

Growth and structural properties of ZnO co-doped Er:LiNbO₃ thin films by liquid phase epitaxy method

J.B. Shim[†], W.N. Jeon, S.G. Yoon and D.H. Yoon

Department of Advanced Materials Engineering, Sungkyunkwan University, Suwon 440-746, Korea

(Received August 20, 2001)

Abstract ZnO co-doped Er:LiNbO₃ single crystal thin films have been grown on LiNbO₃ (001) substrate by liquid phase epitaxy (LPE) method. The melts of ZnO co-doped Er:LiNbO₃ was fixed Er₂O₃ concentration (1 mol%) and different ZnO concentrations 3 and 5 mol%. The crystallinity of ZnO co-doped Er:LiNbO₃ films became better than the LiNbO₃ substrate. At ZnO 5 mol% concentration, the surface of ZnO co-doped Er:LiNbO₃ film is affected by compressive stress along both the perpendicular and the parallel direction. Also the surface of ZnO 3 mol% co-doped Er:LiNbO₃ film is smoother than the original LiNbO₃ substrate surface.

Key words Liquid phase epitaxy, Lithium niobate, Co-doped

LPE법에 의한 ZnO co-doped Er:LiNbO₃ 박막의 성장 및 구조적 특성

심장보[†], 전원남, 윤석규, 윤대호

성균관대학교 신소재공학과, 수원, 440-746

(2001년 8월 20일 접수)

요 약 Liquid phase epitaxy(LPE)법을 이용하여 ZnO co-doped Er:LiNbO₃ 단결정 박막을 LiNbO₃ (001) 기판 위에 성장시켰다. ZnO co-doped Er:LiNbO₃ 박막 성장의 초기 용액은 첨가제 Er₂O₃ 농도를 1 mol%로 고정시키고 ZnO 농도를 3, 5 mol%로 조절하였다. ZnO co-doped Er:LiNbO₃ 박막의 결정성은 LiNbO₃ 기판보다 더 우수하였다. ZnO 5 mol% 첨가한 경우 박막의 표면에는 수직 방향과 평행 방향으로 모두 압축응력이 작용하고 있었다. 또한 ZnO 3 mol% 첨가된 Er:LiNbO₃ 박막의 표면은 원래의 LiNbO₃ 기판보다 더 평탄하였다.

1. 서 론

최근, 우수한 전기광학 및 비선형 광학특성을 갖는 LiNbO₃에 활성화 이온(희토류 계)을 첨가하여 레이저 발진 및 증폭소자로의 응용을 위하여 많은 연구가 수행되고 있다[1, 2]. 특히 Erbium 이온이 첨가된 LiNbO₃ 결정의 경우 1.5 μm 영역에서 광이득과 레이저 발진 특성이 있으며 광통신에 있어서 최저 손실 파장과 거의 일치한다는 점에서 관심이 모아지고 있으며, 이를 이용한 광 파이버와 광도파로 형태의 광증폭기 등이 상업적 응용을 위해 노력이 진행되고 있다[3-5].

그러나 비화학양론 조성 LiNbO₃ 결정의 경우, 강한 빛을 결정에 입사할 경우 산란해 버리는 광굴절 효과를 가지고 있으므로 광학적 응용을 위한 저해요소로 작용한

다. 이를 위해, MgO를 LiNbO₃에 첨가할 경우 기존의 결정보다 광손상을 수십배 줄일 수 있으며, 최근에는 ZnO를 첨가한 결정이 MgO를 첨가한 결정보다 광손상을 더욱 효과적으로 줄일 수 있다고 보고되었다[6].

Czochralski(CZ)법으로 성장시킨 비화학양론 조성의 LiNbO₃는 광학 재료로 많이 사용되어 왔고 이러한 결정의 품질향상을 위한 다양한 시도가 수행되어 왔다[7-9]. Liquid Phase Epitaxy(LPE)법은 CZ법의 성장 온도(~1253°C) 보다 낮은 성장 온도(~950°C)에서 성장이 가능하고 또한 박막이 분리 용융(대략 화학양론) 조성에서 성장되기 때문에 결정 내에 결함이 적게 발생하며[10-13], 불순물을 첨가하는데 있어 유리하다. 또한 LPE법은 결정성이 우수한 박막을 성장시킬 수 있기 때문에 광산란 손실이 적은 LiNbO₃ 광도파로 제조에 있어서 적합한 방법이다[14].

본 연구에서는, LPE법으로 LiNbO₃에 ZnO와 Er₂O₃를 함께 첨가하여 광학적 응용을 위해 적합한 고품질 박막의 성장 및 ZnO co-doped Er:LiNbO₃ 결정의 구조적

[†]Corresponding author
Tel: +82-22-215-2103
Fax: +82-22-215-2104
E-mail: jbschim@imr.edu

특성에 목적을 두었다. 성장된 박막과 LiNbO₃ 기판 사이의 격자 부정합을 X-ray rocking curve(XRC)로 분석하였으며 고분해능 X선 회절장치로 측정된 값으로 격자상수를 계산하였다. 또한 성장된 박막의 구조적 변형 및 표면 형상에 관해 고찰하였다.

2. 실험 방법

LPE 방법으로 ZnO co-doped Er:LiNbO₃ 박막을 LiNbO₃ 기판 위에 성장시켰다. 성장방향은 (001)이며 기판 크기는 20×5×0.5 mm³이다. 원료의 초기 조성은 20 mol% LiNbO₃-80 mol% LiVO₃로 하였으며 ZnO가 Er:LiNbO₃에 미치는 구조적 영향을 관찰하기 위하여 1 mol% Er₂O₃로 고정시키고 ZnO의 첨가량을 각각 3 mol%와 5 mol%로 변화시키면서 성장시켰다.

Fig. 1에는 본 연구에서 사용한 LPE 성장 장치의 개략도를 나타내었다. LPE법에 의한 박막성장을 위해 혼합된 원료를 7시간 동안 약 1100~1150°C의 온도에서 가열하여 용해 상태로 만든 후 용액의 균질성을 위해 5시간 동안 교반시켰다. 그 후 60°C/h의 냉각 속도로 포화 온도인 890°C까지 서서히 냉각시켜 주었다. 890°C로 유지되는 동안에는 임의의 핵생성이 용액 내부에서 발생되지 않고, 용액은 균일하게 과냉각된 상태로 남아있게 된다. 이 용액을 다시 성장 온도인 880°C까지 200°C/h의 냉각 속도로 빠르게 냉각시켜 주었으며, 이때 기판을 용액에 10~12분 정도 유지시켜 단결정 박막을 성장시켰다. 결정 성장 속도는 약 1~1.2 μm/min였다.

성장된 ZnO co-doped Er:LiNbO₃ 박막의 결정성과 박막과 기판 사이의 부정합은 (0012) 반사면을 조사한 XRC 분석에 의해 실시하였다. 성장된 박막의 결정성은 반치폭(FWHM, full width at half maximum)으로 평가하였다. 박막의 격자상수는 4중 결정 Ge (220) channel로 된 monochrometer 고분해능 X선 회절장치로 분석하였고 격자상수의 미세화는 측정된 회절 위치를 이용하여 결정하였다. 에피 박막의 변형은 radial scan의 (0012)

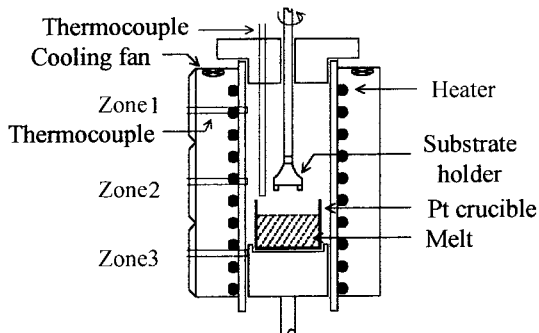


Fig. 1. Schematic diagram of LPE furnace.

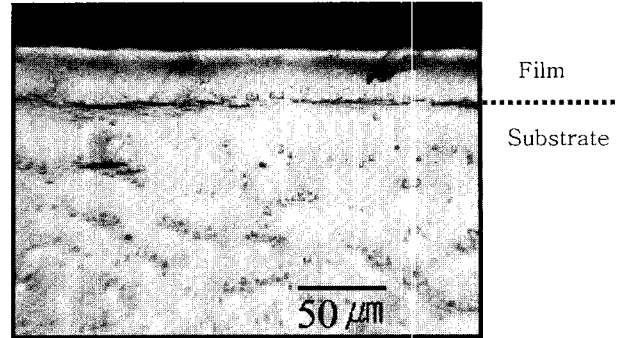


Fig. 2. Cross-section of ZnO 3 mol% co-doped Er:LiNbO₃ film on (001) LiNbO₃ substrate.

반사면과 in-plane scan의 (300) 반사면을 이용하였으며, 박막의 표면 형상은 원자 현미경(AFM, atomic force microscopy)으로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

ZnO co-doped Er:LiNbO₃ 박막은 전체적으로 거울면과 같이 평평한 표면과 투명한 형태를 가졌다. Fig. 2는 c축 LiNbO₃ 기판 위에 성장한 약 16 μm 두께의 ZnO 3 mol% 첨가한 박막의 단면 사진을 보여준다. 단면 사진에서 기판과 박막 사이의 뚜렷한 계면을 볼 수 있다. Table 1은 성장된 박막의 FWHM과 부정합 정도를 보여준다. 박막의 FWHM은 기판의 FWHM(50.76 arc sec)과 비교한 결과 더 작으므로 박막의 결정성은 기판보다 좋을 수 있다. 이것은 박막의 조성이 대략 화학양론 조성이고, 보다 저온에서 성장시켰기 때문에 결합이 적게 발생한 것에 기인한 것으로 생각된다[15]. ZnO 3 mol% 첨가한 경우, a축과 c축에 따른 격자 부정합 값이 매우 작았으며, 이 경우에는 격자 정합이 이루어진 것임을 알 수 있었다. (001) 방향에 따른 박막과 기판 사이에 격자 부정합은 ZnO 5 mol% 첨가된 결정이 ZnO 3 mol% 첨가된 결정보다 비교적 컸다. 성장동안 계면에는 박막과 기판과의 격자 상수를 맞추기 위해 misfit strain이 발생한다. 따라서 ZnO 5 mol% 첨가된 결정의 부정합 값은 Zn²⁺ 이온의 증가에 따른 계면 사이의 misfit strain의 증가 때문이라고 생각된다.

Table 1
The FWHM, normal and parallel mismatch of the epitaxial films according to co-doping concentration

Doping concentration	Er 1 mol%, Zr. 3 mol%	Er 1 mol%, Zn 5 mol%
FWHM (arc sec)	42.84	41.76
Normal mismatch ($\Delta a/a$) _⊥ ($\times 10^{-4}$)	-0.866	5.193
Parallel mismatch ($\Delta a/a$) _∥ ($\times 10^{-4}$)	-1.359	6.019

Table 2
The lattice constant along the a-axis and the c-axis of the epitaxial films, versus doping concentration

Doping concentration	Original substrate	Er 3 mol%	Er 1 mol%, Zn 3 mol%	Er 1 mol%, Zn 5 mol%
a-lattice constant (Å)	5.1504	5.1494	5.1497	5.1535
c-lattice constant (Å)	13.8636	13.8588	13.8624	13.8708

일반적으로, 박막의 변형 정도를 알기 위해서는 접합면에 수직인 부분과 수평인 부분의 격자 부정합 성분을 이용해야 한다. 회절 피크 사이의 각 분리는 X-선 빔이 결정표면에서 $(\theta + \varphi)$ 혹은 $(\theta - \varphi)$ 의 각을 이룰 때 $(\Delta\theta + \Delta\varphi)$ 또는 $(\Delta\theta - \Delta\varphi)$ 과 동일하다. 또한 격자면 사이의 차이는 주어진 (hkl) 회절면에 대한 Bragg 각에서 $\Delta\theta$ 만큼의 차이를 만든다. 반면에 격자면 방위에서의 차이점은 $\Delta\varphi$ 와 관련된다. $\Delta\theta$ 와 $\Delta\varphi$ 의 값은 다음식에 따라서 $(\Delta a/a)_\perp$ 와 $(\Delta a/a)_\parallel$ 의 계산에 이용된다.

$$(\Delta a/a)_\perp = \Delta\varphi \tan\varphi - \Delta\theta \cot\theta, \quad (1)$$

$$(\Delta a/a)_\parallel = -\Delta\varphi \cot\varphi - \Delta\theta \cot\theta. \quad (2)$$

$(\Delta a/a)_\perp$ 와 $(\Delta a/a)_\parallel$ 사이의 차이점은 변형된 단위 격자와 연관된다. ZnO 3 mol% 첨가된 경우, ZnO co-doped Er : LiNbO₃ 박막은 $(\Delta a/a)_\perp = -0.866 \times 10^{-4}$ 과 $(\Delta a/a)_\parallel = -1.359 \times 10^{-4}$ 값을 갖는다. 이 결과로부터 박막의 표면에는 수직인 방향과 평행한 방향으로 적은 인장응력이 작용하고 있음을 알 수 있다. 반면에 ZnO 5 mol% 첨가된 경우는 박막은 수직인 방향과 평행한 방향 모두 압축응력이 작용하고 있다.

Table 2는 Er₂O₃를 3 mol% 첨가된 LiNbO₃와 ZnO co-doped Er : LiNbO₃ 박막의 a축과 c축에 따른 격자상수를 나타낸 것이다. Er₂O₃만을 3 mol% 첨가한 경우는 ZnO를 함께 첨가한 경우보다 a축과 c축 격자상수가 모두 작게 나타났다. Zn²⁺(0.83 Å)와 Er³⁺(0.89 Å)의 이온 반경은 Li⁺(0.76 Å)와 Nb⁵⁺(0.64 Å) 보다 크다. 또한 ZnO co-doped LiNbO₃에서 Zn²⁺ 이온들은 선택적으로 Li 공공이나 antisite를 차지하게 되고 ZnO의 농도가 4.6% 이상 될 때는 모든 Li 공공이나 antisite를 채우게 된다[16]. ZnO 첨가 농도가 높을 때 LiNbO₃의 Nb⁵⁺ 자리에 위치한 Er³⁺ 이온이 나타날 수 있다. 즉 이 새로운 Er³⁺(Nb⁵⁺) 중심은 결정 내에 존재하는 Zn의 양과 연관되어 있다[17]. 따라서 ZnO 5 mol% 첨가한 경우, 새로운 Er³⁺(Nb⁵⁺) 중심 자리의 증가로 a축과 c축 격자상수가 커진 것으로 생각된다.

Fig. 3에 AFM 표면 사진과 표면 거칠기(RMS, root mean square)값을 나타내었다. 성장된 모든 박막의 표면은 평탄하였으며, 특히 ZnO 3 mol% 첨가된 Er : LiNbO₃ 박막의 표면은 원래의 LiNbO₃ 기판 표면(rms roughness value : 9.02 Å) 보다 더 평탄하였다. 반면에 ZnO 5

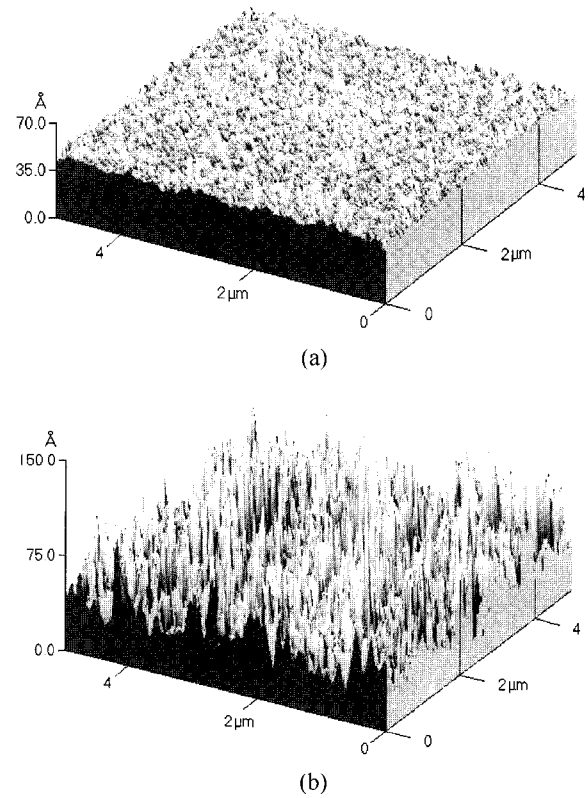


Fig. 3. AFM images showing the surface morphologies of the epitaxial films : (a) ZnO 3 mol% co-doped Er : LiNbO₃ (rms roughness value : 3.02 Å), (b) ZnO 5 mol% co-doped Er : LiNbO₃ (rms roughness value : 14.3 Å).

mol% 첨가한 경우는 표면의 높낮이 변화가 심하고 표면 거칠기 값도 크게 나타났다. 이러한 결과는 Table 1의 격자 부정합 결과와도 잘 일치된다. 이처럼 ZnO 5 mol% 첨가한 경우에 표면 거칠기가 증가하는 것은 과잉의 Zn²⁺ 이온이 LPE 성장 과정 동안 표면의 편평화 효과를 감소시키기 때문으로 보인다. 또한 계면에 발생한 misfit strain으로 인해 박막의 표면 거칠기가 증가한 것으로 보인다.

4. 결 론

LPE법을 이용하여 고품위의 ZnO co-doped Er : LiNbO₃ 단결정 박막을 성장시켰다. ZnO co-doped Er : LiNbO₃ 단결정 박막의 결정성은 LiNbO₃ 기판보다 더 좋은 것을

발견하였다. ZnO 3 mol% 첨가한 경우, a축과 c축에 따른 격자 부정합 값이 매우 작아 격자 정합이 이루어진 것으로 생각된다. 또한 ZnO 5 mol% 첨가한 경우 박막의 표면에는 수직인 방향과 평행한 방향으로 모두 압축 응력이 작용하고 있었다. ZnO 3 mol% 첨가된 박막의 표면은 LPE 성장 과정 동안의 편평화 효과와 misfit strain의 감소로 인해 표면 거칠기값(rms roughness value : 3.02 Å)이 작았다.

참 고 문 헌

- [1] J. García-Solé, B. Macalik, L.E. Bausá, F. Cussó, E. Camarillo, A. Lorenzo, L. Nuñez, F. Jaque, A. Monteil, G. Boulon, J.E. Muñoz-Santiuste and I. Vergara, Optical Detection of Ion Impurity, *J. Electrochem. Soc.* 140 (1993) 2010.
- [2] A. Lorenzo, H. Jaffrezic, B. Roux, G. Boulon and J. García-Solé, Lattice location of rare-earth, *Appl. Phys. Lett.* 67(25) (1995) 3735.
- [3] E. Lallier, J.P. Pochole, M. Papuchon, C. Grezes-Besset, E. Pelletier, M. De Micheli, J.M. Li, Q. He and D.B. Ostrowski, Laser oscillation of single-mode channel wave-guide, *Electron. Lett.* 25 (1989) 1491.
- [4] R. Brinkmann, W. Sohler, H. Suche and C. Weiss, Fluorescence and laser operation in single-mode, *IEEE J. Quantum Electron.* 28 (1992) 466.
- [5] V.T. Gabrielyan, A.A. Kaminskii and L. Li, Absorption and Luminescence Spectra and Energy Levels, *Phys. Stat. Sol. A3* (1970) K37.
- [6] T.R. Volk, V.J. Pryalkin and N.M. Rubinina, Optical-damage-resistant LiNbO₃:Zn, *Opt. Lett.* 15 (1990) 996.
- [7] B.C. Grabmaier and F. Otto, Growth and Investigation of MgO-doped, *J. Crystal Growth* 79 (1986) 682.
- [8] K. Kitamura, J.K. Yamamoto, N. Iyi and S. Kimura, Stoichiometric LiNbO₃ single crystal growth, *J. Crystal Growth* 116 (1992) 327.
- [9] S. Kan, M. Sakamoto, Y. Okano, K. Hoshikawa and T. Fukuda, LiNbO₃ single crystal growth by the continuous charging, *J. Crystal Growth* 119 (1992) 215.
- [10] A.A. Ballman, H. Broun, P.K. Tien and S. Riva Sanseverino, The growth of LiNbO₃ thin films, *J. Crystal Growth* 29 (1975) 289.
- [11] S. Kondo, S. Miyazawa, S. Fushimi and K. Sugii, Liquid-phase-epitaxial growth of single-crystal LiNbO₃, *Appl. Phys. Letters* 26 (1975) 489.
- [12] A. Baudrant, H. Vial and J. Daval, Liquid phase epitaxy of LiNbO₃ thin films for integrated optics, *Mater. Res. Bull.* 10 (1975) 1373.
- [13] A. Yamada, H. Tamada and M. Saitoh, Liquid phase epitaxial growth of LiNbO₃, *J. Crystal Growth* 132 (1993) 48.
- [14] K. Sugii, H. Koizumi, S. Miyazawa and S. Kondo, Temperature variations of lattice parameters, *J. Crystal Growth* 33 (1976) 199.
- [15] K. Kaigawa, T. Kawaguchi, M. Imaeda, H. Sakai and T. Fukuda, Crystal structure of LPE-grown, *J. Crystal Growth* 177 (1997) 217.
- [16] G.A. Torchia, J.A. Sanz-García, J. Díaz-Caro, F. Jaque and T.P.J. Han, Redistribution of Cr³⁺ ions, *Chem. Phys. Lett.* 288 (1998) 65.
- [17] D. Bravo, A. Martín and F.J. López, A new EPR centre of Er³⁺, *Solid State Commun.* 112 (1999) 541.