

Crystal growth and optical properties of near-stoichiometric Zn : LiNbO₃ fiber single crystal by μ -PD method

H. J. Lee^{*†}, J.W. Shur^{*}, T. I. Shin^{*}, W.Y. Song^{**} and D. H. Yoon^{***}

^{*}Department of Advanced Materials Engineering, Sungkyunkwan University, Suwon 440-746, Korea

^{**}Sungkyunkwan Advanced Institute of Nanotechnology (SAINT), Sungkyunkwan University, Suwon 440-746, Korea

(Received November 3, 2006)

(Accepted December 11, 2006)

Abstract ZnO-doped near-stoichiometric LiNbO₃ single crystals of 0.8~1.0 mm diameter and 30~35 mm length were grown by the micro-pulling down (μ -PD) method. The structure of the grown crystals was confirmed by powder x-ray diffraction (XRD) patterns. Electron probe micro analysis (EPMA) showed that Zn ions were homogeneously incorporated in grown crystals. The threshold in ZnO doping level was confirmed that an abrupt change in the features of OH⁻ absorption band as doping level reaching about 2 mol%.

Key words Micro-pulling down (μ -PD) method, Near stoichiometric LiNbO₃, Photorefractive resistance

μ -PD 법으로 성장시킨 near-stoichiometric 조성 Zn : LiNbO₃ fiber 단결정 성장 및 광손상 특성

이호준^{*†}, 서중원^{*}, 신동익^{*}, 송원영^{**}, 윤대호^{***}

^{*}성균관대학교 신소재공학과, 수원, 440-746

^{**}성균관나노과학기술원, 수원, 440-746

(2006년 11월 3일 접수)

(2006년 12월 11일 심사완료)

요 약 Micro-pulling down(μ -PD)법을 이용하여 직경 0.8~1.0 mm, 길이 30~35 mm의 ZnO가 첨가된 near-stoichiometric LiNbO₃ 단결정을 성장하였다. 성장된 결정의 결정구조를 powder x-ray diffraction(XRD) patterns으로 확인하였고, electron probe micro analysis(EPMA)를 이용하여 결정내 Zn 이온들이 균일하게 분포되었음을 확인하였다. 또한 2 mol% 이상의 ZnO 첨가시 OH⁻ 흡수밴드의 특성이 크게 변화함을 관찰함으로써 ZnO 첨가량에 일치한 역치(threshold)가 존재함을 확인하였다.

1. 서 론

LiNbO₃는 1210°C 부근에서 ferroelectric transition을 하는 물질로서 압전 특성과 광학적 특성이 우수하여 많은 관심의 대상이 되어왔으며, 최근에는 새로운 전기-광학 재료로서 각광을 받고 있다. 이러한 ferroelectric 재료는 piezo-electro, electro-optic, photo-refractive 효과 등의 우수한 물리적 특성 때문에 탄성표면과 소자의 기초 소재나 광 device를 제조하기 위한 기초 소재로서 활발히 연구되고 있다[1, 2].

그러나 LiNbO₃ 단결정에 레이저 조사시 시간에 따라

굴절율이 변화는 광손상(optical damage), 즉 광굴절 효과(photorefractive effect)를 일으켜 전기광학기기나 고강도 레이저 기기에의 응용에 있어 커다란 장애를 받고 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위해 MgO나 ZnO를 첨가하는 방법이 [3, 4] 연구되고 있으나 정확한 성장 조건들은 아직 확립되어 있지 않으며, 이에 관한 연구는 LiNbO₃ 단결정의 응용에 있어서 중요한 의미를 가진다.

따라서 본 연구에서는 micro-pulling down(μ -PD)법을 이용하여 ZnO가 첨가된 near-stoichiometric 조성의 LiNbO₃ 단결정을 성장시켰다. 성장된 결정의 결정구조를 powder x-ray diffraction(XRD) patterns으로 확인하였고, electron probe micro analysis(EPMA)를 이용하여 결정내 Zn 이온 분포의 균일성을 측정하였다. 또한 광손상저항에 영향을 주는 격자 결함의 관찰을 위하여

[†]Corresponding author

Tel: +82-31-290-7388

Fax: +82-31-290-7371

E-mail: ejector@skku.edu

LiNbO₃ 단결정내에 ZnO 첨가량에 따른 OH⁻ 흡수밴드의 변화양상을 분석하였다.

2. 실험 방법

μ-PD법은 도가니에 직접 전류를 흘려주어 가열함으로써 원료를 용해하고, 도가니 아래부분에 있는 micro-nozzle을 통하여 결정을 육성하는 방법으로, 용액대류의 제어가 가능하기 때문에 다른 방법으로 성장이 어려운 [Li]/[Nb] 비율을 변화시킨 LiNbO₃ 결정의 육성이 가능하며, 열 strain에 의한 결정화 및 crack 등이 발생하지 않고 좁고 긴 nozzle의 사용으로 용액 내의 대류현상이 억제되어 고품질의 단결정 제조가 가능하다는 특징을 가지고 있다[5-7].

Fig. 1에 μ-PD 성장장치의 개략도와 성장중인 결정의 사진을 나타내었다. 순도 99.999%의 Li₂CO₃와 Nb₂O₅ powder를 사용하여 stoichiometric LiNbO₃ powder를 만들고 같은 순도의 ZnO powder를 각각 1, 2, 3 mol%를 첨가하여 실험에 사용한 원료를 준비하였다. 준비된 원료를 용융시킨 후 μ-PD법을 이용하여 c-축 방향으로 결정을 성장시켰으며 성장조건은 Table 1에 나타내었다.

μ-PD법을 이용하여 c-축으로 성장된 undoped LiNbO₃와

Table 1

Growth conditions of ZnO-doped near-stoichiometric LiNbO₃ fiber single crystals

Starting materials	Li ₂ CO ₃ , Nb ₂ O ₅ , ZnO
Melt composition (Li ₂ CO ₃ : Nb ₂ O ₅ : ZnO)	50 : 50 : 1, 50 : 50 : 2, 50 : 50 : 3
Crucible	Pt
Nozzle diameter	1.0 mm
Pulling-down rate	0.5 mm/min
Pulling-down axis	<001>
Crystal diameter	0.8~1.0 mm
Atmosphere	Air

Zn:LiNbO₃ 결정구조는 powder XRD(12 kW, RIGAKU)을 이용하였고, EPMA(JXA-8900R, JEOL)를 이용하여 결정내 ZnO 분포의 균일성을 측정하였다. 광학적 특성 분석을 위해 Fourier IR spectrophotometer(FT-IR, Bruker IFS-66/S)을 사용하여 투과도가 급격히 감소하는 OH⁻ 흡수밴드의 변화를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서는 결정성장시 조성변동이 적은 결정성장 방법인 μ-PD법을 이용하여 ZnO를 1, 2, 3 mol%를 첨

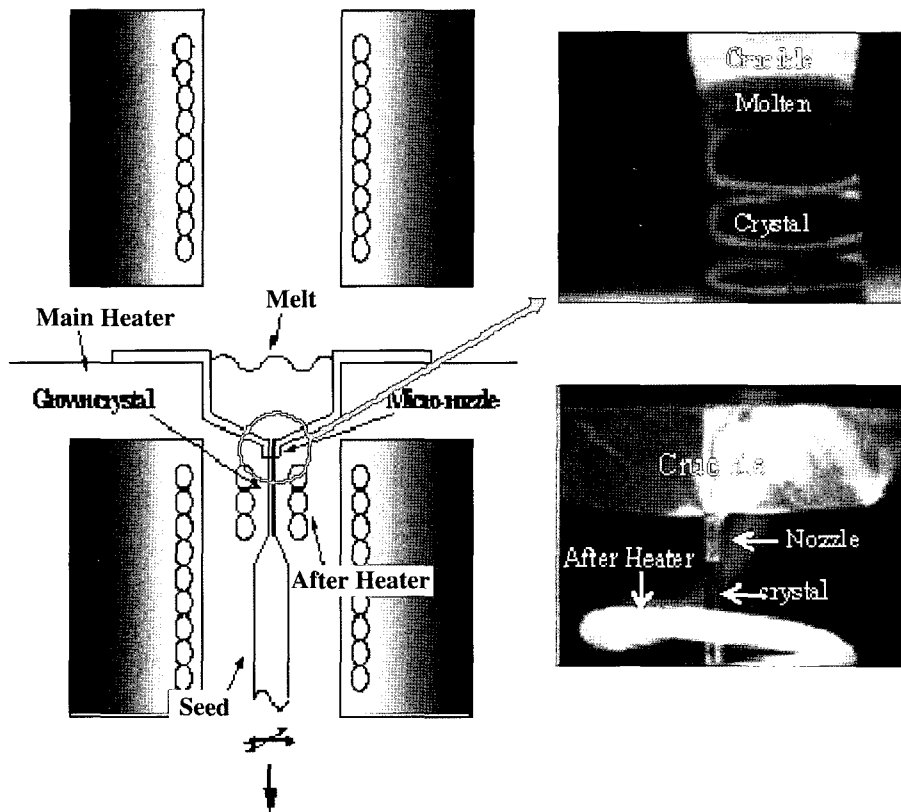


Fig. 1. Schematic diagram of μ-PD apparatus.



Fig. 2. Photograph of the ZnO-doped near-stoichiometric LiNbO₃ fiber single crystals. (a) undoped LiNbO₃, (b) ZnO 1 mol% doped LiNbO₃, (c) ZnO 2 mol% doped LiNbO₃, and (d) ZnO 3 mol% doped LiNbO₃.

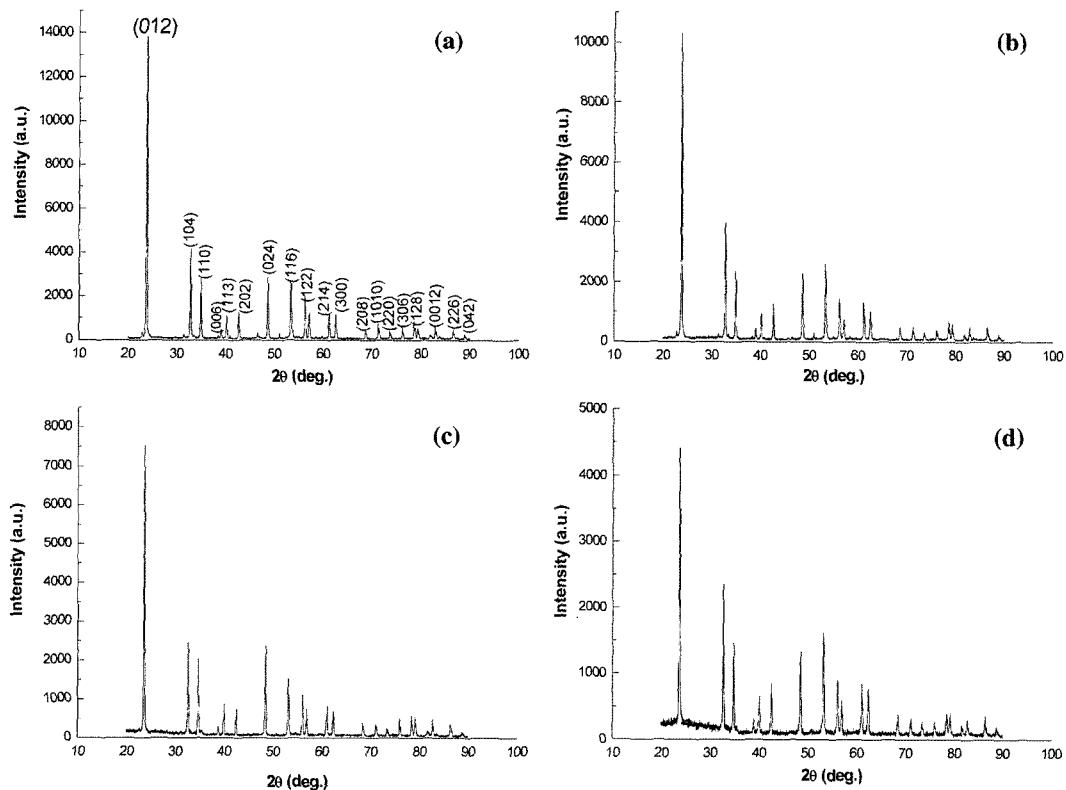


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of undoped LiNbO₃ and Zn : LiNbO₃ fiber single crystals; (a) undoped LiNbO₃, (b) ZnO 1 mol% doped LiNbO₃, (c) ZnO 2 mol% doped LiNbO₃ and (d) ZnO 3 mol% doped LiNbO₃.

가한 near-stoichiometric 조성의 LiNbO₃ 단결정을 성장하였다.

Fig. 2에 성장된 직경 0.8~1.0 mm, 길이 10~20 mm 인 투명한 노란색의 LiNbO₃ 단결정을 나타내었다. 결정

내부에 crack이나 void와 같은 결함이 나타나지 않았음을 확인할 수 있었으며 ZnO의 첨가량이 증가함에 따라 더 짙은 노란색을 나타냄을 알 수 있었다.

성장된 undoped LiNbO₃와 Zn²⁺ 이온이 첨가된 Zn :

LiNbO₃ 결정의 결정구조를 확인하기 위하여 성장된 각 결정의 분말 X-ray 회절분석을 하여 측정된 회절선의 결과를 Fig. 3에 나타내었다. LiNbO₃의 경우 주 회절선은 (012), (104), (110), (006), (113), (202), (204), (116), (122) 면에서 나타났으며 ZnO가 첨가된 용액으로 성장된 결정의 경우 순수 LiNbO₃ 결정에 대한 회절선과 거의 동일한 결과를 나타내었으며, 이는 첨가물 함유에 따라 기본 LiNbO₃ 구조에는 변화가 없음을 알 수 있다. 그러나 (012), (110) 및 (104) 면에서 회절선 intensity의 변화가 있었다. 회절선의 intensity에 영향을 주는 것은 격자 안의 원자의 위치이며, X선의 원자에 의한 산란은 원자 안의 전자에 의한 산란현상에 의한 것이므로, 불순물 첨가 농도에 따라 특정 방향에서 회절선의 강도의 변화가 나타나는 것은 LiNbO₃의 격자 내에 위치한 Zn 이온들의 개개의 전자에 의한 산란과가 간섭되어 나타내어진 것이다.

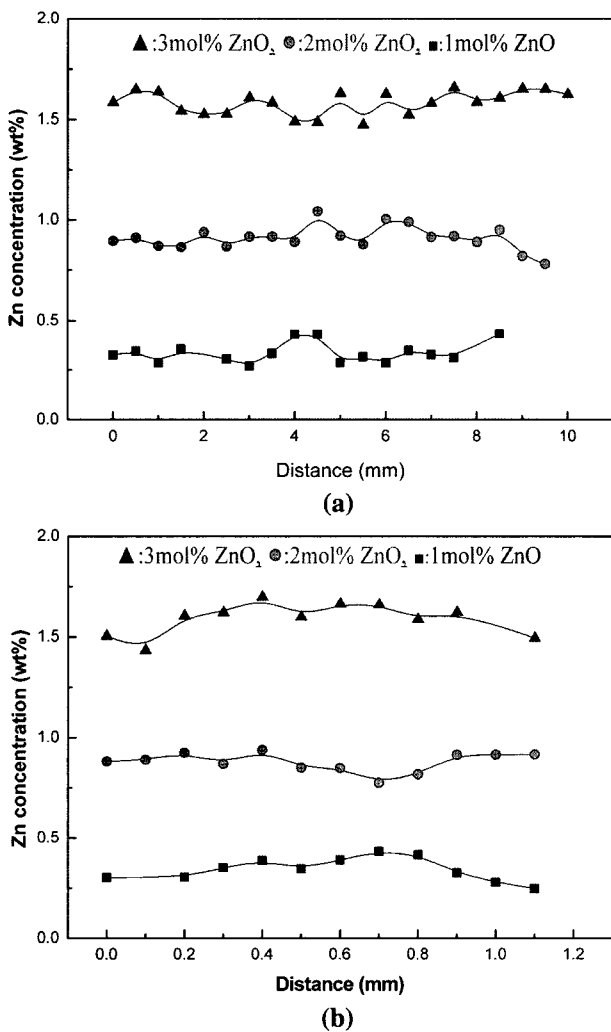


Fig. 4. Distribution of Zn concentration in the near-stoichiometric LiNbO₃ fiber single crystals (a) along the growth c-axis and (b) on growth plane.

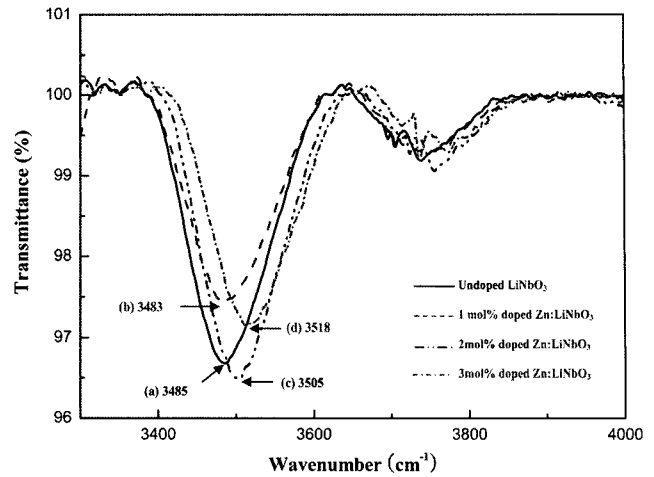


Fig. 5. Variation of the OH⁻ absorption bands according to ZnO doping concentration; (a) undoped LiNbO₃, (b) ZnO 1 mol% doped LiNbO₃, (c) ZnO 2 mol% doped LiNbO₃ and (d) ZnO 3 mol% doped LiNbO₃.

Fig. 4는 결정의 성장방향에 따른 Zn 이온들의 분포 (a)와 단면에서의 Zn 이온의 분포를 EPMA로 분석한 결과이다. 결정 내에 Zn 이온이 비교적 균일하게 분포되어 있음을 알 수 있었다. 이는 좁고 긴 nozzle의 사용에 의해 용액 내의 대류 현상이 제어되어 성장되는 동안 Zn 이온이 결정 내에 균일하게 분포되었기 때문인 것으로 생각되며, 따라서 μ -PD법을 이용한 결과 Zn가 균일하게 분포된 결함이 없는 양질의 near-stoichiometric 조성 LiNbO₃ 단결정을 성장시킬 수 있음을 확인할 수 있었다.

ZnO 첨가에 따른 IR 영역의 투과도 변화를 Fig. 5에 나타내었으며, undoped LiNbO₃ 및 Zn(1 mol%):LiNbO₃ 단결정은 3485 cm⁻¹ 부근에서 투과율이 감소하는 OH⁻ 흡수밴드가 존재하는 것을 확인하였다. 그리고 2와 3 mol%를 첨가한 LiNbO₃ 단결정에서는 각각 20과 33 cm⁻¹ 정도로 이동한 3505와 3518 cm⁻¹에서 OH⁻ 흡수밴드가 형성되었다. 이는 ZnO의 첨가가 2 mol% 이상 이 될 때 새로운 결합 격자가 생성되는 것을 OH⁻ 흡수밴드의 급격한 변화로 알 수 있다. 이것을 결정 내의 결합 격자의 변화의 측면으로 보면, ZnO 첨가량이 2 mol% 이상이 되면 Zn²⁺는 Nb 자리를 차지하고 강한 음전하 중심인 (Zn_{Nb})³⁻를 형성하고, 양이온과 산소이온의 결합력은 약해지는 반면에 상대적으로 O-H 결합력이 강해져서 OH⁻ 흡수밴드는 고에너지쪽으로 이동하게 된다[8, 9]. 즉 역치의 원인으로 작용하는 Zn_{Nb}²⁺가 ZnO 첨가량이 2 mol% 이상에서 나타남을 OH⁻ 흡수 밴드의 변화로부터 알 수 있다. 이는 LiNbO₃ 단결정에 2 mol% 이상의 ZnO 첨가시 형성된 강한 음전하 중심인 (Zn_{Nb})³⁻ 때문에 전하를 포획할 수 있는 양이온의 감소로 광전자를 밀어 내게 되므로 상대적으로 광전자의 광전도도가 크게 증가하여 광손상 저항이 증가함을 알 수 있었다.

따라서, IR 영역의 투과도 측정결과로부터 ZnO 첨가량에 따라 Zn이온의 doping 위치가 변화는 역치량은 Cz 법으로 성장시킨 Zn : LiNbO₃ 단결정의 경우 7 mol% 이상의 ZnO를 첨가시켜야 하지만 Kim *et al.*[10]. μ -PD법으로 성장시킨 fiber 단결정일 경우 대략 2 mol% 임을 확인 할 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 μ -PD 법을 이용하여 직경 0.8~1.0 mm, 길이 30~35 mm의 ZnO를 각각 1, 2, 3 mol% 첨가한 near-stoichiometric LiNbO₃ 단결정을 성장시켰다. 성장된 결정은 투명한 노란색이었으며, 성장된 각 결정의 powder X-ray 회절분석을 하여 결정구조를 확인하였으며, 순수 LiNbO₃ 결정에 대한 회절선과 거의 동일한 결과로 첨가물 함유에 따라 기본 LiNbO₃ 구조에는 변화가 없음을 알 수 있었다. 또한 EPMA 측정결과 결정 내부에 Zn가 균일하게 분포되어있었고, ZnO 첨가량이 2 mol% 이상일 때 OH⁻ 흡수밴드가 고에너지쪽으로 이동하게 되어 역치의 원인으로 작용하는 Zn_{Nb}²⁺의 존재가 ZnO 첨가량이 2 mol% 이상에서 나타남을 OH⁻ 흡수 밴드의 변화로부터 알 수 있었다.

참 고 문 헌

[1] T.Y. Fan, A. Cordova-Plaza, M.J.F. Digonnet, R.L. Byer

- and H.J. Shaw, "Nd : MgO : LiNbO₃ spectroscopy and laser devices", *Opt. Am.* B 3 (1986) 140.
- [2] T. Kawaguchi, D.H. Yoon, M. Minakata, Y. Okada, M. Imaeda and T. Fukuda, "Growth of high crystalline quality LiNbO₃ thin films by a new liquid phase epitaxial technique from a solid-liquid coexisting melt", *J. Crystal Growth* 152 (1995) 87.
- [3] R. Nevada, G. Lifante, G.A. Torchia, J.A. Sanz-Garcia and F. Taque, "Concentration dependence of refractive index in Zn-doped LiNbO₃ crystals", *Opt. Mater.* 11 (1998) 35.
- [4] Y. Furukawa, K. Kitamura, S. Takekawa, A. Miyamoto, M. Terao and N. Suda, "Photorefraction in LiNbO₃ as a function of [Li]/[Nb] and MgO concentrations", *Appl. Phys. Lett.* 77 (16) (2000) 2494.
- [5] D.H. Yoon, I. Yonenaga, T. Fukuda and N. Ohnishi, "Crystal growth of dislocation-free LiNbO₃ single crystals by micro pulling down method", *J. Crystal Growth* 142 (1994) 339.
- [6] D.H. Yoon and T. Fukuda, "Characterization of LiNbO₃ micro single crystals grown by micro-pulling down method", *J. Crystal Growth* 144 (1994) 201.
- [7] W.S. Yang and D.H. Yoon, "Growth and photoluminescence properties of Er : Mg : LiNbO₃ single crystal fibers by μ -PD method", *J. Korea Association of Crystal Growth* 10(6) (2000) 389.
- [8] B.O. Kim, B.K. Kim, J.K. Yoon and J.H. Ro, "A study on the optical damage in LiNbO₃:Mg single crystal grown by CZ method", *J. Korea Association of Crystal Growth* 5(1) (1995) 1
- [9] X.H. Zhen, H.T. Li, L.C. Zhao and Y.H. Xu, "Structure and optical damage resistance of Zn : Er : LiNbO₃ waveguides", *Meter. Sci. Eng.* B103 (2003) 135.
- [10] K.H. Kim, K.B. Shim and K.H. Auh, "The effect of ZnO additions on the characteristics of LiNbO₃ single crystals", *Materials Letters* 55 (2002) 116.