

## μ-PD법을 이용하여 성장시킨 Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 MgO를 첨가한 화학양론조성 LiNbO<sub>3</sub> 단결정의 Up-conversion 특성

서중원<sup>†</sup> · 전원남 · 이성문 · 양우석\* · 이한영\* · 윤대호

성균관대학교 신소재공학과

\*전자부품연구원 광부품연구센터

(2002년 4월 19일 접수; 2002년 7월 12일 승인)

### Up-conversion Property of Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and MgO Co-doped Stoichiometric LiNbO<sub>3</sub> Single Crystal by Using the μ-PD Method

Joong-Won Shur<sup>†</sup>, Won-Nam Jeon, Sung-Mun Lee, Woo-Seok Yang\*, Han-Young Lee\* and Dae-Ho Yoon

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

\*Korea Electronics Technology Institute, Optical Telecommunication Components Lab., Pyungtaek 451-865, Korea

(Received April 19, 2002; Accepted July 12, 2002)

#### 초 록

Micro-Pulling Down(μ-PD)법을 이용하여 직경 1 mm, 길이 30~35 mm의 Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 MgO가 첨가된 화학양론조성 LiNbO<sub>3</sub> 단결정을 성장하였다. 성장된 결정의 Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 MgO 첨가에 따른 up-conversion 특성의 변화 및 MgO 첨가량이 광손상에 미치는 영향을 관찰하기 위해 투과율을 측정하였다. 또한 LiNbO<sub>3</sub> 단결정 내의 결함유무를 광학현미경을 이용하여 관찰하였고, Electron Probe Micro Analysis(EPMA)를 이용하여 결정 내에 Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 MgO가 균일하게 분포되어있음을 확인하였다.

#### ABSTRACT

Stoichiometric LiNbO<sub>3</sub>(LN) single crystals of 1 mm diameter and 30~40 mm length with co-doped the Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and MgO were grown by the Micro-Pulling Down(μ-PD) method. The grown crystals were investigated for the change of the up-conversion property by the Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and MgO addition and the optical damage by the MgO concentration. Also, the crystals were studied the defects using the optical microscope and it is identified the homogeneities of the distribution of the Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and MgO concentration by the Electron Probe Micro Analysis(EPMA).

**Key words :** Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, Stoichiometric LiNbO<sub>3</sub>, Micro-pulling down, Up-conversion

#### 1. 서 론

LiNbO<sub>3</sub>(LN)는 현재 가장 많이 활용되고 있는 산화물 강유전체 중의 하나이다. 일반적으로 같은 LN 결정이라 하더라도 그 결정은 1200°C일 때 약 50 mol% Li<sub>2</sub>O인 거의 화학양론적 조성으로부터 약 45 mol%의 Li가 부족한 조성까지 넓은 고용체영역에 걸쳐 존재한다.<sup>1,2)</sup> Fig. 1은 상평형도에서 LN의 고용체영역을 나타낸다.

LN은 보통 합치용융조성으로 성장시키며 이 조성비에 서 성장된 결정은 용융상태에서와 같은 조성비([Li]/[Nb]≈0.945)를 갖는다.<sup>3)</sup> 합치용융조성의 LN 결정은 [Li]/[Nb]의 비가 1 보다 작아 상당한 양의 배내 결함과 우연히 첨가

된 불순물에 의한 배외 결함이 존재하며 이들 배내 및 배외 결함은 물성에 큰 영향을 준다.<sup>4)</sup>

LN 단결정은 이와 같은 천이금속불순물과 Li 부족에 의한 내부격자결함 때문에 결정에 강한 광을 조사시킬 경우 굴절률이 변하는 광손상을 일으키게 되며, 이는 전기 광학기기나 고강도 레이저 기기에의 응용에 큰 한계성이 될 수 있다.

하지만 최근 MgO의 첨가가 LN의 광손상을 현저하게 감소시킨다는 발표 이 후 레이저 물질로서의 가능성 때문에 LN에 첨가된 희토류나 전이금속 이온의 분광학적 연구가 활발히 이루어지고 있다.<sup>5,6)</sup> 또한 MgO가 첨가된 Li가 풍부한 결정 즉 [Li]/[Nb] 비가 1에 가까운 결정의 광손상이 MgO가 첨가된 합치용융조성의 결정보다 작게 일어남이 발견되었다.<sup>7)</sup>

Er<sup>3+</sup> 이온이 첨가된 결정이나 유리는 고출력 레이저 물질로서 많이 연구되고 있으며,<sup>8-10)</sup> <sup>4</sup>I<sub>11/2</sub>와 <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> 준위의 life

<sup>†</sup>Corresponding author : Joong-Won Shur

E-mail : jwshur@mail.skku.ac.kr

Tel : +82-31-290-7388 Fax : +82-31-290-7371

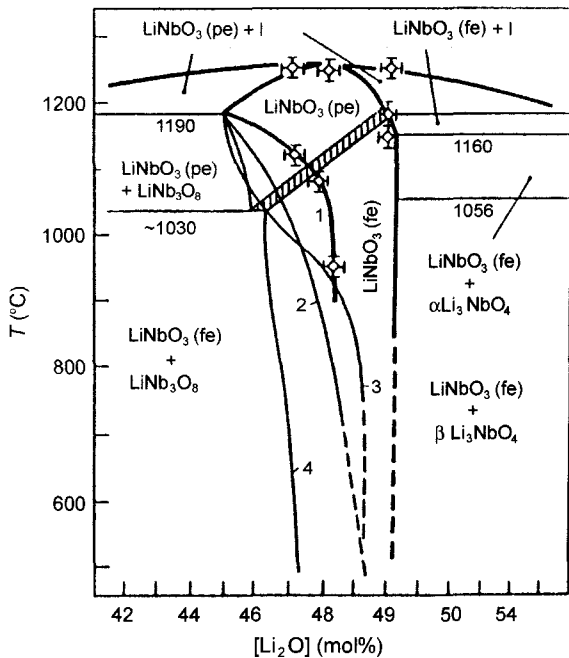


Fig. 1. Phase schematic diagram of  $\mu$ -PD apparatus.

time이 매우 길고 양자효율이 좋기 때문에 적외선으로 여기하여 가시광선을 얻는 up-conversion 레이저로 많이 이용되고 광섬유의 광증폭용으로도 널리 쓰이고 있다.<sup>11-13)</sup>

따라서 본 연구에서는 Micro-Pulling Down( $\mu$ -PD)법을 이용하여  $\text{Er}_2\text{O}_3$ 와  $\text{MgO}$ 가 첨가된 화학양론조성의 LN 단결정을 성장시켰다. 성장된 결정을 광학현미경으로 관찰함으로써 결정내부에 존재하는 결함의 유·무를 확인하였고 Electron Probe Micro Analysis(EPMA)를 이용하여 결정 내에  $\text{Er}_2\text{O}_3$ 와  $\text{MgO}$ 의 분포를 측정하였다. 또한  $\text{MgO}$  첨가에 따른 광투과율 및 up-conversion 특성의 변화를 측정하였다.

## 2. 실험방법

순도 99.99%의  $\text{Li}_2\text{O}_3$ 와  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  분말을 사용하여 화학양론 조성의 LN 분말을 만들고 같은 순도의  $\text{Er}_2\text{O}_3$  분말을 0.5 mol%,  $\text{MgO}$  분말을 각각 1과 3 mol% 첨가하여 실험에 사용한 원료를 준비하였다. 준비된 원료를 용융시킨 후  $\mu$ -PD법을 이용하여 c-축방향으로 결정을 성장시켰으며 성장 조건은 Table 1에 나타내었다.

$\mu$ -PD법은 원료를 도가니 내에 용융시킨 후 도가니 하부의 micro-nozzle에 seed 결정을 접합하여 인하하는 방법으로 소형결정으로 제조한다. 열응력에 의한 결정화나 crack 형성 등이 없는 단결정 성장이 가능하고, 좁고 긴 nozzle의 사용에 의해 용액 내의 대류현상이 제어되어 비합치용융조성의 용액상태에서도 고품질의 단결정제조가

Table 1. Growth Conditions of  $\text{Er}_2\text{O}_3$ -doped Stoichiometric LN Single Crystal Fibers

Starting materials	$\text{Li}_2\text{CO}_3$ , $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , $\text{Er}_2\text{O}_3$
Melt composition (Er:Mg:Li:Nb)	0.5:1:50:50, 0.5:3:50:50
Crucible	Pt
Nozzle diameter	1.0 mm
Pulling-down rate	0.3 mm/min
Pulling-down axis	<001>
Crystal diameter	0.9~1.0 mm
Atmosphere	Air

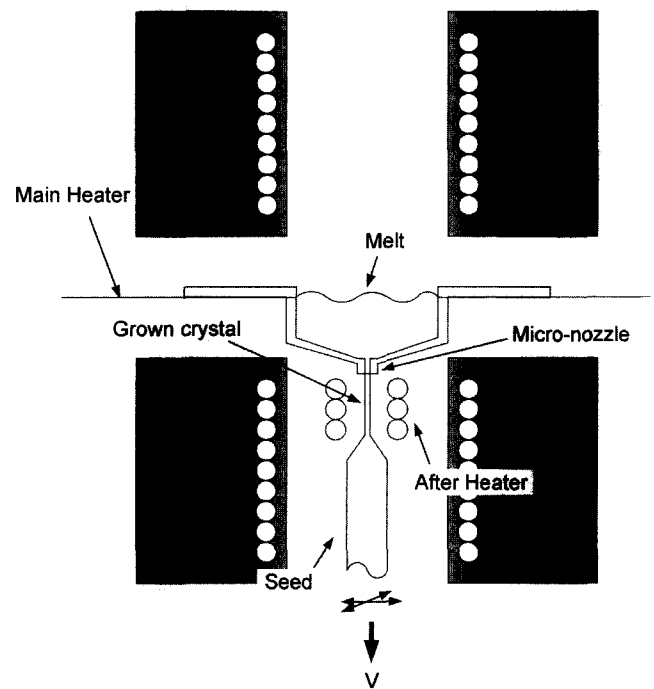


Fig. 2. Schematic diagram of  $\mu$ -PD apparatus.

가능하다는 특징이 있다.<sup>14)</sup> Fig. 2에  $\mu$ -PD 장치의 개략도를 나타내었다.

$\mu$ -PD 법을 이용하여 c-축으로 성장된 결정을 0.03  $\mu\text{m}$  까지 연마한 후 광학현미경으로 결함의 유·무를 확인하였고 EPMA를 이용하여 결정 내에  $\text{Er}_2\text{O}_3$ 와  $\text{MgO}$  분포의 균일성을 측정하였다. 광학적 특성분석을 위해 UV-VIS spectrophotometer를 이용하여  $\text{MgO}$  첨가에 따른 투과율을 측정하였고, SPEX/fluorolog-T2 spectrofluorometer를 이용하여 up-conversion 특성의 변화를 분석하였다.

## 3. 결과 및 고찰

LN 결정은 용액에서의  $[\text{Li}]/[\text{Nb}]$  비가 1 보다 큰 경우에도 성장된 결정의  $[\text{Li}]/[\text{Nb}]$  비는 1 보다 작아져서 성장

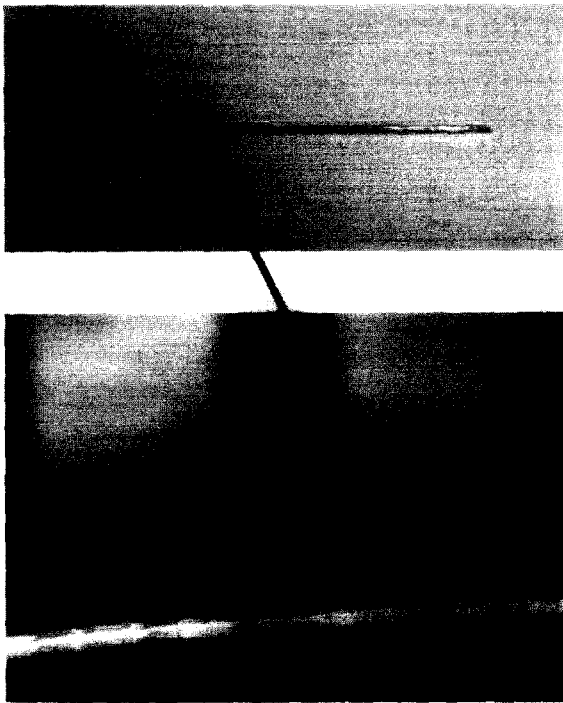


Fig. 3. Optical microscopy of  $\text{Er}_2\text{O}_3$  and  $\text{MgO}$  co-doped stoichiometric  $\text{LiNbO}_3$  single crystal fiber ( $\times 50$ ).

된 결정 내에는 Li 부족으로 인한 내부결함( $V_{\text{Li}}$ ,  $V_{\text{Nb}}$ ,  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  등)이 생긴다. 화학양론적인 조성이 더 바람직하지만 성장에 따른  $\text{Li}_2\text{O}$ 의 편석효과에 의해 성장이 어렵다. 본 연구에서는 결정성장 시 조성변동이 적은 결정성장방법인  $\mu$ -PD법을 이용하여  $\text{Er}_2\text{O}_3$  0.5 mol%와  $\text{MgO}$ 를 각각 1과 3 mol% 첨가한 화학양론조성 LN 단결정을 성장하였으며 직경이 0.9~1.0 mm이고 길이가 30~35 mm인 투명한 노란색의 LN 단결정을 성장시킬 수 있었다.

Fig. 3에 성장된 결정을 광학현미경 50배의 배율로 관찰한 사진을 나타내었다. 결정내부에 crack이나 void와 같은 결함이 나타나지 않았음을 확인할 수 있었으며  $\text{MgO}$ 의 첨가량이 증가함에 따라 더 짙은 노란색을 나타냄을 알 수 있었다.

Fig. 4는 결정의 성장방향에 따른  $\text{Er}_2\text{O}_3$ 와  $\text{MgO}$ 의 분포를 EPMA로 분석한 결과이다. 결정 내에  $\text{Er}_2\text{O}_3$ 와  $\text{MgO}$ 가 비교적 균일하게 분포되어 있음을 알 수 있었다.

이것은 좁고 긴 nozzle의 사용에 의해 용액 내의 대류 현상이 제어되어 성장되는 동안  $\text{Er}_2\text{O}_3$ 와  $\text{MgO}$ 가 결정 내에 균일하게 분포되었기 때문인 것으로 생각되며,<sup>15)</sup> 따라서  $\mu$ -PD법을 이용한 결과  $\text{Er}_2\text{O}_3$ 와  $\text{MgO}$ 가 균일하게 분포된 결함이 없는 양질의 화학양론조성 LN 단결정을 성장시킬 수 있음을 확인할 수 있었다.

Fig. 5는  $\text{MgO}$  첨가에 따른 UV-VIS 영역의 광투과도 측정을 통한 흡수단의 변화를 나타낸 것으로 화학양론조

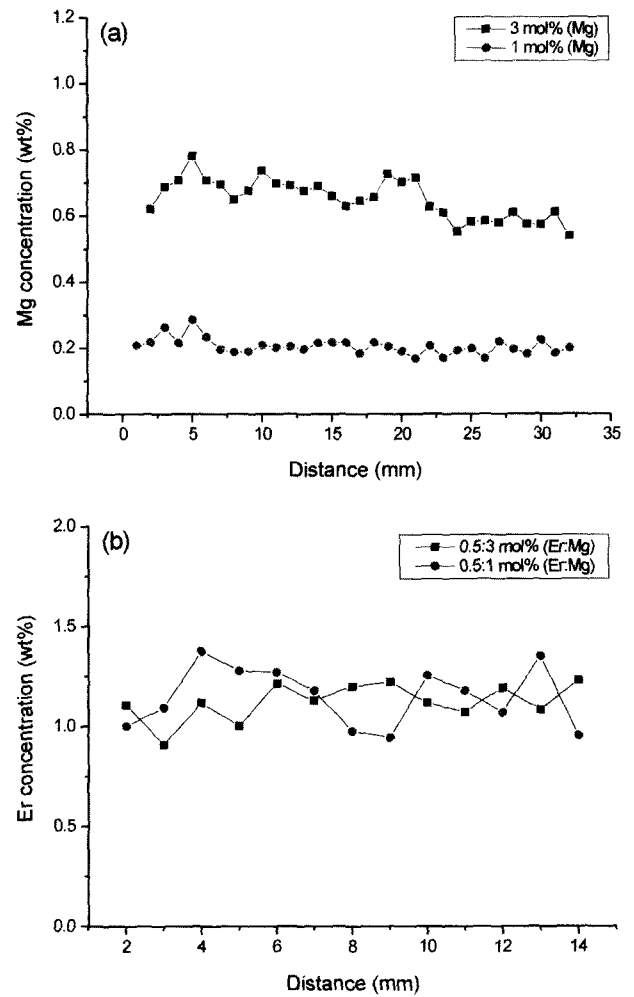


Fig. 4. Distribution of  $\text{Er}_2\text{O}_3$  and  $\text{MgO}$  concentration in the  $\text{Er}_2\text{O}_3$  and  $\text{MgO}$  co-doped stoichiometric LN single crystals: (a)  $\text{MgO}$ , (b)  $\text{Er}_2\text{O}_3$ .

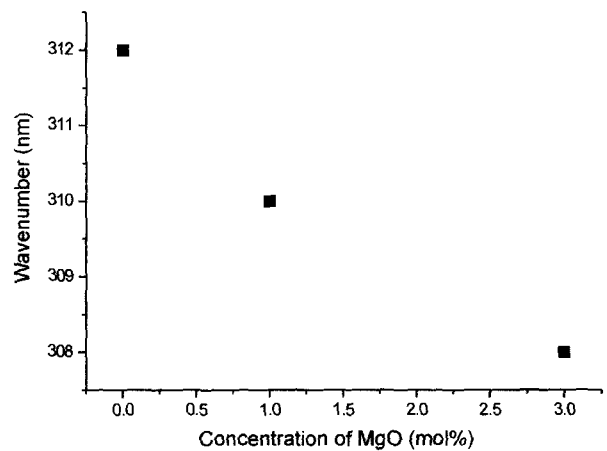


Fig. 5. Variation of optical absorption edge according to  $\text{MgO}$  concentration.

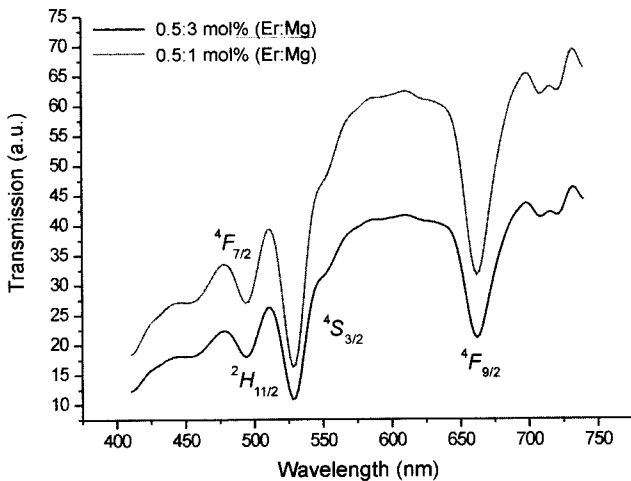


Fig. 6. Transmission spectrums of the  $\text{Er}_2\text{O}_3$  and MgO co-doped stoichiometric LN single crystals.

성 LN은 312 nm, MgO를 1 mol% 첨가한 화학양론조성 LN은 310 nm, MgO를 3 mol% 첨가한 화학양론조성 LN은 308 nm에서 형성되었다. MgO의 첨가량이 증가할수록 단파장 쪽으로 이동하는 경향을 나타내었으며 결국 MgO의 첨가가 가지는 효과는 Mg가 Li 자리를 차지하여 [Li]/[Nb]의 비를 증가시켜 점결함을 안정화시키고, 흡수단을 단파장 쪽으로 이동시키는 것임을 알 수 있었다.

Fig. 6의 transmission spectrum은 Er의 첨가에 따른 4f shell 11개의 전자에 의해  $^4I_{15/2}$ 의 바닥상태로부터 여기상태까지의 천이에 대한 transmission peak들을 나타낸 것으로 각각의 peak들은  $^4F_{7/2}$ ,  $^2H_{11/2}$ ,  $^4S_{3/2}$  그리고  $^4F_{9/2}$ 의 에너지 준위에 해당한다.

$\text{Er}_2\text{O}_3$ 와 MgO 첨가에 따른 up-conversion 특성의 변화를 관찰하기 위해 transmission spectrum에서 가장 강한 흡수를 보인 520~570 nm 범위에 있는 LN 단결정의 up-conversion 강도를 980 nm 파장의 여기광원을 이용하여 측정하였고 이것을 Fig. 7에 나타냈다. 520~540, 545~560 nm의 범위에서 형광방출 peak들이 발견되었고 각각의 peak들은 바닥상태  $^4I_{15/2}$ 에 대한  $^2H_{11/2}$ 와  $^4S_{3/2}$ 의 energy 준위들에서의 천이에 해당한다. 레이저에 의해  $^4I_{11/2}$  준위(980 nm 부근)로 여기된 전자는 비방출 천이과정을 거쳐  $^4I_{13/2}$  준위(1530 nm 부근)로 떨어진다.  $^4I_{13/2}$  준위의 life time은 약 7.3 msec 정도로 상당히 길어  $^4I_{13/2}$  준위에 머무르는 동안 연이어 들어온 레이저의 에너지에 의해  $^2H_{11/2}$  준위(520 nm 부근)로 여기된다.  $^4I_{13/2}$ 와  $^2H_{11/2}$  준위 사이의 에너지 차이는  $^4I_{15/2}$ (바닥상태)와  $^4I_{11/2}$  사이의 에너지 차이와 거의 일치하여  $^4I_{13/2} \rightarrow ^2H_{11/2}$  전이가 가능하다. 따라서  $^2H_{11/2}$  준위로 여기된 전자들은 비방출 또는 방출천이과정을 거쳐 Fig. 7과 같은 방출 spectrum을 보인다.

특히 545~560 nm 영역에서  $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 로의 천이에서

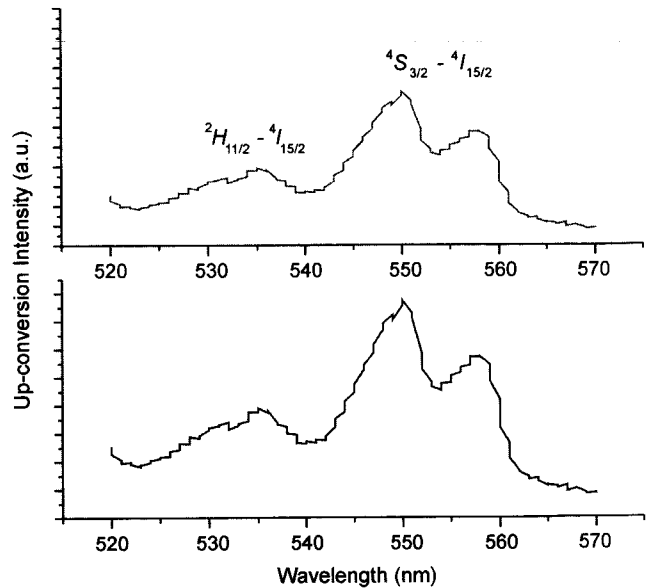


Fig. 7. Up-conversion intensities of  $\text{Er}_2\text{O}_3$  and MgO co-doped stoichiometric LN single crystal fibers at room temperature: (a) MgO 1 mol%, (b) MgO 3 mol%.

가장 강한 형광방출 강도를 나타내었다. 이것은 550 nm 부근에서의  $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  천이의 효율이 높기 때문에 더욱 강한 방출이 일어나는 것으로 볼 수 있다. 또한 MgO의 첨가량이 1에서 3 mol%로 늘어날수록 up-conversion 강도 또한 증가하는 것을 알 수 있었다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는  $\mu$ -PD 법을 이용하여 직경 0.9~1.0 mm, 길이 3.0~3.5 mm의  $\text{Er}_2\text{O}_3$  0.5 mol%와 MgO를 각각 1과 3 mol% 첨가한 화학양론조성 LN 단결정을 성장시켰다. 성장된 결정은 투명한 노란색이었으며 crack이나 void와 같은 결함은 관찰되지 않았다. EPMA 측정결과 결정내부에  $\text{Er}_2\text{O}_3$ 와 MgO가 비교적 균일하게 분포되어있었고, 투과율측정을 통해 MgO가 광손상억제에 기여하였다. 520~540과 545~560 nm의 범위에서 형광방출 peak들이 발견되었고, 각각의 peak들은  $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 와  $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 로의 천이를 나타내는 것으로 녹색파장영역인 545~560 nm 범위에서 일어나는 천이가 가장 강한 형광방출강도를 나타내었으며 MgO의 첨가량이 1에서 3 mol%로 증가함에 따라 형광방출강도 또한 증가하였다.

#### REFERENCES

- J. M. Ko, H. Cho, S. H. Kim, J. K. Choi and K. H. Auh, "A Study on the Optical Properties of  $\text{LiNbO}_3$  Single Crystal Grown by Floating Zone Method," *J. Kor. Cryst. Growth*, 5 [4] 318-31 (1995).

2. Y. S. Luh, M. M. Fejer, R. L. Byer and R. S. Feigelson, "Stoichiometric LiNbO<sub>3</sub> Single-crystal Fibers for Nonlinear Optical Applications," *J. Cryst. Growth*, **85** 264-69 (1987).
3. S. C. Abrahams and P. Marsh, "Defect Structure Dependence on Composition in Lithium Niobate," *Acta Cryst.*, **B42** 61-8 (1986).
4. S. S. Kim, "Characterizations of Lithium Niobate Single Crystals Grown from Melt with K<sub>2</sub>O," *J. Kor. Cryst. Growth*, **8** [4] 525-31 (1998).
5. E. Cantelar, R. E. Di Paolo, J. O. Tocho and F. Cussó, "Pulsed, Broadly Tunable, Photoacoustic Study of Rare-earth Doped LiNbO<sub>3</sub>," *J. Alloy. Compo.*, **323** 351-54 (2001).
6. Y. Sun, C. W. Thiel, R. L. Cone, R. W. Equall and R. L. Hutcheson, "Recent Progress in Developing New Rare Earth Material for Hole Burning and Coherent Transient Applications," *J. Lumin.*, **98** 281-87 (2002).
7. K. Niwa, Y. Furukawa, S. Takekawa and K. Kitamura, "Growth and Characterization of MgO Doped Near Stoichiometric LiNbO<sub>3</sub> Crystals as a New Nonlinear Optical Material," *J. Cryst. Growth.*, **208** 493-500 (2000).
8. M. Fleuster, C. Buchal, E. Snoeks and A. Polman, "Optical and Structural Properties of MeV Erbium-implanted LiNbO<sub>3</sub>," *J. Appl. Phys.*, **75** [1] 173-80 (1994).
9. R. B. Loison, J. L. Doualan, P. L. Boulanger, T. P. J. Han, H. G. Gallagher, R. Moncorgé and G. Boulon, "Exited-state Absorption of Er<sup>3+</sup>-doped LiNbO<sub>3</sub>," *J. Appl. Phys.*, **85** [8] 4165-70 (1999).
10. R. L. Laming, S. B. Poole and E. J. Tarbox, "Pump Exited-state Absorption in Erbium-doped Fibers," *Opt. Lett.*, **13** 1084-89 (1988).
11. W. Jia, K. S. Lim, Y. Wang, J. J. Ju, S. I. Yun, F. E. Fernandez and W. M. Yen, "Up-conversion of Multi-site Er in LiNbO<sub>3</sub> Single Crystal Fibers," *J. Lumin.*, **66** 190-97 (1996).
12. O. Witte, H. Stolz and W. von der Osten, "Upconversion and Site-selective Spectroscopy in Erbium-doped LiNbO<sub>3</sub>," *J. Phys.*, **29** 561-68 (1996).
13. J. Zheng, Y. Lu, G. Luo, J. Ma, Y. Lu, N. Ming, J. He and Z. Xu, "Visible Dual-wavelength Light Generation in Optical Superlattice Er:LiNbO<sub>3</sub> through Upconversion and Quasi-phase-matched Frequency Doubling," *Appl. Phys. Lett.*, **72** [15] 1808-10 (1998).
14. D. H. Yoon and T. Fukuda, "Characterization of LiNbO<sub>3</sub> Micro Single Crystals Grown by Micro-pulling-down Method," *J. Cryst. Growth*, **144** 201-06 (1994).
15. Y. Terada, K. Shimamura and T. Fukuda, "Growth and Optical Properties of Nd<sup>3+</sup> doped MGd(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (M=K, Nd) Single Crystal Fibers for Multicolor Laser," *Advanced Solid State Lasers*, **10** 458-61 (1997).