

## [Li]/[Nb] 조성비 변화에 따른 iron-doped LiNbO<sub>3</sub> 결정의 특성분석

한 지 응, 원 종 원\*, 오 근 호\*

한양대학교 세라믹공학과, 서울, 133-791  
\*한양대학교 세라믹공정연구센터, 서울, 133-791

### Characterization of iron doped lithium niobate crystals with different [Li]/[Nb]ratios

J. W. Han, J. W. Won\*, K. H. Auh\*

Department of Ceramic Engineering, Hanyang University, 133-791 Seoul, Korea  
\*Ceramic Processing Research Center, Hanyang University, 133-791 Seoul, Korea

#### Abstract

Iron-doped LiNbO<sub>3</sub> crystals were grown by floating zone(FZ) method with different [Li]/[Nb] ratios in order to investigate doping effects of transition metal impurity in LiNbO<sub>3</sub> crystal. The grown crystals were analyzed by UV/VIS/IR spectrometry and EPMA(electron probe micro-analysis). The absorption edge in UV-VIS region and OH-absorption peak in IR region were investigated. The change of Fe concentration along the solidification direction was also investigated.

#### 1. 서론

중요한 강유전성 물질중의 하나인 LiNbO<sub>3</sub>는 우수한 압전성, 전기광학적 그리고 비선형 특성으로 인해서 표면탄성파(surface acoustic wave)분야 이외에 광 switch, waveguide소자 등으로 광범위하게 이용되고 있는 물질이다.

초기에 LiNbO<sub>3</sub>, LiTaO<sub>3</sub>결정은 강한 레이저광이 이들 결정에 조사되었을때 굴절율이 변하는 현상이 발견되었다.<sup>1)</sup> 광굴절효과(photorefractive effect)라 불리는 이 현상은 한 측면으로는 optical phase recording으로 volume holographic memory의 기본적인 원리이기도 하지만 다른 측면으로는 투과광의 진행방향을 변화시켜 waveguide, modulator, frequency doubler 등의 여러 가지 광학적 응용에 심각한 장애 요건이 되기도 한다.

광굴절효과의 메카니즘을 나타내는 에너지 준위도가 Fig. 1에 나와있다.<sup>2)</sup> 광굴절효과는 광에 의해서 여기된 자유전자들이 광의 가장자리 부근으로 확산하여 광이 조사된 영역밖의 이온화된 impurities에 의해 포획되면서 이 자유전자들에 의한

음전하와, 양으로 대전된 이온 중심들 사이에 생긴 공간 전하장(space charge field)에 기인한다. 형성된 공간 전하장은 선형전기광학효과(Pockels effect)에 의해 굴절율의 변화( $\Delta n$ )를 일으키게 된다. 광굴절효과를 일으키는 자유전자의 근원은 전이금속 불순물이며 LiNbO<sub>3</sub>에서는 특히 결정내의 Fe ion의 농도가 큰 영향을 미치게 된다.<sup>3)</sup>

본 연구에서는 LiNbO<sub>3</sub>결정의 [Li]/[Nb]비를 변화시켜 각각에 일정양의 Fe를 doping하여 조성변화에 따른 Fe ion이 doping된 결정의 특성을 분석을 시도하였다. 결정은 floating zone(FZ)법으로 성장시켰으며 각 결정의 Fe 농도 변화와 UV-VIS-IR 영역에서의 광투과 흡수특성이 조사되었다.

## 2. 실험 과정

출발원료는 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(99.99%), Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(99.99%), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(99.99%)분말을 이용하였으며 Li대 Nb비가 47: 53, 48.6: 51.4 (congruent), 50: 50 mol%의 조성예 0.02mol%의 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가하고 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가하지않은 congruent 분말을 준비하였다. 각 4개의 조성을 균질히 혼합한후 950°C, 10시간동안 고상반응시켜 원료분말을 제조하였다. FZ성장용 원료봉(feed rod)은 고상반응시켜 얻어진 원료분말을 CIP성형후 1100°C에서 3시간 소성시켜 제조하였다. 결정은 FZ법으로 Ar분위기에서 c축으로 성장하였다. 성장된 결정은 직경 7mm 길이는 20mm였으며 각 결정은 1050°C의 산소분위기에서 annealing처리 되었다.

고상반응후 각각의 분말의 상(phase)분석을 위하여 X-선 회절분석을 하였다. 성장방향에 따른 Fe 농도변화를 조사하기 위해서 고화분을 0.1, 0.2, 0.4, 0.6에서 EPMA측정을 하였다. Fe 첨가가 자외선, 가시광선, 적외선 영역의 투과특성에 미치는 영향을 조사하기 위해서 UV/VIS/IR 분광분석을 하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 LiNbO<sub>3</sub>의 상평형도와 하소된 원료분말의 X-선 회절도이다. LiNbO<sub>3</sub>는 고온에서 45~50mol%Li<sub>2</sub>O의 넓은 고용영역에 걸쳐 존재한다. 48.6, 50mol%Li<sub>2</sub>O 조성에서는 LiNbO<sub>3</sub>상만이 나타났으나 47mol%Li<sub>2</sub>O조성에서는 LiNbO<sub>3</sub>외에 약한 LiNb<sub>3</sub>O<sub>8</sub>의 상이 나타나 상온에서 47mol%Li<sub>2</sub>O조성은 고용영역에서 벗어나 있음을 확인할수 있었다.

Fig. 3은 자외선, 가시광선 영역의 투과도이다. congruent 조성을 갖는 결정의 흡수단은 320nm영역에서 나타난 반면, Fe가 첨가된 결정들의 흡수단은 장파장쪽으로 60nm정도 이동한 380nm영역에서 형성됨을 보여주고 있다. 문헌에 따르면

Fe<sup>2+</sup> 이온에 의한 주흡수 peak의 위치는 480nm 정도에서 나타난다고 알려져 있으나<sup>4)</sup> 본 측정에서는 peak의 위치가 확인되지 못하였다.

LiNbO<sub>3</sub>결정은 결정성장 과정에서 주위 분위기속의 수소를 포획하여 OH<sup>-</sup> 흡수밴드를 형성한다. Fig. 4은 근적외선 영역의 OH<sup>-</sup> 흡수밴드를 보여주고 있는데, 여기서 조성따라 흡수 peak는 Li<sub>2</sub>O의 함량이 증가함에 따라 장파장쪽으로 조금씩 이동하는 경향을 보여준다. 이것은 첨가된 Fe의 영향이라기 보다는 Li/Nb조성비 변화에 기인한 구조적 변화에 따른 OH<sup>-</sup> 결합력의 약화로 보여진다.<sup>5)</sup>

Fig. 5는 EPMA로 측정된 결정성장방향의 고화분율에 따른 Fe 농도의 변화를 보여주고 있다. Cs, Co는 각각 결정과 초기 첨가한 Fe의 농도이고 각 조성에서 Cs/Co의 평균값과 변동폭이 표시되어 있다. 각 조성에서 약간의 변동폭이 있지만 50mol%Li<sub>2</sub>O: 0.02mol%Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 조성에서 Fe 농도가 전반적으로 다른 조성에서보다 줄어드는 경향을 보여준다.

LiNbO<sub>3</sub>의 조성변화에 따른 Fe distribution coefficient의 변화는 Fe가 LiNbO<sub>3</sub>결정구조내에서 선호하는 어떤 자리(site)의 변화와 관련이 있을 것이다. LiNbO<sub>3</sub>격자내에 Fe가 들어갈수 있는 자리는 C<sub>3</sub> symmetry를 가지는 Li, Nb, structural vacancy자리가 가능한 것으로 알려져 있다.<sup>6)</sup> 그러나 이 세가지 자리 모두 비슷한 환경을 가지기 때문에 격자내 Fe가 들어가는 위치를 파악하기는 어렵다.

1991년에 L. Rebouta, 1992년 C. Prieto 등은 Proton Induced X-ray Emission(PIXE), Extended X-ray Absorption Fine Structure(EXAFS) technique<sup>7)</sup>을 이용하여 Fe가 Li<sup>+</sup>양이온 자리를 우선적으로 치환한다고 보고했다. 이를 근거로 보면 결정내 Fe 농도는 치환될수 있는 Li자리의 수와 관련된다. LiNbO<sub>3</sub>의 congruent조성은 48.6mol%Li<sub>2</sub>O로 Li가 6%정도 부족한 조성에서 형성되어 격자내 여러 vacancy가 존재하게 된다. 반면에 조성이 near stoichiometric으로 가면 이런 양이온 vacancy수가 줄어들게 된다.<sup>8)</sup> 따라서 50mol%Li<sub>2</sub>O조성에서 Fe 농도의 감소는 결정성장 과정중에 용액속에 있는 Fe가 치환할수 있는 Li<sup>+</sup>양이온 자리의 감소로 인하여 결정에서의 석출 보다는 용액쪽으로 밀리는 것으로 생각된다.

#### 4. 결론

Floating zone법을 이용하여 [Li]/[Nb]조성이 다른 Fe가 첨가된 LiNbO<sub>3</sub>결정을 성장시켰다. 조성변화에 따른 Fe-doped LiNbO<sub>3</sub>결정의 양상을 살펴보기 위해 몇 가지 물성을 측정한 결과는 다음과 같다.

- 1) Fe-doped LiNbO<sub>3</sub>결정의 자외선, 가시광선 영역에서의 흡수단은 370nm에서 형성되었으며 조성변동에 따른 변화는 보이지 않았다.
- 2) 근적외 영역에서의 OH<sup>-</sup> 흡수 peak의 위치 이동이나 형태는 첨가된 Fe의 영향

을 받지않은 것으로 보이며, peak의 이동은 Li/Nb 조성비 변화에 따른 구조적 변화에 기인한 것으로 보여진다.

- 3) 각 조성에서의 EPMA분석에서 50mol%Li<sub>2</sub>O조성에서 결정내의 Fe 농도가 비교적 낮게 나타났다. 이것은 결정내 Fe가 치환할수 있는 Li<sup>+</sup>양이온 자리의 감소로 인한 것으로 추정되며 stoichiometric조성에서의 LiNbO<sub>3</sub>결정의 광학적 물성 향상은 화학양론성에 의한 구조적 안정성 이외에, 광굴절효과를 일으키는 주원인인 Fe의 결정내 함입이 줄어드는 현상도 한 요인으로 사료된다.

#### [참고문헌]

1. A. Ashikin, G. D. Boyd, J. M. Dziedzic, R. G. Smith, A. Á. Ballman and K. Nassau, *Appl. Phys. Lett*, 9, 72(1966)
2. B. E. A. Saleh, M. C. Teich, *Fundamentals of Photonics, John Wiley & Sons, Inc*(1991) p.729
3. Yuhuan Xu, *Ferroelectric Materials and Their Applications, North-Holland* (1991) p. 729
4. A. M. Glass, *Optical Engineering*, Vol. 17 No. 5 (1978)470
5. Joyce K. Yamamoto, Kenji Kitamura, Nobou Iyi and Shigeyuki Kimura, *J. Crystal Growth*, 121(1992) 522
6. W. Keune, S. K. Date, I. Dezsi and U. Gonser, *J. appl. Phys*, 46, 3914(1975)
7. C. Prieto and C. Zaldo, *Solid State Communications*, Vol. 83, No. 10, 819 (1992)
8. S. C. Abrahams and P. Marsh, *Acta Cryst*, 1342, 61(1986)

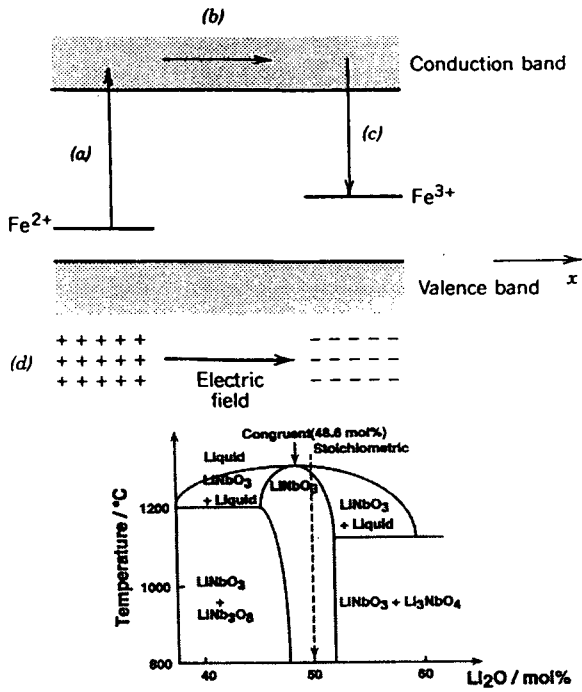


Fig. 1 Energy-level diagram of LiNbO<sub>3</sub> illustrating the processes of (a)photoionization (b) diffusion (c)recombination, and (d)space-charge formation and electric-field generation.

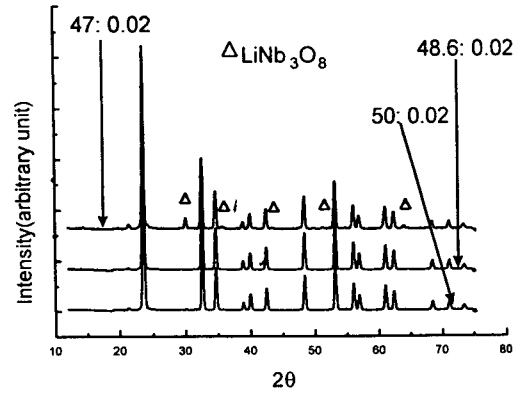


Fig. 2 A portion of phase diagram of LiNbO<sub>3</sub> and XRD pattern of calcined powders

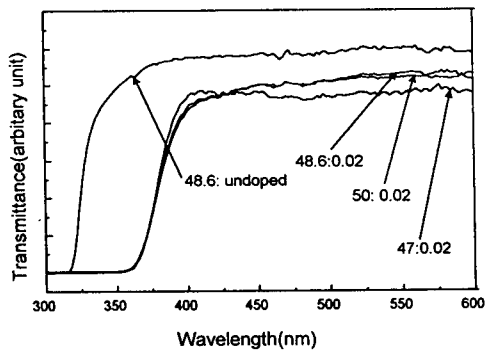


Fig. 3 Transmittance in UV-VIS spectra

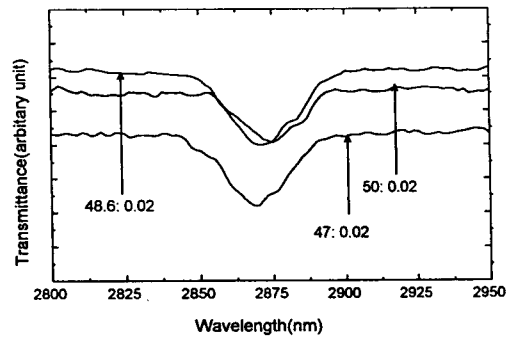


Fig. 4 OH<sup>-</sup> absorption peak in IR spectra

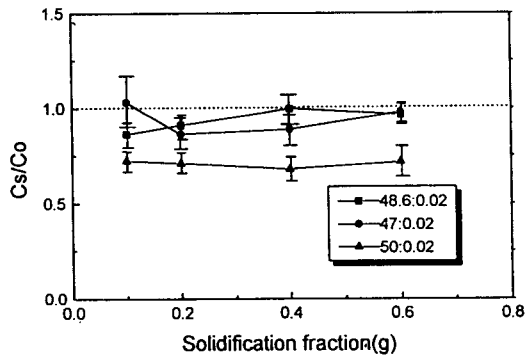


Fig. 5 Variation of Fe concentration along the solidification ratio