

연속성장법(Orr's method)에 의한 LiNbO_3 단결정 성장 : (II) Domain 구조 관찰을 중심으로

주 경, 오근호

한양대학교 무기재료공학과, 서울, 133-791

LiNbO_3 single crystals growth by the continuous growth method (Orr's method) : (II) On the domain structure

Kyung Joo and Keun Ho Auh

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

요 약 연속성장법(Orr's method)에 의하여 성장된 LiNbO_3 단결정의 domain의 구조와 제 특성을 조사하였다. 성장된 결정에서 growth striation은 domain구조와 1:1 대응을 이루었다. Domain은 negative-positive plane이 C축과 수직하게 반복되는 구조를 나타내었고 negative domains은 빠른 결정성장속도와 밀접한 관련이 있었다. 상온 유전율은 100 kHz 영역에서 140~150의 값을 나타내었고, Curie point는 약 1153°C이었다.

Abstract Domain structure and properties of LiNbO_3 single crystals grown by continuous method (Orr's method) were characterized. It was found that the growth striation of the grown crystals correspond with domain structure and the positive-negative domains were repeated with the perpendicular direction to the C axes. The formation of negative domains were related to the rapid crystal growth rate. The measured dielectric constant of the grown crystal was 140~150 at 100 kHz at the room temperature and Curie point was 1153°C.

1. 서 론

LiNbO_3 단결정은 ferroelectric, electro-optic, acoustic, piezoelectric 등의 고유특성

이 좋아 통신장치 및 신호처리소자등으로 이용되고 있으며, 현재에는 비선형 광학특성을 이용한 광학렌즈, 광센서, 그리고 레이저광의 증폭 또는 정파장치 등의 광학용 기기에 높은 응용성을 시사하여 주고 있다[1]. 특히, second harmonic generation(SHG)에 있어서 quasiphase matching에 대한 생각은 1962년 Armstrong와 Bloemberger[2]에 의하여 제안되어졌으며, quasiphase matching으로 고효율의 SHG를 얻기 위한 좋은 방법이 periodic laminar ferroelectric domains (PLFDs)임을 Feng과 그의 동료가 성공적으로 밝혔다. 그들은 1980년대에 LiNbO₃ 단결정에 Yttrium을 doping하여 SHG 특성을 내는 결정이 주기적 domain을 갖게 하는데 성공하였고, 아울러 quasiphase matching에 근거한 SHG 출력은 laminar domain 수의 제공에 비례함을 알게 되었다.

본 연구에서는 연속성장법[3,4]으로 성장된 LiNbO₃ 단결정의 domain이 성장방향에 수직하게 negative와 positive 영역이 반전되는 laminar structure를 광학현미경으로 조사하고, 이들 단결정의 제특성을 평가하였다.

2. 실험 방법

2.1. 단결정 성장

연속성장법(Orr's method)에 의해서 LiNbO₃(LN) 단결정을 성장시켰다. R.F. coil의 중앙에 성장도가니를 설치하고, 종자결정이 달린 puller를 성장도가니의 바닥 중심에서 약 0.5~1 mm 떨어진 상태로 회전을 시키면서 R.F. generator를 발진하여 20℃/min의 속도로 가열하였다. 목적온도에 도달하면 회전을 멈추고, 종자결정을 상승시켜,

종자결정의 일부를 용융시키고, 종자결정의 용융이 시작되면 회전을 시작하면서 shouldering, body growing, samage 과정으로 결정성장을 행하였다. 결정성장을 도가니 제어온도가 1190~1210℃에서, 회전속도가 20 rpm, 원료공급을 0~5 g/hr 속도로 단속적으로 공급하여 행하였다. 성장 후, samage 단계는 도가니 제어온도인 1210℃에서 1100℃까지는 20℃/hr, 그 후 상온까지는 40℃/hr 속도로 하강시켜 성장실험을 종료하였다.

2.2. Growth striation의 관찰

본 연속성장법에 의하여 성장된 LN 단결정에 대하여서 성장된 결정의 표면을 관찰하여 growth striation을 고찰하고, 아울러 growth striation과 domain과의 연관관계를 고찰하였다.

2.3. Domain과 etch pit의 관찰

LiNbO₃ 결정은 Z축과 Y축으로 극성을 가지고 있어서 positive plane인 +Y면, +Z면은 etching 속도가 느리고, negative plane인 -Y면, -Z면은 etching 속도가 빠르기 때문에 positive-negative domain에 대한 chemical etching 차이에 의하여 domain구조를 관찰할 수 있다[5,6]. 따라서, domain을 관찰하기 위하여 Z면과 Y면을 경면연마한 후 HF와 HNO₃을 1:1로 혼합한 etchant에서 가열하면서 10분간 etching을 행하였다. Etching후 domain 및 etch pit을 광학현미경으로 관찰하였다.

2.4. 유전율 측정

성장된 단결정의 유전특성을 조사하기 위

해서 유전율(ϵ_r)을 측정하였다. 시편은 결정 성장방향에 평행한 Y-면상에서 4 mm × 4 mm × 1 mm 크기로 절단하여, 고온용 Pt 전극을 바른 후 900°C에서 30분간 열처리하여 전극을 형성시켰다. 이 시편을 test probe에 장착하여 수직관상로서 0~1200°C까지 5°C/min의 속도로 온도를 변화시키면서 100 kHz에서 capacitance(C)를 측정하였다. 측정시 온도의 편차를 줄이기 위해서 측정하는 시편의 바로 측면에 열전대를 설치하였으며, impedance analyzer는 Hewlett Packard사의 LF impedance analyzer 4192A를 이용하였다. 측정된 capacitance 값으로부터 유전율(ϵ_r)을 다음 식에 의거하여 계산하였으며, 유전율(ϵ_r)을 고찰하여 전이온도(Curie temperature)를 조사하였다.

$$C = \epsilon_r \epsilon_0 \frac{A}{d} \quad (F) \quad (1)$$

$$\epsilon_r = \frac{C \cdot d}{A \cdot \epsilon_0} \quad (2)$$

- C : 시편의 유전율
- ϵ_0 : 진공에서의 유전율 [8.854×10^{-12} F/m]
- A : 전극의 면적 (m²)
- d : 전극간의 거리 (m)

3. 결과 및 고찰

3.1. 육성된 단결정

육성된 단결정은 Fig. 1에 나타내었다. 성장된 결정의 크기는 직경이 14 mm, 길이가 23 mm 크기였으며, 색깔은 짙은 갈색을 나타내었다. 결정을 성장방향과 평행하게 절단하여 가로 4 mm, 세로 4 mm, 두께 1 mm로 시편을 제작한 후 900°C, 산소분위기하에서 6시간

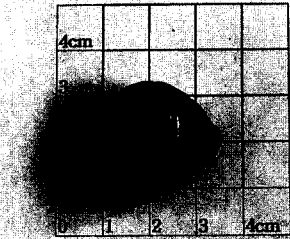


Fig. 1. As-grown LN crystal by continuous method (Orr's method).

동안 annealing하였다. 이때, 결정의 색깔이 옅은 갈색으로 열어짐으로 보아 육성된 단결정은 산소결핍으로 인하여 짙은 갈색을 나타내었음을 알 수 있었다. 또한, 성장된 LiNbO₃ 단결정의 성장방위를 Laue back X-ray reflection 법으로 확인하였다. Fig. 2에는 성장방향과 수직인 면과, 평행한 면의 Laue 사진들이며, 이것을 해석한 결과 z축 방향으로 결정성장이 이루어짐을 확인할 수 있었다.

3.2. Growth striation

Growth striation은 결정이 성장되는 동안에 발생하는 직경의 변화가 결정표면에 나타남으로 관찰되는 것인데, 성장결정의 직경변화는 온도변동, 기계적 진동, 용액의 대류, 불순물 조성의 변화, 결정성장의 조건변동 등의 여러가지 원인에 의하여 발생된다. Fig. 3에 성장된 결정표면의 growth striation을 나타내었다. 그림에 나타난 바와 같이 세 개의 굴곡이 심한 것이 있고, 그 사이에 옅고 조밀한 것이 십여개 존재하고 있다. 굴곡이 심한 것은 결정성장시 급격한 melt량의 변화에 의한 것으로 추측되고, 옅고 조밀한 것은

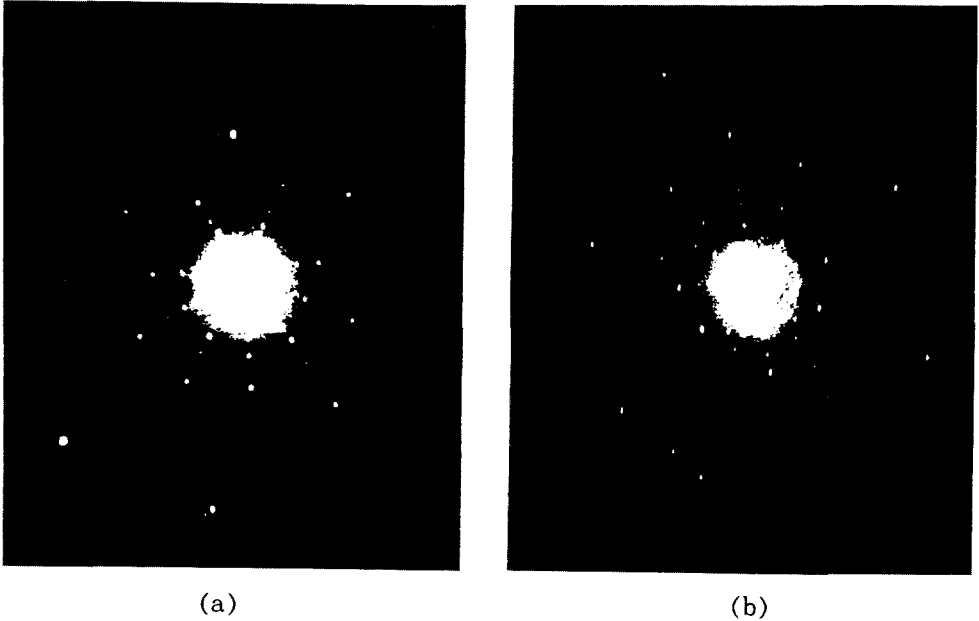


Fig. 2. Laue X-ray photographs of the grown LN crystal. (a) Z-plane and (b) Y-plane.



Fig. 3. Growth striation on the surface of LiNbO_3 crystals.

원료의 공급과 회전에 의한 온도변화에 기인된 것으로 사료된다. 즉, 연속성장법에 의한 단결정 성장은 성장도가니와 도가니 바닥 밑의 성장되는 결정사이의 용융물 양을 일정하게 유지하므로써 연속적으로 결정성장을 행한다. 따라서, 일정량의 용융물의 양을 유지하기 위해서는 공급되는 원료의 양을 단속적

공급과 중단을 반복하게 된다. 그러므로, 원료가 공급되어 공급된 원료가 용융될 때 성장도가니 바닥에서는 순간적으로 용융열을 흡수하므로써 결정이 성장되는 성장도가니의 바닥면, 즉 결정의 성장계면에서 온도변화를 유발하고 그 결과 성장되는 결정의 직경이 변화되어 성장된 결정의 표면에 growth striation이 형성되는 것으로 사료된다.

3.3. Domain 고찰

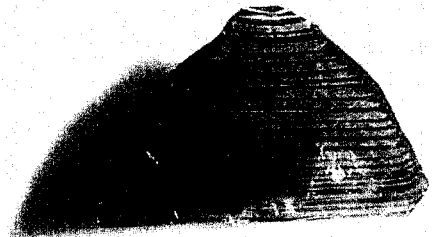
연속성장법(Orr's method)에 의하여 성장된 undoped LN 단결정에서 성장방향에 수직인 방향으로의 domain 구조를 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4 (a)는 성장방향에 수직면으로 절단한 것이며, Fig. 4 (b)는 성장방향에 평행한 Y면으로 절단한 결정에서의 domain 구조를 나타내고 있다. Fig. 4 (b)에서 보면 결정의 성장방향으로 수직하게 형성된

domain은 층상구조인 lamella 구조로 발달되었으며, positive-negative 영역이 반복되는 현상을 나타내었다. Fig. 5에서는 domain 구조를 확대한 것으로 (a)는 중심부분, (b)는 모서리 부분을 나타내었다. 중심부분에서의 domain 구조는 성장방향에 수직하게 평평한 면으로 적층되는 구조를 나타냈으며, 모서리 부분에서는 각 적층된 domain들이 밀로 쳐지면서 끝나는 양상을 나타내었다. 또한, domain의 크기는 50~250 μm 사이의 폭을 불규칙적으로 갖고 있었다. Fig. 6은 시편을 경면연마한 후 chemical etching하여, 각 domain별 etch pit을 관찰한 사진이다. 두 그림을 고찰하면, Fig. 5에서 나타난 반복되는

domain 중 상대적으로 어둡게 보이는 면은 etching 속도가 빨라서 경면이 빠르게 침식된 negative domain임을 알 수 있었다. Fig. 4, 5 6을 통하여 살펴보면 성장된 결정의 외부는 negative domain으로 감싸져 있었으며, 결정의 내부에서는 negative domain과 positive domain이 반복되는 구조로 되어 있었다. Fig. 7은 시편을 두께 1 mm으로 만든 다음, 경면연마하여 관찰한 그림이다. Fig. 7 (a)에서 보면 연속성장법으로 성장된 LN 단결정의 negative와 positive domain의 반복되는 lamella 적층구조에서는 negative domain영역에 성장방향과 평행하게 많은 가느 다란 비늘모양의 기공이 성장된 결정내부에

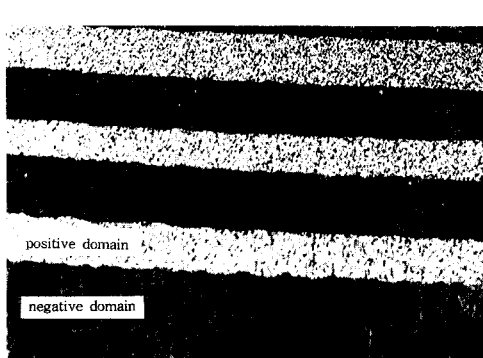


(a)

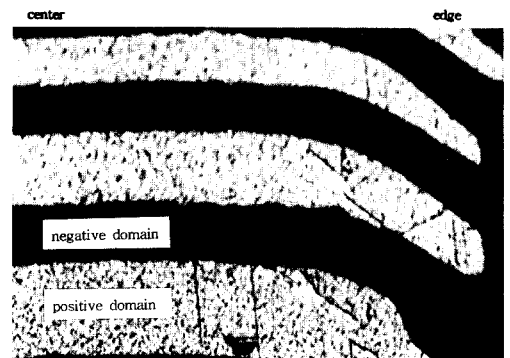


(b)

Fig. 4. Domain structure of the LiNbO₃ crystals grown. (a) Z-plane and (b) Y-plane.



(a)



(b)

Fig. 5. Domain structure of LiNbO₃ crystals grown by the continuous method (Orr's method). (a) In the central region (×50) and (b) In the edge region (×50).

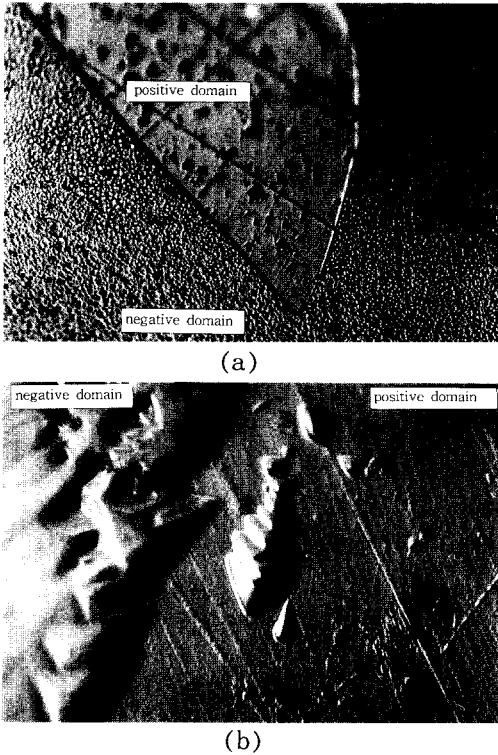


Fig. 6. Etch pit structure in the LiNbO_3 crystals grown. (a) near the domain boundary ($\times 500$) and (b) higher magnification of (a) ($\times 1000$).

존재하였다. Fig. 7 (b)는 (a)를 확대한 사진이다. CZ법에 의한 단결정 성장시 결정의 성장속도가 인상속도보다 빠를 때 기공이 성장방향에 수직하게 원주모양으로 발달된다고 하였다[5]. 따라서 본 실험에서 관찰된 기공도 결정의 성장속도가 pulling 속도보다 빠르기 때문에 형성된 것으로 사료된다. 즉, Brice[9]에 의하면, 결정의 성장속도는 온도와 자유에너지 차와의 함수가 되는데 자유에너지는 과냉각도에 따라 변화되고 과냉각도는 온도에 의존하므로, 결국 결정성장속도는 온도의 함수가 된다고 하였다. 따라서, 본 연속성장법에서는 일정한 용융물량을 유지하기

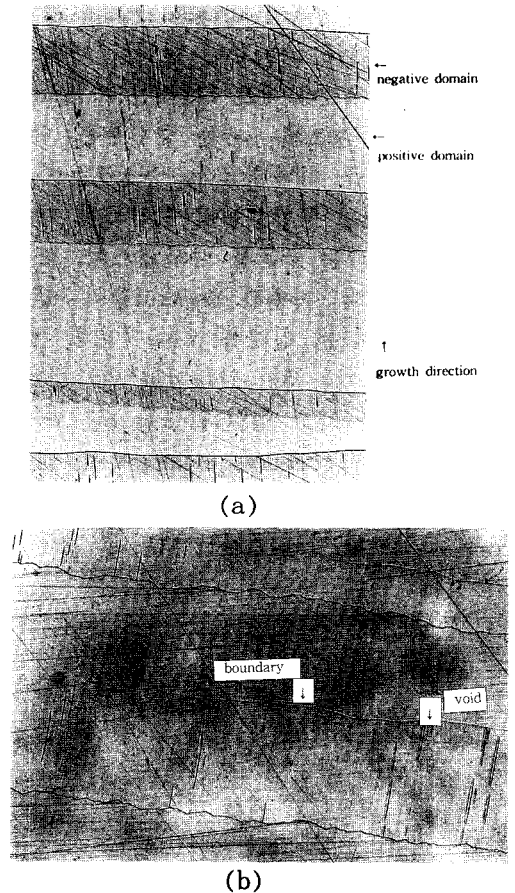


Fig. 7. Domain structure in the undoped LiNbO_3 single crystals grown by continuous method (Orr's method). (a) the sliced thin wafer ($4 \times 4 \times 1$ mm, $\times 100$) and (b) higher magnification of (a) ($\times 200$).

위하여 원료를 단속적으로 공급하며, 이로 인하여 원료의 용융시 용융잡열에 의해 형성되는 온도변화가 결정성장속도에 영향을 미침을 알 수 있다. 또한 원료의 용융으로 인한 온도감소가 결정의 성장속도를 증가시켜, 빠른 결정성장으로 인해서 성장되는 결정에 기공이 도입되어짐을 알 수 있다. Fig. 7에서 보면 성장된 결정 안에 기공들을 negative domain과 positive domain의 경계면으로 부

터 시작하여 negative domain 영역에 집중되어 있다. 기공의 존재는 puling 속도보다 더 빠른 결정속도와 관련이 있고, negative domain 영역에 기공이 집중되어 있는 것으로 미루어 negative domain의 형성은 빠른 결정속도와 밀접한 관련이 있음을 알 수 있었다. 여기서, 결정성장속도가 일정한 간격으로 변하게 된 이유는 연속성장공법에 그 원인이 있는 것으로 사료된다. 즉, 앞에서 언급한 바와 같이 결정이 성장되는 동안 일정량의 melt를 유지하기 위하여 원료의 공급을 단속적으로 행하였다. 그러므로, 원료의 공급 시에는 원료의 용융잠열로 인하여 결정의 성장속도가 상대적으로 빠르고, 원료공급을 중단하고 일정시간이 흐른 뒤에는 melt내의 온도가 안정되어진다. 따라서, 원료공급 초기에는 빠른 결정속도에 기인된 negative domain이 형성되고, melt내 온도가 안정되면 positive domain으로 반전되는 것으로 사료된다.

Fig. 6에는 etch pit의 구조를 나타냈는데, Fig. 6 (b)은 negative-positive 경계면에서의 etch pit의 양상을 나타내었다. 나타난 양상은 Nassau등[12]이 보고한 것처럼 negative domain에서 etch pit이 우세하게 나타난다는 보고와 일치하는 결과를 나타냈으며, 육성된 단결정의 etch pit density는 2.0×10^5 개/cm²이었다. Fig. 8은 growth striation과 domain 구조와의 관계를 나타낸 그림으로써 domain과 growth striation과는 1:1 대응을 이룸을 알 수 있었다.

3.4. 유전율 분석

상온에서부터 1200°C까지의 온도변화에 따른 유전상수의 변화는 Fig. 9에 나타내었다. 상온에서는 유전상수가 약 140~150의 값을 나타냈으며, 이때의 loss factor는 0에

가까운 수치를 나타냈다. 온도가 증가함에 따라 900°C까지는 거의 변화가 없었으며 약 1140~1160°C에서 유전상수의 급격한 변화를 나타내었고, Curie 온도는 1153°C임을 확인할 수 있었다.

growth striation at broken surface



Fig. 8. Relationship between domain structure and grown striation ($\times 20$).

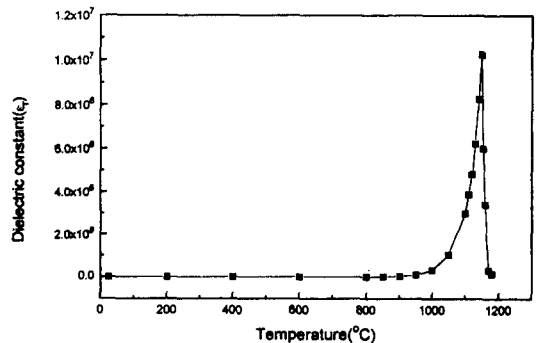


Fig. 9. The variation of the dielectric constant of LiNbO₃ with temperature at 100 kHz.

4. 결 론

본 연구에서는 연속성장법(Orr's method)에 의하여 성장된 LiNbO_3 단결정의 domain 구조와 제특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 연속성장법으로 성장된 결정의 growth striation은 원료공급시 발생하는 온도변화에 기인하였고, growth striation과 domain과는 1:1로 대응하였다.

2) Undoped된 LiNbO_3 단결정을 연속성장법(Orr's method)으로 성장할 경우에 c축에 수직하고 평활한 positive-negative domains이 주기적으로 반복 적층되는 양상을 나타내었다.

3) 가는 비늘 모양의 기공이 positive-negative domain의 경계면에서 시작하여 negative domain에 집중되어 있었으며, 이는 원료 공급시 원료의 용융에 의한 용융열의 흡수로 발생하는 빠른 결정성장속도에 기인된 것으로 사료된다.

4) 성장된 결정에 대해 100 kHz 영역에서 상온유전상수를 측정한 결과 140~150 사이의 값을 나타내었고, Curie point는 1153°C 이었다.

참 고 문 헌

- [1] J.M. Hammer and W. Philips, Appl. Phys. Lett. 24(11) (1974) 545.
- [2] K. Nassau, H.J. Levistein and G.M. Loiacono, J. Phys. Chem. Solids 27 (1966) 983.
- [3] 정재우, 오근호, 한국결정성장학회지 1 (2) (1981) 23.
- [4] 한종원, 이상훈, 오근호, 한국결정성장학회지 4 (1994) 111.
- [5] J.A. Armstrong and N. Bloemberger, Phys. Rev. 127 (1962) 1918.
- [6] N. Ohnishi and T. Lizuka, J. Appl. Phys. 46(3) (1975) 1063.
- [7] A.V. Zhdanov, G.A. Satunkin, V.A. Tatarchenko and N.N. Talyanskaya, J. of Cryst. Growth 49 (1980) 659.
- [8] Y. Xu, Ferroelectric Materials and Their Applications (North-Holland, 1991).
- [9] C. Brice, The Growth of Crystals from Liquids (North-Holland Publishing Company, Amsterdam, London, 1973).
- [10] K. Nassau and M.E. Lines, J. Appl. Phys. 41(2) (1970) 533.
- [11] N. Ming, J. Hong and D. Feng, J. Mater. Sci. 17 (1982) 1663.
- [12] 손진영, 노광수, 이진형, 한국결정성장학회지 2(1) (1992).
- [13] A. Feisst and P. Koidl, Appl. Phys. Lett. 47(11) (1985) 1125.
- [14] H.T. Parfitt and D.S. Robertson, Brit. J. Appl. Phys. 18 (1967) 1709.
- [15] Y.S. Luh, D.S. Feigelson, M.M. Fejer and R.L. Byer, J. Crystal Growth 78 (1986) 135.
- [16] F.R. Nash, G.D. Boyd, M. Sargent III and P.M. Bridenbaugh, J. Appl. Phys. 41(6) (1970) 2564.
- [17] H. Fay, W.J. Alford and H.M. Dess, Appl. Phys. Lett. 12(3) (1968) 89.
- [18] 고정민, 조현, 김세훈, 최종건, 오근호, 한국결정성장학회지 5 (1995) 318.