을 사용하여 BaTiO₃ 박막에 도파시키면 기본파와

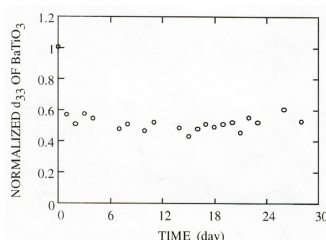


그림 10. BaTiO₃ 박막의 d_{33} 장기특성
 Fig. 10 The longterm characteristics of d_{33} of BaTiO₃ films

BaTiO₃ 박막과의 상호작용에 의해 532nm의 녹색광 발생을 확인하였다. 그림 11은 발생된 녹색광을 보여 주고 있다. BaTiO₃ 박막으로부터 발생된 녹색광은 소형프로젝트 등에 사용될 수 있을것으로 생각된다.

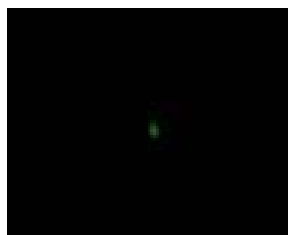


그림 11. BaTiO₃ 박막으로부터 녹색광 발생
 Fig. 11 The green generation from BaTiO₃ films

IV. 결론

본 논문에서는 글래스 기판위에 스퍼터링법에 의해 비정질 BaTiO₃ 박막을 증착시키고 광학적 특성을 조사하였다. 선형광학특성인 투과특성과 굴절율을 조사한 결과, 컷오프 파장은 340nm이었으며, 굴절율은 1064nm에서 2.157 정도로 높았다. 그리고 비선형광학 특성은 BaTiO₃ 박막을 폴링하여 조사하였다. BaTiO₃ 박막의 쌍극자는 코로나 폴링에 의해 필름내에 정렬되어 비선형 특성이 증가하였다. 폴링 온도의 최적조건은 BaTiO₃의 큐리 온도 부근인 135°C 였으며, 폴링 시간은 1시간이 제일 좋았다. 그리고 BaTiO₃ 박막의 광학적 비선형 특성은 1개월이 지나도 유지됨을 알 수 있었다. 코로나 폴링에 의한 비정질 BaTiO₃를 이용하여 녹색광이 발생됨을 확인함으로써 소형프로젝트 등의 디스플레이 소자 및 기타 응용 분야에 적용

할 수 있을것으로 기대한다.

감사의 글

This work was supported by the research grant of the Busan University of Foreign Studies in 2019.

References

[1] M. Acosta, N. Novak, V. Rojas, S. Patel, R. Vaish, J. Koruza, G. A. Rossetti, and J. Rödel, "BaTiO₃-based piezoelectrics: Fundamentals, current status, and perspectives," *Applied Phys. Rev.*, vol. 4, 2017, pp.041305-1- 53.

[2] B. WODECKA-DUS, D. CZEKAJ, "Fabrication and dielectric properties of donor doped BaTiO₃ ceramics," *Archives of Metallurgy and Materials*, vol. 54, 2009, pp. 23-933.

[3] R. C. Miller, D. A. Kleinman and A. Savage, "Quantitative Studies of Optical Harmonic Generation in CdS, BaTiO₃, and KH₂PO₄ Type Crystals," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 11, 1963, pp. 146-148.

[4] A. R. Johnsoton and J. M. Weingart, "Determination of the Low-Frequency Linear Electro-Optic Effect in Tetragonal BaTiO₃," *J. Opt. Soc. Am.*, vol. 55, no. 7, 1965, pp. 828-834.

[5] K. Iijima, T. Terashima, K. Yamamoto, K. Hirata and Y. Bondon, "Preparation of ferroelectric BaTiO₃ thin films by activated reactive evaporation," *Appl. Phys.Lett.*, vol. 56, no. 6. 1990, pp. 527-529.

[6] K. Srenivas, A. Mansingh and M. Sayer, "Structural and electrical properties of rf sputtered amorphous barium titanate thin films," *J. Appl. Phys.*, vol. 62, no. 11, 1987, PP. 4475-4481.

[7] W. T. Liu, S. T. Lakshmikumar, D. B. Knorr, T. M. Lu and Ir. G. Vander Leeden, "Deposition of amorphous BaTiO₃ optical films at low temperature," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 63, no. 5, 1993, pp. 574-576.

[8] B. Bihari, J. Kumar. G. T. Stauf, P. C. Van Buskirk and C. S. Hwang, "Investigation of barium titanate thin films on MgO substrates by second harmonic generation," *J. Appl. Phys.*, vol. 76, no. 2, 1994, pp. 1169-1174.

[9] M. N. Kamalasan, S. Chandra, P. C. Joshi and A. Mansingh, "Structural and optical properties of sol gel processed BaTiO₃ ferroelectric thin films," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 59, no. 27, 1991, pp. 3547-3549.

[10] H. A. Lu, L. A. Wills, B. W. Wessels, W. P. Lin, T. G. Zhang, G. K. Wong, D. A. Neumayer and T. J. Marks, "Second harmonic generation of poled BaTiO₃ thin films," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 62, no. 2, 1993, pp. 1314-1316.

[11] M. S. Grewal, L. R. Weill, and A. P. Andrews, *Thin Films and Nanostructures*. United Kingdom: Elsevier, 2005.

[12] J. Jerphagnon and S. K. Kurtz, "Maker Fringes: A detailed comparison of theory and experiment for isotropic and uniaxial crystals," *J. Appl. Phys.*, vol. 4, no. 4, 1970, pp. 1667-1681.

[13] M. Wohlecke, V. Marrello and A. Onton, "Refractive index of BaTiO₃ and SrTiO₃ films," *J. Appl. Phys.*, vol. 48, no. 4, 1977, pp. 1748-1750.

[14] D. J. Williams, *Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals*, ACS Publications, 1987.

저자 소개

김응수(Eung-Soo Kim)



1990년 경북대학교 전자공학과 졸업(공학사)

1992년 경북대학교 대학원 전자공학과 졸업(공학석사)

1996년 게이오대학교 대학원 물질과학과 졸업(공학박사)

2020년 부산외국어대학교 전자로봇공학과 교수

1996년 ~ 1997 (주)LG반도체 선임연구원

※ 관심분야 : 광전자, 센서