

## Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가에 따른 화학양론조성 LiNbO<sub>3</sub> 단결정의 성장 및 형광특성

서중원<sup>†</sup> · 윤석규 · 이성문 · 윤대호  
성균관대학교 신소재공학과  
(2002년 10월 18일 접수; 2002년 10월 18일 승인)

### Crystal Growth and Photoluminescence Property of Stoichiometric LiNbO<sub>3</sub> Single Crystal Fiber by Addition of Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Joong-Won Shur<sup>†</sup>, Seok-Gyu Yoon, Sung-Mun Lee and Dae-Ho Yoon

Department of Advanced Materials Engineering, Sungkyunkwan University, Suwon 440-746, Korea  
(Received October 18, 2002; Accepted October 18, 2002)

#### 초 록

Micro-pulling down법을 이용하여 Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 첨가된 crack 등의 결함이 없는 화학양론조성의 LiNbO<sub>3</sub> 단결정을 직경 1 mm, 길이 30~35 mm의 크기로 성장시켰다. Electron probe micro analysis를 이용하여 결정 내에 Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 균일하게 분포되어 있음을 확인하였다. 성장된 결정의 Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가에 따른 흡수 band를 관찰하였고 Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량 변화에 따른 형광특성의 변화를 측정하였다.

#### ABSTRACT

Using the micro-pulling down method, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doped crack-free stoichiometric LiNbO<sub>3</sub> single crystals were grown in 1 mm diameter and 30~35 mm length. The homogeneous distributions of Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> concentration were confirmed by the electron probe micro analysis. The absorption and photoluminescence spectra were measured with respect to the Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doping.

**Key words :** Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doped stoichiometric LiNbO<sub>3</sub>, Micro-pulling down, Photoluminescence

#### 1. 서 론

희토류원소인 Neodymium(Nd)의 경우 laser 응용의 가능성 때문에 다양한 화합물에서 Nd<sup>3+</sup> ion의 energy level에 관한 연구가 이루어져 오고 있으며<sup>1,2)</sup> 다양한 전기광학 및 laser 기술에의 응용가능성 때문에 천이금속과 희토류 ion을 첨가한 Lithium Niobate(LiNbO<sub>3</sub>, LN) 결정에 관한 연구가 새로운 관심을 끌고 있다.<sup>3)</sup> Nd<sup>3+</sup> ion이 첨가된 LN (Nd:LN) 결정은 녹색의 radiation을 방출하는 compact diode-pumped self-frequency-doubled laser를 바탕으로 하여 optical data storage, undersea imaging, high brightness display, printers, ion gas laser를 대체하는 excitation sources 및 parametric 발진기와 증폭기 등의 여러 분야에 걸쳐 응용될 수 있어 이것과 관련된 연구가 계속되고 있다.<sup>4,6)</sup>

LN은 희토류원소나 천이금속의 첨가에 의해 훌륭한 전기광학, 음향광학 및 비선형광학특성을 갖는 재료로써 bulk의 형태로 이용되거나 wafer 형태로 광도파로 등에 사

용되고 있으나<sup>7)</sup> 보통 조화용융조성으로 성장시키기 때문에 이 조성비에서 성장된 결정은 [Li]/[Nb]의 비가 1 보다 작아 ([Li]/[Nb] ≈ 0.945) 상당한 양의 결함이 결정내부에 존재하므로 가시광선이나 근적외선영역에서 광굴절률 효과로 인해 그 응용에 제한을 받고 있다.<sup>8,9)</sup> 따라서 화학양론조성 LN의 경우가 더 바람직하지만 화학양론조성으로부터 성장시킨 결정은 조성변동이 심해 그 품질이 우수하지 못하다.

본 실험에서는 Micro-Pulling Down( $\mu$ -PD)법을 이용하여 Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 1과 3 mol% 첨가된 화학양론조성의 LN을 성장시켰다. 성장된 결정을 광학현미경을 통해 결정내부에 존재하는 결함의 유·무를 확인하였고 Electron Probe Micro Analysis(EPMA)를 이용하여 결정 내에 Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 분포를 측정하였으며 Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가에 따른 흡수 band 및 Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량 증가에 따른 형광특성의 변화를 측정하였다.

#### 2. 실험방법

$\mu$ -PD 법은 도가니에 직접전류를 흘려주어 가열함으로써 원료를 용해하고, 도가니 아래 부분에 있는 micro-nozzle을 통하여 결정을 육성하는 방법으로, 용액대류의 제어가

<sup>†</sup>Corresponding author : Joong-Won Shur  
E-mail : jwshur@mail.skku.ac.kr  
Tel : +82-31-290-7388 Fax : +82-31-290-7371

가능하기 때문에 다른 방법으로는 성장이 어려운 [Li]/[Nb] 비율을 변화시킨 LN 결정의 육성이 가능하며 열 strain에 의한 결정화 및 crack 등이 발생하지 않고 좁고 긴 nozzle의 사용으로 용액 내의 대류현상이 억제되어 고품질의 단결정제조가 가능하다는 특징을 가지고 있다.<sup>10,11)</sup> Fig. 1에  $\mu$ -PD 성장장치의 개략도와 성장 중인 결정의 사진을 나타내었다.

순도 99.99%의  $\text{Li}_2\text{O}_3$ 와  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  분말을 mixing하여 화학양론조성의 LN 분말을 만든 후 같은 순도의  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  분말을 각각 1과 3 mol% 첨가하여 실험에 사용될 원료를 준비하고 원료를 도가니에 용융시킨 후 0.3~1.0 mm/min의 속도로 c-축방향의 결정을 성장시켰다.

성장된 결정을 0.05  $\mu\text{m}$ 까지 연마한 후 WDX(JEOL-JXA) EPMA analyzer를 이용하여  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 의 분포를 관찰하였고, UV/VIS/NIR Spectrophotometer와 Photo-luminescence Spectrometer(SPEX 1403)를 이용하여  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  첨가와 그 양의 변화에 따른 450~900 nm 범위의 absorption과 PL spectra를 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

$\mu$ -PD법을 이용하여 직경이 0.9~1.0 mm이고 길이가 3.0~3.5 mm인  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ 를 첨가한 화학양론조성의 LN 단결

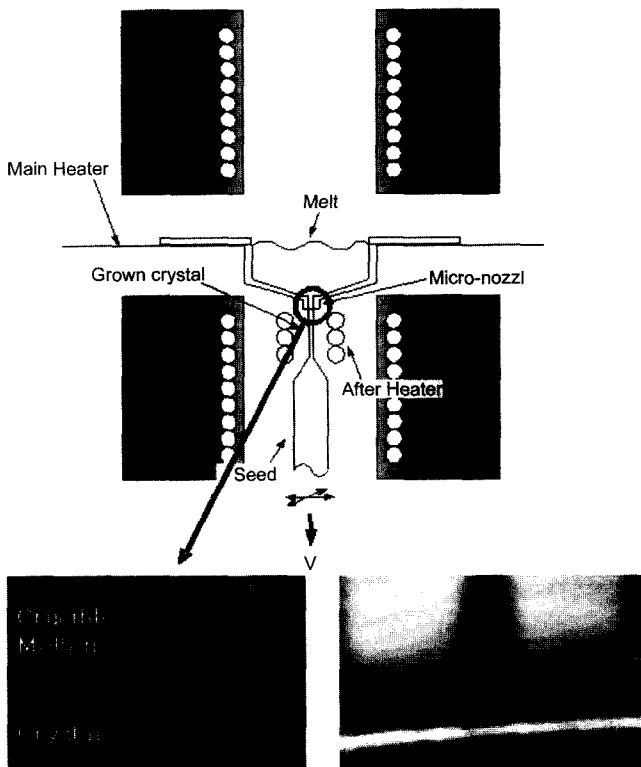


Fig. 1. Schematic diagram of  $\mu$ -PD apparatus and photograph of crystal growth.

정을 얻을 수 있었으며  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ 의 첨가량이 증가함에 따라 푸른색이 더 짙어짐을 확인할 수 있었다.

결정의 성장방향에 따른  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ 의 분포를 EPMA로 분석한 결과를 Fig. 2에 나타내었으며 결정 내에  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ 가 각각 1과 3 mol% 첨가되었을 때 모두 비교적 균일하게 분포되어있음을 알 수 있었다. 이것은 앞서서도 언급했듯이 micro-nozzle의 사용에 의해 용액 내의 대류현상이 제어되어 결정이 micro-nozzle을 지나 성장되는 동안  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ 가 결정 내에 균일하게 분포될 수 있었기 때문이라고 생각된다.

$\text{Nd}_2\text{O}_3$ 가 1과 3 mol% 첨가된 화학양론조성 LN 결정의  $4f$  전자에 의한 바닥상태로부터 여기상태까지의 천이에 대한 absorption peak들을 spectrophotometer를 이용하여 측정 후 Fig. 3에 나타내었다. 각각의 absorption spec-

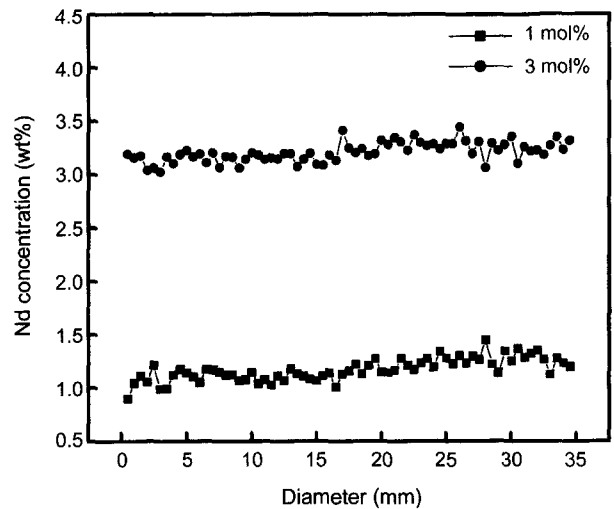


Fig. 2. Distribution of  $\text{Nd}^{3+}$  ion concentration in the  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  doped stoichiometric LN single crystals.

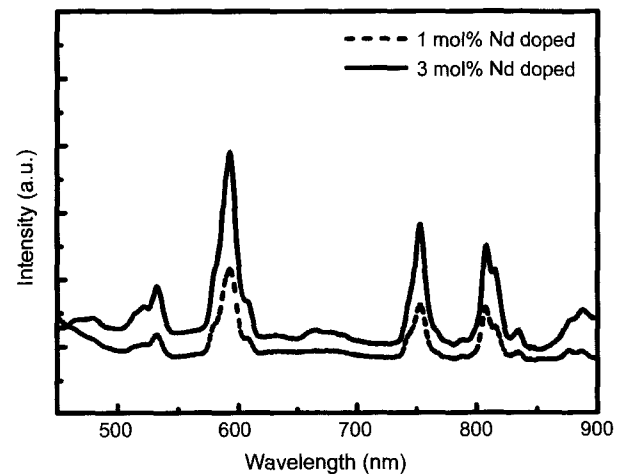


Fig. 3. Absorption spectrum of the  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  doped stoichiometric LN single crystals.

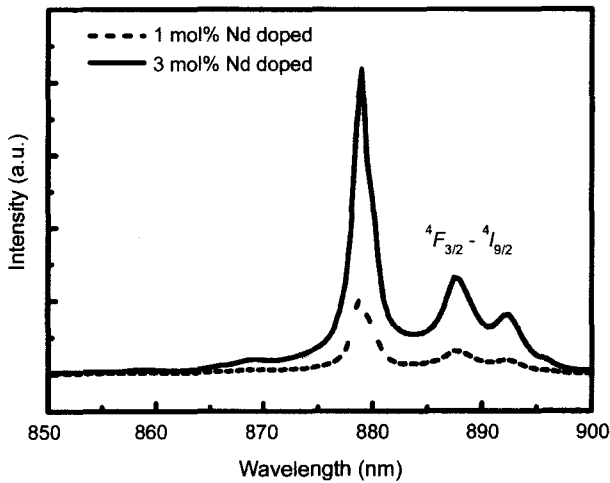


Fig. 4. Photoluminescence spectrum of the Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doped stoichiometric LN single crystals.

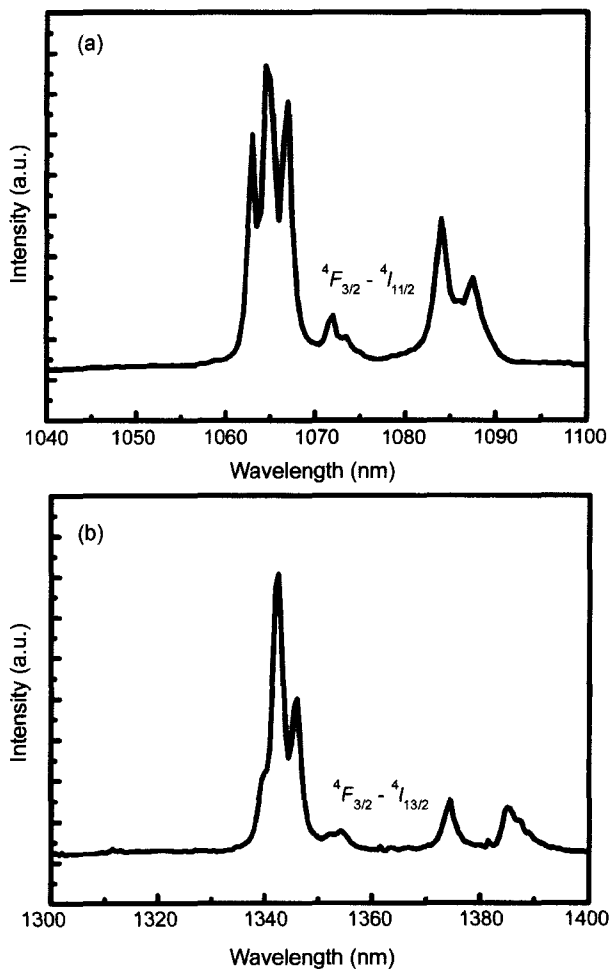


Fig. 5. Photoluminescence spectrum of the Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 3 mol% doped stoichiometric LN single crystals: (a) 1040~1100 nm wavelength; (b) 1300~1400 nm wavelength.

trum은 spectrophotometer를 통해 530~540, 590~600, 755~765, 805~825 그리고 875~900 nm의 범위에서 발견되었으며 이 각각의 absorption peak들은  $^2G_{7/2}$ ,  $^4G_{5/2}$ ,  $^4F_{7/2}$ ,  $^4F_{5/2}$  그리고  $^4F_{3/2}$  energy level의 천이에 해당한다. 이 결과로부터 결정 내에 분포하는 Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량이 1에서 3 mol%로 증가함에 따라 absorption 강도 또한 증가했음을 알 수 있었다.

또한 이 absorption peak들 가운데 875~895 nm 범위의  $^4F_{3/2}$  energy level의 천이에 관한 photoluminescence 특성변화를 Fig. 4에 나타내었다. Photoluminescence spectrometer를 이용하여 측정된 결과, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 각각 1과 3 mol% 첨가된 두 경우의 화학양론조성 LN 단결정 모두 880~890 nm 부분에서  $^4F_{3/2} \rightarrow ^2I_{9/2}$ 의 천이를 나타내는 peak들을 발견할 수 있었으며 photoluminescence 특성 역시 Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량 증가에 따라 높게 나타남을 알 수 있었다.

Fig. 5는 Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 3 mol% 첨가된 화학양론조성 LN 단결정의 photoluminescence spectrum을 나타낸 것으로 (a)는 1040~1100 nm의 파장영역에서의 photoluminescence spectrum으로 1060~1090 nm 범위에서  $^4F_{3/2} \rightarrow ^2I_{11/2}$ 로의 천이를 발견할 수 있었으며 마찬가지로 (b)는 1300~1400 nm의 파장영역에서의 photoluminescence spectrum으로 1335~1390 nm 범위에서  $^4F_{3/2} \rightarrow ^2I_{13/2}$ 로의 천이를 발견할 수 있었다.

#### 4. 결 론

$\mu$ -PD 법을 이용하여 Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가한 화학양론조성의 LN 단결정을 성공적으로 성장시킬 수 있었다. 결정 내에 crack 등의 결함은 발견되지 않았으며 성장방향에 따른 Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 분포 또한 Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 각각 1과 3 mol% 첨가되었을 때 모두 비교적 균일하게 되어있음을 알 수 있었다. Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 첨가된 화학양론조성 LN 결정의  $^2G_{7/2}$ ,  $^4G_{5/2}$ ,  $^4F_{7/2}$ ,  $^4F_{5/2}$  그리고  $^4F_{3/2}$  energy level의 천이에 해당하는 absorption peak들을 530~540, 590~600, 755~765, 805~825 그리고 875~900 nm의 범위에서 발견하였다. Photoluminescence 특성변화를 측정된 결과, 880~890 nm 범위에서의  $^4F_{3/2} \rightarrow ^2I_{9/2}$ , 1060~1090 nm 범위에서의  $^4F_{3/2} \rightarrow ^2I_{11/2}$ , 1335~1390 nm 범위에서의  $^4F_{3/2} \rightarrow ^2I_{13/2}$ 로의 천이들을 발견할 수 있었으며 absorption과 photoluminescence spectrum 모두 Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량이 1에서 3 mol%로 증가함에 따라 높게 나타남을 알 수 있었다.

#### REFERENCE

1. G. H. Dieke, in: Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals, eds. H. M. Crosswhite and H. Crosswhite (Wiley, New York, 1968).
2. H. Hufner, Optical Spectra of Transparent Rare Earth Com-

- pounds (Academic Press, New York, 1978).
3. J. Li, K. X. Zhang, B. Li and H. F. Wang, "Influence of  $\text{Cr}^{3+}$  Concentration on  $\text{Cr}^{3+}$  Sensitizing  $\text{Nd}^{3+}$  in Cr, Nd:MgO:LiNbO<sub>3</sub>," *J. Lumin.*, **65** 99-104 (1995).
  4. J. Capmany, D. Jaque, J. A. Sanz Garcia and J. Garcia Sole, "Continuous Wave Laser Radiation and Self-frequency-doubling in ZnO Doped LiNbO<sub>3</sub>:Nd<sup>3+</sup>," *Opt. Comm.*, **161** 253-56 (1999).
  5. S. D. Cheng, C. H. Kam, Y. L. Lam, K. Pita and S. Buddhudu, "Fluorescence Properties of Nd<sup>3+</sup>:LiNbO<sub>3</sub> Sol-gel Derived Powders," *Mater. Lett.*, **48** 369-73 (2001).
  6. M. Vila, A. de Bernabe and C. Prieto, "EXAFS Determination of the Nd<sup>3+</sup> Lattice Position in Nd:LiNbO<sub>3</sub>: influence of Lithium Niobate Stoichiometry and Mg<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup> Co-doping," *J. Allo. Comp.*, **323** 331-35 (2001).
  7. W. Solher, Advanced Integrated Optics in LiNbO<sub>3</sub> Proceeding of the 11th Annual Conference on European Fibre Communication and Networks(EFOC&N'93), 1993.
  8. S. C. Abrahams and P. Marsh, "Defect Structure Dependence on Composition in Lithium Niobate," *Acta Cryst.*, **B42** 61-8 (1986).
  9. S. S. Kim, "Characterizations of Lithium Niobate Single Crystals Grown from Melt with K<sub>2</sub>O," *J. Kor. Crys. Growth*, **8** [4] 525-31 (1998).
  10. D. H. Yoon, I. Yonenaga, T. Fukuda and N. Ohnishi, "Crystal Growth of Dislocation-free LiNbO<sub>3</sub> Single Crystals by Micro Pulling Down Method," *J. Crys. Growth*, **142** 339-43 (1994).
  11. D. H. Yoon and T. Fukuda, "Characterization of LiNbO<sub>3</sub> Micro Single Crystals Grown by the Micro-pulling-down Method," *J. Crys. Growth*, **144** 201-6 (1994).