

연속성장법(Orr's method)에 의한 LiNbO_3 단결정 성장 : (I) 결정성장을 중심으로

주 경, 오근호

한양대학교 무기재료공학과, 서울, 133-791

LiNbO_3 single crystal growth by the continuous growth method (Orr's method) : (I) On the growth process

Kyung Joo and Keun Ho Auh

Department of Inorganic Materials Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

요 약 LiNbO_3 단결정 성장을 위한 연속성장법(오근호법)을 개발하여 최적 결정성장 조건을 실험적으로 확립하였다. 최적 결정성장 조건은 성장 도가니의 제어온도가 $1190^\circ\text{C} \sim 1210^\circ\text{C}$ 일때 성장속도는 2 mm/hr, 원료 공급속도는 1.5~2.5 g/hr, 회전속도는 20 rpm이었다. 성장된 결정은 X선 회절법으로 상분석 및 성장 방위분석을 행하였고, 성장 과정중에 crack을 유발하는 overflowing에 대한 원인을 규명하였다.

Abstract A continuous growth method (Orr's method) were developed to grow LiNbO_3 single crystals. The optimum growth condition established are as follows; When the controlled temperature of a platinum crucible were $1190^\circ\text{C} \sim 1210^\circ\text{C}$, the pulling rate was 2 mm/hr, the feeding rate was 1.5~2.5 g/hr, and the rotation speed was 20 rpm. The phase and growth orientation of the grown LiNbO_3 crystals were characterized by a X-ray diffraction method. The overflowing phenomena, which induced cracking into the grown crystal during the process, was effectively suppressed by the control of the growth parameter.

1. 서 론

LiNbO_3 (LN) 단결정재료는 Ballman[1]이 1965년에 Czochralski(CZ)법에 의하여 처음

으로 성장을 한 이후로, LN 단결정의 piezoelectric, acoustic 및 electro-optic 성질이 우수함이 밝혀져 TV나 VTR의 surface acoustic wave(SAW) filter 및 resonator로 널리 응용되고 있고, 장래의 광학소자재료로 주목되고 있다.

현재 대부분의 LN 단결정은 CZ법에 의하여 생산되고[2], 최근 floating-zone(FZ)법에 의한 연구가 진행되고 있다[3]. CZ법에 의한 LN 단결정 성장에서 LN의 조성은 stoichiometric 조성과 congruent 조성이 서로 같지 않아, congruent 조성에서 벗어난 조성의 원료를 사용하여 결정을 성장하면 결정내 성장길이에 따라 조성변동이 일어난다[4]. 또한, LN 단결정은 타 결정과 다르게 도가니에 충전된 원료량의 전체를 단결정화할 수 없기 때문에, 인상된 결정 중량분 만큼 원료를 도가니에 재 충전해서 다음 결정을 인상하게 되므로 결정내 뿐만 아니라, 결정간에도 조성변동이 일어나 인상회수가 증가함에 따라 그 변동 폭이 증가한다고 하였다[4]. 한편, FZ법은 1960년대 이후에 개발된 방법[5]으로서 도가니를 사용하지 않아 오염이 없으며, melt 영역이 좁음으로 인해서 불조화 용융조성으로 성장시킬 수 있고, 휘발에 의한 조성변동이 적고, zone refining 효과를 이용한 정제효과를 얻을 수 있으나[6], 결정성장시의 성장부의 기하학적인 불안정성에 의하여 결정의 크기에 제한을 받는 단점이 있다.

본 연구에서는 연속성장방법(오근호법)[7, 8]을 응용하여 LN 단결정 성장을 육성코져 하였다. 즉, LN 입자를 원료로 하여 연속적 공급하고 용융시키고, 도가니의 하부 바닥에서 결정을 성장시켰다. 이렇게 원료의 공급이 연속적으로 결정성장으로 이어짐으로써 CZ법에서의 단점인 성장된 결정에서 조성의

변동을 억제하면서 FZ 법에서 최대 10 mm로 제한되는 직경을 넘어서 대형의 조화용 조성의 LN 단결정의 최적성장조건을 확립코자 하였다.

2. 실험 방법

2.1. 결정성장 장치

본 실험에서 사용한 연속성장장치의 개략도를 Fig. 1에 나타내었는데, 결정성장로, 원료분말공급장치, 인상 및 회전장치, 열공급장치로 radio frequency generator와 coil, 그리고 이들 장치들을 제어할 수 있는 control system으로 이루어져 있다.

원료분말공급장치는 준비된 원료입자를 0.5~10.0 g/hr까지 정밀하게 조절할 수 있고

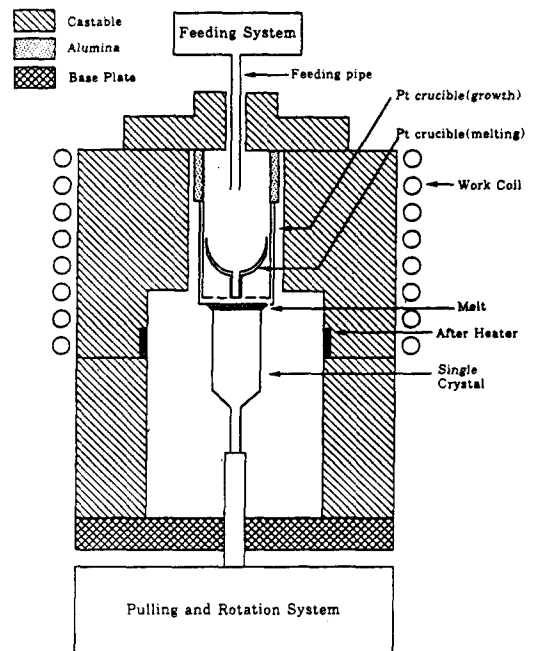


Fig. 1. A schematic diagram of the crystal growth system by Orr's method.

록 motor에 conveyer belt를 이용하여 제작하였다. 결정성장로는 용융도가니, 성장도가니, 보조발열도가니로 이루어져 있으며, 인상 및 회전장치는 회전속도가 0~50 rpm까지 가능하며, 인상속도가 저속과 고속으로 작동되면서 결정성장시 0.1~5 mm/hr까지 미세 조절할 수 있도록 제작하였다. 열공급장치는 SCR inverter type으로 최대 40kW~5kHz의 radio frequency generator와 working coil (9 turns)로 이루어져 있다.

2.2. 원료분말 제조

출발 원료로 순도 99.99 %의 LiCO₃와 순도 99.99 %의 Nb₂O₅를 사용하여 48.6 mol% Li₂O의 조화용융조성으로 칭량하여 혼합하였다. 혼합시 ethanol을 분산제로 사용하고, 우레탄이 코팅된 ZrO₂ ball을 이용하여 24동안 습식 ball milling 한 후, 이를 건조기에서 건조시켰다. 건조한 후 시료를 마뉘유발에서 다시 미분쇄한 후 1000℃에서 12시간동안 고상반응시켜 LiNbO₃ 합성하였고, 합성된 시료를 분말 X-선 회절분석으로 LiNbO₃ 결정임을 확인하였다. 합성된 분말을 원료공급장치에서 사용하기 적합한 크기 입자로 제어하기 위해서 1100℃에서 1시간동안 소결한 후 분쇄하여 1~2 mm의 입자로 만들었다. 이렇게 제조된 LiNbO₃ 입자를 본 연속성장법의 사용원료로 하였다.

2.3. 단결정성장

본 연속성장법에 의한 LiNbO₃ 단결정을 성장시키기 위한 공정도를 Fig. 2에 나타내었다. 먼저 성장도가니를 설치한 후, 종자결정이 달린 puller를 성장도가니의 성장면 중심에서 약 1 mm 정도 떨어진 상태로 회전을

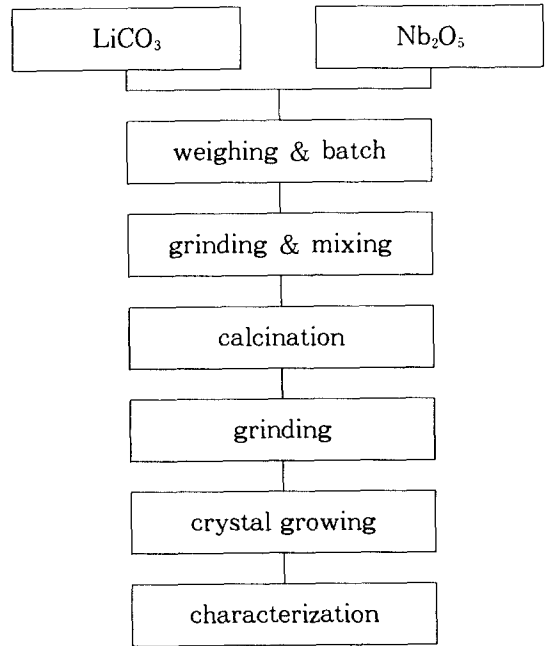


Fig. 2. A blockdiagram of growth process for LiNbO₃ single crystals by Orr's method.

시키면서 R.F. generator를 발진하여 20℃/min의 속도로 가열하여 목적하는 온도에 도달하면, 회전을 멈춘 상태로 종자결정을 상승시켜 종자결정의 일부를 용융시킨다. 종자결정이 용융되면 회전을 시키면서 원료의 공급을 천천히 시작한다. 원료가 용융되어 용액이 증가되기 시작하면 종자결정을 2 mm/hr의 속도로 하강시킨다. 원료의 공급량을 0~5 g/hr의 양으로 조절하면서 shouldering, body growing 과정으로 결정성장을 행하고 소정의 길이와 직경에 도달했을 때 원료의 공급을 중단하여 용액량을 줄이므로써 결정의 성장을 중단하고, 결정이 성장도가니의 바닥 면과 분리되었을 때 pulling down을 멈추고 회전이 계속되는 상태인 semage 단계로 하여 온도를 1100℃까지는 20℃/hr, 그 후 상온까지는 40℃/hr의 속도로 하강시켜

성장실험을 종료하였다.

결정의 성장조건을 성장도가니 제어온도, 성장속도, 원료공급속도에 대하여 최적화하고 성장된 결정에 대하여 X-선 회절분석법으로 결정상의 확인과 결정성장방위를 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. X-선 회절 분석

성장된 LiNbO_3 결정에 대한 X-선 분말 회절 분석 결과를 Fig. 3에 나타내었는데, 육성한 결정은 LiNbO_3 단일결정상임을 확인할 수 있다. 육성한 결정의 성장방위는 결정의 성장방향에 수직인 면을 X-ray Laue back-reflection 분석으로 확인하였는데, Fig. 4에 나타내었듯이 종자결정과 동일한 방향인 C 축으로 성장되었음을 알 수 있다.

3.2. 성장도가니의 구조에 관한 고찰

연속성장법에서 단결정의 성장시 형성되는 계면은

원료입자/용액/백금 plate(성장도가니)/용액/결정

의 순으로 접촉되어져 있으며, 이중 결정성장에 중대한 영향을 주는 부분은 ① 원료입자의 용융, ② 백금 plate(성장도가니)와 용액의 부착이었다. 원료 입자의 용융과정에서는 입자의 용융잠열이 가능한 한 결정의 성장면에 영향을 주지 않으면서, 용액을 성장도가니의 중심부에 유도될 수 있도록 도가니를 제작하였다. 성장도가니의 구조와 온도분포를 Fig. 5에 나타내었다. 온도분포에서 알

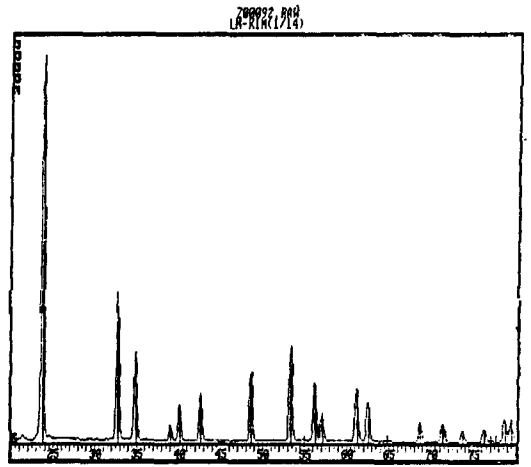


Fig. 3. X-ray diffraction peaks of the as-grown LiNbO_3 crystal.

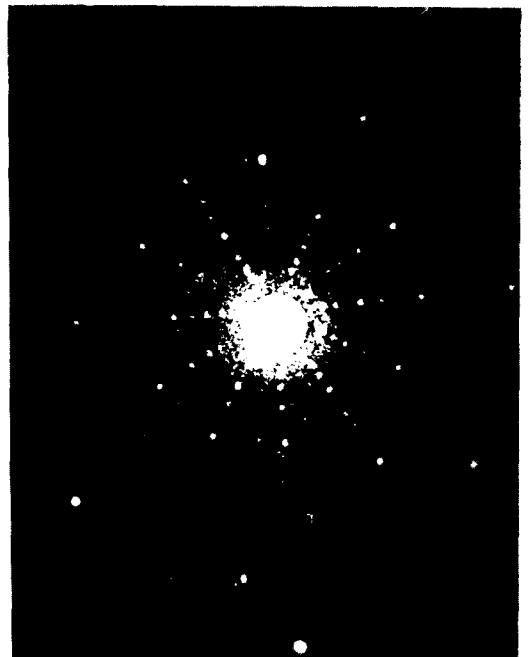


Fig. 4. Laue back X-ray reflection patterns of as-grown LiNbO_3 crystal, showing the c-axis orientation.

수 있듯이 성장도가니의 결정성장면의 온도 분포는 중앙이 온도가 높아야 종자결정의 용융이 쉬워 원활한 necking을 이룰 수 있으며, 용융도가니에 의한 용융물의 유도가 원활하게 될 수 있었다. 즉 용융도가니는 성장도가니의 고온부에서 열을 받아 중심의 유도관을 통해 성장면의 중심에 도달되도록 ID 3 mm, OD 4 mm, 높이가 7 mm인 유도관을 용융도가니 하부에 설치하였다. 또한 백금 plate(성장도가니)와 용액의 부착력을 증가시키기 위하여 성장도가니의 성장(바닥)면에 많은 모세관(ϕ 1 mm, 100 ea)을 만들었다. 그리고 성장면은 평면을 유지하므로써 회전에 의한 편심의 영향을 없게 하였다.

성장된 결정의 striation을 Fig. 6에 나타내었는데, striation이 성장도가니의 성장면과 평행하게 발달한 것으로 보아 성장되는 과정

에서 용융도가니에 유입된 용액으로 인하여 성장계면의 온도분포가 초기와는 달리 성장바닥면에 평행하게 발달되며 안정적인 양상을 나타냈으며, 이는 현 연속성장법에 가장 적합한 도가니 구조였음을 반영한다.

3.3. Overflowing에 대한 고찰

결정의 성장면에서 용액이 결정의 성장으로 발전하지 못하고 결정의 표면을 타고 흐르는 현상을 overflowing이라 한다. FZ법이나 연속성장법에서 overflowing은 자주 발생하는 일이나, 특히 연속성장법에서는 주로 3가지 중요인자에 의하여 발생하였다. 첫째는 결정성장시 직경의 제어를 하지 못한 경우인데, 이때는 용융물의 온도가 낮기 때문에 점도가 높아져 성장결정의 직경이 성장도가니

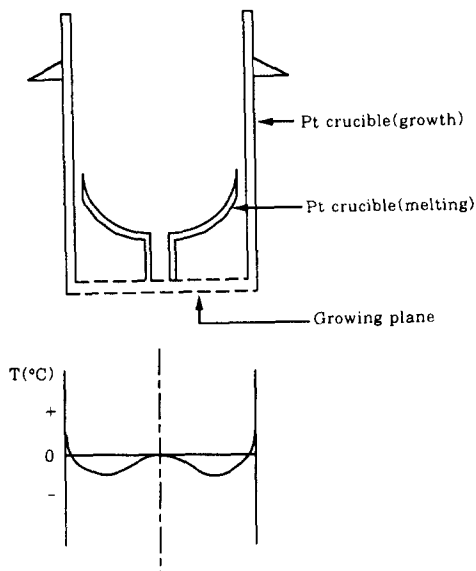


Fig. 5. A schematic drawing of the temperature distribution in the growing plane of the arrangement of the platinum crucibles.



Fig. 6. The grown striation of as-grown LiNbO_3 single crystal.

의 직경을 초과하게 되므로서, 용융물이 성장도가니의 측면 입계면에 도달되면, 측면의 고온이 직접 용액에 전달 되어 용액의 온도가 상승하여 점도가 감소되므로서 용액이 결정을 타고 흘러내리는 경우이었다. 둘째는 성장면의 온도가 너무 높아 결정성장면에서의 점도가 감소하여 성장결정의 입계면에서 공급되는 용액이 계속 결정을 타고 흘러내리는 경우이었다. 마지막으로 기계적인 진동이나 종자결정의 회전중심이 맞지 않아서 일어나는 경우가 있었다. Fig. 7의 큰 직경의 (a), (b)는 첫 번째 인자에 의한 경우이며, (d)는 두 번째 경우에 의하여 생긴 모습을 보여준다.

이와 같은 overflowing은 성장도가니 안에

용융도가니를 설치하고, 성장도가니 제어온도를 1190~1210°C, pulling rate는 2 mm/hr, 회전속도는 20 rpm으로 성장조건을 최적화 시킴으로 억제할 수 있었다.

3.4. 연속성장 조건

결정성장에 영향을 주는 인자로서 성장도가니의 온도, 원료의 공급속도, 인상속도, 회전속도 rate를 고찰하여 Table 1에 나타내었고, 성장된 결정의 실제모습을 Fig. 7에 나타내었다. 성장도가니의 제어온도에 따른 결과를 고찰하면 다음과 같다.

성장도가니는 측면에서 가열되어 바닥의 성장면으로 열이 전달되며, 또한 용융도가니

Table 1
The growth parameters of Orr's method

Specimen No.	Growth Temp. (°C)	Feeding rate (g/hr)	Pulling rate (mm/hr)	Rotation (rpm)	Remarks
LN-1	1170	1~5	4.3	19	<ul style="list-style-type: none"> • Over flow • Without diameter control • Cracking • Dark brown
LN-2	1175	1~5	3.1	20	<ul style="list-style-type: none"> • Over flow • Without diameter control • Cracking • Dark brown
LN-3	1190	1.5~2.5	2	20	<ul style="list-style-type: none"> • Diameter control • Minor cracking • Dark brown
LN-4	1210	1.5~3	2.8	14	<ul style="list-style-type: none"> • Over flow • Diameter control • Brown • Cracking

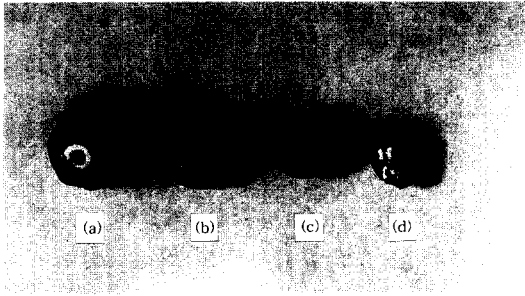


Fig. 7. As-grown LiNbO₃ crystals by Orr's method at the different control temperatures ; (a) 1170°C, (b) 1175°C, (c) 1190°C and (d) 1210°C.

의 하부가 성장도가니의 중앙에 위치하므로 바닥면의 온도는 중심과 모서리가 높고, 그 사이의 영역은 다소 온도가 낮은 상태를 나타내었다. 성장도가니의 제어온도가 1170°C 이하에서는 종자결정이 녹아서 necking은 이루어지나 성장되어 가는 동안 용액유지에 필요한 온도를 유지하지 못하므로 결정이 shouldering과정에서 얼어, 회전에 의하여 고화된 용융물이 부서져 내리는 양상을 나타내었다. 제어온도가 1170~1190°C사이의 영역에서는 원료의 용융이 잘 일어나나 용융물의

점도가 커서 결정의 직경제어가 불가능하였고, 결정의 직경이 도가니의 직경에 도달하게 되면 성장도가니 측면에서의 온도증가로 용액의 overflowing이 발생하였다. 1210°C 이상의 제어온도에서는 용액의 점도가 감소하여 성장도가니와 접촉된 임계 결정성장부분에서 계속적 overflowing이 발생하였다. 1190°C~1210°C사이의 제어온도에서는 원활한 결정성장이 이루어 졌으며, 이때의 성장단계별 조건변화를 Table 2에 나타내었다. 또한, 회전력에 의해 영향은 용액내의 농도구배를 완만하게 해주고 온도의 균일성을 유지할 수 있었으나, 회전에 의한 원심력으로 인해 용액의 overflowing을 유발하기도 하였다. 본 실험에서는 20 rpm의 회전속도가 적합한 조건이었음을 실험적으로 알아내었다.

인상속도 및 원료공급속도는 용액대의 길이증가에 직접적으로 작용하므로, 일정온도에서 결정의 직경변화에 직접적으로 작용하였다. 인상속도와 원료공급속도(VE)의 변화에 따른 영향을 Table 3에 나타내었다.

연속성장법에서 성장되는 결정의 직경은 도가니 직경의 1/2~2/3 사이의 크기가 실험적으로 overflowing이 발생하지 않으면서 결

Table 2

The controlling procedure for the crystal growth by Orr's method

Step	Case			
	Control temperature (°C)	Feeding (g/hr)	Pulling (mm/hr)	Rotation (rpm)
Semage	1100	×	×	20
Tailing	1190	×	2	20
Body growing	1192	1.5~2.5	2	20
Shouldering	1192	1~2	2	20
Necking	1190	0	2	20

Table 3

The relationship between the pulling rate (V_p) and the feeding rate (V_f)

Condition	Result	Application
$V_p \gg V_f$	Lack of melts Decrease in diameter	Necking, tailing
$V_p \approx V_f$	Normal	Body growing
$V_p \ll V_f$	Increase in diameter	Shouldering

정성장을 이룰 수 있는 적합한 크기였다.

4. 결 론

1) 연속성장법(Orr's method)에 의하여 직경 14 mm, 길이 23 mm의 LiNbO_3 단결정을 성공적으로 육성하였다. LiNbO_3 단결정 성장시 최적의 성장조건은 control온도가 $1190^\circ\text{C} \sim 1210^\circ\text{C}$, pulling rate는 2 mm/hr, 원료공급속도는 1.5~2.5 g/hr, 회전속도는 20 rpm이었다.

2) 결정의 성장시 용융도가니를 성장도가니내에 설치함으로써 원료의 용융잡열에 의한 효과를 감소시키면서 성장면의 수평적 온도구배를 안정화시킬 수 있었다.

3) 결정성장중에 용액이 성장결정을 타고 흐르는 overflowing의 조건을 실험적으로 규명하여 overflowing을 감소시키므로써 양질의 LiNbO_3 단결정을 성장시킬 수 있었다.

참 고 문 헌

- [1] A.A. Ballman, J. Amer. Ceram. Soc. 48 (1965) 112.
- [2] S.J. Kan, M. Sakamoto, Y. Okano, K. Hoshikawa and T. Fukuda, J. Crystal Growth 119 (1992) 215.
- [3] 고정민, 조현, 김세훈, 최종건, 오근호, 한국결정성장학회지 5 (1995) 318.
- [4] 이성국, 이상학, 윤의박, 한국결정성장학회지 1(2) (1991) 71.
- [5] T. Misutani, K. Matsuni, H. Makino, T. Yamamoto and T. Kato, NEC Research & Development 33 (1974).
- [6] W.G. Pfann, AIME 194 (1952) 747.
- [7] 정재우, 오근호, 한국결정성장학회지 1 (2) (1981) 23.
- [8] 한종원, 이상훈, 오근호, 한국결정성장학회지 4(2) (1994) 111.
- [9] J.M. Hammer and W. Philips, Appl. Phys. Lett. 24(11) (1974) 545.
- [10] M. Minakata, S. Saito, M. Shibata and S. Miyazawa, J. Appl. Phys. 49 (1978) 4688.
- [11] A. Resman and F. Holtzberg, J. Am. Chem. Soc. 80 (1958) 6503.
- [12] P. Lerner, C. Legras and J.P. Dumas, J. Crystal Growth 3(4) (1968) 231.
- [13] J.R. Carruthers, G.E. Peterson, M. Grasso and P.M. Bridenbaugh, J. Appl. Phys. 42 (1971) 1846.
- [14] R.L. Byer, J.F. Young and R.S. Feigelson, J. Appl. Phys. 41 (1970) 2320.
- [15] F.R. Nash, G.D. Boyd, M. Sargent and P.M. Bridenbaugh, J. Appl. Phys. 41 (1970) 2564.