

Czochralski법에 의한 MgO:LiNbO₃ 단결정 성장과 밀도 측정

김일원 · 박봉찬 · 김갑진

울산대학교 물리학과

The Growth of MgO:LiNbO₃ Single Crystal by Czochralski Method and Its Density Measurement

I.W.Kim, B.C.Park and K.J.Kim

Department of Physics, University of Ulsan, Ulsan, Korea, 680-749

요약

Lithium niobate(LiNbO₃) 단결정은 유전성, 압전성, 초전성, 비선형 광학 및 선형 전기광학 물질로서 다양한 응용성을 가지고 있으므로 전기와 광학장치로 널리 사용되어지고 있다. 그러나 LiNbO₃ 단결정이 레이저를 이용한 광학장치로 응용될 때 레이저광의 세기에 따라 상굴절(ne)과 이상굴절(no)이 불규칙하게 변하는 광손상이 발생하여 비선형 광학소자의 이용에 한계가 있음이 밝혀졌다. 1980년 Zhong등이 LiNbO₃에 MgO를 4.5 mol% 첨가한 MgO:LiNbO₃ 단결정을 성장시켜 물성을 조사한 결과 광손상이 현저하게 감소된다고 발표한 후 이 분야의 연구가 활

발히 진행되고 있다.

본 연구에서는 순수한 LiNbO₃ 단결정의 최적 성장조건인 congruent한 LiNbO₃(Li/Nb=0.486)에 MgO를 0, 2.5, 5.0, 7.5, 10.0 mol% 첨가시킨 MgO:LiNbO₃ 단결정을 Czochralski법으로 성공적으로 성장시켰다. 결정성장은 성장온도 1250°C 근방에서 회전속도 15 rpm, 인상속도 2.85~3.25 mm/hr로 하였으며 냉각율은 30°C/hr이다. 성장시킨 단결정의 X-ray 회절실험과 편광현미경의 conoscope상 관찰로 양질의 MgO:LiNbO₃ 단결정이 성장되었음을 확인하였다. c축에 수직되게 절단한 c-plate 시료 중 MgO가 첨가된 MgO:LiNbO₃ 시료에서 나이테 형태의 둥근 원무늬가 나타나고 있다. 이 현상은 결정성장시 공기 중의 산소분압에 의해 MgO:LiNbO₃의 용융상태에서 MgO

가 균일하게 분포되지 못하기 때문에 나타난 것으로 해석된다.

MgO 첨가량에 따른 MgO:LiNbO₃ 단결정의 결정 결함 구조를 조사하기 위하여 밀도측정을 하였다. MgO:LiNbO₃ 단결정의 밀도는 MgO를 2.5 mol% 첨가한 시료에서 감소하다가 5.0 mol% 첨가한 시료에서 다시 증가하였으며 5.0mol%이상에서는 다시 감소하였다. 이 실험결과로 MgO 첨가량에 따른 결정 결함구조를 점 결함 모형 (point defect model)으로 해석하였다.

Abstract

Single crystals of LiNbO₃ have found extensive application in electro-optic and nonlinear optic devices. However, laser-induced refractive index inhomogeneities, which have been labeled optical damage impose limits on device performance. Recently G.G. Zhong et al. reported that resistance to optical damage in LiNbO₃ is improved if more than 4.5 mol% MgO is added to the melt. The laser damage threshold increased as much as 100 times better than that of undoped crystals. The MgO doped crystal has thus been extensively studied since then.

In the study, MgO:LiNbO₃(MLN) single crystals doped with 0, 2.5, 5.0, 7.5, 10.0 mol% MgO have been grown by the Czochralski technique. The melts were prepared in the platinum crucible and 15~20mm diameter crystals were grown with a length of 20~30mm in a resistance heater. The growth rate was 2.5mm/hr, the rotation speed 15rpm.

Before sawing MLN single crystals were annealed for 24 hours under atmosphere at a temperature of 1080°C. After sawing, we have found an annual ring cross section of MLN crystals only in the direction of perpendicular to the c-axis.

Nonuniform dispersion of MgO was pointed out that the properties of the molten state of oxide were strongly affected by oxygen partial pressure in atmosphere.

We have measured the density change by the Archimedes method. An abrupt change was observed near the composition of 2.5, 5.0 mol% of MgO. A set of

defect models as consistent with the density measurement are proposed.

When the MgO concentration beyonds a critical value (MgO)_c, there would be Nb-site Mg in the form of the Mg_{Li}Mg_{Nb(1/3)}Nb_{Nb(2/3)}O₃ appeared in the crystals. The (MgO)_c varies as the ratio Li/Nb of the crystals and threshold effect appeared 5.3 mol% MgO for the congruent LiNbO₃ crystal.

1. 서 론

강유전체로 잘 알려진 lithium niobate(LiNbO₃) 단결정은 1965년 A.A. Ballman¹⁾이 Czochralski법에 의해 성공적으로 성장시킨 후 이 물질의 높은 유전성, 초전성, 압전성등을 이용한 장치(device)로 광범위하게 응용되어 왔다. 특히 전기-광학 변조기 (electro-optic modulator), 제 2 조화파 발생(Second Harmonic Generation, SHG), parametric oscillator, 표면 탄성파(Surface Acoustic Wave, SAW) 필터등과 같은 광학분야에 응용성이 큰 물질로 알려져 있으며, 현재 수톤씩 SAW 소자로 칼라 TV에 사용되고 있다.²⁻⁶⁾

LiNbO₃ 단결정은 perovskit형 구조와 유사하며 그림 1(a)과 같이 trigonal polar c축으로 찌그러진 산소 8면체가 쌓여있는 것이다. 산소 8면체내에 있는 양이온들은 c-축을 따라 · Nb, vacancy, Li, Nb, vacancy, Li, Nb···의 순서로 이루어져 있고 결정을 c축에서 보았을 때 산소원자에 대한 양이온들의 상대위치는 그림 1(b)와 같다. LiNbO₃는 상전이온도(Curie temperature, T_c) 아래의 trigonal 강유전상 영역에서 점군은 3m이고 공간군은 R3c로 c축을 결정축으로 한 일축성 결정이며 성장시킨 단결정의 색깔은 무색이나 밝은 노란색이다.

실온에서 trigonal 단위세포(unit cell)의 격자상수는 a=5.4944Å, a=55°52'이며 때때로 LiNbO₃ 단결정의 구조는 hexagonal 단위세포로 표현되며 이때의 격자상수는 실온에서 a_H=5.1483Å, c_H=13.8631Å 이다.

LiNbO₃ 단결정의 T_c가 1210°C로 알려져 있었으나 최근의 유전측정 결과와 본 실험실에서 측정한 순수한 LiNbO₃(congruent) 단결정의 T_c는 1140°C 근방이었으며 이차 상전이에 가까운 물질로 확인되었다.⁷⁾ 표 1은

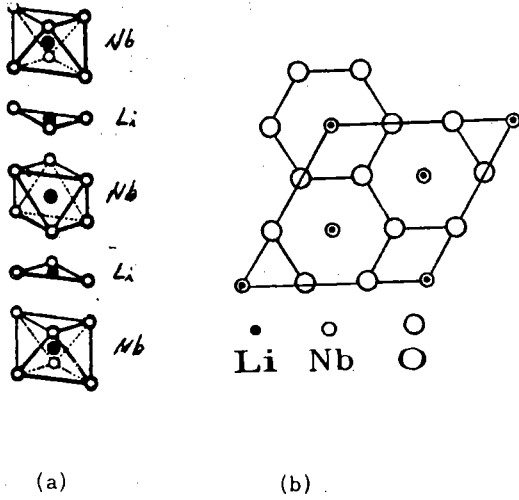


Fig 1. The structure of LiNbO₃.

Table 1. Physical properties of LiNbO₃ single crystal.

| | LiNbO ₃ |
|--------|---|
| 결정계 | trigonal: trigonal (F) 1210°C (P) (F) 1140°C (P) |
| 공간군 | R3c - C _{3v} ⁶ R $\bar{3}c$ - C _{3d} ⁶ |
| 격자상수 | a ₁ =5.1483 Å a ₂ =13.8631 Å at R.T |
| 상전이 온도 | 1210±10°C, 1140±5°C |
| 융점 | 1253°C |
| 유전상수 | ε ₁ =78, ε ₃ =32 |
| 굴절률 | n _o =2.286, n _e =2.200 at R.T, λ=6328 Å |
| 밀도 | 4.640(g/cm ³) |

F=강유전상, P=상유전상

LiNbO₃ 단결정의 물성을 나타내고 있다. 최근에 LiNbO₃ 단결정은 광학적 장치로서 응용성이 증가하고 있으며 특히 frequency doubler와 parametric amplifier등과 같은 비선형 광학소자, 스위치(switches), 위상 변환기(phase shift)와 변조기(modulator)등과 같은 선형 전기광학 소자 및 광학 메모리와 phase conjugator등과 같은 홀로그래픽(holographic) 장치로의 응용성 때문에 이 분야에 관한 연구가 활발히 진행되고 있으며 현재 비선형광학 물질로서

각광 받고 있는 KTP(KTiOPO₄), LBO(LiB₃O₄), BBO(β-BaB₂O₄)등에 비해 양질의 큰 단결정으로 성장될 수 있는 장점이 있다.⁸⁾ 그러나 laser를 이용한 장치로 LiNbO₃를 응용할 때 부결절(laser-induced refractive index inhomogeneties)로 인한 광손상(optical damage)이 발생하여 laser를 이용한 광학장치로서 이용에 한계가 있음이 최근 밝혀졌다.⁹⁾

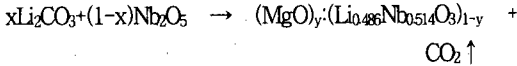
현재 Li/Nb비에 따른 congruent한 조성비 변화에 의해 나타나는 고유한 결함(intrinsic defect)과 결정성장시 melt 상태에 불순물을 첨가하거나 또는 성장시킨 결정의 화학적 처리(oxidation, reduction, annealing)등으로 광손상 효과를 감소시키는 연구가 진행되고 있다. 특히 LiNbO₃에 magnesium oxide(MgO)를 불순물로 첨가하여 광손상을 감소시키는 연구는 1980년 G-G Zhong등⁹⁾에 의해 약 45 mol%의 MgO가 첨가된 MgO:LiNbO₃ 단결정을 성장시켜 물성을 조사한 결과 광손상이 현저하게 감소된다고 발표된 후 이 분야의 연구가 활발히 진행되어 왔다. 특히 1984년 K.L. Sweeney등¹⁰⁾이 MgO를 0~15.0 mol%까지 첨가한 MgO:LiNbO₃ 단결정을 성장시켜 물성조사를 한 결과 MgO를 첨가한 양에 따라 4~5.0 mol% 근방에서 광손상이 현저하게 감소하는 (≅100배) threshold 현상을 발표하였다. 1986년 B.C. Grabmaier 와 F. Otto¹¹⁾는 MgO를 25.0 mol% 첨가한 MgO:LiNbO₃ 단결정을 성공적으로 성장시켜 X-ray 회절 연구를 한 결과 결정구조에 대한 변화는 거의 발견하지 못하였다. 현재 Q.R. Zhang, X.Q. Feng, L.J. HU, B.C. Grabmaier등에 의해 MgO:LiNbO₃ 단결정 성장, 유전성, 광흡수, 핵자기 공명(NMR), 결함 구조, 전자스핀공명(ESR) 등에 관한 연구가 진행되고 있다.¹²⁻¹⁶⁾

본 연구에서는 congruent한 조성비의 LiNbO₃에 MgO를 0, 2.5, 5.0, 7.5, 10.0 mol% 비로 칭량한 것을 혼합하여 소결한 후 고주파를 이용한 Czochralski법으로 MgO:LiNbO₃ 단결정을 성장시켰다. 결정성장 조건을 순수한 LiNbO₃와 비교하였으며 편광현미경의 conoscope상을 관찰하여 성장된 결정의 질을 조사하였다. MgO 첨가량에 따른 결정구조 변화를 조사하기 위하여 MgO:LiNbO₃ 원료 분말의 X-ray 회절실험을 하였으며 MgO:LiNbO₃ 단결정의 밀도를 측정하여 MgO 첨가량에 따른 Li, Nb 성분 변화를 점 결함모형으로 해석하였다.

2. 실험

1] 원료분말의 준비

MgO:LiNbO₃ 단결정 성장을 위한 원료분말을 만들기 위해 Li₂CO₃(Avondale Lab.Co., England, 99.9%)과 Nb₂O₅(Anderson Phy. Lab., U.S.A, 99.9%)와 MgO(Avondale Lab.Co., England, 99.9%) 분말을



$$x=0.486(48.6 \text{ mol}\%), 0.500(50.0 \text{ mol}\%)$$

$x=0.486, y = 0, 2.5, 5.0, 7.5, 10.0 \text{ mol}\%$ 의 조성식에서 필요한 mol%를 천칭으로 칭량하였다. (MgO)_y·(Li_{0.486}Nb_{0.514}O₃)_{1-y} 분말을 혼합기(ball-mill)로 48시

간 동안 잘 혼합한 다음 소결용 백금도가니(52x60x0.5mm)에 장전한 후 자체 제작한 전기로 속에 넣고 1°C/min로 서서히 온도를 올려 600°C에서 5시간 동안 1차 소결을 하였다. 1차 소결 후 실온까지 1°C/min로 냉각시킨 후 막자사발로 분쇄하여 분말을 만들어 다시 소결용 백금도가니에 넣고 전기로 속에서 1°C/min로 서서히 온도를 올려 1000°C에서 10시간 동안 2차 소결을 하였다. 표 2에서 Li₂CO₃의 융점은 618°C 이므로 1차 소결온도를 600°C로 하였으나 Li는 융점이 180.5°C이고 1차 소결에서 산소와 Li가 빠져 나가 Nb와 결합이 되지 않을 수 있으므로 2차 소결온도를 결정하기 위하여 온도를 변화시키면서 위의 과정을 반복하였다. 실험에서 최적 소결온도는 MgO:LiNbO₃의 peak가 생기는 X-ray 회절실험의 결과로 결정하였다. 그림 2는 (MgO)_y·(Li_{0.486}Nb_{0.514}O₃)_{1-y} 원료분말 준비과정을 보여주고 있다.

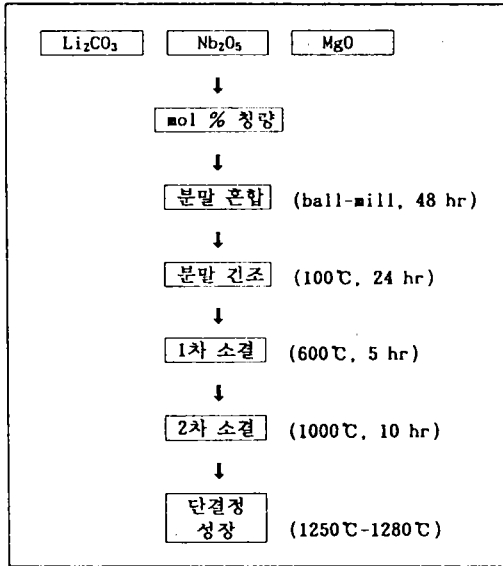


Fig 2. (MgO)_y·(Li_{0.486}Nb_{0.514}O₃)_{1-y} powder preparation for crystal growth

2] 단결정 성장

1) 고주파로 및 노심부

결정성장은 도가니안의 내용물을 충분히 녹일 수 있고 온도조절이 비교적 쉬우며 온도편차를 균일하게 할 수 있는 고주파 유도 가열로로 백금 도가니를 피가열체로 한 Czochralski법으로 하였다. 단결정 성장시 성장온도를 일정하게 유지하는 일은 대단히 중요하다. 본 실험에 사용한 고주파로는 입력전압 215V, 최대출력 7.5kW, 가열주파수 2.5kW 이며 입력전압의 편차를 감소시키기 위하여 자동전압조정기(AVR, 215V, 50A)를 사용하여 불안정한 입력전압을 안정시켰다. 양질의 단결정을 성장시키기 위하여 성장온도 부근의 온도 안정성이 필요하다. 그래서 입력전압의 변동이나 온도 변화등을 민감하게 제어할 수 있도록 A/D 변환기(converter)와 step 모터를 부착하여 컴퓨터로 자동조절 할 수 있는 성장장치를 제작하였다. 백금도가니의 온도측정을 위해서 PR 열전대(Pt:87%, Rh:13%)를 도가니의 아래부분에 부착하였으며 열전대의 기전력은 온도계의 증폭회로에서 증폭되어 A/D 변환기를 통하면서 analog 신호가 digital 신호로 변환되어 컴퓨터로 읽어진 온도로 환산되어 진다. 이때 환산온도와 설정온도를 비교하여 차이는 만큼을 출력제어용 가변저항기가 step 모터를 조절하여 고주파의 입력전압이 자동조절 되어진다. 이와같이

Table 2. Melting & boiling point of some elements and compounds

| | 융점(°C) | 끓는점(°C) |
|---------------------------------|--------|---------|
| Li | 180.5 | 1336 |
| Nb | 2468 | 4927 |
| Mg | 650 | 1107 |
| Li ₂ CO ₃ | 618 | - |
| Nb ₂ O ₅ | 520 | - |
| MgO | 2800 | - |

본 실험실에서 사용한 자동화된 온도 조절장치는 $\pm 1^\circ\text{C}$ 까지 미세하게 조정 할 수 있다. 그림 3은 자동화된 단결정 성장장치의 개략도이다.

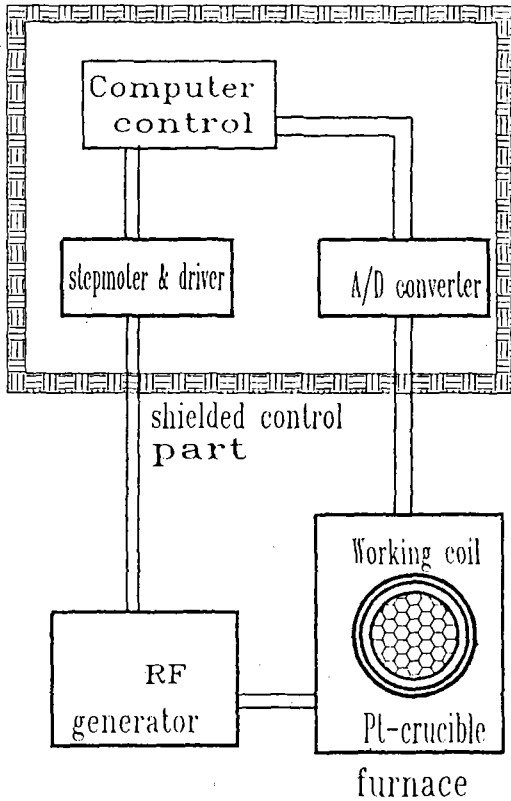


Fig 3. Schematic diagram of the automatic system used in crystal growing system.

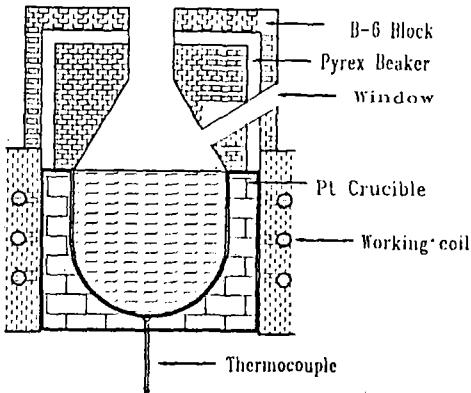


Fig 4. Arrangement of furnace

노심부의 유도코일(induction coil)과 도가니의 형태는 용액상부의 온도분포 및 도가니내에 있는 용액에 관계된다. 도가니를 유도발열 시키기 위한 내경 110mm, 높이 120.6mm인 원통형 유도 가열로는 직경 12.6mm 구리관으로 10회 감았다. 구리관의 열손상을 방지하기 위해 관 내부에 냉각수를 흘렸다. 용점에서 원료의 부피변화와 냉각시 남은 용액의 고체화로 인한 도가니의 변형을 막기 위해 두께가 0.8mm인 백금 도가니(36x50x0.8mm)를 사용하였다. 결정성장시 미세한 온도분포를 조절하기 위해서 after heater를 설치하기도 하나 본 실험에서는 단열체인 내화벽돌(B-6)과 pyrex 유리(1500 $^\circ\text{C}$)를 도가니의 상부에 씌워 온도변화를 최소화 하였다. 그림 4는 노심부와 노심부 상부의 형태를 나타낸 것이다.

2) 인상 및 회전장치

그림 5는 인상 및 회전장치를 나타낸 것이며 결정성장시 인상 및 회전장치는 단결정의 금(crack), twin domain 및 기포가 발생하는 원인이 되므로 인상 및 회전 속도를 고려하여야 한다. 종자봉을 인상시키기 위한 인상모터는 전류로 조절되며 결정성장은 0~5 mm/hr비로 하였다. 백금도가니 내부 용액의 균일한 분포를 유지하기 위하여 회전모

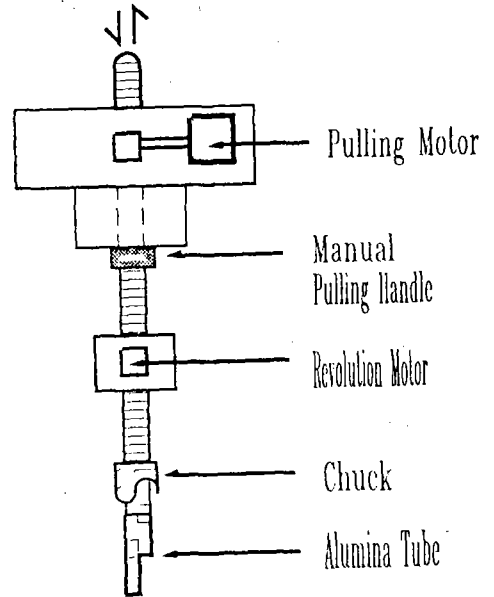


Fig 5. Pulling and rotating system

터는 저속모터를 사용하였으며 종자봉의 회전속도는 0~50 rpm 범위내에서 조정될 수 있다.

3) 종자결정 및 단결정 성장

종자결정을 얻기 위해서 최초로 백금봉을 용액속에 담고 결정을 성장시켜 그 중에서 양질의 부분을 절단하여 종자로 사용하는 방법이 일반적으로 알려져 있으나 본 실험에서는 먼저 순수한 LiNbO₃(Li/Nb=0.486) 단결정을 c축 방향으로 잘라 MgO:LiNbO₃ 결정의 최초성장을 위한 종자결정으로 사용하였다. y=2.5 mol%인 MgO:LiNbO₃ 결정의 성장은 y=0인 MgO:LiNbO₃ 결정을 잘라 최초성장을 위한 종자결정으로 사용하였으며 앞의 경우와 같이 반복 성장시켜 MgO:LiNbO₃(y=0, 2.5, 5.0, 7.5, 10.0 mol%)결정을 얻었다. 이렇게 성장된 결정들은 편광현미경의 conoscope 상을 관찰한 다음 single domain으로 잘 성장된 결정을 절단하여 MgO:LiNbO₃ 결정성장을 위한 최종 종자결정으로 사용하였다.

종자결정은 성장시키고자 하는 방향과 나란하게 직육면체 형태(12 × 2 × 2 mm)로 절단한 후 백금선(φ=0.4mm)으로 백금봉에 고정하여 회전시키면서 용액표면에 최대한 접근시킨다. 종자봉을 용액에 담기전에 모터의 회전수, 인상속도 등을 고려하고 회전축이 대류중심에 놓이도록 조정한다.

도가니속의 고체용액은 고주파로의 계속된 가열로 용점보다 낮은 온도에서 도가니 가장자리 부분부터 녹기 시작하여 다 녹고나면 대류가 일어나고 대류중심이 보이기 시작한다. 이 온도에서 7~8℃ 정도 더 올려 이때의 온도를 성장 최소온도, 여기서 +5℃를 성장 적정온도로, +10℃까지를 성장 최대온도로 설정해 놓는다.

종자결정을 용액 속에 담글 때 온도가 너무 높으면 종자결정이 용액에 녹게되며 온도가 너무 낮으면 용액에 결정이 너무 많이 붙게되므로 용액의 온도를 성장 적정온도로 유지시키면서 종자봉을 담구어 용액과 종자결정의 평형점이 형성되도록 30분 정도 회전만 시킨다. 결정성장시에는 온도변화, 인상속도, 회전속도를 잘 조절하여야만 양질의 단결정을 성장시킬 수 있다.

성장결정의 외형은 그림 6과 같이 머리, 목, 어깨, 몸통으로 구분하여 성장하게 된다. A는 머리의 윗부분으로 인상이 없게 회전해 의해 종자결정에 둥근테가 생기고 ridge가

보이기 시작한다. 손톱정도의 크기가 되면 인상하면서 온도를 올리고 B의 머리 아랫부분을 만든다. A, B의 머리부분은 백금도가니 용액속의 불순물을 제거하는 목적도 있고 앞에서 설정한 설정온도를 수정하여 결정 성장온도를 재결정 할 수 있다. C 부분은 성장 최대온도를 유지하면서 머리보다 1/2 되게해서 dislocation, 밀도 등을 감소시킨다. D는 어깨부분으로 용액의 온도를 낮추고 인상속도를 줄이면서 단결정의 크기를 조절할 수 있다. D, E 경계점에서 온도를 증가하고 인상속도를 높이면서 몸통의 크기를 조절한다. 온도를 증가 시키든지 또는 인상속도를 높이면 결정이 잘리는 경우도 있고 온도를 감소 시키거나 인상속도가 느리면 몸통이 크게 되는 경우도 있다. 앞에서 설정된 결정 성장온도와 인상속도, 회전속도 등을 고려하여 적당한 조건을 찾아서 결정을 성장시켜야 한다.

E 부분은 몸통부분으로 최대온도를 유지하면서 인상속도와 회전속도를 최적의 조건으로 결정을 성장시킨다. 성장 최대온도를 유지하지 않으면 온도의 기울기 곡선이 외부조건이나 용액의 양 등으로 인해 변화가 생겨 낮은 온도로 내려갈 경우 용액이 굳어지는 경우가 있으므로 최소한 성장 중간온도와 최대온도를 유지하여야 한다. 성장 최대온도를 유지하다가 몸통이 크지는 경우 1℃/hr으로 온도를 올리고 몸통이 작아지면 1℃/hr으로 온도를 감소시키는 과정을 번갈아 하면서 외형이 적당하게 결정을 성장시킨다.

E의 아랫부분 성장시 용액의 양이 줄어들면서 온도가 조금씩 상승하게 되므로 전압을 낮추어 온도를 내려 주어 야한다. 그러나 도가니의 용액이 너무 작은 경우에는 몸통과 도가니 밑부분이 닿거나 온도가 갑자기 내려가는 경우도 있으므로 온도를 올려주면서 성장시켜야 한다.

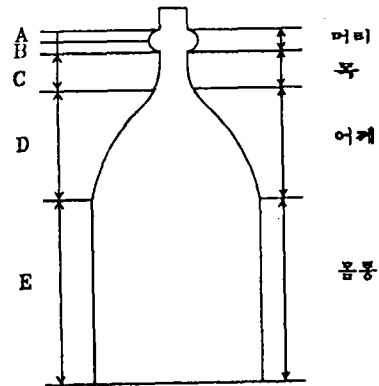


Fig 6. Shape of grown crystal.

성장이 완결된 결정은 용액과 분리하기 위해서 성장온도에서 +10°C까지 온도를 올리고 인상속도를 증가하면서 분리하는 방법과 손으로 인상장치를 들어올려서 분리하는 방법이 있는데 어느 방법이나 용액과 단결정을 확실하게 분리하는 것이 중요하다. 분리된 단결정은 아직 완성된 것이 아니므로 급격한 온도감소에 의하여 결정에 금(crack)이 가므로 성장장치에서 냉각속도를 30°C/hr로 적당히 조절하여 실온까지 내려야 한다.

4) 결정의 관찰 및 분석

결정의 질을 판단할 수 있는 것에는 외형적 관찰로서 금(crack), 기포의 유무, 표면의 형태등 산화물 단결정의 투명도에 따라서 판단할 수 있는 방법이 있다. 더 정확하게 판단하기 위하여 결정의 쌍정형성, etching, grain boundary, dislocation 등과 같은 micro structure 등을 조사하여야 한다. 본 실험에서 결정의 질은 외형적으로 결정의 색깔, 금, 기포 유무를 관찰하였으며 저속절단기로 두께 1.5mm 정도 되게 c-plate 시료로 절단하여 사포(# 1200)와 알루미나 분말(0.2μm)로 연마한 후 편광현미경의 conoscope상에 의한 결정의 twin 현상을 관찰하였다.

3] 단결정의 밀도측정

Mol% 첨가량에 따른 MgO:LiNbO₃ 결정의 구조변화를 알기위해 성장시킨 결정을 1090°C의 전기로 속에서 24시간 동안 열처리 한 다음 밀도를 측정하였다. 그림 7과 같이 Archimedes의 원리를 이용한 공기중과 물속에서 결정의 무게를 측정하여 식 $S=W/(W-W')$ 에 대입하여 밀도값을

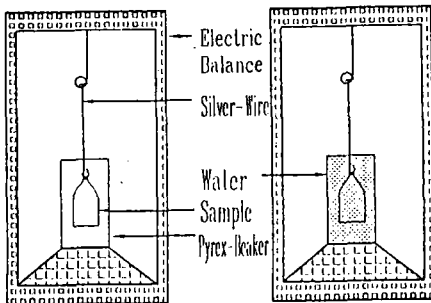


Fig 7. A schematic drawing of the MgO:LiNbO₃ density measurement by Archimedes principle.

구하였다. 여기서 S는 MgO:LiNbO₃의 비중이고, W, W'는 각각 MgO:LiNbO₃의 공기중과 물속에서의 무게이다.

3. 결과 및 논의

1] 원료분말의 X-ray 분석

MgO:LiNbO₃ 단결정을 성장시키기 전에 소결이 완료된 원료분말로 X-ray 회절실험을 하여 화합물이 MgO:LiNbO₃ 인지를 확인하였다. 실험에서 사용한 X-ray diffractometer (Rigaku kenki, GDX-1193A, Japan)는 Ni filter가 부착된 Cu-target(1.5406Å)를 source로 사용하였으며 target 가속 전압은 30kV, filament 전류는 25mA로 하였다. Scan speed는 1°/min, scan mode는 10° - 90°까지 0.01°간격으로 step scan 하였으며 매 step마다 2초 동안 유지시간을 주었다.

MgO:LiNbO₃ 단결정을 성장시키기 전에 먼저 원료분말인 Li₂CO₃, Nb₂O₅, MgO중에서 가장 낮은 온도에서 녹는 원료분말의 온도에서 부터 시작하여 100°C 간격으로 소결하여 X-ray 실험을 하였다. 각 소결온도에서 X-ray의 peak치를 조사하여 처음 혼합상태의 peak가 사라지는 온도를 MgO:LiNbO₃ 성장용 원료분말의 소결온도로 결정하였다. 이와 같은 과정에 따른 소결온도는 각각 600°C, 1000°C 이었다.

성장이 완료된 MgO:LiNbO₃ 단결정 중 일부분(≈ 100mg)을 막자사발로 분쇄하여 X-ray 회절 실험을 하였다. 그림 8은 MgO의 mol%에 따른 MgO:LiNbO₃의 X-ray 회절실험 결과이다. 그림에서 보는 바와 같이 MgO를 10.0 mol%까지 첨가하여도 X-ray 회절 peak의 위치가 거의 변하지 않고 있다. L.J.Hu⁶⁾의 실험결과에 의하면 MgO 첨가량에 따른 a,c 격자상수는 25 mol% 까지 증가하고 다시 30 mol% 까지 감소하고 있다. 또한 MgO 첨가량에 따른 X-ray 회절실험 결과 25 mol%까지는 회절무늬의 변화가 거의없고 25mol% 이상일 때 25° 근방에서 조그마한 peak가 나타나고 있다. 이 peak는 격자 strain의 relaxation에 의한 것으로 2차상 형성에 의한 것으로 해석하고 있다. MgO 첨가에 X-ray 회절실험 결과 25 mol%까지 회절무늬의 변화가 거의 없는 이현상은 격자상수 변화와 함께 앞으로 더 자세한 연구가 필요하다.

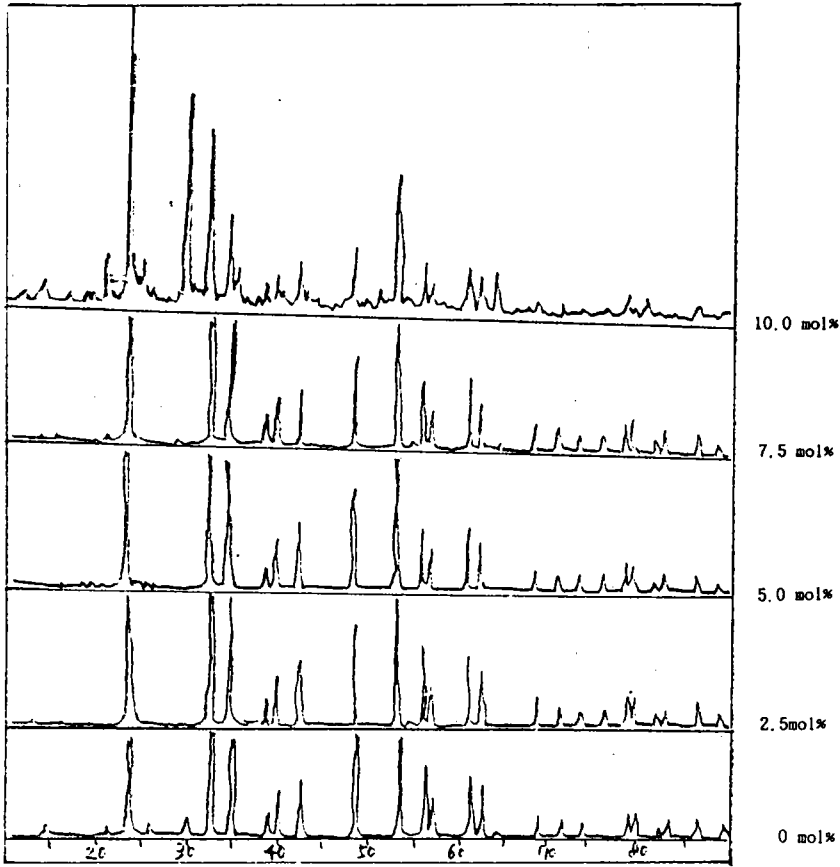


Fig 8. X-ray diffraction pattern of the undoped and doped MgO:LiNbO₃ crystals.

2] 단결정 성장 및 관찰

본 연구에서 성장시킨 MgO:LiNbO₃ 단결정은 소결조건, 인상 및 회전속도, 성장조건등이 순수한 LiNbO₃ 단결정과 별차이를 보이지 않았으나 용점은 MgO의 첨가량이 증가할 수록 다소 높아졌다. 정확한 용점은 differential thermal analysis(DTA) 실험을 하지않아서 측정할 수 없었으나 AVR 입력전압이 MgO 첨가량의 증가에 따라 증가하므로 용점이 다소 높아지는 것을 알 수 있었다.

표 3에서 MgO:LiNbO₃ 단결정의 용점은 L.J. Hu등이 DTA로 측정한 것이다.¹⁶⁾ 성장된 결정들의 크기는 직경 15~20mm, 길이 20~30mm 정도이고 성장방향은 c축이다. 성장결정들의 색깔은 MgO의 mol%가 증가할수록 황적색에 가깝고 1090°C에서 24시간 동안 열처리 했을 때 색깔은

연노란색으로 변하였다. 이것은 결정성장시 빠져나간 산소의 빈자리가 고온에서 열처리하는 동안 공기중의 산소에 의해 채워졌음에 기인한 것으로 생각된다.

결정성장을 위한 최적 성장조건은 인상속도 2.85~3.25mm/hr, 회전속도 15rpm, 냉각온도율이 30°C/hr 이었으며 냉각 온도율을 너무 빨리하면 결정에 금(crack)이 가는 경우도 있었다. 회전속도가 15rpm으로 고정된 상태에서 인상속도가 2.025mm/hr일 때 ridge가 6개 생겼으며, 인상속도를 2.85mm/hr 이상 하였을 때 ridge가 3개 생겼다. 특이한 것은 MgO를 10.0 mol% 첨가한 단결정은 회전속도를 15rpm으로 고정하고 인상속도를 2.025mm/hr 으로 하였을 때 ridge가 2개 생겼다. 이것은 MgO의 10mol% 첨가 효과가 외형적으로 나타난 것으로 생각된다. 그러나 성장속도에 따라 ridge의 수가 변하는 이유를 아직 정확히 해석되지 않고있다. 그림 9는 성장된 MgO:LiNbO₃ 단결정과 c축 방향에 수직으로 절단한 c-plate 시료들을 보여주고 있다.

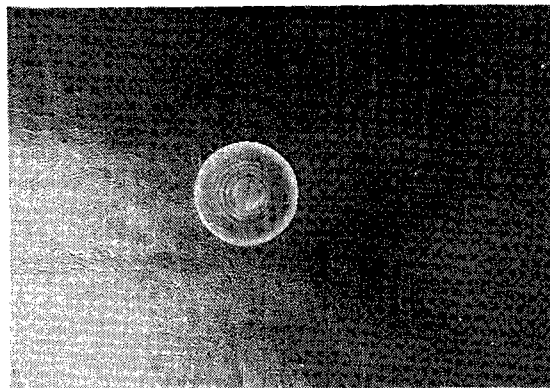
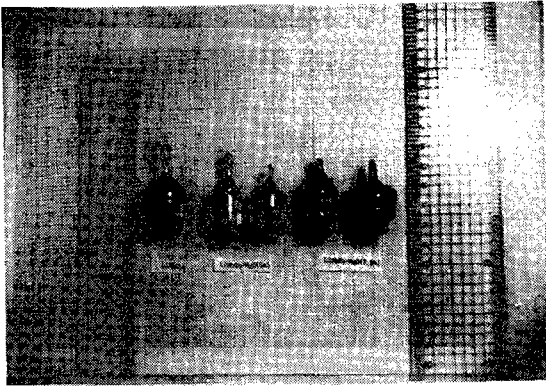


Fig 9. Photographs showing MgO:LiNbO₃ crystals and the c-plate wafer (The labeled numbers were the mol% of MgO in the melts and show annual ring in wafer).

Table 3. Growing condition of MgO:LiNbO₃ crystals.

| MgO mol% | 용점(°C) ⁽²⁸⁾ | 인상속도 (mm/hr) | 회전속도(rpm) | 냉각온도율 (°C/hr) |
|-------------------|------------------------|--------------|-----------|---------------|
| 0(stoichiometric) | - | 2.10 | 15 | 30 |
| 0(congruent) | 1270 | 2.65 | 15 | 30 |
| 2.5 | 1274 | 2.65 | 15 | 30 |
| 5.0 | 1279 | 2.50 | 15 | 30 |
| 7.5 | 1280 | 3.50 | 15 | 30 |
| 10.0 | 1284 | 2.90 | 15 | 30 |

Table 4. Measured density value of MgO:LiNbO₃ with different MgO.

| MgO mol% | 측정 값(열처리후) |
|-------------------|-----------------|
| 0(stoichiometric) | 4.6365±0.00131 |
| 0(congruent) | 4.63899±0.00138 |
| 2.5 | 4.63428±0.00131 |
| 5.0 | 4.63521±0.00055 |
| 7.5 | 4.63458±0.00053 |
| 10.0 | 4.63176±0.00138 |

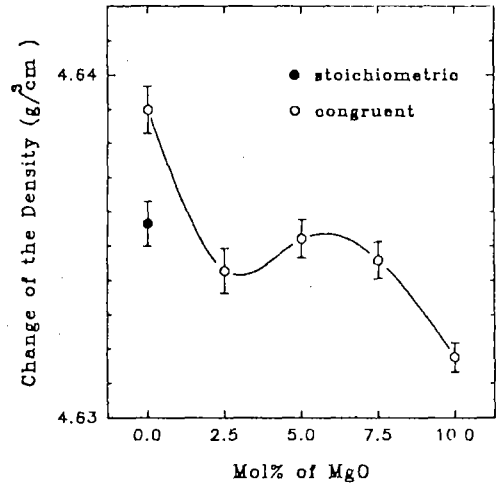


Fig 10. Density of MgO:LiNbO₃ with different MgO.

순수한 LiNbO₃에는 없는 등근 원무늬(annual ring)가 MgO를 첨가한 c-plate 시료인 경우 그림 9와 같이 나타났다.

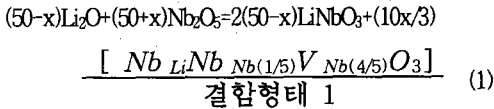
이것은 MgO를 첨가하여 성장시킨 모든 결정들을 c-plate로 절단할 때 정확한 중심원을 그리며 나타난다. 이 현상은 결정성장시 공기중의 산소분위기에 의한 용액상태에서 MgO가 균일하게 분포되어 있지 못하기 때문에 나타난 현상으로 해석되며 이 현상의 제거를 위하여 여러가지 방법으로 성장조건을 변화시키면서 조사하였으나 아직 해결 하지 못하였다. 현재 1050°C-1090°C 근방의 공기 분위기에서 1-2주 동안 annealing 하였을 때 이 현상이 상당히 줄어들었다. 최근 S. Kimura¹⁷⁾ 등이 1300°C 근방의 용융상태에서 MgO:LiNbO₃의 밀도와 점성도(viscosity)연구에 의하면 결정 성장시 백금 도가니 내의 MgO:LiNbO₃ 용액이 주위공기중에 있는 산소의 압력차에 따른 grain boundary 형성 및 MgO의 균일분포에 영향을 받는 것으로 해석하고 있다. 이 현상을 제거하기 위하여 산소 분위기가 아닌 질소 분위기 속에서 MgO:LiNbO₃ 단결정을 성장시켜 보면 알 수 있을 것이다. 표 3은 본 연구에서 사용한 MgO:LiNbO₃ 단결정 성장조건들을 정리한 것이다.

3] 단결정의 밀도

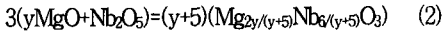
표 4는 MgO:LiNbO₃ 단결정의 밀도를 측정한 값이다. 그림 10은 표 4의 결과를 MgO의 첨가량에 따른 밀도 변화

식에 의한 점 결함(point defect) 모형의 변화가 생기는 것을 알 수 있다.

제한된 모형의 형태로 congruent한 LiNbO₃는 (Li₂O)_{50-x}(Nb₂O₅)_{50+x}의 성분식으로 주어진다. 여기서 x는 Nb₂O₅가 stoichiometric(x=0)한 상태보다 초과되어 있음을 나타낸다. 본 연구에서 congruent한 LiNbO₃인 경우 x=1.4이며 초과한 Nb₂O₅의 Nb 원자는 부족한 Li 원자 자리를 점유하여 Li가 부족한 고유결함상태를 형성한다. 이때 화학방정식은 다음과 같다.



고유한 결함을 결함형태 1이라 나타내자. congruent한 LiNbO₃는 2(50-x)개의 완전한 격자를 가지고 10x/3개의 격자 결함형태 1를 가진다. 결정에 MgO를 첨가함에 따라 MgO와 초과한 Nb₂O₅가 결합하여 처음 Li 자리를 점유한 Nb 원자의 결함들이 포함된 외부적 결함(extrinsic defect) 형태를 형성한다. 이때 결합 화학식에 기초하면 다음과 같은 화학방정식이 완성된다.



이것은 결합구조가 MgO 첨가량 y에 의하여 변형되고 Mg양의 변화에 따라 결정에는 많은 결함형태가 존재하며 이 과정은 매우 복잡하게 나타난다.

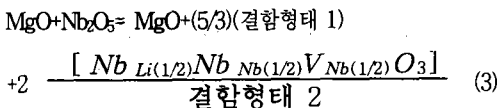
그렇지만 결정학을 기초로한 기본원리는 다음과 같이 표현된다.

① 결정들은 국소적으로 전기적인 중성화를 유지하여야 한다.

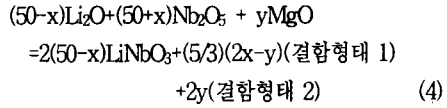
② 불순물 첨가에 따른 결정의 결합에너지는 최소가 되는 에너지 분포로 불순물이 배치된다.

③ 격자의 찌그러짐이 최소화되는 방향으로 불순물이 첨가된다. 그러므로 결정내에 매우 큰 결함 덩어리는 존재하지 않는다.

위의 조건을 만족시키는 간단한 몇가지 결함형태만이 결정에서 MgO양의 변화에 따라 형성된다. 이때 MgO 첨가가 가능한 결합의 형태는 다음 화학방정식으로 유도된다.

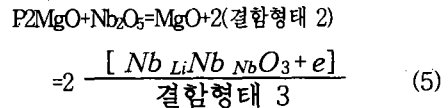


여기서 새로운 결함은 결함형태 2로 나타내었다. Nb₂O₅ 한 개 분자와 합쳐진 MgO는 5/3가 결합 형태 1에서 결함형태 2로 변형된다. 만약 MgO의 첨가량이 증가하면 다음과 같은 화학방정식이 얻어진다.

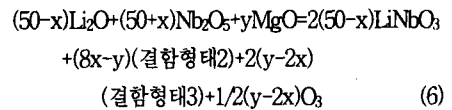


MgO가 증가할수록 결함형태 1은 감소하고 결함형태 2가 증가한다. MgO의 양이 Nb₂O₅양을 초과하면 결정에서 결함형태 1은 사라지고 완전한 결정과 결함형태 2만 남는다. 이때 MgO의 첨가율은 Mg=2x/(100+2x) (=2.724 mol%, x=1.4)이다.

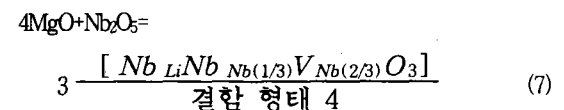
MgO 증가에 따라 가능한 다른 결함은 Li가 부족한 결함형태 1를 Mg가 점유하므로 생긴다.



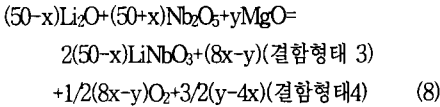
여기서 Mg_{Li}Nb_{Nb}O₃는 Li⁻¹자리에 Mg²⁺가 점유함으로 전기적 양성(electropositive)이고 결정학의 조건중 국소에서 전기적 중성을 유지하여야 하므로 어떤 방법이든 주위에 있는 전자들을 포획하여야 한다. 이것이 결함형태 3이다. MgO를 첨가함에 따라 위의 방정식에서 2개의 결함형태 2가 2개의 결함형태 3으로 변형되고 이때 화학방정식은



이다. MgO양이 증가함에 따라 결함형태 2는 감소하고 결함형태 3은 y=4x까지 증가한다. 이때 결정은 결함형태 2가 사라지고 완전한 격자와 결함형태 3만이 나타나며 Mg=x/(25+x) (=5.30 mol%, x=1.4)이다. 만약 MgO가 결정에 더 첨가되면 Li 빈자리는 없어지고 Mg가 Nb자리를 점유한다. 이때 가능한 결함형태의 화학방정식은



가 된다. 새로운 결합을 결합형태 4라 한다. 이때 초과된 Mg, Nb, O가 결합되어 $Mg_4Nb_2O_7$ 이라는 새로운 화합물을 형성한다. 이때 화학 방정식은



이다. MgO가 증가함에 따라 결합형태 3은 감소하고 결합 형태 4는 $y=8x$ 까지 증가한다. 그러나 완전한 격자와 결합 형태 4는 $Mg=x/(25+2x)$ ($=10.07 \text{ mol\%}$, $x=1.4$)까지 유지된다. 위에서 논의한 결합모형과 결합형태를 표 5에 정리하였다. 표 5에서 보면 MgO의 첨가량이 2.7 mol%, 5.3 mol%, 10.1 mol% 증가함에 따라 4가지의 결정결합 형태로 변하고 있다. 또한 밀도측정과 결정결합 모형에 의하면 약 5.3 mol%의 MgO를 첨가 하였을 때 물성이 급격히 변하는 threshold현상이 나타남을 보여주고 있다. MgO의 첨가량이 이 threshold를 초과하면 Nb자리에 $Mg^{2+}(Mg_{Nb})$ 가 나타나고 이것이 결정에서 주위의 이온들과 작용하여 물성이 급격히 변하는 주 원인으로 해석된다. 결정결합 모형에서 Mg^{2+} 는 Nb^{5+} 와 전하수, 이온반경등에서 차이가 있으므로 실제로 Nb자리를 점유하는 것은 매우 어려운 것처럼 보인다. 그러나 congruent한 $LiNbO_3$ 에 나타나는 본래의 격자결합 상태때문에 Mg가 Nb자리를 점유하는 것을 가능하게 한다. 과연 내부적으로 무슨 작용에 의하여 Nb자리에 Mg를 형성하여 안정된 결정구조를 만드는지는 이론적으로 더 연구 하여야 할 과제이다. 이 결과는 MgO 첨가에 따른

Table 5. Defect model of $MgO:LiNbO_3$ of crystals with MgO concentration.

| MgO 첨가율 | 결합 형태 |
|---------------------------------------|---------|
| $[MgO]=0$ | 1 |
| $0 < [MgO] \leq 2.7 \text{ mol\%}$ | 1 and 2 |
| $2.7 < [MgO] \leq 5.3 \text{ mol\%}$ | 2 and 3 |
| $5.3 < [MgO] \leq 10.1 \text{ mol\%}$ | 3 and 4 |
| $[MgO] \geq 10.1 \text{ mol\%}$ | 4 |

| 결합 형태 | 결정결합 화학식 |
|-------|--|
| 1 | $[Nb_{1.1}Nb_{0.9}(1/5)V_{0.5}(1/5)O_5]$ |
| 2 | $[Mg_{Li(1/2)}Nb_{Li(1/2)}V_{Nb(1/2)}Nb_{Nb(1/2)}O_5]$ |
| 3 | $[Mg_{Li}Nb_{Nb}O_5 + e] \cdot (1/2)O_2$ |
| 4 | $[Mg_{Li}Mg_{Nb(1/3)}Nb_{Nb(2/3)}O_5]$ |

Tc 변화, 흡수계수, Raman 산란, NMR등의 물성을 측정하여 threshold 효과로 해석하면 Mg, Li, Nb 원자들의 자리 점유도와 광학적 응용의 유용성에 대하여 알수 있을 것이다.

4. 결론

실온에서 강유전체인 $LiNbO_3$ 에 MgO를 mol%로 첨가한 $MgO:LiNbO_3$ 단결정을 성공적으로 성장시켜 X-ray 회절실험, 밀도를 측정하여 MgO mol%에 따른 $MgO:LiNbO_3$ 의 결합모형을 조사하였다. 결정성장 조건과 방법은 순수한 $LiNbO_3$ 와 거의 같았다.

1) 성장시킨 단결정의 길이는 20~30mm이고 직경은 15~20mm이며 편광현미경의 conoscope상에서 일축성 결정임을 확인 하였다. 성장시킨 $MgO:LiNbO_3$ 단결정의 색깔은 MgO의 mol%가 증가할 수록 황적색에 가깝고 24시간 동안 열처리 하였을 때 색깔은 연노란색으로 변화 하였다.

2) $MgO:LiNbO_3$ 단결정을 c축에 수직방향으로 절단하였을 때 순수한 $LiNbO_3$ 단결정인 경우 나타나지 않던 등근 원무늬가 MgO가 첨가된 결정에서 선명하게 나타났다. 이 현상은 공기 분위기에서 $MgO:LiNbO_3$ 결정성장시 공기중에 있는 산소가 고온의 용융상태의 $MgO:LiNbO_3$ 에 미치는 압력차가 성장된 결정에서 grain boundary 형성 및 MgO의 균일분포에 영향을 주는 것으로 해석된다.

3) Congruent한 $LiNbO_3$ 결정의 밀도는 4.6390 g/cm^3 이였으며 MgO가 2.5 mol% 첨가된 단결정에서 밀도가 4.6390 g/cm^3 으로 다소 감소함을 보였다가 5.0 mol% $MgO:LiNbO_3$ 에서는 4.635 g/cm^3 로 증가하였다가 mol%가 증가함에 따라 다시 감소하고 있다. 밀도측정과 결정결합 모형에 의하면 약 5.3 mol% MgO를 첨가 하였을 때 물성이 급격히 변하는 threshold현상이 나타남을 보여주고 있다. MgO의 첨가량이 이 threshold를 초과하면 Nb자리에 $Mg^{2+}(Mg_{Nb})$ 가 나타나고 이것이 결정에서 주위의 이온들과 작용하여 물성이 급격히 변하는 주 원인으로 해석된다.

참 고 문 헌

- 1) A.A. Ballman, J.Am.Cerm.Soc. 48(1965),112
- 2) K. Nassau, H.J. Levinstein and G. M

- 3) K. Nassau, H.J. Levinstein and G. M. Loiacono, J. Phys. Chem. Solids 27(1966), 989-997.
- 4) Yuhuan Xu, "Ferroelectric Materials and Their Applications" (Elsevier Science Pub. Co., 1991).
- 5) Armin Rauber, "Current Topics in Materials Science", Vol 1 (North Holland Pub.1978).
- 6) A.M.Prokhorov, "Physics and Chemistry of Crystalline Lithium Niobate"(Adam Hilger imprint by IOP Pub. Ltd., 1990)
- 7) Izumi Tomeno and Sadao Maatsumura, J.Phys.Soc.Japn. 56(1987),163-169.
- 8) J. D. Bierlein and C. B. Arweiler, Appl. Phys. Lett.,49(15)1986,917-919.
- 9) G-G Zhong, J. Jian and Z.K. Wu, Proc.11th Int.Quant.Electroni. Conf. IEEE 80(1980),631.
- 10) D.A. Bryan, R.R. Rice, Robert Gerson, H.E. Tomaschke, K. L. Sweenen and L. E. Halliburton, Opt.Eng. 24(1985),138-143.
- 11) B.C. Grabmaier and F.Otto, J. Cryst. Growth 79(1986), 682-688.
- 12) W.Rossner, B. C. Grabmaier and W. Wersing, Ferroelectrics 93(1991),57-65.
- 13) L.J. Hu, Y.H.Chang, M.L. Hu and M.W. Chang, W.S. Tse, J.Raman Spectroscopy 22(1991),333-337.
- 14) K. Polgar, L. Kovass, I. Foldvari, I. Cravero, Sol.Stat. Comm. 59(1986),375-379.
- 15) B.C. Grabmaier, W. Wersing and W. Koestler, J.Crys.Growth, 110(1991),339-347.
- 16) L. J. Hu, Y. H. Chang, F. S. Yen, S. P. Lin, I . N. Lin, and W.Y.Lin,J.Appl.Phys 69(1991), 7635-7639.
- 17) Koji Shigematsu and Shigeyuki Kimura, Jpn.J.Appl.Phys.,31(1992),L582-L584
- 18) Qi-Ren Zhang and Xi-Qi Feng, Phys. Rew.B43(14)(1991),12019-12024.