

Growth and photoluminescence properties of Er : Mg : LiNbO₃ single crystal fibers by μ -PD method

W. S. Yang and D. H. Yoon

School of Metallurgical and Materials Engineering, Sungkyunkwan University, Suwon 440-746, Korea

(Received October 18, 2000)

Abstract High-quality Er³⁺ doped Mg : LiNbO₃ single crystal fibers were grown by a micro-pulling down (μ -PD) method. Single crystal fibers were pulled down through the nozzle, at a pulling down rate of 0.5mm/min and using a Pt crucible with a nozzle 1 mm in diameter in air atmosphere. Defects such as bubbles, cracks and inclusions were not detected in any of the grown crystals. The optical transmission of Er : Mg : LiNbO₃ crystal was measured and the energy levels of Er³⁺ ion could be calculated. The photoluminescence spectrum of crystal fibers showed an energy band emission with the strongest line corresponding to the ⁴S_{3/2} → ⁴I_{15/2} transition. The concentration dependence of the entire wavelength region emission intensity upon excitation intensity measured emission intensity for the 3mol% MgO doped fibers was larger than that for the 1, 5 mol% MgO doped fibers.

μ -PD법에 의한 Er : Mg : LiNbO₃ fiber 결정 성장 및 형광특성

양우석, 윤대호

성균관대학교 신소재공학과, 수원, 440-746

(2000년 10월 18일 접수)

요 약 본 연구에서는 μ -PD법으로 Er : Mg : LiNbO₃ 화이버 결정을 MgO의 첨가량을 달리하여 성장시켰으며, 첨가물 농도에 따른 성장조건과 PL 특성에 대해 조사하였다. 또한, 성장한 결정의 투과 스펙트럼으로부터 Er : Mg : LiNbO₃에서 Er³⁺의 에너지 준위구조를 계산하였다. Crack과 bubble 등의 결함이 없는 결정은 after-heater를 조정하여 0.5 mm/min 이하의 성장속도에서 얻을 수 있었다. MgO의 농도에 따른 PL 강도는 0.6 mol% Er₂O₃와 3 mol% MgO가 첨가된 Er : Mg : LiNbO₃ 결정에서 가장 강한 형광강도가 관측되었다. 또한, 에너지 준위 ⁴S_{3/2}에서 기저준위로 방출되는 빛이 가장 강했으며 1530 nm의 형광은 비방출전이 및 형광방출 등의 원인에 의한 ⁴I_{13/2} 준위에서의 여기전자 감소가 형광강도 감소의 원인임을 알 수 있었다.

1. 서 론

Erbium이 첨가된 Lithium Niobate Oxide(Er : LiNbO₃)는 LiNbO₃의 전기광학적 성질과 Er³⁺ 이온의 형광특성을 결합한 광학재료로서 주로 0.5와 1.5 μ m 파장영역의 레이저 발진소자 및 증폭소자로서의 응용이 연구되고 있다[1, 2]. LiNbO₃와 Er³⁺ 이온의 특성을 결합할 경우 하나의 소자에서 빛을 발진하고 조절하는 기능을 동시에 할 수 있다는 장점이 있으며 이 파장이 광통신에 있어서 최저손실 파장 1.5 μ m 파장과 거의 일치한다는 점과 0.5 μ m 파장 영역에서 레이저 발진소자로서의 응용에 많은 관심이 모아진다[3]. 그러나, LiNbO₃ 단결정은 레이저 조사시 광굴절 효과(photo-refractive effect)를 일으켜 전기광학 및

고강도 레이저 응용에 큰 한계성을 드러내고 있다[4].

광굴절 효과는 자유전자를 갖는 Fe와 같은 전이금속 불순물(transition metal impurity) 등이 LiNbO₃ 결정 내에서 Li 자리에 (Fe_{Li})²⁺ 형태의 불순물로 존재하여 양전하를 가지므로 광전자에 대한 반개로 작용하여 광전자의 광전도도의 감소로 생기는 것으로 보고되고 있다[5]. 그러나, Zhong[6] 등은 5 mol% 이상의 MgO를 첨가시킨 LiNbO₃ 결정이 첨가하지 않은 결정보다 광굴절 효과를 월등히 감소됨을 보고하였다.

현재 연구자들은 Er : LiNbO₃ 결정의 레이저 효율 및 응용[7], Mg : LiNbO₃ 결정의 광굴절 효과 감소[8-10]에 관한 연구를 주로 하고 있다. 그러므로, 복합적인 특성을 갖는 Er : LiNbO₃ 결정에 광손상이 적은 MgO를 첨가시

킨 Er : Mg : LiNbO₃ 단결정의 성장에 관한 연구는 의미가 있다.

본 연구에서는 Er : Mg : LiNbO₃ 단결정을 micro-pulling down(μ -PD)법[11] 으로 성장시켜 Mg 이온의 농도변화에 따른 성장특성의 변화를 관찰하고 성장조건을 찾고자 하였다. 성장된 결정들을 c-축에 수직하게 절단하고 표면 연마하여 투과스펙트럼을 측정하여 Mg : LiNbO₃에서 Er³⁺ 이온의 에너지 준위 도표를 그렸다. 또한, Mg 이온의 농도가 다른 시편들에 대해 상온에서 형광(photoluminescence) 스펙트럼을 측정하여 0.5와 1.5 μ m 영역에서의 레이저 발진에 있어서의 농도변화에 따른 형광 특성을 살펴보았다.

2. 실험 방법

μ -PD법은 원료를 도가니 내에 용해시킨 후 도가니 하부의 마이크로 노즐에 종자결정을 접합하여 아래 방향으로 끌어 당김으로써 노즐과 직경이 유사한 화이버 결정을 성장시키는 방법이다. 이 방법은 결정을 소형으로 성장시킬 수 있고 다른 성장방법으로는 성장이 어려운 결정을 비교적 안전하게 성장시킬 수 있으며, 용융액조성을 일정하게 유지하면서 결정성장이 가능하다. 더욱이 노즐의 직경과 형태를 변화함으로써 결정의 조성과 형태의 제어가 가능하고, 이로부터 새로운 소재형태의 응용이 가능하다. 본 실험에 사용한 μ -PD 성장장치의 개략도를 Fig. 1에 나타내었다.

LiNbO₃ 단결정 성장에는 1260°C 이상의 온도가 요구됨으로 풀림 가열기로 노내의 온도를 안정화 시킨 후 도가니에

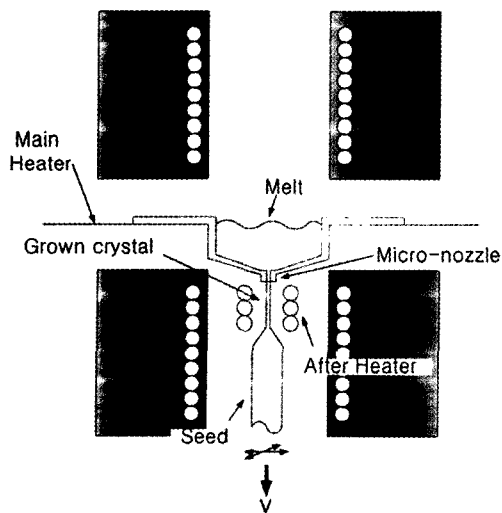


Fig. 1. Schematic diagram of μ -PD apparatus.

직접전류를 흘려주는 주 가열기로 도가니를 가열하였다. 도가니는 85×6 mm²의 백금판을 곡면 가공하였으며 ϕ 1 mm×2 mm의 백금 파이프를 노즐로 사용하였다. 결정성장은 성장시 도가니 내에 용융액이 감소함에 따라 after-heater의 출력을 조절하여 일정한 직경의 결정이 성장되도록 조절하며 용융액이 완전히 없을 때까지 결정을 성장시켰다.

출발시료의 조성은 각각의 상태를 기조로 하였다. Svasand[12]가 보고한 Li₂O-Nb₂O₅ 상태도에서는 44~50 mol% Li₂O에 이르는 넓은 영역에서 LiNbO₃ 상이 존재하며, LiNbO₃ 단결정의 고용영역은 900°C 이상에서는 넓게 형성되어 있으나, 그 온도 이하에서는 점점 좁아지는 특징을 갖고 있음을 보여주고 있다. Grabmaier 등[13]이 제한한 Nb₂O₅-Li₂O-MgO의 3원계 상태도에서는 LiNbO₃:MgO가 냉각과정이나 풀림과정 동안에 편석이 일어나지 않고 단상으로 존재할 수 있는 영역이 합치용융조성에서 12 mol% MgO임을 보여주고 있다.

본 연구에서는 원료분말으로써 순도가 99.99%인 고순도화학연구소의 Li₂CO₃, Nb₂O₅와 MgO를 사용하였으며, Er₂O₃는 Johnson Matthey사의 99.99%의 제품을 사용하였다. 조성은 Li₂O의 양이 48.6 mol%인 합치용융조성이며, Er : Mg : LiNbO₃ 단결정은 Er₂O₃의 첨가량을 0.6 mol%로 고정하고 MgO의 첨가량을 각각 1, 3 및 5 mol%로 변화시키면서 성장시켰다. 각각의 결정에 대한 용액의 조성 및 실험 조건은 Table 1에 나타내었다.

투과 스펙트럼은 결정을 c-축에 수직인 방향으로 절단한 후 Al₂O₃ 0.3 μ m까지 표면 연마하여 microscope photometer를 이용하여 380~2000 nm 파장범위를 측정하였다. 이로부터 Mg : LiNbO₃에서 Er³⁺ 이온의 에너지 준위를 계산하였다. 또한 Mg 이온의 농도가 다른 결정들을 Al₂O₃ 0.3 μ m까지 표면 연마하여 514.5 nm 파장의 Ar-ion 레이저로 형광 스펙트럼을 상온에서 측정하였다.

Table 1

Experimental conditions of Er : Mg : LiNbO₃ crystal growth by μ -PD method

Starting materials	Li ₂ CO ₃ , Nb ₂ O ₅ , Er ₂ O ₃ , MgO
Melt composition (by mol%)	
(Er : Mg : Li : Nb)	0.6 : 1 : 48.6 : 52.4
	0.6 : 3 : 48.6 : 52.4
	0.6 : 3 : 48.6 : 52.4
Crucible	Pt, 2×0.5×0.5 cm ³
Nozzle diameter	1 mm
Pulling-down rate	0.3~1.5 mm/min
Pulling-down axis	<001>
Crystal diameter	0.8~1 mm
Atmosphere	Air

3. 결과 및 고찰

합치용융조성의 LiNbO₃에 Er³⁺ 이온의 농도를 0.6 mol%로 고정시키고 Mg 농도를 1, 3 및 5 mol%를 첨가하여 Er : Mg : LiNbO₃ 단결정을 μ -PD법으로 성장시켰다. 성장한 결정은 Mg 이온의 농도가 증가함에 따라 색깔이 옅은 노란색으로부터 Mg의 첨가량이 증가할수록 짙은 노란색을 띄었다. 원료에서 Mg 이온의 농도가 증가할수록 노즐을 통한 용융액의 흐름이 원활하지 못하였으며 성장한 결정도 투명하지 않았다. 이러한 문제점은 성장속도를 0.5 mm/min로 하고 after-heater로 조정하여 해결할 수 있었다. 이러한 조건에서 성장한 모든 결정에서 균열이나 거품 등의 결함은 발견되지 않았으며 직경 1 mm, 길이 30~40 mm의 투명한 양질의 결정을 얻을 수 있었다. 결과적으로, Er : Mg : LiNbO₃ 단결정의 적절한 성장조건은 LiNbO₃ 결정에 비해 성장속도를 줄이고, after-heater의 세밀한 조작으로 interface의 안정화와 노즐을 통한 용융액의 안정적 공급을 유도하여 결정성장 중에 급격한 온도 변화를 줄여 열충격으로 생기는 균열을 막아야 양질의 Er : Mg : LiNbO₃ 화이버 결정을 얻을 수 있는 것으로 생각된다. Table 2에 Er : Mg : LiNbO₃ 화이버 결정성장에 있어서의 성장조건과 성장특징을 나타내었다.

농도증가에 따른 결정성장의 어려움은 첨가물 Er³⁺와 Mg²⁺ 이온의 이온반지름이 Li⁺(0.68 Å)와 Nb⁵⁺(0.69 Å)보다 0.89 Å 및 0.78 Å로 크기 때문에 합치용융조성의 LiNbO₃에서 Li⁺ 이온의 자리를 차지하고 있던 Nb⁵⁺ 이온을 Er³⁺와 Mg²⁺ 이온이 밀어내고 차지하면서 격자상수의 변화와 이에 따른 결정내부의 응력이 생기게 되므로 첨가물이 증가할수록 성장 중에 작은 열충격에도 민감하게 작용하는 것으로 보인다.

Fig. 2(a)에 0.6 mol%의 Er₂O₃와 3 mol%의 MgO가 첨가된 Er : Mg : LiNbO₃ 결정에서 Er³⁺ 이온의 투과 스펙트럼의 측정결과를 나타내었다. 왼쪽으로부터 ⁴I_{13/2}, ⁴I_{11/2}, ⁴I_{9/2}, ⁴F_{9/2} 등의 준위에 해당하는 흡수선을 관측할 수 있으며 가장 큰 흡수선은 ⁴I_{13/2}, ⁴F_{9/2} 및 ²H_{11/2}에 해당하는 흡

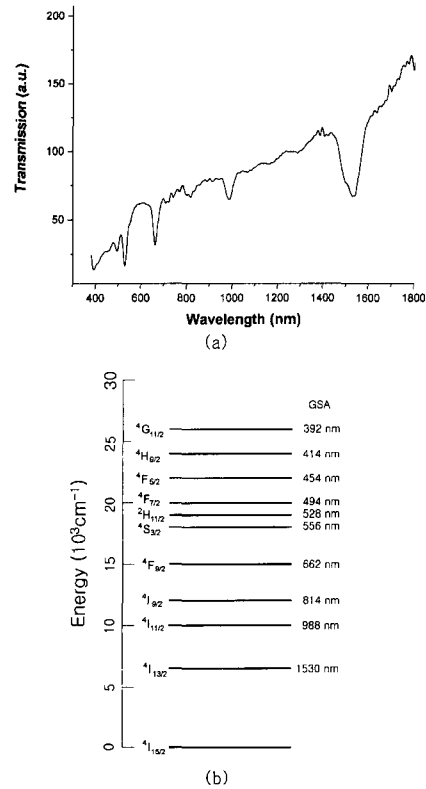


Fig. 2. Transmission spectrum (a) and energy level structure (b) of Er³⁺ ions in 3 mol% Mg doped LiNbO₃ crystal fiber.

수선들이었다.

Fig. 2(b)는 투과 스펙트럼의 결과로부터 계산하여 Er : Mg : LiNbO₃에서 Er³⁺ 이온의 에너지 준위구조를 나타내었다. ²H_{11/2}와 ⁴S_{3/2} 준위 사이는 상대적으로 작은 에너지 차이를 가지는데, 이는 514.5 nm의 여기광으로 ²H_{11/2} 준위로 전자들을 여기시킬 경우 준위들 간의 작은 에너지차이에 의해 ⁴S_{3/2} 준위로 비방출천이가 유도되고 이러한 원인에 의해 ⁴S_{3/2} 준위에서 가장 강한 형광이 나타날 수 있

Table 2
Growth results of Er : Mg : LiNbO₃ single crystal fiber

	Er ₂ O ₃ concentration (mol%)	MgO concentration (mol%)	Pulling down rate	Diameter	Crack	Transparency
1	0.6	1	0.5~1.5	0.6	×	△
2	0.6	3	0.5~1.5	0.7	○	×
3	0.6	5	0.5~1	2	○	×
4	0.6	1	0.5	1	×	○
5	0.6	3	0.5	1	×	○
6	0.6	5	0.5	1	×	○

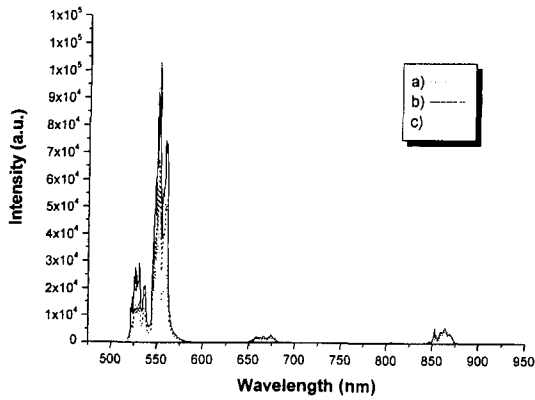


Fig. 3. Photoluminescence spectra of Er:Mg:LiNbO₃ single crystal fibers pumped by Ar-ion laser 514.5 nm, 150 mW at room temperature: (a) 1, (b) 3, (c) 5 mol% Mg doped crystal fibers.

음을 알 수 있었다. ${}^4I_{13/2}$ 준위와 기저준위 사이의 에너지 차이는 위 준위들간의 에너지 차이보다 더 큰 것을 알 수 있었으며, 이러한 에너지 차이는 ${}^4I_{13/2}$ 준위에서 기저준위로의 형광방출시 준위들 간의 영향에 의한 에너지 손실을 작게 할 수 있음을 보여준다.

Fig. 3에는 Ar-ion 레이저 150 mW, 514.5 nm를 여기광원으로 하여 350~900 nm 범위에서 0.6 mol% Er:LiNbO₃에 1, 3 및 5 mol%의 MgO를 첨가한 각각의 Er:Mg:LiNbO₃ 결정의 형광스펙트럼을 나타내었다. 형광은 530, 550, 660과 870 nm의 파장에서 나타났으며, 이는 각각 ${}^2H_{11/2}$, ${}^4S_{3/2}$, ${}^4F_{9/2}$ 과 ${}^4I_{9/2}$ 준위로부터 ${}^4I_{15/2}$ 준위로의 천이에 의한 빛이다. 특히, 가장 강한 형광은 ${}^4S_{3/2}$ 준위로부터

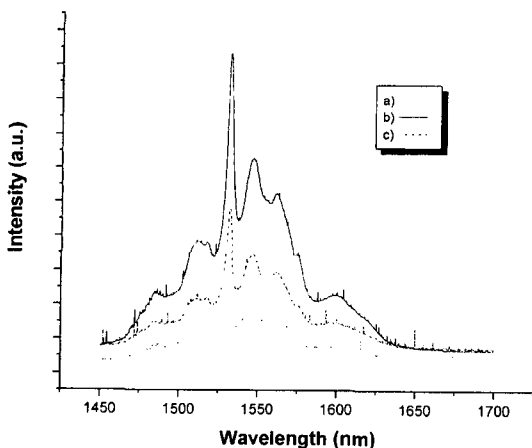


Fig. 4. Photoluminescence spectra of Er:Mg:LiNbO₃ single crystal fibers pumped by Ar-ion laser 514.5 nm, 150 mW at room temperature: (a) 1, (b) 3, (c) 5 mol% Mg doped crystal fibers.

기저준위 ${}^4I_{15/2}$ 로의 천이에 의한 빛인 550 nm의 파장에서 나타났다. Fig. 4에는 Ar-ion 레이저 150 mW, 514.5 nm 파장의 빛을 여기광원으로 하여 같은 시료를 1450~1700 nm 범위에서 형광스펙트럼 측정결과를 나타내었다. 형광선의 최대점은 1530 nm였으며 ${}^4I_{13/2}$ 준위에서 7개의 Stark split 에너지준위를 확인할 수 있었다.

형광스펙트럼 측정결과, 514.5 nm 파장의 빛으로 여기된 전자들이 ${}^2H_{11/2}$ 준위를 차지하고 여기서 ${}^4S_{3/2}$ 준위로 비방출천이된 후 ${}^4I_{15/2}$ 준위로 방출되므로 강한 형광을 나타내었다. 또한, ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ 천이에 의한 형광이 ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ 천이에 의한 형광보다 상대적으로 약하지만 두 준위에서 기저준위로의 방출에 의한 형광이 모두 나타났다. 그러므로, Er:Mg:LiNbO₃ 결정에서는 ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ 및 ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ 의 비방출천이가 이루어지고, ${}^4F_{9/2}$ 및 ${}^4I_{9/2}$ 준위에서 기저준위로의 방출이 이루어져 상대적으로 적은 수의 전자가 ${}^4I_{13/2}$ 준위에 도달하게 되어 1530 nm 파장의 형광세기가 줄어드는 것으로 보인다. 또한, 측정결과 1, 3 및 5 mol% MgO가 첨가된 모든 결정에서 형광위치의 변화는 없었으며, 단지 방출강도의 차이만 있었다. 이러한 결과로 LiNbO₃에 MgO와 Er₂O₃을 함께 첨가했을 경우 LiNbO₃ matrix에서 Er³⁺ 이온의 주위환경이 안정되어 있음을 알 수 있었다. 특히, 형광강도는 1 및 5 mol%의 Mg가 첨가된 결정보다 상대적으로 3 mol% 첨가된 결정에서 강한 강도를 나타내었다.

앞서의 연구결과에 의하면[14], LiNbO₃에 MgO를 첨가할 경우 여분의 Mg 이온이 Fe 이온을 Li 자리에서 Nb 자리로 밀어내고 Fe 이온은 음전하를 가지게 되어 전하를 포획할 수 있는 Fe³⁺ 이온의 단면적을 감소하여 반개로써의 성질을 상실, 광전자의 광전도도는 증가하여 광굴절효과는 줄어든다고 보고하고 있다. 따라서, 0.6 mol% Er이 첨가된 합치용융조성의 LiNbO₃에 Mg 이온이 1 mol% 첨가된 경우 Er 이온과 Mg 이온이 Li 자리를 차지하게 되고 기존에 Li를 차지하고 있던 Fe 이온과 Nb 이온 등이 Nb 자리로 밀려나게 되며, Mg 농도가 3 mol%로 증가하면 광굴절효과에 영향을 미치는 Li 자리를 차지하고 있던 Fe 이온의 단면적을 1 mol% 보다는 상대적으로 감소시켜 광전도도를 증가시키기 때문에 Mg의 농도가 증가함에 따라 흡수강도가 증가하는 것으로 보인다. 5 mol%를 첨가할 경우는 낮은 흡수강도를 보이는데 이러한 원인은 과도한 Mg 이온이 활성이온인 Er³⁺을 Li 자리에서 몰아내므로 상대적으로 특정 파장의 빛을 흡수하는 Er³⁺ 이온들의 수가 적어지기 때문으로 생각된다.

4. 결 론

μ -PD법을 이용하여 합치용융조성의 LiNbO₃에 0.6 mol%

Er₂O₃과 1, 3, 5 mol% MgO를 각각 첨가시킨 Er : Mg : LiNbO₃ 화이버 단결정을 c-축으로 성장시켰다. 인하속도가 0.5 mm/min이고, 급격한 온도의 변화가 없을 때 고품질의 결정을 얻을 수 있었다. 투과 스펙트럼을 측정하여 Er : Mg : LiNbO₃ 결정에서 Er³⁺ 이온이 갖는 에너지준위 구조를 그렸으며 형광강도는 0.6 mol% Er₂O₃와 3 mol% MgO가 첨가된 섬유 결정에서 가장 강한 강도를 나타내었다. 형광특성은 ⁴S_{3/2}에서 기저준위로 방출되는 빛이 가장 강했으며 1530 nm의 형광은 윗 준위에서의 에너지 전달과정에서 비방출전이 및 형광방출 등의 원인에 의해 ⁴I_{13/2} 준위에서의 여기전자의 수 감소가 형광강도 감소의 원인임을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

- [1] P. Beckerm, R. Brinkmann, M. Dinand, W. Sohler and H. Suche, Appl. Phys. Lett. 61 11 (1992) 1257.
- [2] H. Suche, L. Baumann, D. Hiller and W. Sohler, Electron. Lett. 29 12 (1993) 1111.
- [3] D.M. Gill, A. Judy, L. McCaughan and J.C. Wright, Appl. Phys. Lett. 60 9 (1992) 1067.
- [4] A. Ashkin, G.D. Boyd, J.M. Dziedzic, R.G. Smith, A.A. Ballman, H.J. Levinstein and K. Nassau, Appl. Phys. Lett. 9 (1966) 721.
- [5] Feng Xi-Qi, Zhang Qi-Ren, Ying Ji-Feng, Lin Jian-Cheng and Yin Jhi-Wen, Science in China 33 1 (1990) 108.
- [6] G. Zhong, J. Jian and Z. Wu, In Proceedings of the 11th International Quantum Electronics Conference, IEEE Catalog No. 80CH 1561-0, p. 631.
- [7] Th. Nolte, Th. Pawlik and J.M. Spaeth, Solid State Commun. 104 9 (1997) 535.
- [8] Y. Furukawa, M. Sato, F. Nitanda and K. Ito, J. Crystal Growth 99 (1990) 832.
- [9] D.A. Bryan, R. Gerson and H.E. Tomaschke, Appl. Phys. Lett. 44 (1984) 847.
- [10] J. Koppitz, O.F. Schirmer, M. Wohleche, A.I. Kuznetsov and B.C. Grabmaier, Ferroelectrics 92 (1989) 223.
- [11] W.S. Yang, S.J. Suh, J.H. Lee, T. Fukuda and D.H. Yoon, J. Kor. Asso. Crystal Growth 9 (1999) 377.
- [12] L.O. Svaasand, M. Eriksrud and A.P. Grande, J. Crystal Growth 18 (1973) 179.
- [13] B.C. Grabmaier and F. Otto, J. Crystal Growth 79 (1986) 682.
- [14] T. R. Volk, VI. Pryalkin and N.M. Rubina, Optics Letters 15 18 (1990) 996.