

Czochralski법에 의해 육성된 lithium niobate 단결정의 결함구조

김기현, 고정민*, 심광보*, 오근호

한양대학교 무기재료공학과, 서울, 133-791

*한양대학교 세라믹소재연구소, 서울, 133-791

Defect structure of lithium niobate single crystals grown by the Czochralski method

Ki Hyun Kim, Jung Min Ko*, 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 자체 제작한 고주파 유도 가열 Czochralski 장치를 이용하여 조화용융조성(congruently melting composition)의 undoped 및 MgO-doped 단결정을 육성하였다. 최적육성조건을 확립하였으며, 보상가열전압조정방식을 이용하여 약 $\pm 5\%$ 이내의 범위로 직경제어하는데 성공하였다. 또한, 첨가된 Mg^{2+} 이온이 ferroelectric domain 형성에 미치는 영향을 전자현미경(SEM)등으로 분석하였다.

Abstract $LiNbO_3$ single crystals were grown using a self-designed radio-frequency heating Czochralski crystal grower. Congruently melting composition was used and the optimum growth conditions were established. The compensated power control method was very effective to control the outer diameter of the crystal ingots within $\pm 5\%$. Scanning electron microscopy was performed to characterize the effect of the Mg^{2+} ions on the formation of the ferroelectric domain in $LiNbO_3$.

hexagonal 격자정수가 $a_{11} = 5.14829 \text{ \AA}$, $c_{11} = 13.8631 \text{ \AA}$ 이다. LiNbO_3 단결정은 상온에서는 점군 $3m$, 공간군 $R\bar{3}c$ 를 갖지만, Curie 온도(T_c) 이상에서는 점군 $\bar{3}m$, 공간군 $R\bar{3}c$ 를 갖는 상전이 존재하며, 넓은 고용영역을 가지고 있어서 조성 따라 Curie 온도의 변화 특성과 단결정내에 존재하는 ferroelectric domain 구조, 그리고 비등방성에 의해 결함이 없는 단일상의 단결정을 성장시키기가 상당히 어려운 물질이다[1].

LiNbO_3 는 우수한 압전 특성을 이용하여 surface acoustic wave(SAW) filter로서 TV, VTR 등의 미디어기기나 휴대폰 등 여러가지 통신장비, chirp radar와 piezoelectric transducer 등에 사용되고 있고, 우수한 광학 특성을 이용하여 second harmonic generation(SHG) waveguide device, optical modulator, photorefractive storage, Q-switch 등에 응용되고 있다[2-6]. 이러한 LiNbO_3 단결정이 광학용으로 그 응용범위를 넓히기 위해서는 조성변동(Δc)이 0.04 wt% Li_2O 이하로, Fe함량이 0.7 ppm 이하로, 굴절률 변동(Δn)이 $\pm 0.002 \sim 0.003$ 으로, 투과율이 300~800 nm 파장에서 80% 이상으로 제어되어야 하고 광학적 균질성과 투명성, 그리고 광손상 등에 대한 안정성이 있어야만 한다[7-9].

본 연구에서는 자체 제작한 고주파가열 Czochralski(RF-CZ) 결정성장장치를 사용하여 직경 2 inch 크기의 양질의 LiNbO_3 단결정 육성의 최적조건을 확립하였고, 광손상 저항성을 3배 이상 향상시킬 수 있는 것으로 알려져 있는 MgO 를 5 mol% 첨가하여 육성된 LiNbO_3 의 결함구조를 undoped LiNbO_3 와 비교하여 분석하였으며, 특히, Mg^{2+} 이온이 ferroelectric domains의 구조형성에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험 과정

본 실험에 사용한 성장 장치의 모습을 Fig. 1에 나타내었다. 결정성장 장치는 computer-interfaced control system, 결정성장 chamber, RF generator와 pulling 및 rotation system으로 구성되어 있으며, 모든 제어를 computer를 이용하여 자동화하였다. 실험에 사용한 결정성장 chamber를 Fig. 2에 나타내었는데, RF coil의 내부에 alumina tube를 2중으로 설치하고, 로의 중심에 직경이 60 mm이고 길이가 60 mm인 백금 도가니를 사용하였다. 도가니 밑면에 위치한 Pt-Rh thermocouple로 온도를 측정하였고, 단열효과를 높이기 위해 백금 도가니와 alumina tube 사이를 alumina bubbles로 충전하였다. Fig. 3에서 보여주는 결정성장 chamber의 실제 모습에서 보듯이 quartz tube를 가공하여 LiNbO_3 용융물을 담고 있는 백금 도가니 윗부분에 놓음으로서, 결정을 육성하는 동안 성장 계면 및 meniscus를 육안으로 관찰할 수 있음과 동시에 주변의 방사상 온도 분포를 균일토록 하였다. 이렇게 함으로서 성장 중인 결정의 직경을 일정하게 유지되도록 육안으로 제어할 수 있었다.

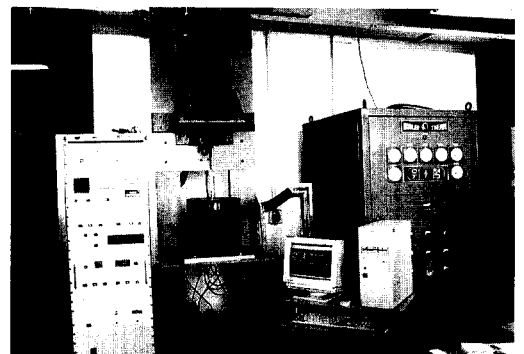


Fig. 1. A real photograph of self-designed RF-Cz growing system.

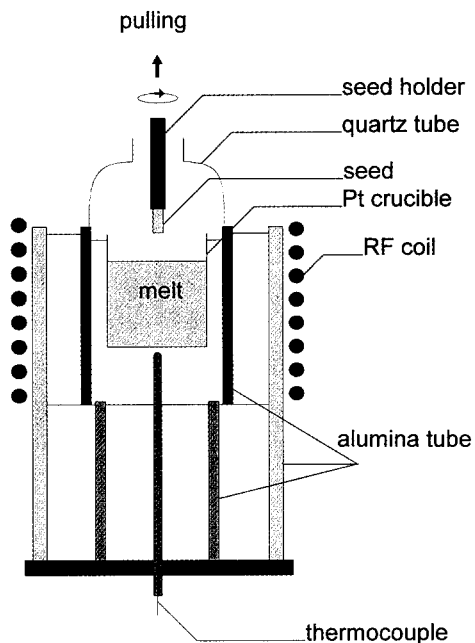


Fig. 2. A schematic diagram of the RF-Cz chamber.

본 연구에서는 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ 의 2성분계에서 조화용융(congruent melting, 48.6 mol% Li_2O) 조성으로 LiNbO_3 단결정 성장을 하였다. 출발 원료는 99.99%의 Li_2CO_3 와 Nb_2O_5 를 조화용융 조성비로 칭량한 후, Li_2CO_3 와 Nb_2O_5 를 에탄올을 분산제로 하여 24시간 동안 ball milling하고 완전히 건조시킨 후에 950°C 에서 12시간 동안 고상반응을 시켜[10] 분말 합성을 하였고, 합성된 분말은 X-ray 회절분석으로 LiNbO_3 단일상만을 갖음을 확인하였다.

합성된 LiNbO_3 원료 분말에 첨가물을 첨가하지 않은 undoped LiNbO_3 와 MgO 를 5 mol% 첨가한 LiNbO_3 단결정을 육성하였다.

성장된 undoped LiNbO_3 와 5 mol% MgO -doped LiNbO_3 의 결합 구조를 광학현미경 및 주사전자현미경(SEM-EDS & WDS)을 사용하여 관찰하였다. 분석용 시편은 성장방향

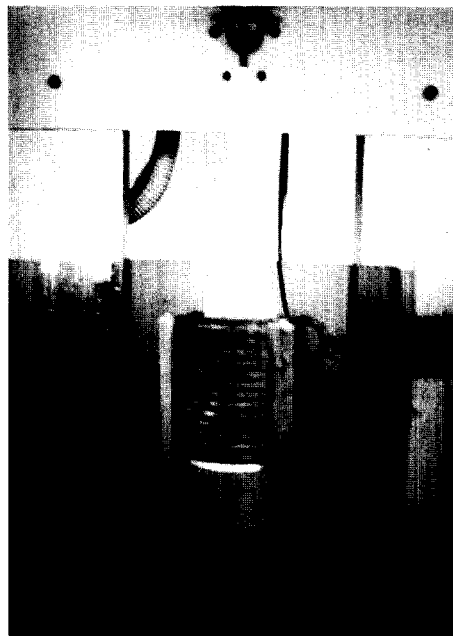


Fig. 3. A real photograph of the RF-Cz chamber.

(c축)에 수직한 방향으로 seed 부분에서 tail 부분까지 고화분율(fraction solidified, g)에 따라 1 mm 두께로 자른 후, SiC 분말(#400 → #1000 → #2000 → #4000) 및 diamond paste($3\ \mu\text{m}$ → $1\ \mu\text{m}$ → $0.5\ \mu\text{m}$)로 연마한 후 현미경 분석을 행하였다. Etching한 표면의 분석을 위해 HF와 HNO_3 를 용적비로 1:2로 혼합한 용액을 사용하여 약 100°C 에서 1, 3, 5분으로 시간을 변화시키면서 etching한 후 현미경 분석을 행하였다[11,12]. 또한, 연마된 LiNbO_3 단결정 표면에 진공 증착기에서 carbon으로 coating한 후 전자현미경 분석을 행하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 최적 단결정 육성조건

자체 제작한 RF-CZ 성장 장치에 보상가열 전압조정(compensated power control) 방식을 채택함으로써 비교적 직경이 고른 LiNbO_3 단결정을 성공적으로 육성하였다. 반복적인 결정성장 실험을 통해 얻어진 최적 성장조건은 아래와 같다.

- 성장방위 : c-axis
- 인상속도 : 2 mm/hr (성장속도 : 3 mm/hr)
- 회전속도 : 20 rpm
- 분위기 : in air
- 도가니 크기 : 60×60 mm
- 초기 용융될 LiNbO_3 분말의 무게 : 400 g 이상의 조건으로부터 육성된 LiNbO_3 단결정의 모습을 Fig. 4에 나타내었는데, 결정의 크기는 대체로 직경은 35~40 mm 정도, 길이는 60~80 mm 정도였다.

본 연구실에서 자체 제작한 RF-CZ grower의 thermocouple을 도가니 내의 각 위치에 이동시키면서 측정하여 얻은 백금 도가니 내의 온도 구배가 Fig. 5에 잘 나타내어져 있다. 그림에서 보는 바와 같이 도가니 내의

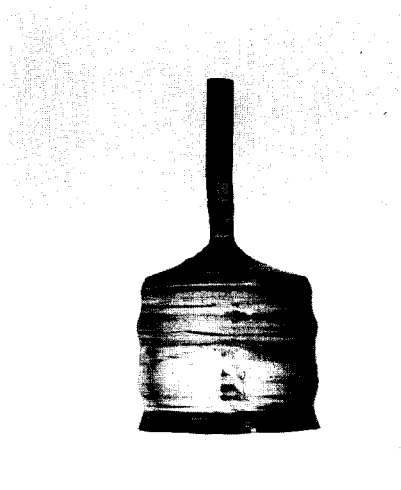


Fig. 4. LiNbO_3 single crystal grown by RF-Cz grower.

수평방향으로는 도가니 중심에서 온도가 가장 낮았으며, 수직방향으로는 도가니 중심부가 가장 높은 양상을 보였다. 이러한 온도구배에 따른 결정의 직경변동을 제어하기 위해서 보상가열전압조정(compensated power control) 방식을 채택하였다.

보상가열전압조정 방식은 결정 성장의 진행에 따른 용액 표면 높이의 감소와 고액계면층의 온도구배의 변화를 고려하여 그에 따른 고액계면층의 온도구배의 변화를 보상하기 위해서 입력 power를 조절하는 방식을 말한다. 이것은 Fig. 3의 quartz tube를 통해 성장중인 결정의 meniscus를 관찰함으로써 더 정밀한 제어를 가능케 하였다.

3.2. 결함 구조

Fig. 6에 성장된 undoped LiNbO_3 및 5 mol % MgO-doped LiNbO_3 의 domain 구조가 잘 나타나 있다. Undoped LiNbO_3 (Fig. 6 (a))의 경우에는 결정의 바깥 표면 부근에 약 2

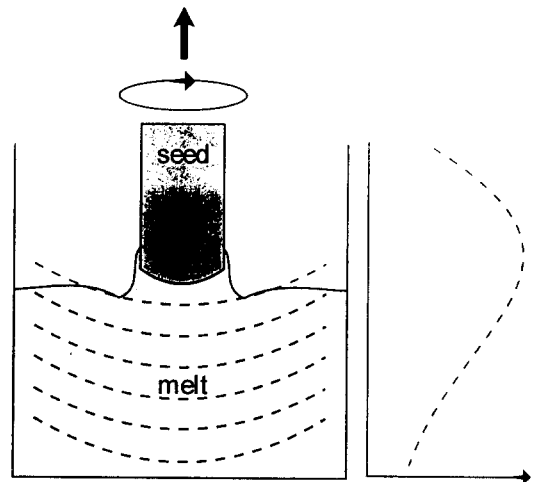


Fig. 5. Temperature gradient in the Pt crucible.

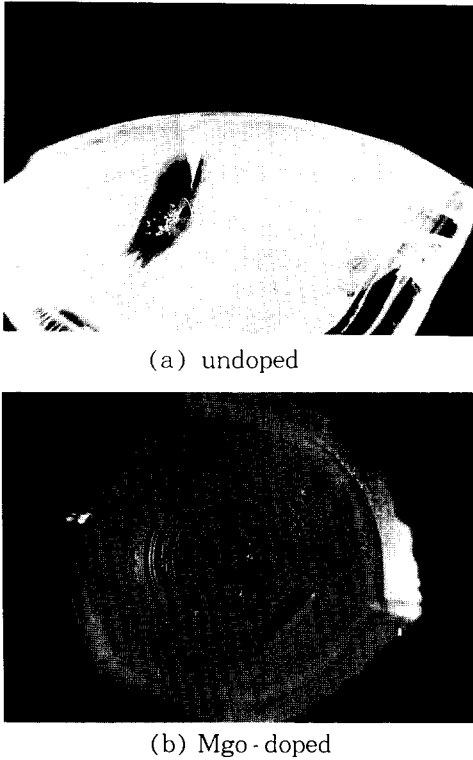


Fig. 6. Domain formation near the growing shoulder of LiNbO_3 ingot. (a) Undoped and (b) MgO-doped.

mm 두께의 anti-parallel domain이 ring 형태로 형성되어 있으며, MgO를 첨가한 경우에는 Fig. 6 (b)에서 명백히 볼 수 있는 것처럼 결정의 중앙부에서부터 방사방향으로 원형의 anti-parallel domains이 반복적으로 형성되어 있음을 알 수 있다.

Fig. 7에서는 MgO를 첨가하여 육성한 LiNbO_3 단결정의 결정성장축의 길이방향에 따른 domain 구조의 변화를 보여주고 있다. 고화분율(g)이 0.05인 곳에서는 Fig. 6에서 본 것처럼 방사상의 원형 domains이 형성되었고, g 값이 0.5인 곳에서는 domain층의 두께가 약간 두꺼워진 방사상의 domain이 형성되었음을 보여준다. 그러나, $g=0.95$ 인 부

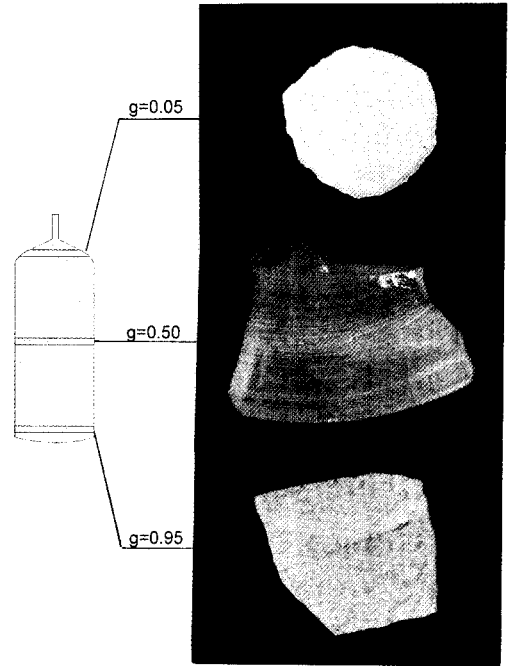


Fig. 7. Change of the domain structure along the fraction solidified (g) of MgO-doped LiNbO_3 (photographs).

분에서는 $g = 0.05$ 와 0.5인 부분에서 관찰되었던 규칙적이고 반복적인 domain 구조가 사라지고 무질서한 split domains이 분포되어 있음을 알 수 있다.

Fig. 8는 g 가 0.05, 0.50, 0.95인 부분의 domains의 광학 현미경 사진으로 육성된 MgO-doped LiNbO_3 단결정의 각 부분에 따른 domain구조의 변화를 명백히 보여준다.

Fig. 9은 주사전자현미경으로 관찰한 사진인데, Fig. 9 (a)는 secondary electrons에 의한 사진으로 domain의 윤곽을 정확하게 알아볼 수 있으며, Fig. 9 (b)는 backscattered electrons에 의한 사진으로, 사진의 검은 선으로 보여지는 contrast는 원자번호가 주변과 다를 때 나타나는 선으로, Mg^{2+} 이온이 편석됨으로써 domain의 형성에 영향을 준

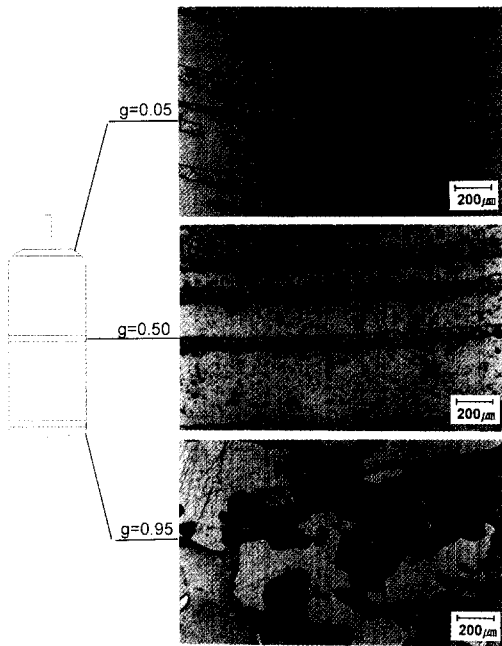


Fig. 8. Change of the domain structure along the fraction solidified (g) of MgO-doped LiNbO₃ (optical micrographs).

것으로 생각된다.

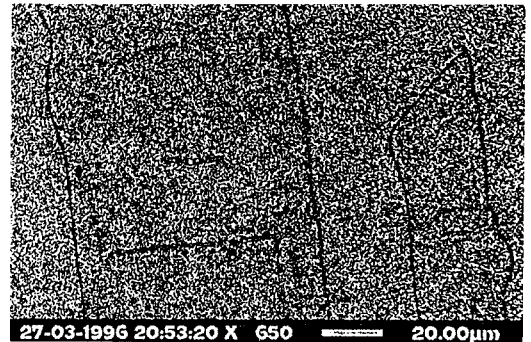
Fig. 10은 annealing 전후의 dislocations의 광학현미경 사진인데, annealing 전후의 경우 모두 domain wall에 수직한 방향으로 전위들이 배열되어 있음을 볼 수 있으며, 이러한 현상은 annealing 전보다 annealing 후에 더욱 선명하게 나타났다. 또한, 전위들이 negative에서 positive domain으로 변화하는 domain wall에 밀집되어 있음을 보여준다.

4. 결 론

1) 육성된 LiNbO₃ 단결정은 대체로 그 직경이 35~40 mm, 길이는 60~80 mm 정도였고, LiNbO₃ 단결정의 직경은 보상가열전압



(a) using secondary electrons



(b) using back-scattered electrons

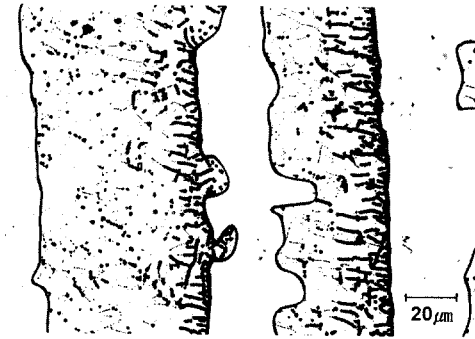
Fig. 9. Scanning electron micrographs of the domain layers. (a) using secondary electron and (b) using back-scattered electron.

조정(compensated power control)방식을 채택함으로써 $\pm 5\%$ 이내로 제어할 수 있었다.

2) Undoped LiNbO₃ 단결정은 seed로부터 tail까지 결정 표면 부근에 하나의 anti-parallel domain을 갖는 single domain구조를 나타냈으나, MgO-doped LiNbO₃ 단결정은 고화된 분율에 따라 radial wave같은 방사상의 rings로부터 무작위한 splits로 변화하는 domain 구조를 나타냈다. 이는 LiNbO₃ 결정 격자내에 첨가된 Mg²⁺ 이온들이 domain 구조의 형성에 영향을 미친 것으로 생각되며, back-scattered electrons에 의한 SEM 사진에 나타난 contrast lines이 이것을 뒷받침한다.



(a) before annealing heat treatment



(b) after annealing heat treatment

Fig. 10. Change of the dislocation structure after heat treatment. (a) before annealing and (b) after annealing.

3) Dislocation etch pits와 hillocks은 주로 negative domain layers에서 관찰되었으며, negative domain에서 positive domain으로 전이하는 domain wall에 밀집되어 있었고, 이 현상은 annealing후에 더욱 분명하게 나타났다.

참 고 문 헌

[1] R.L. Byer, J.F. Young and R.S.

Feigelson, J. Appl. Phys. 41 (1970) 2320.

[2] K. Shigematsu, Y. Anzai, S. Morita, M. Yamada and H. Yokoyama, Japanese J. Appl. Phys. 26 (1987) 1988.

[3] H. Donnerberg, S.M. Tomlinson, C.R. A. Catlow and O.F. Schirmer, Physical Review B 40 (1989) 909.

[4] J.G. Bergmann, A. Askin, A.A. Ballman, J.M. Dziedzic, H.J. Levinstein and R.G. Smith, Appl. Phys. Letters 12 (1968) 92.

[5] J.R. Carutters, G.E. Peterson and M. Grasso, J. Appl. Phys. 42 (1971) 1846.

[6] K. Yamamoto, K. Mizuuchi, K. Takeshige, Y. SaSai and T. Taniuchi, J. Appl. Phys. 70 (1991) 1947.

[7] Y.F. Zhou, J.C. Wang, P.L. Wang, L. A. Tang, Q.B. Zhu, Y.A. Wu and H.R. Tan, J. Crystal Growth 114 (1991) 87.

[8] D.A. Bryan, R. Gerson and H.E. Tomaschke, Appl. Phys. Letters 44 (1984) 847.

[9] Y. Furukawa, M. Sato, F. Nitanda and K. Ito, J. Crystal Growth 19 (1990) 832.

[10] 조 현, 심광보, 오근호, J. Korean Asso. Crystal Growth 6 (1996) 121.

[11] K. Nassau, H.J. Levinstein and G.M. Loiacono, J. Phys. Chem. Solids 27 (1966) 983.

[12] K. Nassau, H.J. Levinstein and G.M. Loiacono, J. Phys. Chem. Solids 27 (1966) 989.