

Crystal growth and optical properties of Zn and Yb co-doped LiNbO₃ rod-shape single crystal by micro-pulling down method

J.Y. Her*, H.J. Lee* and D.H. Yoon*^{*,**†}

*School of Advanced Materials Science & Engineering, Sungkyunkwan University, Suwon 440-746, Korea

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

(Received October 31, 2008)

(Accepted December 8, 2008)

Abstract Yb and Zn co-doped LiNbO₃ single crystal rods which had a diameter of 2 mm and a length of 15~25 mm were grown by micro-pulling down (μ -PD) method. The single crystals were successfully grown and had a uniform diameter and a smooth surface without crack. We realized of LiNbO₃ single crystals were hexagonal structure to compare with peaks of LiNbO₃ powder by Raman spectra. The threshold level of Zn concentration which is effective for optical damage were observed as about 1 mol% with IR transmission spectra.

Key words Single crystal growth, LiNbO₃, Optical devices, Laser crystal

Micro-pulling down 법으로 성장시킨 Zn와 Yb를 첨가한 LiNbO₃ 단결정의 광학적 특성

허지윤*, 이호준*, 윤대호*^{*,**†}

*성균관대학교 신소재공학과, 수원, 440-746

**성균관대학교 성균나노과학기술대학원, 수원, 440-746

(2008년 10월 31일 접수)

(2008년 12월 8일 심사완료)

요약 Micro-pulling down(μ -PD)법을 이용하여 직경 2 mm, 길이 15~25 mm의 Zn와 Yb가 첨가된 near-stoichiometric 조성의 LiNbO₃ 단결정을 성장하였다. 일정 직경의 매끄럽고 결함이 없는 양질의 단결정임을 확인하였고, 결정 내 첨가된 Zn와 Yb의 조성이 고루 분포되었음을 알 수 있었다. Raman spectra를 통해 나타난 모든 peak는 LiNbO₃ powder의 peak와 일치함을 알 수 있었고, 이를 통해 Hexagonal 구조의 LiNbO₃가 성장되었음을 확인할 수 있었다. Zn의 첨가량 증가에 따른 IR 영역의 투과도 비교를 통해 광손상을 억제에 효과가 있는 Zn 첨가의 역치량이 1 mol%임을 알 수 있었다.

1. 서론

LiNbO₃는 dielectric, piezoelectric, acousto-optic effect, non-linearity, photorefractive 효과 등의 우수한 물리적 특성을 갖고 있기 때문에 전기 광학 재료로서 많은 관심을 받아왔으며, 최근에는 탄성표면파 소자나 광 device의 기초 소재로서 활발히 연구되고 있다[1-3]. 특히, 희토류를 첨가시킨 LiNbO₃ 결정은 active 또는 passive waveguide나 self frequency doubling laser 소자에 적합한 특성들을 갖고 있어 그 소자로서 응용되어 왔다. 특

히, Yb³⁺ 이온은 high slope efficiency 와 low thermal loading 등의 이점을 갖고 있기 때문에 Yb³⁺ 이온을 첨가시킨 LiNbO₃ 단결정은 효과적인 laser 소자로 알려져 있다[4-6].

그러나 LiNbO₃ 결정은 laser 조사 시 시간에 따라 굴절률이 변하는 광손상, 즉 photorefractive 효과를 일으켜 전기광학기기나 고강도 레이저 기기에서의 응용에 제한을 받고 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위해 Mg²⁺[7]나 Zn²⁺[8], In³⁺[9] 등의 불순물들을 첨가하여 광손상을 줄여주는 연구가 활발히 이루어져 왔다.

따라서 본 연구에서는 micro-pulling down(μ -PD)법을 이용하여 Yb³⁺와 Zn²⁺가 첨가된 near-stoichiometric 조성의 LiNbO₃ 단결정을 성장하였다. 성장된 결정은 electron probe micro analysis(EPMA)를 이용하여 결정 내

[†]Corresponding author

Tel: +82-31-290-7361

Fax: +82-31-290-7371

E-mail: dhyoon@skku.edu

Table 1
Growth condition and compositions of Yb and Zn doped LiNbO₃ single crystals

	#1	#2	#3
Yb ₂ O ₃	0.5	0.5	0.5
ZnO	-	1	2
Pulling down rate	0.2~0.4 mm/min		
Pulling down axis	<0001>		
Crystal diameter	2 mm		

Yb 이온과 Zn 이온 분포의 균일성을 측정하였고, Raman spectra를 통해 LiNbO₃ 단결정의 결정성을 측정하였다. 또한 IR transmission spectra를 통해 결정 내의 Zn 이온의 조성변화에 따른 광손상 억제 효과를 측정하였다.

2. 실험 방법

본 실험에서는 순도 99.99%의 Li₂CO₃와 Nb₂O₅ powder를 사용하여 stoichiometric 조성의 LiNbO₃ powder를 만들고 동일한 순도의 ZnO powder를 각각 1, 2 mol% 첨가하였고, 각각의 powder sample에는 Yb₂O₃ powder의 첨가량을 0.5 mol%로 고정시켜 주었으며, 성장조건은 Table 1에 나타내었다. 결정은 직경 2 mm, 길이 15~25 mm의 크기로 air 분위기에서 성장하였으며, 결정 성장 속도는 0.2~0.4 mm/min으로 결정 성장 시 결정의 형태와 직경의 크기 등을 통해 유동적으로 조절하였다.

성장된 결정 내 첨가된 Yb과 Zn의 조성 분포를 알아보기 위해 EPMA(JEOL JXA-8900R)를 통해 분석하였다. Yb과 Zn의 조성 분포는 성장된 방향으로 직경 10 μm의 electron probe로 측정되었다.

결정성 분석을 위한 Raman spectra는 backscattering geometry를 사용하는 액화 질소로 fitting된 Jobin-Yvon LabRam HR의 Ar laser에 의한 514.5 nm의 excitation line을 사용하는 CCD detector를 통해 분석 해상도 0.5 cm⁻¹로 측정 되었다. 또한 광손상을 나타내는 OH⁻ 흡수밴드의 존재를 알아보기 위해 UV/VIS/NIR(cary5000)을 사용하여 2000~3300 nm 영역의 IR transmission spectra를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서는 조성변동이 적어 high quality를 가지는 단결정 성장에 적합한 μ-PD법을 이용하여 Zn와 Yb를 첨가시킨 rod 형태의 near-stoichiometric LiNbO₃ 단결정을 성장하였다.

Fig. 1에는 성장시킨 직경 2 mm, 길이 15~25 mm인

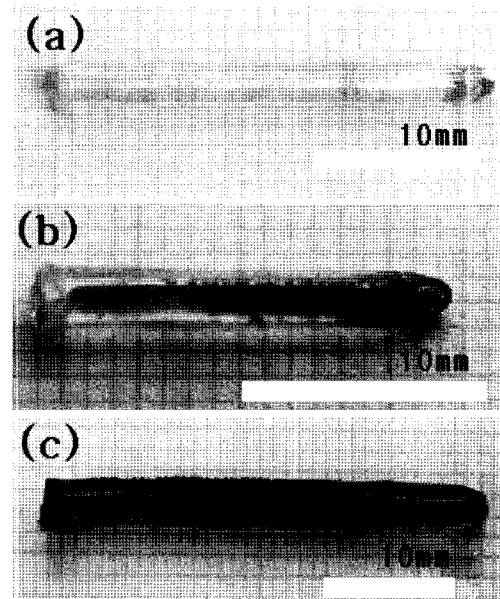


Fig. 1. Photograph of the near-stoichiometric Zn and Yb doped LiNbO₃ rod shape single crystals. (a) Yb(0.5 mol%):LiNbO₃; (b) Yb(0.5 mol%):Zn(1.0 mol%):LiNbO₃; (c) Yb(0.5 mol%):Zn(2.0 mol%):LiNbO₃.

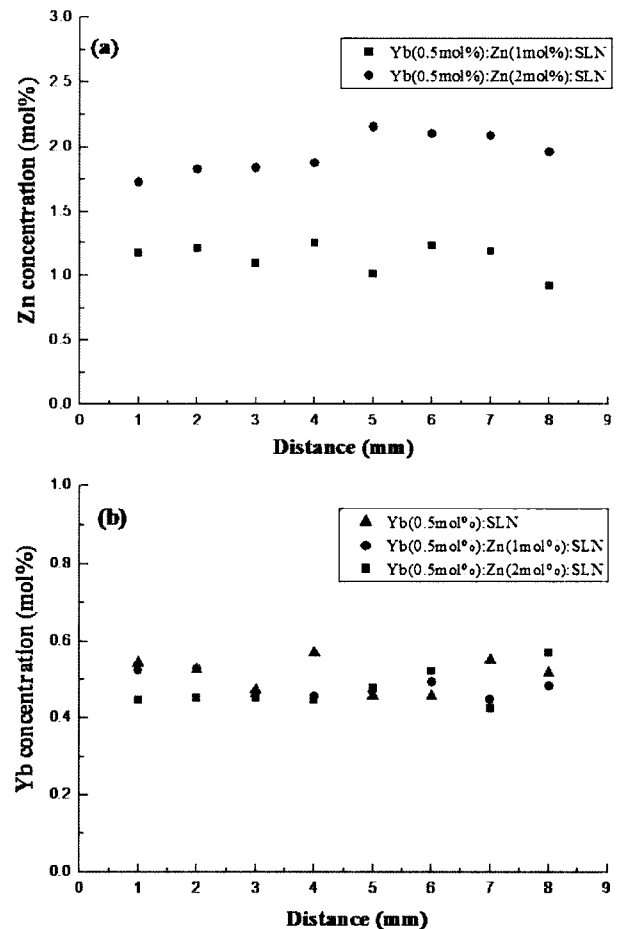


Fig. 2. Distribution of (a) Zn and (b) Yb concentration in Yb:Zn:LiNbO₃ single crystals.

LiNbO₃ 단결정을 나타내었다. Yb : LiNbO₃ 단결정은 colorless의 transparent한 단결정 이었고 Zn의 첨가량이 증가함에 따라서 점점 더 짙은 노란색을 나타내는 것을 알 수 있었다. 이를 통해 결정 내부에 crack이나 void 같은 결함이 존재하지 않고 표면이 매끄러운 결정이 성장되었음을 알 수 있었으며 결정의 성장 방향으로 직경의 변화가 거의 없이 일정한 직경으로 성장 되었음을 확인할 수 있었다.

Fig. 2에는 Yb과 Zn를 co-doping 하여 성장시킨 LiNbO₃ 단결정 내 성장방향에 따른 (a) Zn와 (b) Yb 이온의 조성 분포를 EPMA로 분석한 결과를 나타내었다. 이를 통해 결정 내의 각각의 dopant가 성장방향으로 균일하게 분포되어 있음을 알 수 있었으며, 이는 모세관 현상을 이용하여 도가니에 가늘고 긴 nozzle을 사용함으로써 melt 내의 대류 현상이 억제되어 성장 시에 dopant들이 결정 내에 균일하게 분포되어 성장된 것으로 생각된다. 따라서 μ-PD법을 이용하여 성장한 결과 각각의 dopant들이 균일하게 분포된 결함이 없는 양질의 near-stoichiometric 조성을 가지는 LiNbO₃ 단결정이 성장되었음을 확인할 수 있었다.

Fig. 3에는 성장된 LiNbO₃ 단결정의 Raman spectra를 나타내었다. LiNbO₃는 Rc3 점군에 속하며 Raman의 active mode는 4A₁+9E이다. 각각의 Raman peak은 153 cm⁻¹ E(TO₁), 238 cm⁻¹ E(TO₃), 323 cm⁻¹ E(TO₅), 369 cm⁻¹ E(TO₆), 433 cm⁻¹ E(TO₇), 580 cm⁻¹ E(TO₈)의 phonon vibration frequency에 해당한다. 또한 253, 273, 633, 876 cm⁻¹의 peak은 각각 A₁(TO₂), A₁(TO₄)에 해당한다 [10, 11]. 모든 Raman peak은 LiNbO₃ powder의 peak과 일치함을 알 수 있었고, 193 m⁻¹에서의 peak은 Yb와 Zn의 co-doping을 나타내는 것임을 알 수 있었다. 또한 위 결과로 hexagonal 구조의 LiNbO₃ 단결정이 c-axis 성장 방향으로 성장되었음을 확인할 수 있었다.

Fig. 4에는 Yb만을 첨가시킨 LiNbO₃ 단결정과 Zn를 각각 1, 2 mol% co-doping시킨 LiNbO₃ 단결정의 IR

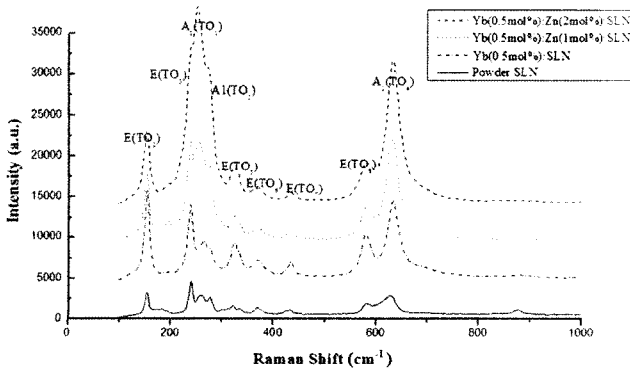


Fig. 3. Raman spectra of the Yb : Zn : LiNbO₃ rod shape single crystals.

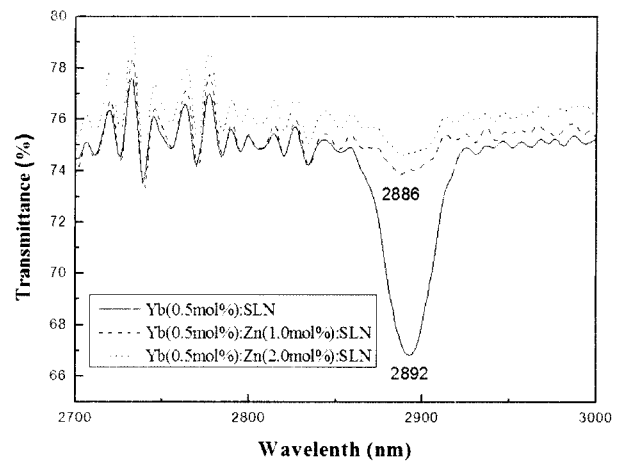


Fig. 4. Shift of OH⁻ absorption bands with increasing Zn concentration in near-stoichiometric LiNbO₃.

영역의 투과도 변화를 나타내었다. 분석을 위한 시편은 경면의 1 mm 이하의 두께를 가지는 c-plane으로 준비되었다. Yb(0.5 mol%) : LiNbO₃ 단결정은 2892 nm 부근에서 OH⁻ absorption band가 존재하는 것을 확인하였다. 그리고 Yb(0.5 mol%) : Zn(1.0 mol%) : LiNbO₃ 단결정의 OH⁻ 흡수밴드는 2886 nm 부근에서 나타나 OH⁻ 흡수밴드의 위치가 단파장 쪽으로 이동한 것을 확인할 수 있었다. Zn의 조성이 역치량 보다 적을 때는 Yb³⁺과 Zn²⁺ 이온이 Nb자리의 결함 형태인 (Nb_{Li})⁴⁺의 자리에 (Yb_{Li})²⁺와 (Zn_{Li})⁺의 형태로 위치하게 되고, Zn의 조성이 증가함에 따라 지속적인 재배치로 (Nb_{Li})⁴⁺는 거의 사라지게 된다. 그리고 Zn²⁺가 Nb의 자리에서 (Zn_{Nb})³⁺ 형태의 강한 음전하 중심으로 존재하게 된다. 이에 따라 양이온과 산소이온의 결합력은 약해지는 반면, 상대적으로 O-H 결합력이 강해져서 OH⁻ 흡수밴드는 에너지가 높은 쪽으로 이동하게 된다. 결과적으로 전하를 포획할 수 있는 양이온의 감소로 광전자를 밀어내게 되기 때문에 상대적으로 광전자의 광전도도가 증가하여 광손상이 억제되는 것을 알 수 있었다. 따라서, IR 영역의 투과도 측정 결과로부터 Yb과 Zn를 첨가시킨 LiNbO₃ 단결정의 Zn 첨가의 역치량은 대략 1 mol% 임을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

본 실험에서는 μ-PD법을 이용하여 Yb(0.5 mol%), Zn (1, 2 mol%)를 첨가시킨 결함이 없는 직경 2.0 mm, 길이 15~25 mm의 near-stoichiometric 조성 LiNbO₃ 단결정을 성장시켰다. 성장시킨 단결정은 모두 transparent한 단결정 이었으며 Yb : LiNbO₃ 결정은 colorless였지만 Zn의 첨가량 증가로 점점 더 짙은 노란색을 띠는 것을 알 수 있었다. EPMA 측정 결과 LiNbO₃ 단결정 내의

Yb와 Zn의 분포가 균일한 것을 알 수 있었다. 또한, Raman spectra를 통해 LiNbO₃ 단결정의 구조를 분석하였다. 이를 통해 성장된 결정이 hexagonal 구조임을 알 수 있었다. IR transmittance 측정을 통해 Zn와 Yb를 첨가시킨 LiNbO₃ 단결정에서 Zn 조성의 역치량이 1 mol%임을 확인할 수 있었다.

참 고 문 헌

- [1] 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.
- [2] 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.
- [3] E. Lallier, J.P. Pocholle, M. Papuchon, M. de Micheli, M.J. Li, Q. He and D.B Ostrowsky, "Efficient Nd : MgO : LiNbO₃ waveguide laser," *Electronics Lett.* 26 (1990) 927.
- [4] E. Montoya, J. Capmany, L. E. Bausa, T. Kellner, A. Diening and G. Huber, "Infrared and self-frequency doubled laser action in Yb³⁺-doped LiNbO₃ : MgO" *Appl. Phys. Lett.* 74 (1999) 3133.
- [5] T. Tsuboi, S.M. Kaczmarek and G. Boulon, "Spectral properties of Yb³⁺ ions in LiNbO₃ single crystals: Influences of other rare-earth ions, OH⁻ ions, and γ -irradiation," *J. Alloys and Compounds* 380 (2004) 196.
- [6] T. Bodziony, S.M. Kaczmarek and J. Hanuza, "EPR and optical studies of LiNbO₃ : Yb and LiNbO₃ : Yb, Pr single crystals," *J. Alloys and Compounds* 451 (2008) 240.
- [7] 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 (2000) 2494.
- [8] T. Kawaguchi, K. Mizuuchi, T. Yoshino, M. Imaeda, K. Yamamoto and T. Kukuda, "Liquid-phase epitaxial growth of Zn-doped LiNbO₃ thin films and optical damage resistance for second-harmonic generation," *J. Crystal Growth* 203 (1999) 173.
- [9] Y. Kong, J. Wen and H. Wang, "New doped lithium niobate crystal with high resistance to photorefraction - LiNbO₃ : In," *Appl. Phys. Lett.* 66 (1995) 280.
- [10] V. Mehta and D. Gourier, "Ytterbium-ion pairs in Yb : CsCdBr₃; ion-ion interaction and the electronic ground state investigated by electron paramagnetic resonance spectroscopy," *J. Phys. Condens. Matter* 13 (2001) 4567.
- [11] M.R. Beghoul, A. Boudrioua, R. Kremer, M.D. Fontana, B. Fougere, C. Darraud, J.C. Vareille and P. Morretti, "Micro-Raman spectroscopy investigation of the electron beam irradiation of LiNbO₃ surface for 2D photonic band gap grating inscription," *Opt. Materials* In press (2008).