

## Mn 첨가량 변화에 따른 Tb/Mn이 첨가된 화학양론조성 LiNbO<sub>3</sub> 단결정의 광학적 특성

이성문<sup>†</sup> · 신동익 · 김근영 · 백승욱\* · 윤대호

성균관대학교 신소재공학과

\*㈜ 한 본

(2003년 10월 17일 접수; 2003년 12월 22일 승인)

## Optical Properties of Stoichiometric Tb/Mn Co-doped LiNbO<sub>3</sub> Single Crystals Dependent on Mn Concentration

Sung-Mun Lee,<sup>†</sup> Tong-Ik Shin, Geun-Young Kim, Seung-Wook Baek,\* and Dae-Ho Yoon

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

\*Hanbon Co., Ltd., Kyunggi-do 445-970, Korea

(Received October 17, 2003; Accepted December 22, 2003)

### 초 록

Micro-Pulling Down ( $\mu$ -PD) 법을 이용하여 MnO<sub>2</sub>와 Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub>를 첨가하여 crack, 열 strain 등의 결함이 없는 화학양론조성의 LiNbO<sub>3</sub> 단결정을 c-축으로 직경 1.0 mm, 길이 25~30 mm의 크기로 성장시켰다. Electron Probe Micro Analysis (EPMA)를 이용하여 결정 내에 MnO<sub>2</sub>와 Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub>이 균일하게 분포되어 있음을 확인하였다. 또한 Fourier Transform-Infrared Spectrophotometer (FT-IR)을 사용하여 OH<sup>-</sup> 흡수밴드를 관찰하였고, 성장된 결정의 MnO<sub>2</sub>와 Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub> 첨가에 따른 형광특성의 변화를 측정하였다.

### ABSTRACT

Using the Micro-Pulling Down method ( $\mu$ -PD), MnO<sub>2</sub> and Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub> co-doped crack-free stoichiometric LiNbO<sub>3</sub> single crystals were grown in 1.0 mm diameter and 25~30 mm length for c-axis. The homogeneous distributions of MnO<sub>2</sub> and Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub> concentration were confirmed by the Electron Probe Microanalysis (EPMA). Also, the infrared OH<sup>-</sup> absorption band of the single crystals observed by using a Fourier Transform-Infrared Spectrophotometer (FT-IR) at room temperature and the photoluminescence spectra was measured with respect to the MnO<sub>2</sub> and Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub> doping.

**Key words :** MnO<sub>2</sub> and Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub> co-doped stoichiometric LiNbO<sub>3</sub>, Micro-pulling down, Absorption band

### 1. 서 론

광굴절 재료는 홀로그래프 저장소자로서의 응용이 광범위하게 연구되고 있는데,<sup>1-3)</sup> 그 여러 가지 재료 중에서 LiNbO<sub>3</sub> (LN)는 여러 종류의 희토류원소나 천이금속의 첨가에 의해 체적 홀로그래프 저장 메모리소자로 device가 구현되기에 적합하며 우수한 광굴절특성과 대량생산이 용이한 재료로서 그에 따른 연구가 광범위하게 진행되고 있다.<sup>4)</sup>

최근에 순수한 LN이나 천이금속이 첨가된 Stoichiometric LN (SLN), Mn과 Fe이 첨가된 Congruent LN (CLN) 단결정은 비휘발성 홀로그래프 저장메모리의 응용가능성에 주목할만한 보고가 이루어지고 있다.<sup>5)</sup> 천이금속들 중에서

Mn은 광굴절 감도(photorefractive sensitivity)를 증가시키는 효과가 있으며,<sup>6)</sup> 최근에 Tb와 Fe이 첨가된 SLN은 비휘발성 two-color와 준비휘발성 one-color 홀로그래프의 저장특성을 가지고 있다고 보고되고 있으며 그 중에서 Tb 이온은 란타넘계열의 이온들 중에서 변이(transition)가 가장 적게 나타나고 있음을 보여주고 있다.<sup>7-9)</sup>

LN은 일반적인 성장법으로는 congruent 조성으로 성장되기 때문에 이 조성비에서 성장된 결정은 [Li]/[Nb]의 비가 1 보다 작아 ([Li]/[Nb]  $\approx$  0.945) 결함이 결정내부에 존재하여 가시광선이나 근적외선영역에서 광굴절을 효과로 인해 그 응용에 제한을 받고 있다.<sup>10-12)</sup> 따라서, stoichiometric 조성으로부터 성장시킨 LN 단결정의 경우가 더 바람직하지만 stoichiometric 조성으로부터 성장시킨 결정은 조성변동이 심해 그 품질이 우수하지 못하다. 그러나 Micro-Pulling Down ( $\mu$ -PD) 법은 도가니에 직접전류를 흘려주어 가열함으로써 원료를 용해하고, 도가니 아래 부분에 있는

<sup>†</sup>Corresponding author : Sung-Mun Lee

E-mail : dhyoon@skku.ac.kr

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

micro-nozzle을 통하여 결정을 육성하는 방법으로, 용액 대류의 제어가 가능하기 때문에 다른 방법으로는 성장이 어려운 [Li]/[Nb] 비율을 변화시킨 LN 결정의 육성이 가능하며 열 stain에 의한 결정화 및 crack 등이 발생하지 않고 좁고 긴 nozzle의 사용으로 용액 내의 대류현상이 억제되어 고품질의 단결정 제조가 가능하다는 특징을 가지고 있다.<sup>13,14)</sup>

본 실험에서는  $\mu$ -PD 법을 이용하여 MnO<sub>2</sub>이 1.0과 3.0 mol, Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub>이 각각 0.5 mol 첨가된 SLN 단결정을 성장시켰다. 성장된 결정을 광학현미경을 통해 결정내부에 존재하는 결함의 유·무를 확인하였고 MnO<sub>2</sub>의 첨가량의 변화에 따라 결정 내에 Mn과 Tb의 농도분포와 OH<sup>-</sup> 흡수 밴드, 형광특성의 변화를 고찰하였다.

### 2. 실험방법

본 실험에서 사용된  $\mu$ -PD 법의 단결정 성장장치의 개략도와 성장 중인 결정의 사진을 Fig. 1에 나타내었고 성장조건은 Table 1에 나타내었다.

순도 99.99%의 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>와 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 분말을 혼합하여 5°C/min로 1100°C까지 승온시켜 원료내의 CO<sub>2</sub>를 제거하는 하소를 진행하여 Stoichiometric LiNbO<sub>3</sub> (SLN) 분말을 만든

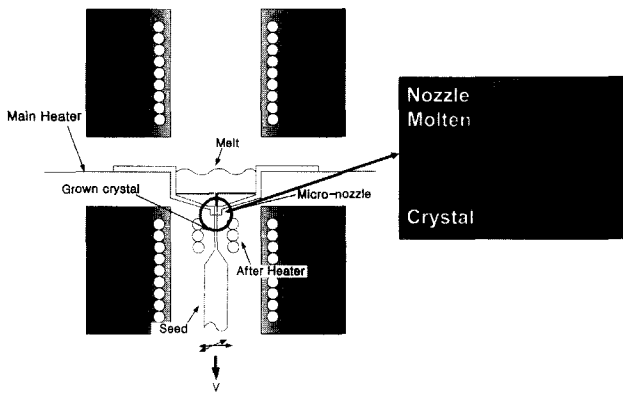


Fig. 1. Schematic diagram of  $\mu$ -PD apparatus and photograph of crystal growth.

Table 1. Growth Conditions of Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub> and MnO<sub>2</sub> Co-doped SLN Single Crystal Fibers

Starting melt composition (SLN : Tb <sub>4</sub> O <sub>7</sub> : MnO <sub>2</sub> )	100 : 0.5 : 1.0 100 : 0.5 : 3.0 (mol)
Crucible	Pt (2 × 0.5 × 0.5 mm <sup>3</sup> )
Nozzle diameter	1.0 mm
Pulling-down rate	0.25~0.3 mm/min
Pulling-down axis	<001>
Crystal diameter	25~30 mm
Atmosphere	air

후 같은 순도의 MnO<sub>2</sub> 분말을 각각 1.0과 3.0 mol, Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub> 분말을 0.5 mol 첨가하여 실험에 사용될 원료를 준비하고 원료를 백금도가니에 용융시킨 후 c-축으로 일정한 인하 속도로 MnO<sub>2</sub>과 Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub>이 첨가된 SLN(Mn:Tb:SLN) 단결정을 성장시켰다.

성장된 결정을 0.05  $\mu$ m의 입경을 가지는 연마재로 연마한 후 WDX(JEOL-JXA) EPMA analyzer를 이용하여 Mn과 Tb의 분포를 관찰하였고, fourier infrared (Bruker IFS-66/S) spectrophotometer(FT-IR)를 이용하여 3400~3600 cm<sup>-1</sup> 범위에서의 OH<sup>-</sup> 흡수밴드를 조사하였다. 또한 MnO<sub>2</sub>과 Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub>의 첨가와 그 양의 변화에 따른 300~700 nm 범위에서의 photoluminescence spectrophotometer (PL)을 이용하여 형광특성의 변화를 고찰하였다.

### 3. 결과 및 고찰

$\mu$ -PD법을 이용하여 직경이 1.0 mm이고 길이가 25~30 mm인 Mn:Tb:SLN 단결정을 얻을 수 있었다. 성장된 결정은 투명하였으며 검은 노란색을 띠었는데 MnO<sub>2</sub>의 첨가량이 증가함에 따라 검은색이 짙어지고 상대적으로 노란색이 옅어짐을 확인할 수 있었다.

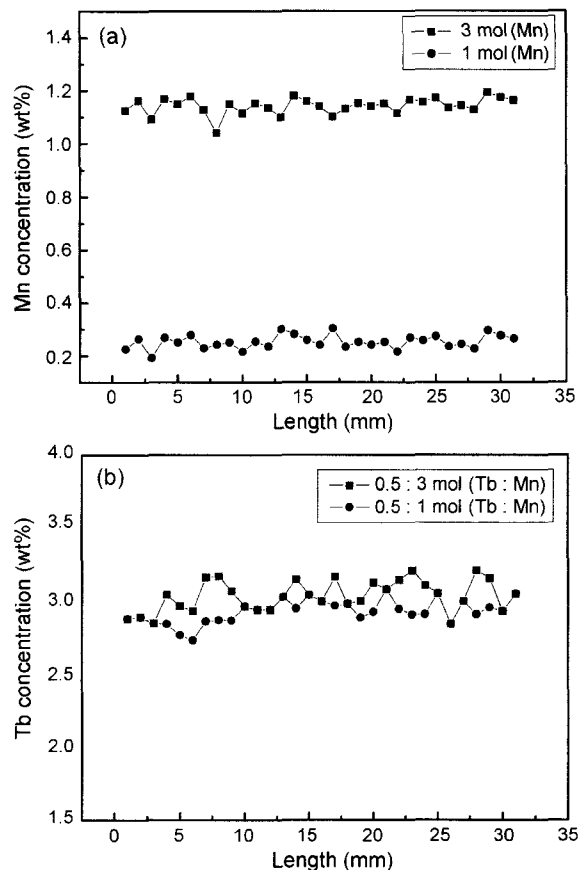


Fig. 2. Distributions of Mn and Tb concentration in the Mn:Tb:SLN single crystals : (a) Mn and (b) Tb.

결정의 성장방향에 따른 Mn의 분포를 EPMA로 분석한 결과를 Fig. 2에 나타내었으며 결정 내에 MnO<sub>2</sub>이 각각 1.0과 3.0 mol, Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub>이 각각 0.5 mol 첨가되었을 때 모두 비교적 균일하게 분포되어 있음을 알 수 있었다. 이것은 앞서서도 언급했듯이 micro-nozzle의 사용에 의해 용액 내의 대류현상이 제어되어 결정이 micro-nozzle을 지나 성장되는 동안 Mn과 Tb이 결정 내에 균일하게 분포될 수 있었기 때문이라고 생각된다.

첨가량 변화에 따라 성장된 Mn:Tb:SLN 단결정을 FT-IR으로 3400~3600 cm<sup>-1</sup> 범위에서 OH<sup>-</sup> 흡수밴드를 측정하여 Fig. 3에 나타내었고, Wei, Zheng<sup>4)</sup>과 B. Wang<sup>15)</sup>의 연구에서 보고된 OH<sup>-</sup> 흡수밴드를 측정된 결과와 본 연구에서 측정된 결과를 Table 2에 나타내었다. MnO<sub>2</sub>이 각각 1.0과 3 mol, Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub>이 각각 0.5 mol 첨가된 SLN 단결정의 OH<sup>-</sup> 흡수밴드의 위치는 3533.9 cm<sup>-1</sup>와 3492.4 cm<sup>-1</sup>에서 존재하는 것을 확인하였다. MnO<sub>2</sub>이 3.0 mol 첨가되었을 때의 OH<sup>-</sup> 흡수밴드의 위치는 1.0 mol 첨가되었을 때의 위치보다 증가한 것을 알 수 있었다.

OH<sup>-</sup> 흡수밴드 위치의 증가는 광굴절(photorefractive) 능력이 향상되는 것임을 나타낸다.<sup>15)</sup> 즉, 성장된 결정 내에 MnO<sub>2</sub>의 첨가량이 증가할수록 광굴절이 향상됨을 나타낸다. 또한 MnO<sub>2</sub>이 각각 1.0과 3.0 mol, Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub>이 각각 0.5

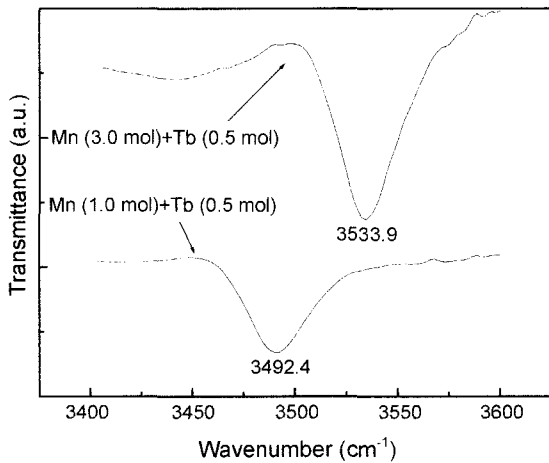


Fig. 3. The infrared absorption spectra of Mn:Tb:SLN single crystals.

Table 2. OH<sup>-</sup> absorption Peak in Near Infrared Light Range by Doped Concentration

	Doping concentration (mol)	OH <sup>-</sup> absorption band (cm <sup>-1</sup> )
Our work	1.0 Mn - 0.5 Tb	3492.4
	3.0 Mn - 0.5 Tb	3533.9
Wei, Zheng <sup>4)</sup>	0.1 Mn - 0.03 Fe - 3.0 Mg	3481.76
B. Wang <sup>15)</sup>	0.1 Mn - 0.03 Fe - 1.0 In	3484
	0.1 Mn - 0.03 Fe - 3.0 In	3507

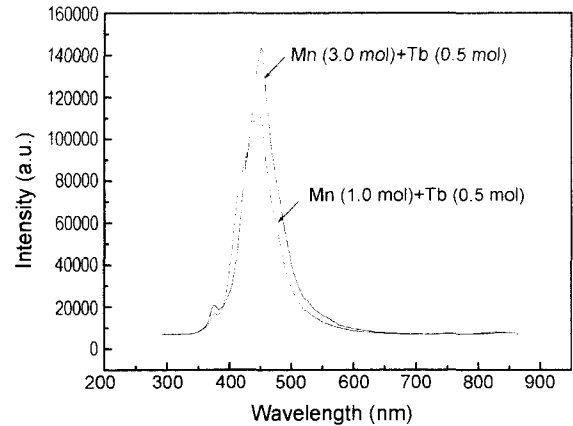


Fig. 4. Photoluminescence spectra (300 - 700 nm) of Mn:Tb:SLN single crystal fiber under excitations at 325 nm.

mol 첨가된 SLN 단결정의 OH<sup>-</sup> 흡수밴드는 Wei, Zheng<sup>4)</sup>과 B. Wang<sup>15)</sup>의 연구에서 보고된 OH<sup>-</sup> 흡수밴드보다 더 감소된 peak이 나타나는 것을 확인할 수 있었다.

또한 MnO<sub>2</sub>이 각각 1.0과 3.0 mol, Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub>이 각각 0.5 mol 첨가된 SLN 단결정의 photoluminescence (PL) 특성을 300~700 nm의 범위에서 325 nm의 He-Cd source laser를 사용하여 측정된 결과를 Fig. 4에 나타내었다. MnO<sub>2</sub>이 3.0 mol 첨가된 Mn:Tb:SLN 단결정의 intensity는 MnO<sub>2</sub>이 1.0 mol 첨가된 Mn:Tb:SLN 단결정의 intensity 보다 증가하였으나 MnO<sub>2</sub>이 각각 1.0과 3.0 mol 첨가되었을 때의 absorption은 380~580 nm (450 nm) 범위의 넓은 파장영역에서 발견되었다. 최근 홀로그래프 저장특성응용의 가능성이 보고된 Tb이 첨가된 congruent LN (Tb:CLN)은 green-yellow photoluminescence의 특성을 가지는 480 nm 파장부근에서 특성 peak가 나타난다고 알려졌는데,<sup>16)</sup> 성장시킨 Mn:Tb:SLN와 최근 보고된 Tb:CLN의 absorption peak 위치가 유사함을 보이고 있다. 이로써 성장시킨 Mn:Tb:SLN 단결정은 green-yellow photoluminescence의 특성을 가진다는 것을 유추할 수 있었다.

#### 4. 결 론

μ-PD법을 이용하여 MnO<sub>2</sub>과 Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub>이 첨가된 직경이 1.0 mm이고 길이가 25~30 mm인 SLN 단결정을 성공적으로 성장시킬 수 있었다. 결정 내에 crack 등의 결함은 발생하지 않았고 MnO<sub>2</sub>의 첨가량이 증가함에 따라 성장된 결정은 검은색이 짙어지고 상대적으로 노란색이 없어졌으며, 성장방향에 따른 Mn과 Tb의 농도는 MnO<sub>2</sub>이 각각 1.0과 3.0 mol, Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub>이 각각 0.5 mol 첨가되었을 때 모두 비교적 균일하게 분포되어있음을 알 수 있었다. MnO<sub>2</sub>이 각각 1.0 mol과 3.0 mol, Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub>이 각각 0.5 mol 첨가된 SLN 단결정의 OH<sup>-</sup> 흡수밴드는 3533.9 cm<sup>-1</sup>와 3492.4 cm<sup>-1</sup>에서

발견되었는데 결정내의 MnO<sub>2</sub> 첨가량이 증가함에 따라 광 굴절은 향상되는 것을 알 수 있었다. 또한 MnO<sub>2</sub>의 첨가량이 각각 1.0 mol에서 3.0 mol으로 증가되었을 때 absorption은 380~580 nm (450 nm) 범위의 넓은 파장영역에서 발견되었다.

## REFERENCES

- H. I. Coufal, D. Psaltis, and G. T. Sincerbox (Eds.), "Holographic Data Storage," *Opt. & Laser Technol.*, **34** 273-75 (2002).
- Y. Liu, L. Liu, L. Xu, and C. Zhou, "Experimental Study of Non-volatile Holographic Storage in Doubly- and Triply-doped Lithium Niobate Crystals," *Opt. Comm.*, **181** 472-75 (2000).
- P. Gunter, J.-P. Huignard (Eds.), and P. Gunter (Ed.), "Non-linear Optical Effects and Materials, Springer Series in Optical Sciences," *Opt. & Laser Technol.*, **34** 423-26 (2002).
- W. Zheng, C. Guan, L. Zhao, and Y. Xu, "The Correlation of Doping Ions to Holographic Storage Properties of Mg:Mn:Fe:LiNbO<sub>3</sub> Crystals," *J. of Phys. and Chem. of Solids*, **47** 253-57 (2003).
- L. Hesselink, S. S. Orlov, A. Liu, A. Akella, D. Lande, and R. R. Neurgaonkar, "Two Wavelength Photorefractive Dynamic Optical Interconnect," *Opt. Comp. and Nonlinear Mater.*, **20** 47-9 (1998).
- A. Darwish, D. Ila, D. B. Poker, and D. K. Hensley, "Investigation of Mn Implanted LiNbO<sub>3</sub> Applying Electron Paramagnetic Resonance," *Nucl. Ins. and Methods in Phys. Res. B*, **141** 679-83 (1998).
- M. Lee, S. Takekawa, Y. Furukawa, K. Kitamura, H. Hatano, and S. Tanaka, "Nonvolatile Two-color Holographic Recording in Tb-doped LiNbO<sub>3</sub>," *Appl. Phys. Lett.*, **76** 1653-56 (2000).
- M. Lee, S. Takekawa, Y. Furukawa, K. Kitamura, and H. Hatano, "Quasinondestructive Holographic Recording in Photochromic LiNbO<sub>3</sub>," *Phys. Rev. Lett.*, **84** 875-78 (2000).
- K. Couwenber, H. Binnemans, C. De Leebeeck, and Goller-Walrand, "Spectroscopic Properties of the Trivalent Terbium Ion in the Huntite Matrix TbAl<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>," *J. Alloys Comp.*, **274** 157-60 (1998).
- S. C. Abrahams and P. Marsh, "Defect Structure Dependence on Composition in Lithium Niobate," *Acta Cryst.*, **B42** 61-8 (1986).
- S. S. Kim, "Characterization of Lithium Niobate Single Crystals Growth from Melt with K<sub>2</sub>O," *J. Kor. Cryst. Growth*, **8** [4] 525-31 (1998).
- J.-W. Shur, S.-G. Yoon, S.-Mun Lee, and D.-H. Yoon, "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>," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **39** 977-81 (2002).
- D. H. Yoon, I. Yonenaga, T. Fukuda, and N. Dhnishi, "Crystal Growth of Dislocation-free LiNbO<sub>3</sub> Single Crystals by Micro Pulling Down Method," *J. Cryst. Growth*, **142** 339-42 (1994).
- D. H. Yoon and T. Fukuda, "Characterization of LiNbO<sub>3</sub> Micro Single Crystals Grown by the Micro-pulling-down Method," *J. Cryst. Growth*, **144** 405-09 (1994).
- B. Wang, R. Wang, Y. Nie, and Y. Xu, "Investigation on Photorefractive Properties of In:Mn:Fe:LiNbO<sub>3</sub>," *Opt. Mater.*, **119** 342-44 (2003).
- Myeongkyu, K.-S. Lim, S.-K. Lee, V.-T. Pham, K. Kitamura, and S. Takekawa, "Photoluminescence of Terbium Ions in Near-stoichiometric Lithium Niobate," *J. Luminescence* **102** 644-48 (2003).