

LiNbO₃ 단결정성장 및 특성 연구

손진영, 노광수, 이진형*

한국과학기술원 무기재료공학과, 대전시, 305-701

*한국과학기술원 재료공학과, 대전시, 305-701

Growth And Characterization of LiNbO₃ Single Crystals

Jin Yeong Son, Kwang Soo No, and Zin Hong Lee*

Dept. of Ceramic Science and Engineering

*Dept. of Material Science and Engineering

Korea Advanced Institute of Science and Technology, Taejon 305-701

요 약

인상속도를 변수로 Czochralski법을 이용하여 LiNbO₃ 결정들을 성장시켰다. 성장된 단결정에 균열, 기포, 셀 구조 등의 결함들이 관찰되었다. 균열들은 인상속도와 냉각속도에 매우 민감하였는데 6~7mm/h의 인상속도와 20°C/h의 냉각속도가 직경 15mm 정도의 결정 성장에 적당한 조건임을 알 수 있었다. 소자응용에 필요한 유전적 성질 및 광학적 성질 등을 알아보기 위하여 a축, c축방향에 따라 절삭된 시편을 온도를 변화시켜가며 측정하였다.

ABSTRACT

LiNbO₃ single crystals were grown using the Czochralski Method at various pulling speeds. Macroscopic defects such as cracks, bubbles and cellular structures were observed in some crystals. Cracks and bubbles observed in the crystals depended on the pulling speed and cooling rate. LiNbO₃ crystals of about 15mm diameter could be grown properly at 6~7mm/h pulling speed and 20°C/h cooling rate. In order to investigate dielectric properties and optical properties for device application, these properties were measured for the sample cut along a axis and c axis at different temperatures.

1. 서 론

LiNbO₃ 단결정은 압전효과와 광전(光電)효과가 좋아 통신장치, 신호처리소자등으로 이용되고 있다. 특별한 결정방향과 고품질을 요구

하는 LiNbO₃ 단결정을 제조하는 기술로서는 Czochralski법이 가장 널리 사용되고 있다. 고품질의 단결정을 얻기 위해서는 결정성장의 원리를 이해하고 결정성장변수가 결정의 성질과 품질에 어떤 영향을 주는지 알아보는 것이 중

요하다. 본 논문에서는 결정성장변수에 따른 단결정 성장을 조사하고 제조된 단결정의 특성들을 측정하려 한다.

2. 실험방법

실험에 사용한 Czochralski 단결정성장 장치는 개략적으로 Fig.1.에 나타낸 바와 같다. 발

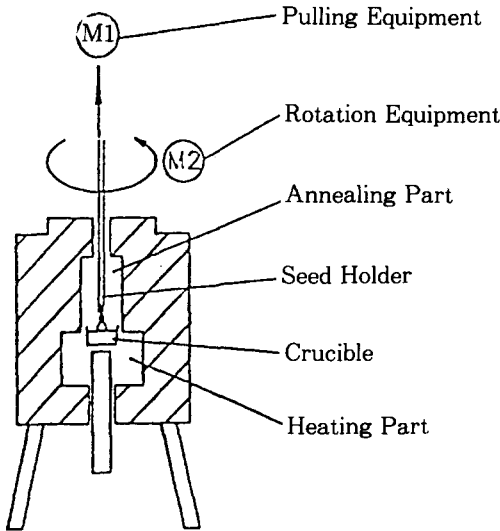


Fig 1. A sketch of the Czochralski Method's equipment.

열체로는 약 1500°C 정도까지 사용할 수 있는 SiC 봉을 쓰고 있으며 로 내부에 균일한 온도분포를 얻기 위하여 가능한 한 좁게 원형 모양으로 배치하였다. 로의 내부는 Alumina 단열재로 축조하였으며 성장되는 결정과 종자를 볼 수 있도록 관찰구가 로의 윗 부분에 설치되어 있다. LiNbO₃가 열충격에 매우 약하기 때문에 결정이 성장 또는 냉각시에 균열이 발생하는 것을 방지하기 위해 로의 윗부분에 annealing zone을 마련하였다.

LiNbO₃ 단결정의 성장을 위한 도가니로는 99.99%의 백금도가니를 사용하며 온도측정은

Pt-Pt/Rh 13% 열전쌍을 이용하였다. 로의 온도를 조절하기 위한 장치로는 온도편차를 줄이기 위해 PID법을 사용하여 원하는 온도에서 ±1°C 정도로 변동이 없도록 하였다. 99.99% 이상의 순도를 갖는 Li₂CO₃ 시약과 Nb₂O₅ 시약을 사용하여 800°C와 900°C에서 각각 12시간씩 calcining하여 단일용점조성인 48.6mole% Li₂O 조성의 LiNbO₃를 얻었다. 원료가 충분히 장입된 백금도가니를 로에 넣고 seed를 장치하고 LiNbO₃의 용융점인 1256°C보다 높은 온도로 가열하여 완전히 용융시킨 후 관찰구를 보며 회전속도는 30rpm, 인상속도는 2~12mm/h의 실험조건으로 결정을 성장시켰다. LiNbO₃ 단결정 성장이 끝나면 20°C/h의 느린 속도로 냉각과정에 들어 갔다. 위의 실험을 거쳐 얻어진 LiNbO₃ 단결정을 Fig.2와 같이 각각 성장축과 평행한 판상 및 수직인 판상형태로 절단하고 3~0.05μm의 Al₂O₃ 분말을 사용하여 두 시편을

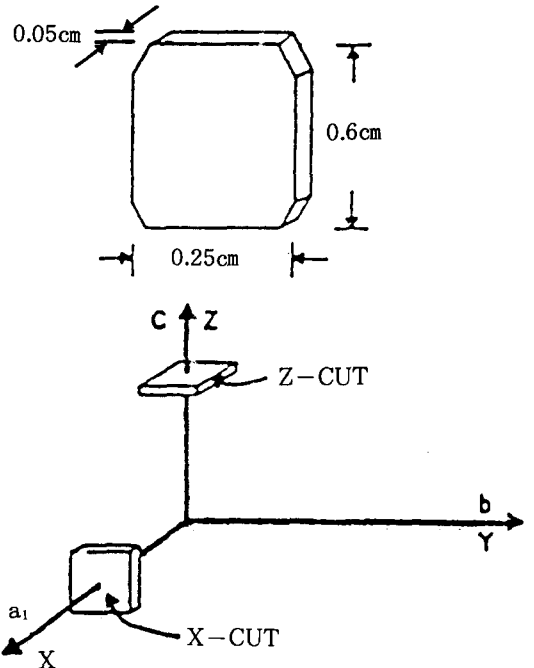


Fig.2. Preparation of LiNbO₃ specimen.

잘 연마하였다. 시편에 백금을 sputtering시켜 전극을 만들고, L.F.Impedance Analyzer를 사용하여 상온에서 주파수변화에 따른 유전상수와 손실율의 변화를 측정하였다. 이 시편을 강유전체 전이온도보다 높은 온도로 올려 주었다가 10V/cm의 전장을 걸어주면서 서서히 냉각시켜 poling시켰다. Fig.3 과 같이 로에 시편을 넣고 온도를 올려가며 온도에 따른 유전상수의 변화를 L.F.Impedance Analyzer를 사용하여 측정하고, 상온에서 전기기계결합계수를 측정하였다. 이 시편을 HF와 HNO₃를 각각 1:2의 비율로 혼합하고 110°C로 끓인 용액에 10여분동안 담가 etching시킨 후 결정결합과 전계구조를 관찰하였다.

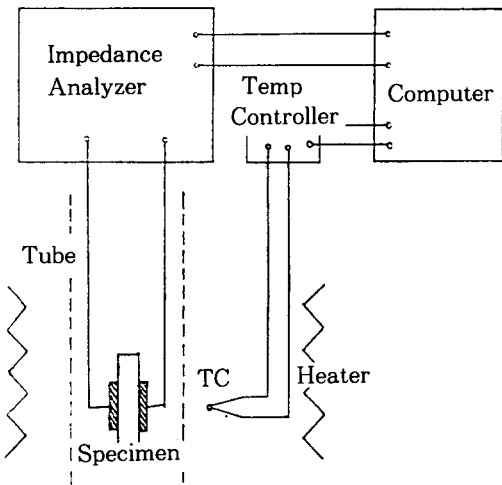


Fig.3. A schematic show of dielectric properties measurement system.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. LiNbO₃결정성장조건에의 분석

Czochralski법으로 성장시킨 LiNbO₃결정들의 모습을 Fig.4 에 나타내었다. 결정의 질은 결정성장속도, 즉 인상속도에 매우 민감하므로 이를 변수로 택하였다. 이 결정들은 seed를 용탕

에 접촉시킨 후에 사진 밑에 표시된 속도로 일정하게 유지하면서 성장시킨 것이다. 이 사진들을 보면 인상속도가 느리면 결정의 직경이 커지고, 빠르면 작게 자라남을 볼 수 있다. 또한 용탕온도가 1°C 더 낮은 경우 결정의 직경이 매우 빠르게 성장함을 알 수 있다. 용탕온도를 적절히 유지한 경우 인상속도 7~12mm/h 사이에서 적합한 직경의 결정이 얻어졌다.

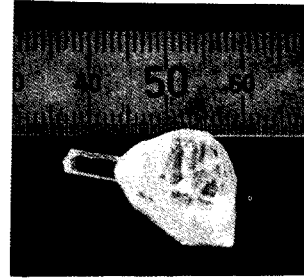
결정성장속도가 응고계면형상에 미치는 영향을 알아보기 위하여 결정의 밑면을 관찰하였고 조직사진을 찍어보았다. (Fig.5) 2~6mm/h일 때는 평평한 계면으로 성장하고, 7mm/h이상에서는 cell이 형성된 것을 볼 수 있다. 이런 cell은 조성적과냉효과로 인해 형성되는 것으로 온도와 인상속도에 따라 민감하게 변화하는데 7mm/h의 조건으로 자란 결정은 3개의 길쭉한 셀로 가장 작은 수의 셀을 보이고, 10mm/h의 결정들은 많은 수의 셀을 보이고 있다.

Fig.6은 위 결정들을 예칭한 사진으로 결정결합, 전위, ferroelectric domain 등을 관찰할 수 있다. 사진 a에서는 domain의 경계부근에 전위를 관찰할 수 있고, 사진 b에서는 결정내에 포함된 bubble이 관찰된다. 이런 결함들은 광학적 성질이나 유전적 성질등에 큰 영향을 미친다. 사진 c를 보면 무질서하게 domain이 형성되어 있고, 사진 d는 평행하게 줄줄이 domain이 형성되어 있다. 사진 d와 같은 현상은 적합한 조건으로 성장되었을 때 나타난다. 이상과 같은 결과를 종합하여 보면 인상속도가 6~7mm/h가 실험실에서 많이 키우는 직경 15mm정도의 결정에 적당한 것을 알 수 있다.

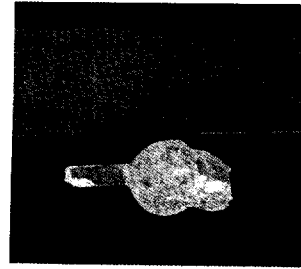
LiNbO₃ 결정성장에서 또 한가지 중요한 것은 LiNbO₃는 열충격에 특히 약하므로 균열이 생기지 않도록 하려면 매우 낮은 속도로 냉각시켜야 한다는 것이다. 알맞는 냉각속도를 찾기 위해 다음과 같은 계산을 하였다. 원통형태의 결정을 일정한 속도 Φ 로 냉각할 때 결정표면에 걸리는 응력의 식[11]은 다음과 같다.



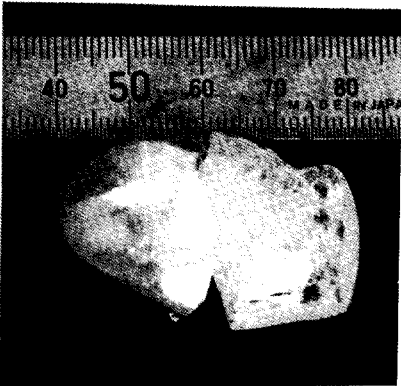
(a) pulling rate 2mm/h



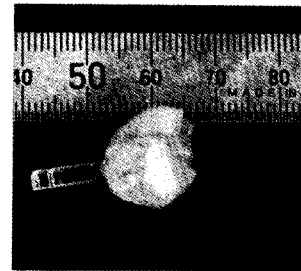
(c) pulling rate 7 mm/h



(d) pulling rate 8 mm/h



(b) pulling rate 6 mm/h



(e) pulling rate 10~12mm/h

Fig.4. Effect of melt temperature and pulling speed on crystal shape,; melt temperature for a and b was kept lower by 1°C than c,d and e.



(a) pulling speed
2mm/h



(b) pulling speed
7mm/h



(c) pulling speed
10~12mm/h

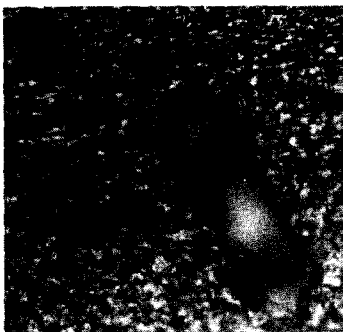
Fig.5. The solidification interface of growing crystal.



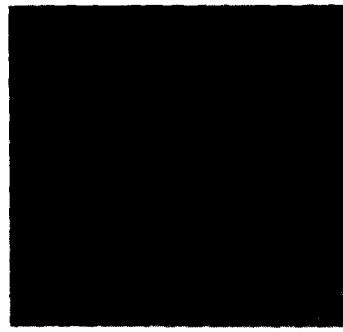
(a) (X800) pulling rate 2mm/h



(c) (X800) pulling rate 8~12mm/h



(b) (X1200) pulling rate 8~12mm/h



(d) (X400) pulling rate 7mm/h

Fig.6. Defects and ferroelectric domain of LiNbO₃

$$\sigma_s = \frac{E a}{1-\mu} \cdot 0.201 \frac{\Phi r^2}{k/\rho C_p}$$

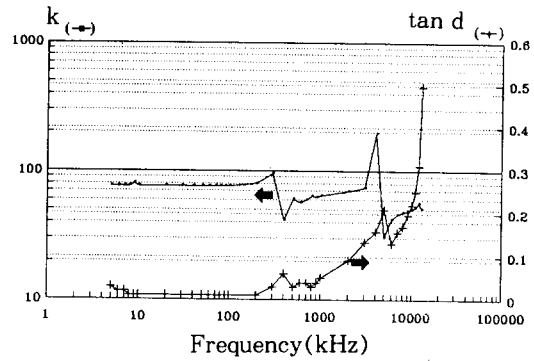
여기서

- σ : surface stress
- E : elastic modulus
- a : linear expansion coefficient
- μ : Poisson's ratio
- Φ : cooling rate
- r : cylinder radius
- k : thermal conductivity
- ρ : density
- C_p : heat capacity

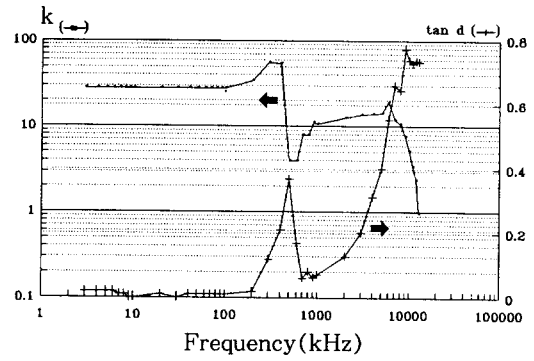
여기에 LiNbO_3 의 물성치[1, 2, 3]를 넣고 계산하면 r 이 7mm일때 $21.6^\circ\text{C}/\text{h}$ 의 냉각속도를 얻을 수 있다. 그리하여 $20^\circ\text{C}/\text{h}$ 의 냉각속도를 채택한 결과 직경 15mm정도의 결정에서 냉각시에 생기는 균열을 방지할 수 있었다. 그리고 $30^\circ\text{C}/\text{h}$, $50^\circ\text{C}/\text{h}$ 등의 냉각속도로 냉각하여 본 결과 균열이 생기는 것을 관찰할 수 있었다.

3.2. LiNbO_3 결정의 전기적특성 분석

LiNbO_3 결정의 전기적인 성질을 관찰하기 위하여 dielectric constant, loss factor, Electro-Mechanical coupling constant를 측정하였다. 상온에서 주파수변화에 따른 dielectric constant, loss factor의 변화를 Fig.7에 나타내었다. 주파수변화에 따라 dielectric constant는 1~200의 값을 가졌고, 100kHz에서 a축은 약 80, c축은 약 30 정도의 값을 갖고 있었다. 그리고 100kHz이하에서 loss foactor가 0에 가까운 만족할만한 수치를 보였다. 또 Fig.8의 공진과 반공진이 일어나는 주파수부분을 Fig.7에서 보면 역시 그 값에서 dielectric constant의 급작스런 변화와 loss factor의 급증을 나타낸다. Fig.8은 Electro-Mechanical coupling constant를 측정하기 위해 주파수변화에 따른 Impedance의 변화를 나타낸 그래프인데 공진과 반공진이 일어나는 주파수를 알면 다음 식 [12]을 이용하여 Electro-Mechanical coupling



(a) a-axis



(b) c-axis

Fig.7. Variation of LiNbO_3 's dielectric constant and loss factor with frequency.

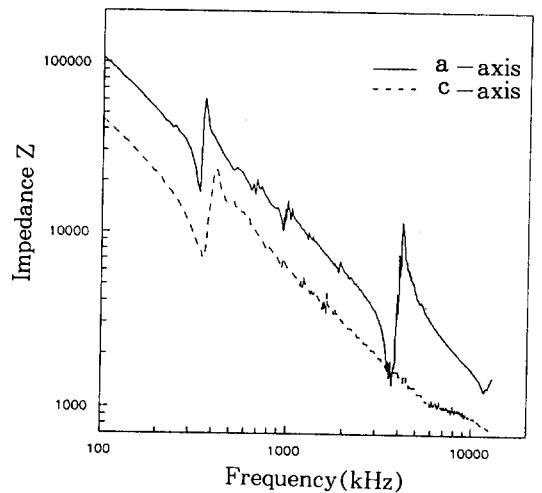


Fig.8. Electro-Mechanical coupling constant measurement of LiNbO_3 .

constant를 알 수 있다.

$$K^2 = 1 - \left(\frac{f_r}{f_a} \right)^2$$

$$= \frac{\text{변화된 기계적 에너지}}{\text{입력된 전기적 에너지}}$$

여기서

K : Electro-Mechanical coupling constant

f_r : resonance frequency

f_a : antiresonance frequency

이렇게 해서 얻은 값은 a축은 K₁이 0.324, K₂가 0.495이었고, c축은 0.518이었다. 타 문헌에서 발표된 값은 0.17~0.513정도이다. c축은 a축과는 달리 한 개의 값만을 얻을 수 있었는데 이는 측정기계의 한계(13MHz)를 벗어나기 때문에 얻을 수 없었던 값으로 추측된다. 위의 결과로 보면 LiNbO₃는 주어진 전기적 에너지의 11~27%정도가 기계적 에너지로 변환됨을 알 수 있었다. 그리고 Fig.9는 온도에 따른 유전상수의 변화를 측정 한 그래프인데 약 900°C

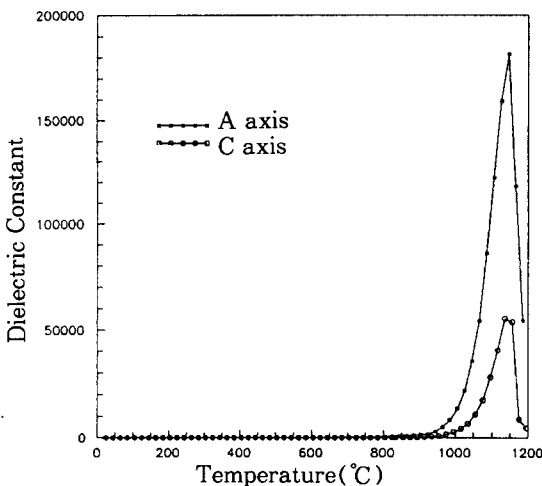


Fig.9. Dielectric constant variation of LiNbO₃ with temperature at 100 kHz.

까지는 a축과 c축이 거의 유사한 값을 보였고, 그 이후에는 큰 차이를 보이며 a축의 값이 c축보다 증가하여 1145°C에서 Curie point를 나타내었다. 전체적으로 a축이 c축보다 큰 값을 갖고 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 직경 15mm정도의 LiNbO₃ 단결정을 여러 변수와 함께 성장시켰고, a축과 c축의 방향으로 시편을 준비하여 여러 기초적인 물성들을 측정하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) 인상속도가 6~7mm/h가 직경 15mm 정도의 결정에 적당한 것을 알 수 있었다.
- (2) 20°C/h의 냉각속도를 채택한 결과 직경 15mm정도의 LiNbO₃결정에 적합하여 냉각시에 생기는 균열을 방지할 수 있었다.
- (3) 상온에서 주파수변화에 따라 dielectric constant는 1~200의 값을 가졌고, 100kHz에서 a축은 약 80, c축은 약 30정도의 값을 갖고 있었다. 그리고 100kHz이하에서 loss factor가 0에 가까운 만족할 만한 수치를 보였다.
- (4) LiNbO₃는 Electro-Mechanical coupling constant가 a축은 K₁이 0.324, K₂가 0.495이었고, c축은 0.518로 주어진 전기적 에너지의 11~27%정도가 기계적 에너지로 변환됨을 알 수 있었다.
- (5) 온도에 따른 dielectric constant의 변화를 보면 약 900°C까지는 a축과 c축이 거의 유사한 값을 보였고, 그 이후에는 큰 차이를 보이며 a축의 값이 c축보다 증가하여 1145°C에서 Curie point를 나타내었다. 전체적으로 a축이 c축보다 큰 값을 갖고 있었다.

참 고 문 헌

[1] A.Räuber : "Chemistry of physics of LiNbO₃," Current topics in materials sci-

- ence, vol.1, North-Holland Publ.Co, 1978
- [2] Y.Cho and K.Yamanouchi : "Nonlinear, elastic, piezoelectric, electrostrictive and dielectric constants of LiNbO_3 .", J.Appl. Phys., vol.61, 1987, pp875
- [3] R. T. Smith and F.S.Welsh : "Temperature dependence of the elastic piezoelectric and dielectric constants of LiTaO_3 and LiNbO_3 .", J.Appl.Phys., vol.42, No.6, 1971, pp2219
- [4] J.G.Bergman, A.Ashkin, A.A.Ballman, J. M. Dziedzic, H.J.Levinstein and R.G.Smith : "Curie temperature, Birefringence and phase matching temperature variations in LiNbO_3 as a function of melt stoichiometry." Appl. Phys.Lett., vol.12, No.3, 1968, pp92
- [5] K.Nassau, H. J. Levinstein and G. M. Loiacono : "The domain structure and etching of ferroelectric LiNbO_3 .", Appl. Phys. Lett., vol.6, No.11, 1965, pp228
- [6] A.Dhar and A.Mansingh : "Optical properties of reduced LiNbO_3 single crystals.", J.Appl. phys., vol.68, 1990, pp5804
- [7] S.Kondo, S.Miyazawa and H.Iwasaki : "Growth cell in Rh-doped LiNbO_3 single crystals.", J.Cryst. Growth, vol.26, 1974, pp323
- [8] T.Fukuda and H.Hirano : "Growth and characteristics fo LiNbO_3 plate crystals.", Mat. Res. Bull., vol. 10, 1975 , pp801
- [9] N.B.Ming, J.H.Hong and D.Feng : "The growth striations and ferroelectric domain structures in Czochralski grown LiNbO_3 single crystal.", J.Mat.Sci., vol.17.1982, pp1663
- [10] B.C.Grabmaier and F.Otto : "Growth and investigation of MgO doped LiNbO_3 .", J. Cryst. Growth, vol.79, 1986, pp682
- [11] W.D.Kingery, H.K.Bowen and D.R. Uhlmann : "Introduction to Ceramics, 2nd edition.", John Wiley and Sons, 1976
- [12] M.C.Lovell, A.J.Avery and N.W.Vernon : "Physical properties of materials.", Van Nostrand Reinhold Company, 1976