

## MgO 또는 ZnO를 첨가한 LiNbO<sub>3</sub> 단결정 성장 및 특성 : ( I ) 단결정 성장 및 결함구조

조 현, 심광보\*, 오근호

한양대학교 무기재료공학과, 서울, 133-791

\*한양대학교 세라믹소재연구소, 서울, 133-791

## Single crystals growth and properties of LiNbO<sub>3</sub> doped with MgO or ZnO : ( I ) Single crystals growth and their defect structure

Hyun Cho, Kwang Bo Shim\* and Keun Ho Auh

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

*\* Ceramic Materials Research Institute, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea*

요 약 균일한 조성과 doping 효과를 얻을 수 있는 floating zone(FZ)법으로 조화용융조성의 undoped LiNbO<sub>3</sub> 및 5 mol%의 MgO 또는 ZnO를 각각 첨가한 LiNbO<sub>3</sub> 단결정을 육성하였다. 결정성장시 최적성장조건을 실험적으로 확립하였으며, 결정내에 존재하는 domain 구조, 전위구조, slip band, 미세쌍정등의 결함구조를 조사 및 분석하였다.

Abstract LiNbO<sub>3</sub> single crystals (undoped, 5 mol% MgO-doped and 5 mol% ZnO-doped) were grown by the floating zone method which has the characteristics of a compositional homogeneity and uniform distribution of the dopants. The optimum growth condition was established experimentally and the defect structures such as domain structure, dislocation structure, slip band, and microtwins were characterized using a microscopic method.

### 1. 서 론

LiNbO<sub>3</sub> 단결정은 우수한 광학적 특성을 가져 광도파로 소자, 광변조 소자, second

harmonic generator(SHG)등의 광학용 소자로서 응용되고 있으며, 그 응용분야가 계속 확대되어 가고 있다[1-3]. 그러나 LiNbO<sub>3</sub> 단결정은 입사된 광의 세기에 따라 굴절율의 변동이 생기는 광굴절효과(photorefractive effect) 또는 광손상(optical damage) 현상을 나타내게 되고, 이러한 현상은 LiNbO<sub>3</sub> 단결정의 광학용소자로서의 응용을 제한하게 된다[4,5].

Zhong등[6]이 4.6 atom% 이상의 MgO를 첨가한 LiNbO<sub>3</sub> 단결정의 광손상에 대한 저항성이 현저하게 증진되었음을 보고한 이후로 MgO는 LiNbO<sub>3</sub> 단결정의 광손상에 대한 저항성을 증진시키는 가장 대표적인 첨가물로 알려져 있으며[7,8], LiNbO<sub>3</sub>의 광손상에 대한 저항성을 증진시키는 첨가물에 대한 연구가 계속적으로 진행되고 있다[9]. 또한, Mg 이온과 동일한 원자가를 가지며 이온반경크기가 비슷한 Zn 이온은 LiNbO<sub>3</sub> 내에서 거의 동일한 분배계수를 가지는 등, 그 물리적 성질이 Mg 이온과 매우 유사한 것으로 알려져 있지만[10] Zn 이온의 첨가효과에 대해서는 많은 연구가 진행되어지지 않았다.

본 연구에서는 zone melting의 원리를 응용한 결정성장법으로서 조성적으로 매우 균일한 단결정을 육성할 수 있고, 특히 dopant 첨가시 균일한 doping 효과를 얻을 수 있는 장점을 지닌 floating zone(FZ)법[11]으로 조화용융조성(congruently melting composition, 48.6 mol% Li<sub>2</sub>O)의 LiNbO<sub>3</sub> 단결정 및 동일량(5 mol%)의 MgO 또는 ZnO를 각각 첨가한 LiNbO<sub>3</sub> 단결정을 육성하였고, 육성한 결정내에 존재하는 결합구조 및 MgO와 ZnO의 첨가에 따른 LiNbO<sub>3</sub> 단결정의 전기적, 광학적 물성변화를 undoped LiNbO<sub>3</sub> 단결정의 물성과 비교함으로써 조사하였다. 이 논문에서는 FZ법에 의한 undoped LiNbO<sub>3</sub>

및 동일량(5 mol%)의 MgO와 ZnO를 각각 첨가한 LiNbO<sub>3</sub> 단결정 성장 및 육성한 LiNbO<sub>3</sub> 단결정내에 존재하는 결합구조에 관한 연구결과를 요약 보고하고, 특성에 관한 결과는 다음 논문에 투고하기로 한다.

## 2. 실험 과정

### 2.1. 단결정 성장

조화용융조성(congruently melting composition, 48.6 mol% Li<sub>2</sub>O)의 LiNbO<sub>3</sub> 원료분말은 선행된 연구에서 확립한 최적합성조건[12]을 채택하여 합성하였다. MgO 또는 ZnO를 첨가한 경우에는 합성된 LiNbO<sub>3</sub> 분말에 5 mol%의 MgO 또는 ZnO를 첨가한 후, 마뎀유발에서 에틸알콜을 용매로 사용하여 봉으로 저으면서 혼합을 하였다. 알콜이 건조될 때까지의 혼합을 세차례 반복하여 균일한 혼합이 되도록 하였고, 이를 건조시켜 원료봉 성형의 원료분말로 사용하였다. Cold isostatic press(CIP)에서 가압성형한 원료봉을 1100°C에서 2시간 동안 소결하여 결정성장의 원료봉으로 사용하였다[12].

적외선 집중가열방식을 채택한 floating zone(FZ) 장치를 이용하여 LiNbO<sub>3</sub> 및 MgO 또는 ZnO를 각각 5 mol% 첨가한 LiNbO<sub>3</sub> 단결정 성장실험을 수행하였는데 그 성장과정은 앞서 발표한 논문[13]에 자세히 설명되어 있다. 분위기로는 N<sub>2</sub> 분위기를 사용하였으며[13], 결정성장과정에서 성장속도와 회전속도를 변화시키면서 결정성장을 시도하여 확립한 최적성장조건은 다음과 같다. 즉, 성장속도는 3~5 mm/hr, 회전속도는 8~10 rpm(원료봉), 10~15 rpm(성장된 결정)이었으며, N<sub>2</sub> gas의 유량은 0.5~1.0 ℓ/min이

었다. 육성한 결정을 1000°C, air 분위기에서 24시간 동안 annealing하였다[13].

## 2.2. 육성한 단결정의 분석

육성한  $\text{LiNbO}_3$  단결정의 결정상과 성장방위는 X-선 회절분석과 Laue back-reflection 분석으로 조사하였다. 결정내에 존재하는 미세결함은 chemical etching 분석을 통하여 조사하였는데, 결정을 성장방향에 수직하게 절단한 wafer를 취해 양면을 연마한 후 100~110°C의 HF와  $\text{HNO}_3$ 를 1:2의 부피비로 혼합한 용액에서 5~10분동안 etching하였다[14]. Etching시 wafer에 가해지는 열충격에 의한 균열발생을 방지하기 위하여 증류수가 담긴 비이커에 wafer를 넣고 etchant와 함께 hot plate에서 동시에 가열한 후에 끓는 etchant에 넣어 etching하였으며 etching을 한 후에도 wafer를 끓는 증류수에 넣고 상온까지 서서히 냉각시켰고, 표면을 세척한 후에 광학현미경으로 표면의 결함구조를 관찰하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 육성한 단결정

Fig. 1은 FZ법으로 육성한 undoped  $\text{LiNbO}_3$ 와 MgO 또는 ZnO를 각각 5 mol% 첨가한  $\text{LiNbO}_3$  단결정들의 실제사진이다. 그림에서 보듯이 결정의 형상이 안정한 boule의 형태를 보이고 있는데, 이는 결정성장 과정에서 직경제어가 양호하게 되었음을 의미한다. 결정의 크기는 대체로 직경은 7~13 mm, 길이는 15~40 mm 정도였고, 흑색에 가까운 짙은 갈색을 띄고 있었으나 annealing을 한 후

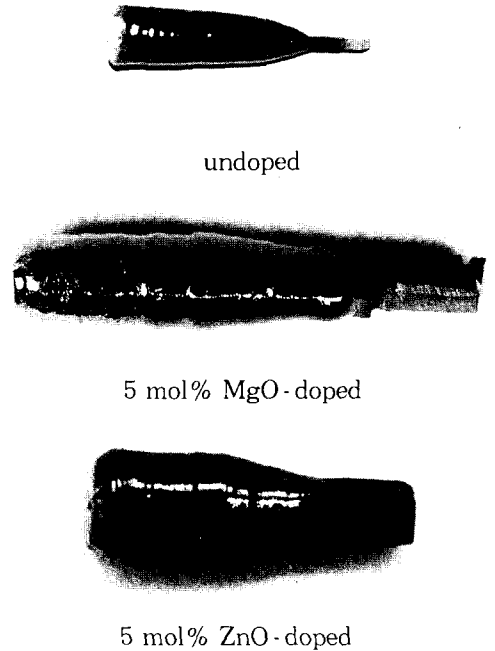


Fig. 1. As-grown  $\text{LiNbO}_3$  (undoped, 5 mol % MgO-doped and 5 mol % ZnO-doped) single crystals.

에는 무색투명하게 변화하였다. 육성한 undoped  $\text{LiNbO}_3$  및 MgO 또는 ZnO를 첨가한  $\text{LiNbO}_3$  단결정들의 바깥면에서는 약 120° 간격으로 형성된 능선(ridge)을 관찰할 수 있어 성장방위를 간접적으로 확인할 수 있었고, 이 능선은 결정의 끝부분까지 연속적으로 존재하였으며 결정의 끝부분에서는 균열이 형성되는 경우가 많이 관찰되었다. X-선 회절분석 결과, 육성한 단결정은  $\text{LiNbO}_3$  단일결정상만을 가짐을 확인하였고, Fig. 2는 Laue back X-ray reflection 방법으로 조사한 성장방위 분석결과를 보여주는데 c축의 종자결정과 동일한 방향인 [0001] 방향으로 성장하였음을 확인하였다.

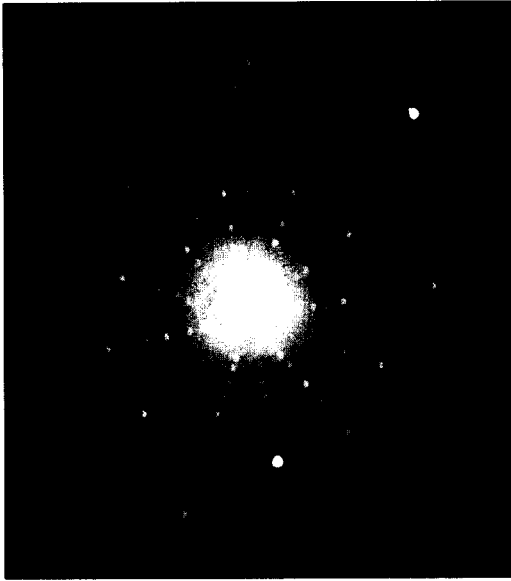


Fig. 2. Laue X-ray back-reflection photo of LiNbO<sub>3</sub> crystal grown in the c-axis orientation.

### 3.2. 미세결함구조

#### 3.2.1. domain 구조

성장된 LiNbO<sub>3</sub> 단결정(undoped, MgO-doped and ZnO-doped) wafer 표면을 chemical etching한 후, 광학현미경으로 domain 구조를 관찰하였다. Undoped LiNbO<sub>3</sub> 단결정은 거의 single domain을 형성하고 있었으나 결정의 바깥쪽 일부분에 아주 얇은 띠모양의 antiparallel domain을 형성하고 있었다. Fig. 3은 이 결정의 가장자리에서 관찰된 antiparallel domain의 형성을 보여주고 있는데 domain wall 근처의 negative면에서 dislocation etch pit들이 무질서한 형태로 밀집되어 배열되어 있음을 보여준다.

MgO를 5 mol% 첨가한 LiNbO<sub>3</sub> 단결정의 domain 구조는 Fig. 4 (a)-(b)에서 보여주듯이 undoped LiNbO<sub>3</sub>의 경우와는 달리 부분

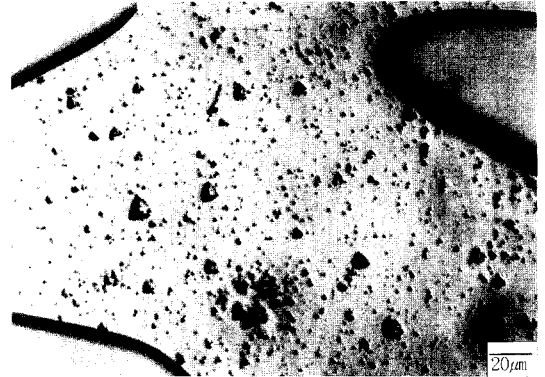


Fig. 3. Domain structure of undoped LiNbO<sub>3</sub> single crystal.

적인 spiral domain을 형성하고 있었다. Fig. 4 (a)-(b)는 FZ법에 의해 성장된 MgO를 첨가한 LiNbO<sub>3</sub> 단결정에 형성된 domain 구조인데, 본 연구실에서 Cz법에 의해 성장된 MgO를 첨가한 LiNbO<sub>3</sub> 단결정에서 관찰된 domain 구조(Fig. 5 (c)-(d))와 비교된다.

Fig. 5는 ZnO를 5 mol% 첨가한 LiNbO<sub>3</sub> 결정에서 관찰된 domain 구조를 보여주고 있는데, undoped와 MgO를 5 mol% 첨가한 LiNbO<sub>3</sub> 단결정과는 달리 결정의 맨 바깥부분에 가는 띠모양의 antiparallel domain을 형성하고 그 이외의 전부분은 single domain임을 알 수 있다.

LiNbO<sub>3</sub> 단결정에서의 domain 형성은 성장장치의 온도구배와 조성변동 등과 관련이 있는 것으로 알려져 있다[15]. Fig. 4 (c)-(d)에서 보듯이 Cz법에 의하여 성장된 MgO를 5 mol% 첨가한 LiNbO<sub>3</sub> 단결정의 domain 구조는 positive면과 negative면이 동심원 형태로 주기적으로 배열된 spiral domain 구조를 나타내고 있는 반면에 FZ법으로 성장된 결정에서는 Fig. 4 (a)-(b)에서 보는 것처럼 결정의 최외각부에 하나의 얇은 띠 모양의 negative면이 나타나고, 그 곳으

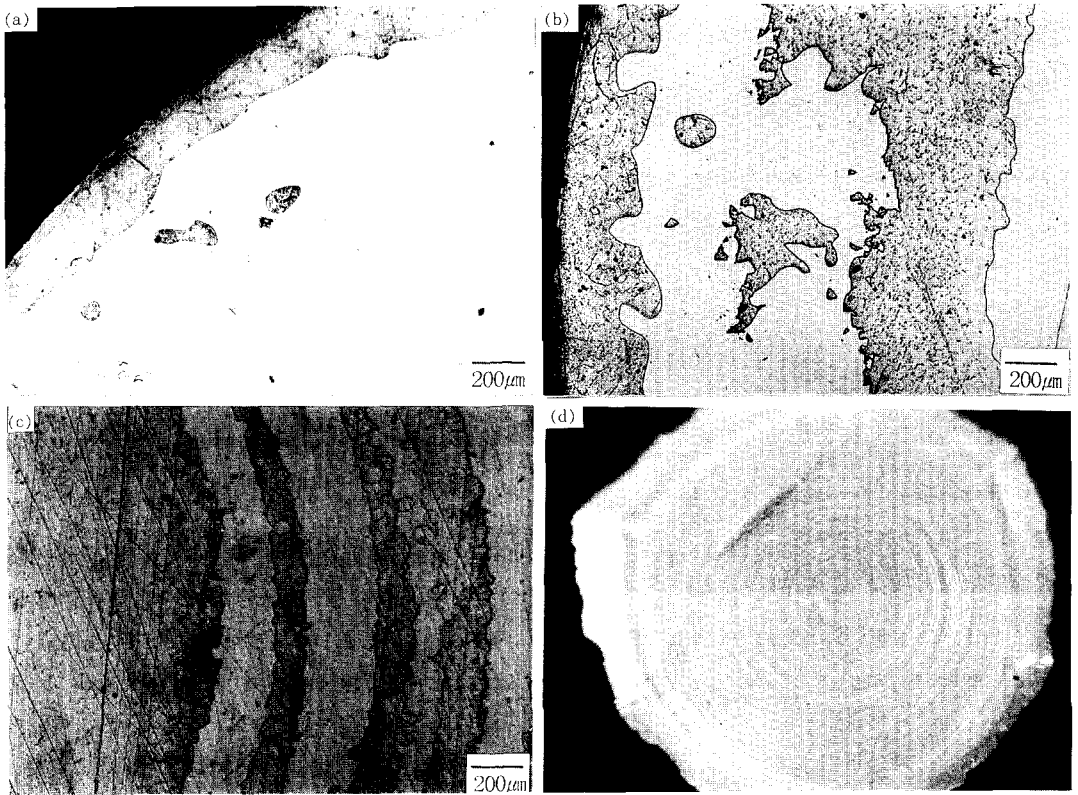


Fig. 4. Domain structure of 5 mol% MgO-doped LiNbO<sub>3</sub> single crystal. (a), (b) crystal grown by FZ method and (c), (d) crystal grown by Cz method.

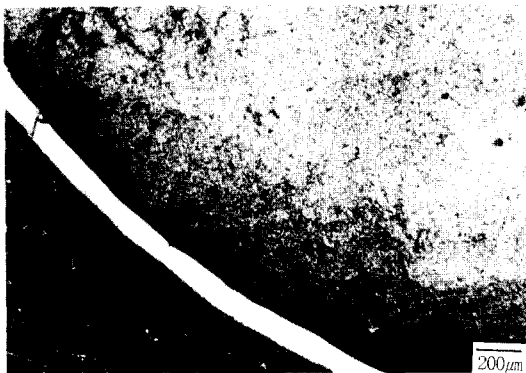


Fig. 5. Domain structure of 5 mol% ZnO-doped LiNbO<sub>3</sub> single crystal.

로부터 결정의 중심쪽으로 조금 더 가까운 부분에 아주 작은 두개의 반달모양의 negative면이 서로 평행하게 존재하는 domain 구조를 보였다. 이러한 domain 형성양상의 차이는 성장공범상의 차이로 그 온도구배가 서로 다르기 때문으로 사료된다. 또한, 다른 원소를 첨가한 LiNbO<sub>3</sub> 단결정에서 domain 구조는 이들 dopant의 분포와 관련이 있는 것으로도 알려져 있는데[16], Cz법으로 MgO를 첨가한 LiNbO<sub>3</sub> 단결정을 육성할 때보다는 FZ법으로 육성할 때에 Mg 이온들이 결정 내에 상대적으로 더 균일하게 분포하기 때문에 결정의 극히 일부분에서만 spiral domain과 유사한 형태가 관찰된다고 볼 수 있다.

이와 마찬가지로 ZnO를 5 mol% 첨가한 LiNbO<sub>3</sub> 단결정의 경우에는 ZnO가 결정 전반에 걸쳐 특정한 편중(segregation)현상이 없이 거의 균일하게 분포하기 때문에 single domain에 가까운 domain 구조를 가진다고 보여진다. MgO를 첨가한 LiNbO<sub>3</sub> 단결정과 ZnO를 첨가한 LiNbO<sub>3</sub> 단결정간의 domain 구조에 있어서의 차이는 LiNbO<sub>3</sub> 단결정내에서 Mg와 Zn의 분배계수의 차이와도 연관이 있는 것으로 사료된다.

### 3.2.2. 전위구조

Fig. 6 (a)-(c)는 undoped LiNbO<sub>3</sub> 결정의 고화된 분율(g)에 따른 wafer의 중심부분을 chemical etching한 후 광학현미경으로 관찰한 사진으로서 각 dislocation etch pit들은 c 면에서 전형적으로 관찰되는 삼각형 피라미드의 형태를 나타냄을 알 수 있다. 각각의 wafer들에 대하여 전위밀도를 계산한 결과, 고화된 분율이 0.2 및 0.5인 wafer의 경우에는 전위밀도가 약  $1.73 \times 10^6/\text{cm}^2$ 이었고, 고화된 분율이 0.8인 wafer의 경우에는 약  $3.32 \times 10^7/\text{cm}^2$  정도이었다. 고화된 분율이 0.8인 wafer의 전위밀도가 고화된 분율이 0.2, 0.5인 wafer보다 전위밀도가 10여배 정도 높음을 알 수 있다. 이러한 현상 즉, 결정의 끝부분으로 갈수록 전위 밀도가 높아지는 이유는 FZ법에 의한 결정성장 과정에서 zone melting에 의한 정제(refining)효과에 의하여 불순물과 결함(defect)들이 성장방향을 따라 계속적으로 바깥쪽(LiNbO<sub>3</sub> 결정성장시 고액 계면은 결정쪽으로 불룩한 형태를 나타내므로), 그리고 윗쪽(성장방향이 아래방향이므로)으로 밀리기 때문으로 사료된다. 또한, 결정성장 과정중 가장 마지막 단계에서는 성장속도를 약간 높이면서 power를 연속적으로 조금씩 낮추며 tailing을 하게 되는데,

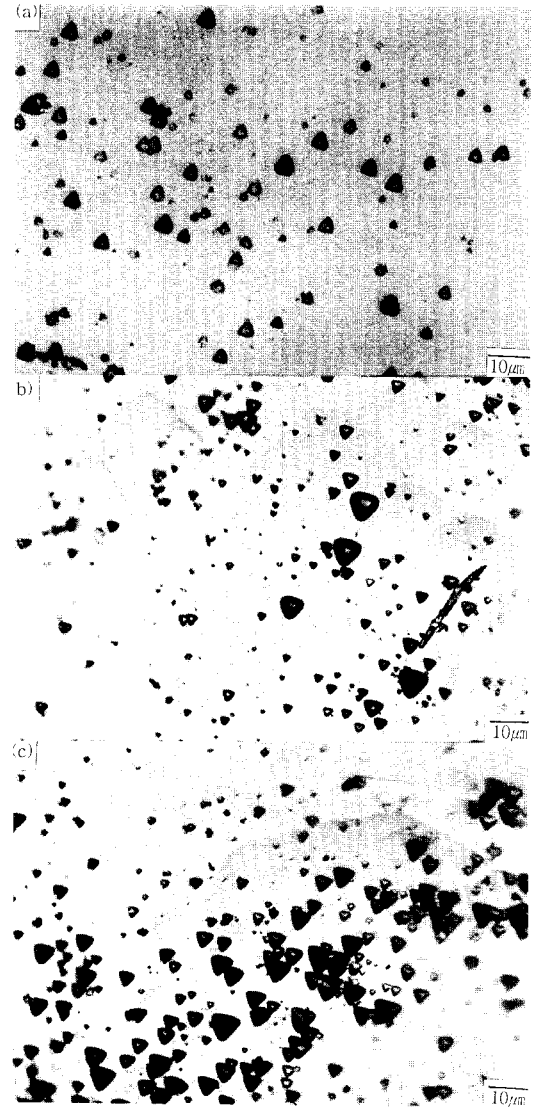


Fig. 6. The variation of the dislocation density with the fraction solidified, g. (a)  $g=0.2$ , (b)  $g=0.5$  and (c)  $g=0.8$ .

LiNbO<sub>3</sub>의 경우에는 이 과정에서 melt량이 감소함에 따라 용액과 원료봉이 접촉하는 면적이 줄게 된다. 따라서 용액이 결정의 전면적에 접촉하지 않고 바깥쪽을 타고 돌면서 이동하는 현상이 일어나며, 이 과정에서 성장된 결정쪽에는 열응력이 도입될 가능성이

높기 때문이고, 실제로 tailing 과정에서 결정의 끝부분에는 균열이 생성되는 양상이 자주 관찰되었다.

또한, 동일한 고화된 분율의 wafer에서 중심부분으로부터 바깥부분으로의 dislocation etch pit 분포를 조사한 결과, 결정의 중심부분에서는 dislocation etch pit들이 무질서한 형태로 존재하고 있는데 반해서(Fig. 7 (a)) 결정의 바깥부분에서는 Fig. 7 (b)에서 보는 것처럼 dislocation etch pit들이 무질서한 형태가 아닌 line 형태로 규칙적으로 배열되어 subgrain boundary를 형성하고 있으며 전위 밀도도 높아지고 있음을 알 수 있다.

또한, 결정의 외각부분에서 주로 관찰된 subgrain boundary는 냉각과정에서 도입된 열응력에 의해서 형성되었다고 보여진다. 즉, 결정성장이 끝난 후 냉각과정으로 들어가게 되는데 결정의 바깥쪽이 안쪽에 비해 상대적으로 더 급격히 냉각이 되기 때문에 결정의 바깥쪽 부분에 더 많은 열응력이 도입될 수 있다. 이렇게 도입된 열응력은 많은 전위(dislocation)를 형성하게 되고, 형성된 전위는 낮은 에너지 상태에 도달하기 위해서 불규칙하게 분포되기 보다는 규칙적인 배열을 이루어야 하기 때문이다.

### 3.2.3. slip band 및 쌍정구조

Fig. 8에서 보는 것처럼 일정한 각도를 이루면서 dislocation etch pit이 빗살무늬 모양의 형상으로 연속적으로 정렬된 line을 이루고 있는 slip band를 형성하고 있음을 확인하였다. 각각의 빗살무늬들은 그 중심선에 대하여 약  $30^\circ$ 의 각도를 이루는 규칙적인 배열을 나타내었으며 이러한 line들은 c면상에서 중심과 약  $60^\circ$ 의 각도를 이루고 있었다. 이러한 line들은 결정면의 일부분에만 한정되어 나타나는 것이 아니라 결정면의 전면을

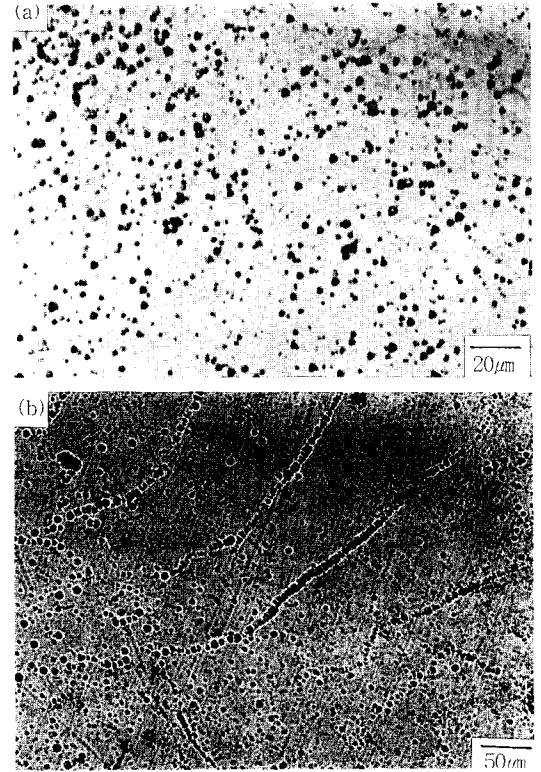


Fig. 7. The sub-grain boundaries formed by dislocation alignment in the undoped  $\text{LiNbO}_3$  single crystals. (a) core region and (b) periphery region.

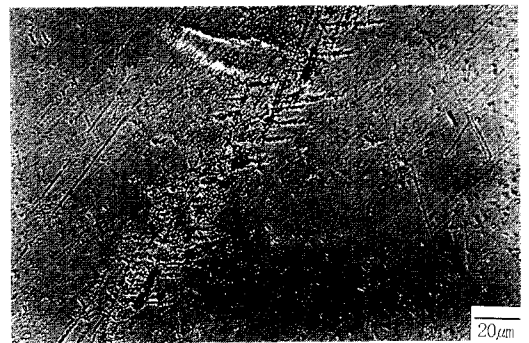


Fig. 8. Slip band along with  $[0110]$  direction on the c-plane of the  $\text{LiNbO}_3$  single crystal.

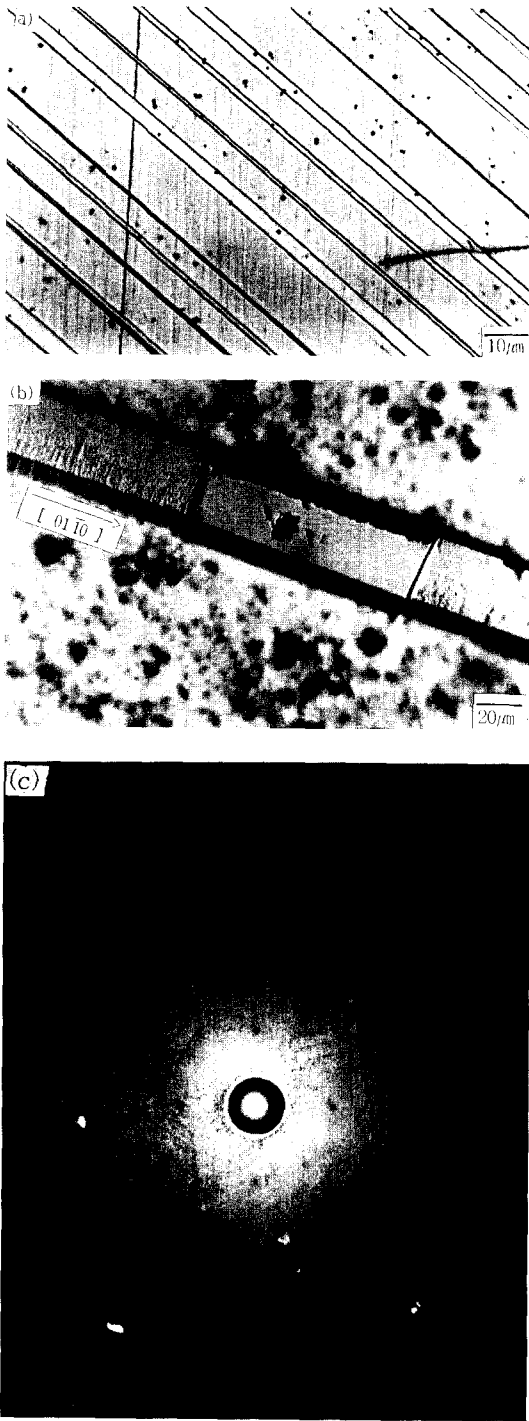


Fig. 9. Microtwin formation on the c-plane in the LiNbO<sub>3</sub> single crystals.

가로질러 존재하였다.

Fig. 9 (a)-(b)는 c면상에서 일정한 각도를 이루면서 평행한 직선형으로 배열된 미세결함을 보여준다. 이들의 길이는 대체적으로 0.4~1 mm, 폭은 20~200  $\mu\text{m}$ 이었고 c면상에서 중심에 대해 60° 정도의 각도를 이루고 있었으며 각 직선들의 간격은 Fig. 9 (a)에서와 같이 일정하지 않음을 알 수 있다. Fig. 9 (b)는 chemical etching을 더 진행시킴에 따라 같은 영역내에서도 negative면과 positive면이 공존하고 있는 양상을 보여준다. 이 부분에 대한 Laue back X-ray reflection 분석결과(Fig. 9 (c)), Laue spot들의 대칭성이 2~3개의 spot들로 중첩되어 나타나는 것으로 보아 미세쌍정(microtwin)을 형성하고 있음을 확인할 수 있었다. 이러한 Laue spot pattern을 indexing한 결과, 미세쌍정이 c면인 (0001)면에서  $\langle 0110 \rangle$  방향으로 향하고 있고, 앞서 설명한 slip band의 방향과 일치하고 있다. 이러한 LiNbO<sub>3</sub> 단결정에서 관찰된 slip band가 c면상에서 결정의 중심부와 60°를 이루는  $\langle 0110 \rangle$  방향을 따라 형성된 것과 미세쌍정이  $\langle 0110 \rangle$  방향을 따라 형성된 사실은 hexagonal 구조를 갖는 LiNbO<sub>3</sub> 단결정의 결정학적 특징이라고 보여진다.

#### 4. 결 론

1) 적외선 집중가열식 floating zone(FZ) 법으로 조화용융조성의 LiNbO<sub>3</sub> 단결정(undoped, 5 mol% MgO-doped 및 ZnO-doped)을 육성하였다. 성장된 단결정들은 대체로 직경은 7~13 mm, 길이는 15~40 mm였으며, 흑색에 가까운 짙은 갈색을 띠고 있었으나 annealing을 한 후에는 무색투명하게 변화하였다.



2) 육성한 undoped LiNbO<sub>3</sub> 단결정은 single domain이거나 바깥쪽의 일부분에 아주 작은 띠모양의 antiparallel domain 구조를 나타내는데 비하여, MgO를 첨가한 경우에는 바깥쪽에 띠모양의 antiparallel domain이 나타나고 일부분에서는 부분적인 spiral domain이 나타남을 알 수 있었다. ZnO를 첨가한 경우에는 바깥쪽에 띠모양의 antiparallel domain이 나타나고 나머지 부분은 single domain이었다.

3) 육성한 결정에서 고화된 분율에 따른 전위밀도 분포를 조사한 결과, 결정의 끝부분에 가까운 부분일수록 높은 전위밀도를 나타내고 subgrain boundary는 결정의 중심부보다는 바깥부분에서 주로 형성되었음을 알 수 있었다. 이는 FZ법 특유의 refining효과와 결정의 끝부분과 바깥부분에 더 많은 열응력이 존재하는데 기인한 것임을 알 수 있었다.

4) 육성한 결정내에 존재하는 slip band와 미세쌍정이 관찰되었으며, 이들은 c면상에서 중심과 60°의 각도를 이루는 <0110> 방향쪽을 따라 형성되었음을 알 수 있었다.

#### 참 고 문 헌

- [ 1 ] 堂山 昌男, 單結晶 製造と展望 (內田老鶴圃, 東京, 1990) p. 84.
- [ 2 ] J.M. Hammer and W. Philips, Appl. Phys. Lett. 24 (1974) 545.
- [ 3 ] M. Minakata, S. Saito, M. Shibata and S. Miyazawa, J. Appl. Phys. 49 (1978) 4688.
- [ 4 ] A.M. Glass, Opt. Eng. 17 (1978) 470.
- [ 5 ] Y. Ohmori, M. Yamaguchi, K. Yoshino and Y. Inushi, Jap. J. Appl. Phys. 18 (1979) 79.
- [ 6 ] G.G. Zhong, J. Jian and Z.K. Wu, 11th International Quantum Electronics Conference, IEEE Cat. No. 80 CH 1561-0 (1980) 631.
- [ 7 ] D.A. Bryan, R. Gerson and H.E. Tomaschke, Appl. Phys. Lett. 44 (1984) 847.
- [ 8 ] Y. Furukawa, M. Sato and K. Ito, J. Crystal Growth 99 (1990) 832.
- [ 9 ] J.K. Yamamoto, K. Kitamura, N. Iyi and S. Kimura, J. Crystal Growth 128 (1993) 920.
- [ 10 ] T.R. Volk, V.I. Pryalkin and N.M. Rubinina, Optics Lett. 15 (1990) 996.
- [ 11 ] W.G. Pfann, AIME 194 (1952) 747.
- [ 12 ] 조 현, 심광보, 오근호, 한국결정성장학회지 6 (1996) 121.
- [ 13 ] 고정민, 조 현, 김세훈, 최종건, 오근호, 한국결정성장학회지 5 (1995) 318.
- [ 14 ] 장동석, 오근호, 한국요업학회지 26 (1989) 661.
- [ 15 ] 최종건, 오근호, 한국요업학회지 25 (1988) 699.
- [ 16 ] N.B. Ming, J.F. Hong and D. Feng, J. Mat. Sci. 17 (1982) 1663.