

Czochralski법으로 Er_2O_3 이 첨가된 Near Stoichiometric 조성 $LiNbO_3$ 단결정의 성장 및 특성변화

이성문 · 신동익 · 김근영 · Masayuki Habu* · Takeshi Ito* · Masakimi Natori* · 윤대호[†]
성균관대학교 신소재공학과

*Oxide Corporation

(2003년 4월 18일 접수; 2003년 7월 7일 승인)

Growth and Variance of Properties Er_2O_3 Doped Near Stoichiometric $LiNbO_3$ Single Crystals by the Czochralski Method

Sung Mun Lee, Tong Ik Shin, Geun Young Kim, Masayuki Habu,*
Takeshi Ito,* Masakimi Natori,* and Dae Ho Yoon[†]

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

*Oxide Corporation 9633, Yamanashi 408-0044, Japan

(Received April 18, 2003; Accepted July 7, 2003)

초 록

Czochralski법을 이용하여 Er_2O_3 가 첨가된 near stoichiometric 조성의 $LiNbO_3$ 단결정을 Z-축의 방향으로 직경 15~20 mm, 길이 25~30 mm의 크기로 성장시켰다. X-Ray Diffractometer (XRD)을 이용하여 격자상수를 조사하였고, Fourier Transform-Infrared Spectrophotometer (FT-IR)을 통하여 흡수밴드를 관찰하였다. 또한 Electron Probe Micro Analysis (EPMA)를 이용하여 결정 내에 Er의 분포를 확인하였다.

ABSTRACT

Using the Czochralski method, Er_2O_3 doped near stoichiometric $LiNbO_3$ single crystals were grown 15~20 mm in diameter and 30~35 mm in length for Z-axis. Lattice constants were inspected by the X-Ray Diffractometer (XRD) and through Fourier Transform-Infrared Spectrophotometer (FT-IR), it observed absorption band. Also, the distributions of Er concentration were confirmed by the Electron Probe Micro Analysis (EPMA).

Key words : Er_2O_3 doped near stoichiometric $LiNbO_3$, Czochralski method, Absorption band

1. 서 론

$LiNbO_3$ (LN)은 상온에서 1200°C일 때 약 50 mol% Li_2O 인 거의 화학양론적 조성으로부터 약 45 mol%의 Li_2O 가 부족한 조화용융조성까지 넓은 고용체영역에 걸쳐 존재함을 알 수 있다.¹⁻³⁾ LN은 희토류원소나 천이금속의 첨가에 의해 우수한 전기광학, 음향광학 및 비선형광학 특성을 갖는 재료로써 bulk의 형태로 이용되거나 wafer의 형태로 optic waveguide 등에 사용되어지고 있다.⁴⁾ 그러나 일반적인 성장법으로는 조화용융조성으로 성장되기 때문에 이 조성비에서 성장된 결정은 $[Li]/[Nb]$ 의 비가 1 보다 작아 ($[Li]/[Nb] \approx 0.945$)⁵⁾ 결함이 결정내부에 존재하여 가시광선이나 근적외선영역에서 광굴절을 효과로 인해 그

응용에 제한을 받고 있다.^{5,6)} 따라서 화학양론조성으로부터 성장시킨 LN 단결정의 경우가 더 바람직하지만 화학양론조성으로부터 성장시킨 결정은 조성변동이 심해 그 품질이 우수하지 못하다. 이러한 결점을 보완하기 위해 double crucible 방법을⁷⁾ 통해서 조성이 균일한 화학양론 조성 LN 단결정을 성장하는 연구도 진행되고 있다.

Er이 첨가된 LN 단결정은 고출력 레이저 물질로써 많이 연구되고 있으며,⁸⁻¹⁰⁾ 광통신에 이용되는 1550 nm 영역에서 최소손실을 가지므로 광통신용 waveguide 소자와 광증폭기의 응용이 폭넓게 연구되어지고 있다.¹¹⁾ 이러한 연구는 LN 단결정이 광통신 및 발진소자로 응용될 때 특정과장 영역에서의 효율증대를 목표로 희토류원소를 첨가한 결정성장 및 특성에 관하여 진행되어지고 있다.¹²⁾ 이러한 관점을 볼 때 불순물이 첨가된 LN 단결정에서 LN matrix에서 첨가이온들의 격자위치에 대한 고찰이 필요하다.

본 실험에서는 Czochralski (Cz)법으로 single crucible 방법을 이용하여 near stoichiometric 조성의 LN과 Er_2O_3 이

[†]Corresponding author : Dae Ho Yoon

E-mail : dhyoon@skku.ac.kr

Tel : +82-31-290-7361 Fax : +82-31-290-7371

각각 0.5 mol%와 1.0 mol%가 첨가된 near stoichiometric 조성의 LN을 Z-축 방향으로 성장시켰다. 성장된 결정의 격자상수를 관찰하였고, 성장된 결정의 흡수밴드를 조사하였으며 결정 내에 Er의 분포를 확인하였다.

2. 실험방법

본 실험에서 사용된 czochralski법의 단결정 성장장치는 고주파 발생장치를 이용한 RF 유도가열 방식으로써 개략

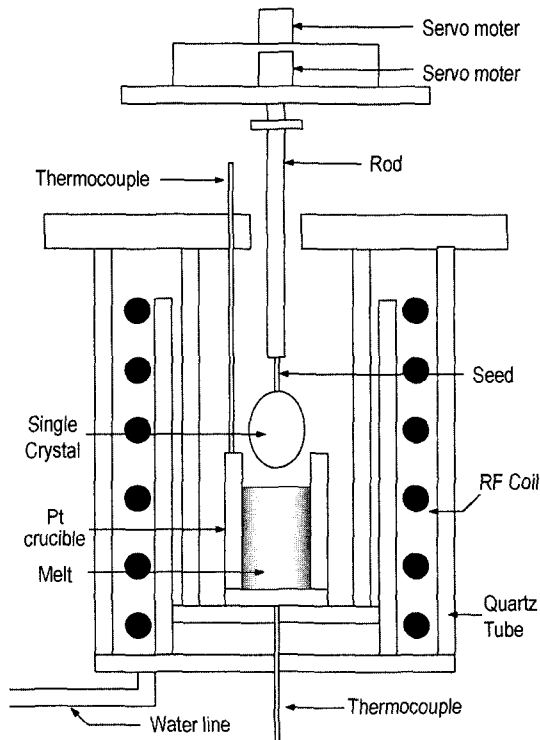


Fig. 1. Schematic diagram of Czochralski furnace.

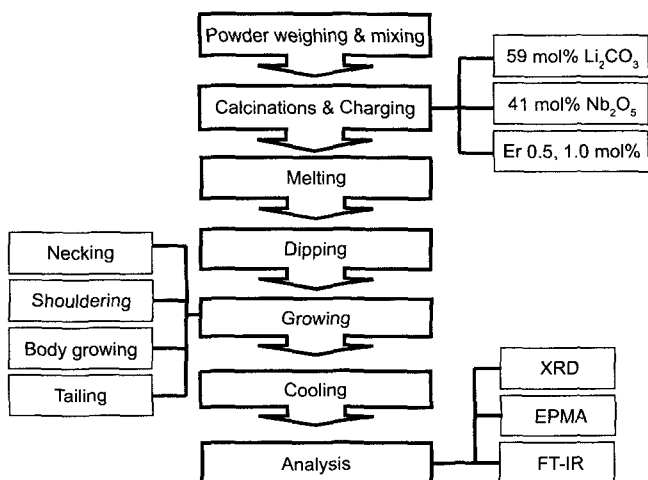


Fig. 2. Flow chart of stoichiometric LiNbO₃ single crystal growth.

도를 Fig. 1에 나타내었고, czochralski법에 의한 단결정 성장의 실험과정을 Fig. 2에 나타내었다. 결정성장 장치는 두 개의 servo motor system, RF generator, 결정성장 equipment, 냉각부 및 seed holder로 구성되어 있다. 인상속도는 1~2 mm/h, 회전속도는 30~50 rpm까지 유기적으로 조절하였다. Crucible은 직경 5 cm, 높이 6.5 cm, 두께 0.5 mm인 Pt crucible을 사용하였다. Seed는 일본 oxide corporation에서 czochralski법을 사용하여 Z-축 방향으로 성장된 결정을 가로, 세로 4~5 mm, 길이 40 mm 크기로 절단하여 연마된 LN 단결정이며 본 실험에서는 가로, 세로 2 mm, 길이 40 mm로 절단하고 연마하여 사용하였다. Hot zone내의 crucible은 온도보정 후 온도변화가 적합한 위치에 수직설치하였으며, hot zone내의 온도를 보다 정밀하게 측정하기 위해 Pt-Pt/Rh13% thermocouple을 crucible의 상단과 하단에 위치시켰다.

출발원료는 stoichiometric 조성의 LN 단결정으로 성장시키기 위해 single crucible에 59 mol%의 Li₂CO₃와 41 mol%의 Nb₂O₅의 하소된 LN과 Er₂O₃을 각각 0.5 mol%, 1.0 mol% 충전시킨 후 LN과 Er₂O₃ 용액의 균질화를 위해 LN의 용점인 1253°C 보다 약 100°C 높은 온도(1353°C)에서 완전 용액상태로 만들었다. 또한 용액의 균질화를 위하여 holder에 백금판(가로 15 mm, 세로 30 mm, 두께 0.5 mm)을 부착하여 용액 표면에서 약 15~20 mm의 깊이에 담근 후 70 rpm으로 12시간동안 충분히 교반시켰다. 이후 seed를 일정시간 용액부근에서 일정시간 유지시킨 뒤 seeding하여 meniscus 상태를 관찰하였다. 그리고 neck은 성장될 결정의 결함을 줄이기 위해 길이 3~5 mm의 역삼각뿔형태로 성장하였고 3~5°C를 내려서 shouldering을 진행한 후 다시 3~5°C를 올려서 직경 15~20 mm, 길이 25~30 mm로 body를 형성하였다. 이후 온도를 5~10°C를 천천히내려서 결정과 용액을 분리시켰다. 성장 후 melt와 분리된 결정은 1000°C까지 50°C/h로 냉각시켰고 다시 상온까지 80°C/h로 냉각시켰다.

성장된 결정을 성장방향으로 경면연마하여 EPMA(JEOL)를 이용하여 Er의 농도를 조사하였다. 또한 FT-IR(Bruker) 분석으로 흡수밴드 조사에 따른 간접적인 결정의 조성을 확인하였으며, XRD(Rigaku)를 통해 회절 피크를 조사하여 측정된 값을 격자상수 계산프로그램인 XLAT(Scripta Metallurgica 22)¹⁷⁾을 이용하여 격자상수를 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서 성장시킨 near stoichiometric 조성의 LN 결정은 투명하였으며, 직경 15~20 mm, 길이 25~30 mm로 성장시켰다. 또한 Er:LN 단결정은 분홍빛을 띄었으며 Er₂O₃의 농도 증가에 따라 진분홍색을 띄었다. Fig. 3은 성장된 undoped LN 단결정과 Er이 각각 0.5 mol%와 1 mol%

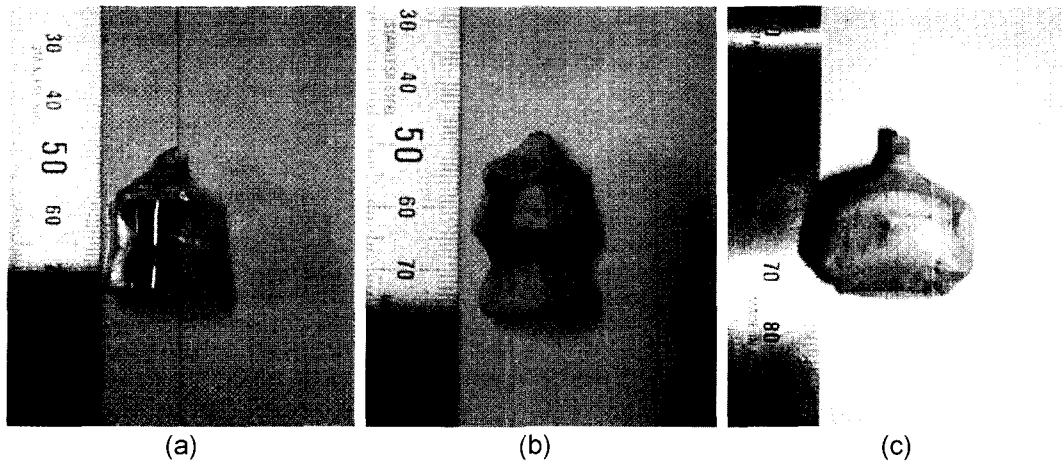


Fig. 3. LiNbO_3 single crystal : (a) undoped, (b) 0.5 mol% Er doped, and (c) 1.0 mol% Er doped.

첨가된 LN 단결정을 나타내었다. Undoped한 LN 결정은 crack이 발생하지 않았으나 Er:LN 단결정은 성장과정에서 국부적으로 표면 부분엔 crack이 나타났지만 비교적 양질의 결정을 얻을 수가 있었다. Er의 mol%가 증가할수록 국

부적인 crack은 증가하였다. 이것은 Er^{3+} 이온의 크기 (0.89 Å)가 Nb^{5+} 이온의 크기 (0.64 Å) 보다 크기 때문에 결정성장시 결정의 격자구조의 변화가 생겨서 결정 내부에 응력이 생기게 되므로¹³⁾ undoped한 LN 결정와는 달리 작은 열충격에도 crack이 발생하게 되며 이로 인해 결정 성장시의 열충격계수에 의해 균열이 발생한 것으로 사료된다.

Fig. 4는 결정의 성장방향과 각 결정단면 위치에 따른 Er의 분포를 EPMA로 분석한 결과이다. Er이 각각 0.5 mol%와 1 mol% 첨가되었을 때 성장된 결정은 길이증가에 따라 Er의 농도분포가 점차 감소하며 각 결정단면 위치에 따라 Er이 0.5 mol%(2.732 g)일 때 0.62~0.814 wt%, 1.0 mol%(5.464 g)일 때 1.089~1.4 wt%의 범위로 분포되어 있음을 알 수 있었다. 또한 결정의 길이에 따른 Er의 감소량은 0.5 mol%일 때의 Er의 감소량(0.173 wt%) 보다 1.0 mol%일 때의 Er의 감소량(0.293 wt%)이 더 크다. 이것은 결정이 성장됨에 따라 melt에서 결정 내에 첨가되는 Er은 Er^{3+} 이온이 LN 결정속으로 들어갈 때 Nb 이온을 밀어내고 그 자리를 주로 차지하게 되는데¹²⁾ Er^{3+} 이온의 크기(0.89 Å)가 Nb^{5+} 이온의 크기(0.64 Å) 보다 크고 Nb의 양이 한정되어 있으므로¹⁴⁾ Er^{3+} 이온의 농도가 높아지면 Er^{3+} 이온이 LN 결정속으로 들어가는 것이 어려워지는 것으로 사료된다.

Fig. 5와 Table 1은 undoped LN과 Er:LN 단결정의 격자상수 a와 c의 변화를 XRD를 이용하여 측정된 값을 격자상수 계산프로그램인 XLAT를 이용하여 나타낸 결과이다. Er의 량에 따라 격자상수는 a축은 선형적으로 증가, c축은 선형적으로 감소함을 관찰할 수 있었다. 이것은 Er^{3+} 이온의 크기(0.89 Å)가 Li^+ 이온 (0.76 Å)이나 Nb^{5+} 이온 (0.64 Å)에 비해 커서 a축의 격자상수는 증가하게 되고 Er^{3+} 이온이 산소로 둘러싸인 삼각형의 중심자리에서 c축 방향으로 약간 이동한 Li 자리를 차지하므로^{7,12)} 그에 따라 c축의 격자상수는 감소하게 되는 것임을 알 수 있었

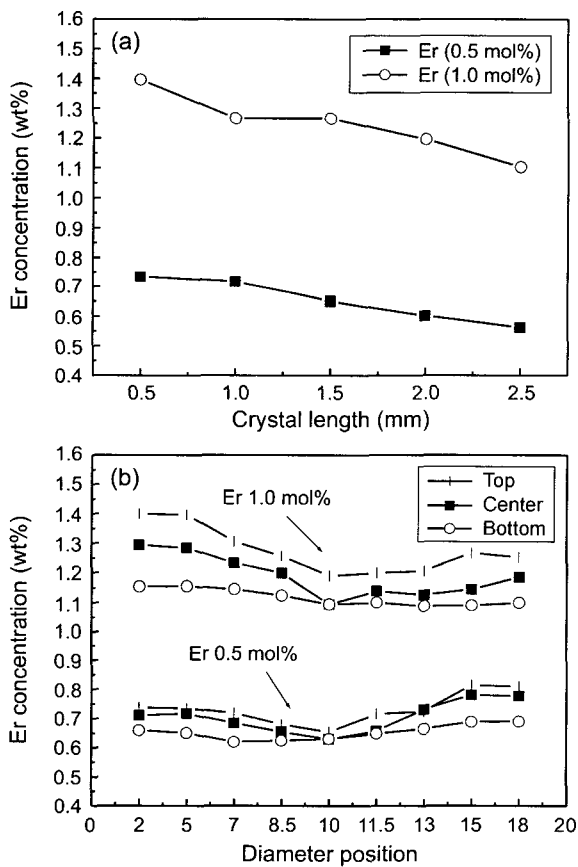


Fig. 4. Distribution of Er concentration in the Er doped stoichiometric LiNbO_3 single crystal. (a) Distribution of Er concentration by length and (b) Distribution of Er concentration by diameter.

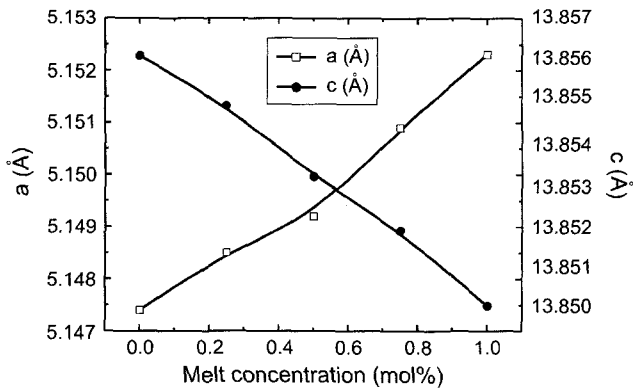


Fig. 5. The lattice constants of LiNbO₃ and Er:LiNbO₃ single crystals.

Table 1. Lattice Constants and Axial Ratio(c/a) of the Unit Cell for Different Dopant Melt Concentration

Dopant	Er concentration (mol%)	Lattice constants (Å)		
		a (Å)	c (Å)	c/a
Undoped	.	5.1474	13.8561	2.6918
Er ₂ O ₃	0.5	5.1492	13.8542	2.6905
Er ₂ O ₃	1.0	5.1521	13.8501	2.6882

다. Er 농도에 따른 axial ratio(c/a)의 변화는 Er이 증가할수록 점차 감소함을 확인할 수 있었다. 또한 V. Bermudez는 congruent 조성의 LN에 Er을 각각 0.5 mol% (a축 : 5.1538 Å, c축 : 13.8615 Å), 1.0 mol% (a축 : 5.1597 Å, c축 : 13.8524 Å) 첨가한 결정의 격자상수를 보고하였다.¹⁴⁾ Near stoichiometric 조성의 LN에 Er을 첨가한 LN 결정의 격자상수는 congruent 조성의 LN에 Er을 첨가한 LN 결정의 격자상수보다 더 작은 것을 알 수 있다. 이는 near stoichiometric 조성의 LN에 Er을 첨가한 LN 결정이 congruent 조성의 LN에 Er을 첨가한 LN 결정보다 상대적으로 불안정한 결정구조를 가진다는 것을 알 수 있다.

Fig. 6은 인상속도에 따른 LN 결정의 흡수에너지모드를 FT-IR로 분석한 결과이다. 성장된 undoped LN 결정은 성장면인 Z면에서 IR 영역의 광투과율이 3465.9 cm⁻¹에서 OH⁻ 흡수밴드가 존재하는 것을 확인하였다. Er이 각각 0.5 mol%와 1.0 mol% 첨가되었을 때의 OH⁻ 흡수밴드는 3489.4 cm⁻¹와 3489.8 cm⁻¹가 형성되었다. 성장된 undoped LN 결정(72~97%)보다 Er이 각각 0.5 mol%와 1.0 mol% 첨가되었을 때의 LN 결정(54~61%, 51~52%)에 광투과도는 감소됨을 알 수 있었다. LN 결정에서 OH⁻ 흡수밴드의 존재는 [Li]/[Nb]의 몰 비에 영향을 많이 받는데, [Li]/[Nb]의 몰 비가 0.945일 때 OH⁻ 흡수밴드는 3478 cm⁻¹에서 형성되며, [Li]/[Nb]의 몰 비가 1.0일 때 OH⁻ 흡수밴드는 3467 cm⁻¹에서 형성된다고 알려져 있다.^{15,16)} 이것은 성장된 undoped LN 결정의 OH⁻ 흡수밴드가 [Li]/[Nb]의 몰

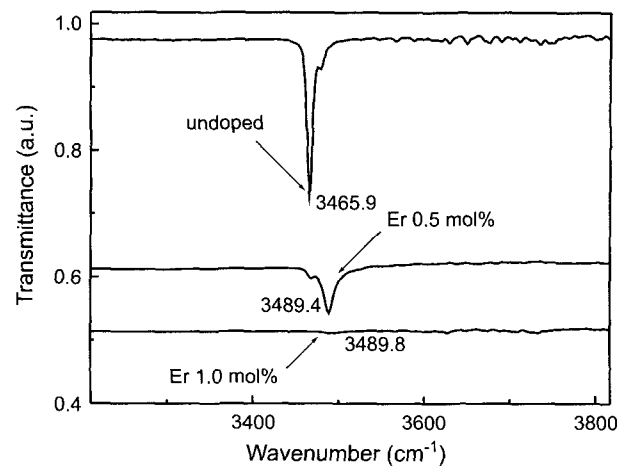


Fig. 6. The variations of OH⁻ absorption bands of LiNbO₃ single crystals.

비가 1.0일 때 나타나는 OH⁻ 흡수밴드인 3467 cm⁻¹ 보다 작은 3465.9 cm⁻¹의 OH⁻ 흡수밴드를 가짐으로써 성장된 undoped LN 결정의 조성은 0.945 < [Li]/[Nb] < 1의 조성을 가지는 것을 알 수 있으며 Er이 첨가된 LN 결정은 undoped LN 결정의 조성보다 [Li]/[Nb]의 몰 비가 상대적으로 0.945에 가까운 조성이 됨을 알 수 있었다.

4. 결 론

Czochralski법을 이용하여 near stoichiometric 조성의 LN 단결정과 Er₂O₃가 각각 0.5 mol%와 1.0 mol%가 첨가된 near stoichiometric 조성의 LN 단결정을 성장시켰다. Undoped된 LN 결정은 투명하고 결함이 관찰되지 않았으나 Er이 첨가된 LN 결정은 국부적인 crack이 발견되었으며 Er의 농도가 증가할수록 crack은 증가하였으나 비교적 양질의 결정을 얻을 수가 있었다. EPMA 측정결과 결정내부의 각 결정단면위치에 따른 Er의 분포는 Er이 0.5 mol%(2.732 g)일 때 0.62~0.814 wt%, 1.0 mol%(5.464 g)일 때 1.089~1.4 wt%의 범위로 분포되어 있었고, 성장된 결정길이에 따른 Er의 분포는 결정의 길이가 증가할수록 감소하였다. 결정내에 Er의 농도가 증가하면 성장된 결정길이의 증가에 따라 Er의 감소량은 증가되었다. 격자상수는 Er의 농도가 증가함에 따라 a축으로는 증가, c축으로는 감소하였으며 axial ratio(c/a)도 감소함을 알 수 있었다. OH⁻ 흡수밴드를 조사한 결과 성장된 undoped LN 결정보다 각각 0.5 mol%와 1.0 mol% 첨가된 LN 결정의 광투과도는 감소하였다. Undoped LN 결정에서 나타나는 IR 영역의 광투과도는 3465.9 cm⁻¹의 OH⁻ 흡수밴드를 형성하였는데 이를 통해 성장된 undoped LN 결정의 조성은 0.945 < [Li]/[Nb] < 1의 조성을 가지는 것을 알 수 있으며 Er이 첨가된 LN 결정은 undoped LN 결정의 조성보다 [Li]/[Nb]의 몰 비가 상

대적으로 0.945에 가까운 조성이 됨을 알 수 있었다.

REFERENCES

1. J. M. Ko, H. Cho, S. H. Kim, J. K. Choi, and K. H. Auh, "A Study on the Optical Properties of LiNbO₃ Single Crystal Growth 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 LiNbO₃ Single-crystal Fibers for Nonlinear Optical Applications," *J. Cryst. Growth*, **85** 264-69 (1987).
3. J. W. Shur, W. N. Jeon, S. M. Lee, W. S. Yang, H. Y. Lee, and D. H. Yoon, "Up-conversion Property of Er₂O₃ and MgO Co-doped Stoichiometric LiNbO₃ Single Crystal by Using the μ -PD Method," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **39** [9] 835-39 (2002).
4. W. Solher, Advanced Integrated Optics in LiNbO₃ Proceeding of the 11th Annual Conference on European Fibre Communication and Networks (EFOC & N'93), 1993.
5. S. C. Abrahams and P. Marsh, "Defect Structure Dependence on Composition in Lithium Niobate," *Acta Cryst.*, **B42** 61-8 (1986).
6. S. S. Kim, "Characterization of Lithium Niobate Single Crystals Growth from Melt with K₂O," *J. Kor. Cryst. Growth*, **8** [4] 525-31 (1998).
7. K. Kitamura, J. K. Yamamoto, N. Iyi, S. Kimura, and T. Hayashi, "Stoichiometric LiNbO₃ Single Crystal Growth by Double Crucible Czochralski Method Using Automatic Powder Supply System," *J. Cryst. Growth*, **116** 327-32 (1992).
8. M. Fleuster, C. Buchal, E. Snoeks, and A. Polman, "Optical and Structural Properties of MeV Erbium-implanted LiNbO₃," *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. Moncorge, and G. Boulon, "Excited-state Absorption of Er³⁺-doped LiNbO₃," *J. Appl. Phys.*, **85** [8] 4165-70 (1999).
10. R. L. Laming, S. B. Poole, and E. J. Tarbox, "Pump Excited-state Absorption in Erbium-doped Fibers," *Opt. Lett.*, **13** 1084-89 (1988).
11. J. Zheng, Y. Lu, G. Luo, J. Ma, Y. Lu, N. Ming, J. He, and Z. Xu, "Visible Dual-wavelength Light Generation in Optical Super Lattice Er:LiNbO₃ through Upconversion and Quasi-phase-matched Frequency Doubling," *Appl. Phys. Lett.*, **72** [15] 1808-10 (1998).
12. Y. S. Yang and D. H. Yoon, "Growth and Changes of Lattice Parameter of LiNbO₃ Single Crystals according to Mg/Er Doping Concentration," *J. Kor. Inst. Met. & Mater.*, **39** [5] 571-75 (2001).
13. Y. G. An, "Growth and Laser Properties of Er:LiNbO₃ Single Crystals," Master. Thesis, Seoul National University (1997).
14. V. Bermudez, M. D. Serrano, J. Tornero, and E. Dieguez, "Er Incorporation into Congruent LiNbO₃ Crystals," *Solid State Communication.*, **112** 699-703 (1999).
15. Y. S. Jo, G. Y. Kang, and J. K. Yoon, "A Study on the Lattice Defects in LiNbO₃ Single Crystal by OH⁻ Absorption Band," *J. Kor. Cryst. Growth.*, **8** [3] 401-06 (1998).
16. Y. Furukawa and K. Kitamura, "The Role of Nonstoichiometry in 180° Domain Switching of LiNbO₃ Crystals," *Appl. Phys. Lett.*, **72** [16] 1981-83 (1998).
17. B. Rupp, "XLAT-least Squares Refinement of Cell Constants," *Scripta Metall.*, **22** I 69-92 (1988).