

Nb₂O₅ 함량이 높은 potassium lithium niobate(KLN) 단결정의 성장

강길영, 윤종규

서울대학교 재료공학부, 서울, 151-742

Growth of potassium lithium niobate (KLN) single crystal with high Nb₂O₅ content

G.Y. Kang and J.K. Yoon

School of Materials Science and Engineering, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea

요 약 KLN은 성장 결정 내의 Nb₂O₅ 함유량에 따라 물성이 크게 변화하므로 단결정의 조성제어가 매우 중요하다. 본 실험에서는 초기 KLN 용액에 Nb₂O₅ 함량을 증가시켜, Nb₂O₅ 함유량이 높은 KLN 단결정을 온도요동법과 TSSG 법에 의해 성장시키고 성장된 KLN 단결정의 Nb₂O₅ 증가량에 따른 격자결합의 유무를 관찰하고자 유전 및 광학 특성을 관찰하다. KLN 단결정 내에 격자결합의 증가에 의해 낮은 에너지로의 단락 frequency 이동과 DPT 특성을 보이는 넓은 Curie 범위가 관찰되었다.

Abstract The physical properties of KLN single crystals vary significantly according to the Nb₂O₅ content in grown crystal, therefore, it is very important to control the composition of KLN single crystals. In this study, KLN single crystals of high content Nb₂O₅ were grown by temperature fluctuation and TSSG (Top-seeded solution growth) methods with increasing the Nb₂O₅ content of starting solution. To investigate the existence of defect due to the increase of Nb₂O₅ content, dielectric and optical properties were measured. Due to the increase of defects in grown KLN single crystal, the shift of cutoff-frequency to lower energy and a broad Curie range, which shows the DPT (diffuse phase transition) characteristics, were observed.

1. 서 론

1960년대[1] 말부터 성장이 시작된 potassium lithium niobate(K₃Li_{2-x}Nb_{5+x/5}O₁₅, 이하 KLN)는 큰 비선형광학계수와 전기광학계수를 나타내는 tungsten-bronze 구조를 갖는 강유전성 재료이다[2,3]. 비선형광학효과를 이용하는 이차조화파 발생기로 사용되는 KDP나 KNbO₃ 보다 기계적, 광손상적 측면 등에서 우수한 성질을 지니고 있는 KLN 단결정은 현재 Ti:sapphire, Nd:YAG 레이저 등의 이차조화파 발생기로 사용이 진행되고 있으며[4-6] 큰 전기기계결합계수($k_t = 0.64$)를 이용한 압전재료로의 응용이 개발 중에 있다[7].

KLN 단결정을 TSSG(top-seeded solution growth) 법으로 성장시킬 때 성장온도가 비교적 낮은데도 불구하고(약 1000°C), c면에서의 균열과 성장된 결정의 조성 변화 때문에 응용에는 많은 어려움이 따른다. 또한 KLN은 결정 내의 Nb₂O₅ 함유량을 나타내는 x의 크기

에 따라 상변태온도, 격자상수와 물리적 성질 등이 변하는데 KLN 단결정을 이차조화파 발생기로 사용하는 경우, x가 0.1에 가까워질수록 790 nm의 파장을 반감시키고 x가 2.5에 가까워지면 920 nm의 파장을 반감시킬 수 있다. 그러므로 KLN은 응용 목적에 적합한 조성의 KLN 단결정을 키우고자 할 때, 초기 용액의 조성을 조절하는 것이 매우 중요하다.

이론적으로 화학양론 화합물인 KLN 단결정, 즉 K₃Li₂Nb₅O₁₅[8](결정 내의 Nb₂O₅의 함량이 50 mol%, x=0)는 tungsten-bronze 구조를 갖는 결정 중 격자점 내의 모든 자리가 채워져 있는 구조로 알려져 있다. 그러나 실제로 상온에서 격자 내에 결함이 없는, 모든 자리가 채워져 있는 KLN 단결정은 존재하지 않고 강유전상으로 존재하는 KLN 단결정은 과잉의 Nb₂O₅에 의해 결정이 안정되어 있다. 과잉으로 결정 내에 포함되는 Nb 이온은 Li 이온의 자리를 우선적으로 차지하며 결정 내의 전하 중성을 맞추기 위하여 K와 Li 이온 자리에 빈 자리가 생겨나는 결함이 존재하게 되고 Nb₂O₅의 함량이

많을수록 격자 결함의 양도 증가하게 된다. 현재 알려져 있는 강유전상을 나타내는 정방형 tungsten-bronze 구조의 KLN의 Nb₂O₅ 함량은 51 mol%~55 mol%로 알려져 있다[9].

본 연구에서는 상전이 온도가 낮고 비교적 장파장의 범위에서 주파수를 변조시키는 Nb₂O₅ 함량이 높은 KLN 단결정을 온도요동법과 TSSG 법에 의해 성장시키고, 성장시킨 KLN 단결정의 결정내부의 격자결함의 존재 여부를 확인하고자, 격자 결함의 양에 따라 변하는 광흡수단의 위치 측정과 결정의 무질서도에 크게 의존하는 완만형 상전이(DPT, diffuse phase transition) 특성을 조사하였다.

2. 실험 방법

출발원료는 99.95% 이상의 K₂CO₃, Nb₂O₅와 Li₂CO₃를 사용하였고 결정 내의 Nb₂O₅의 함량을 높이기 위하여 강유전상 영역부근의 K₂O-Li₂O-Nb₂O₅ 삼원계 상태도를[10] 근거로 하여 K₂O:Li₂O:Nb₂O₅ = 32:22:46 mol% 비율로 혼합하였다. 원료를 충분히 혼합한 후 백금도가니(50 mmΦ×50 mmH)에 충전하고 하소와 소결을 800°C와 920°C에서 각각 24시간 동안 행하였다. KLN 단결정의 성장에는 SiC 발열체로 구성된 결정성장로가 사용이 되었다. 용액의 완전한 혼합을 위하여 결정성장 온도보다 100°C 높은 온도에서 약 10시간 정도 soaking한 후 결정성장 온도 부근으로 서서히 온도를 내렸다.

KLN 단결정의 성장은 온도요동법[11](temperature fluctuation)과 TSSG 법을 사용하여 성장을 시켰다. 온도요동법에 의한 결정의 성장은, 가열과 냉각을 반복하여 핵생성의 수를 줄이고 비교적 대형의 KLN 단결정을 얻고자 행하였는데 시차열분석법(DTA)에 의해 측정된 액상선의 온도(liquidus temperature)는 1024°C이고 자발핵생성의 온도는 1010°C이므로 Fig. 1과 같은 온도 프로그램으로 결정을 성장시켰다.

위 방법으로 얻은 [001] 방향의 KLN 단결정을 종자결정으로 사용하여 양질의 KLN 단결정을 성장시키고자 TSSG 법을 사용하였는데 성장로의 개략도는 Fig. 2에 나타나있다. 결정이 성장되는 부근의 온도구배를 작게 하고자 알루미늄 판과 석영관을 사용하였다. 결정성장시 온도는 1018°C부터 1°C/day의 속도로 냉각되었으며 인상을 하지 않고 종자결정을 분당 40~45 속도로 회전을 시켰다. 결정을 성장시킨 후 상온으로 온도를 내릴 때 상전이 온도부근에서 냉각에 의한 균열을 피하고자 600°C에서 350°C 구간은 시간당 5°C로 결정을 냉각시켰다.

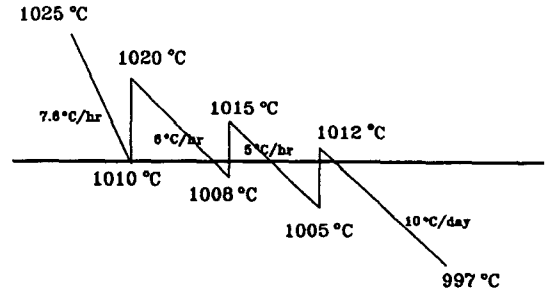


Fig. 1. The temperature fluctuation profile for the growth of KLN with high Nb₂O₅ content.

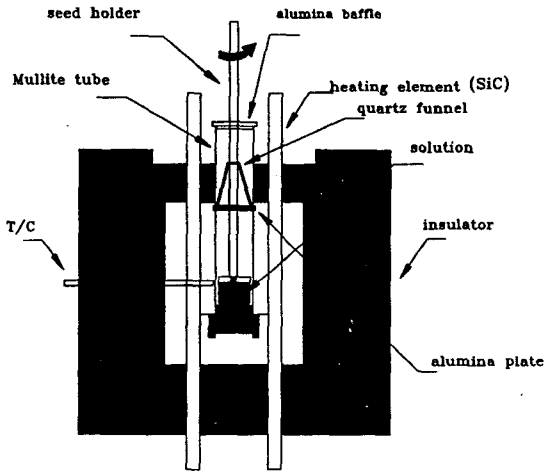


Fig. 2. The schematic diagram of single crystal growing apparatus.

성장시킨 KLN 단결정의 Nb₂O₅ 함량은 격자상수와 상태도 상의 액상선 온도 자료로부터 계산하였고 유전상수, ε₃₃은 LCR 계측기(E.S.I 2160)를 사용하여 온도를 상온에서 550°C까지 올리면서 100 kHz, 50 kHz와 10 kHz의 주파수에서 측정하였다. 결정 내의 결함에 의한 광흡수단의 이동양상을 관찰하기 위하여, UV-VIS spectrophotometer(Hewlett-Packard 8452A)를 이용하여 순수한 KLN 단결정과 안식향산(C₆H₅COOH, benzoic acid)에서 300°C×10시간 산처리한 KLN 단결정의 광투과도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

온도요동법에 의해 성장시킨 KLN 단결정이 Fig. 3에 나타나 있다. 백금판에 생성되는 작은 결정의 재용용에 의해 결정의 수가 줄었고 비교적 큰 KLN 단결정을 용이하게 얻을 수 있었다. 그러나 성장시킨 KLN 단결정

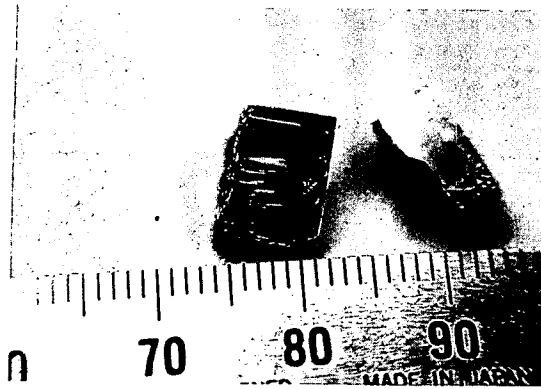


Fig. 3. The crystal grown by temperature fluctuation method using Pt plate as nucleation site.

은 약간 갈색의 색깔을 나타내며, 핵생성 자리로 사용되었던 백금판에서 결정을 분리하는 과정에서 생기는 기계적인 응력과 결정성장시 인접한 결정 사이에서 생기는 기계적 응력 등에 의한 결정의 손상이 나타나 고품질의 단결정을 얻을 수는 없었다.

고온용액법에서, 비선형광학 재료로 응용이 되는 고품질의 단결정을 성장시킬 때에는 균열과 striation을 피하기 위하여 낮은 성장속도가 필요하다. 그러므로 결정이 성장되는 용액 표면에서 수직방향의 온도구배가 작아야하고 과냉도도 작아야 한다[12]. 본 실험에서는 결정이 성장되는 용액 표면에서의 온도구배를 최소한으로 작게 하기 위하여 석영관과 알루미늄 판을 사용하여 2°C/cm의 온도구배를 얻을 수 있었다. 또한 과냉도를 줄이기 위하여 용액 내에 대류의 불안정을 일으키지 않는 한에서 종자결정을 빠르게 회전시켰다 40~45의 회전수 이상에서는 용액표면에서 유동의 불안정성이 관찰되었다.

Fig. 4의 (a)에 인상을 하지 않고 온도구배가 2°C/cm인 경우, 종자결정을 회전만 하면서 [100] 방향의 종자결정을 사용하여 성장시킨 결정이 나타나있다. 균열이 존재하지 않고 투명한 고품질의 KLN 단결정을 TSSG 법에 의해 얻을 수 있었다. KLN 단결정을 성장시키는 경우 결정의 우선 성장 방향은 [001] 방향이므로, [100] 방향의 종자결정을 사용하면 Fig. 5와 같이 결정이 도가니벽 방향으로 성장되므로 성장이 진행됨에 따라 결정의 회전 시 용액 내에 유동의 불안정성이 생겨난다. 그러므로 결정성장 부근의 온도구배를 작게 하여 결정의 균열을 억제할 수 있다면, 일반적으로 알려진 [100] 방향의 종자결정을 사용하는 경우보다 [001] 방향의 종자결정을 사용하는 경우 더욱 고품질의 단결정을 얻을 수 있다.

[001] 방향의 종자결정을 사용하여 KLN 단결정을 성

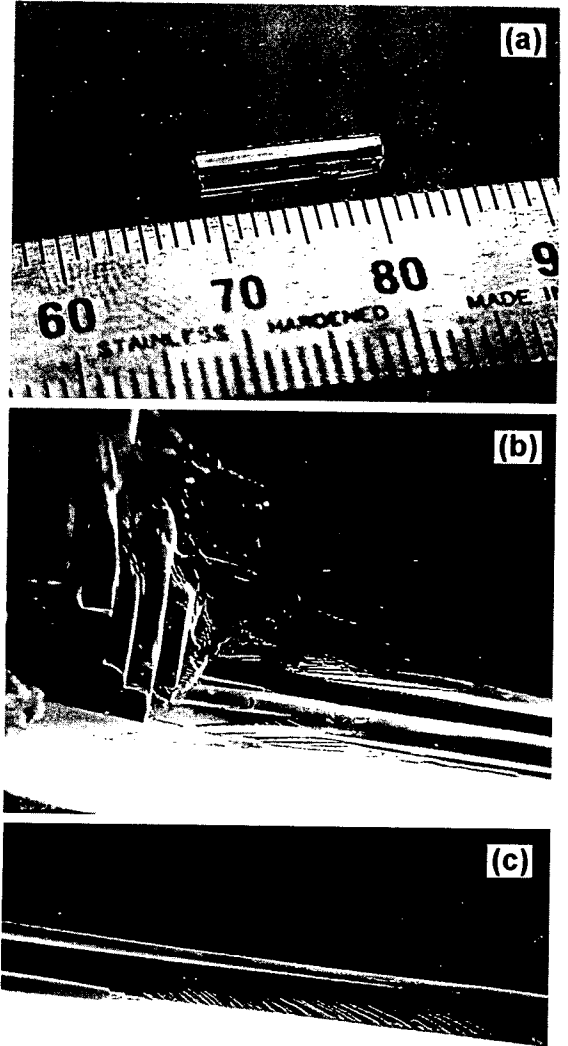


Fig. 4. (a) The crystal grown by TSSG method. (b) surface morphology in initial growth stage showing unstable facet formation. (c) surface morphology in intermediate growth stage showing stable facet formation. (reference markder is 200 μm).

장시킨 결정은, 인상을 하지 않은 경우 columnar 모양을 갖는 단결정을 얻기 쉽다. 또한 [001] 방향의 종자결정을 사용하여 성장시킨 KLN 단결정은 용액표면에서 수직방향의 온도구배가 큰 경우 결정의 c면을 따라 균열이 생기기 쉬우나 본 실험에서는 2°C/cm 정도의 온도구배를 사용하여 균열을 억제할 수 있었다. Nb₂O₅ 함유

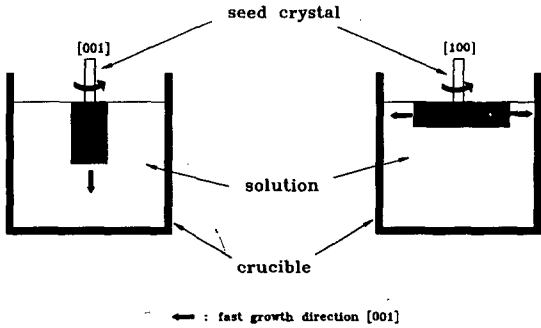


Fig. 5. Schematic diagram showing growing process.

량이 증가하면 면의 발달이 뚜렷하게 보이는데 결정 성장이 성장되는 초기에 면의 형성을 나타내는 주사전자 현미경 사진이 Fig. 4(b)에 나타나 있다. 일반적으로 안정하게 성장된 KLN 은 {100}, {210}, {110} 면으로 특징이 지워지나 결정의 성장이 불안정하게 되면 면의 형성도 불안정하게 발달하여 결정의 내부에 균열을 초래한다. Nb₂O₅ 함량이 높은 경우, 결정 성장 초기에는 {100} 면 사이에 여러 면이 불안정하게 형성되나 결정 성장이 진행됨에 따라 Fig. 4(c)에 나타나듯이 면의 합체로 인한 안정화에 의해 {110} 면이 나타나고 결정 성장이 안정하게 된다. 면이 안정하게 되어 결정내부로 전파되는 균열의 생성이 억제되어 결정은 균열이 없이 깨끗하게 성장하게 된다.

성장시킨 KLN 단결정의 격자상수는 x선 회절법에 의해 $a = 12.586 \text{ \AA}$, $c = 3.9893 \text{ \AA}$ 로 측정이 되었고 시차 열분석에 의해 구한 액상선의 온도는 1024°C로 측정이 되었다. 이 자료로부터 본 실험에서 성장시킨 KLN 단결정 내에 함유되어 있는 Nb₂O₅ 양은 54 mol%, K₂O의 함유량은 31~30 mol%이었다. 성장초기의 용액 내에 Nb₂O₅의 양을 증가시켜 결정 내에 Nb₂O₅ 함유량이 많은 KLN 단결정을 성장시킬 수 있었다.

Fig. 6은 결정을 가열하는 과정 중에 나타내는 ϵ_{33} 의 유전성을 여러 주파수를 사용하여 온도에 따라 나타낸 것인데 유전 상수의 최대치를 나타내는 온도 즉 Curie 온도는 약 478°C에서 관찰이 된다. 일반적으로 고용체에서 많이 나타나는 DPT 특성은 결정이 무질서한 구조를 가질 때 상전이이 급격하게 일어나지 않고 넓은 온도 범위에서 완만하게 일어나는 현상으로 비교적 낮은 온도에서 상전이이 일어나는 물질에서 뚜렷하다. 화학양론적 조성을 가지지 않는 LiTaO₃나 LiNbO₃ 고용체에서도 무질서도가 존재하나 비교적 상전이 온도가 높기 때문에 격자 결합의 이동도가 커져 이러한 DPT 특성을 [13] 나타내지 않는다. KLN 단결정의 경우, 모든 격자 자리가 채워져 있는 completely-filled tungsten-bronze-

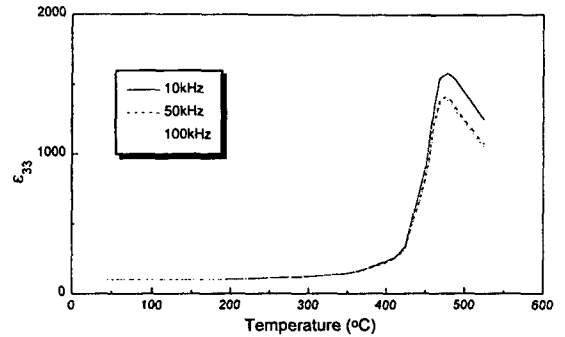


Fig. 6. Dielectric constant vs. temperature at 10 kHz, 50 kHz and 100 kHz.

type 구조의 K₃Li₂Nb₅O₁₅는 실제로 안정하지 않고 과잉의 Nb의 존재 하에서만 안정하게 강유전상의 tungsten-bronze KLN이 나타난다. 그러므로 Nb₂O₅ 함유량이 많은 KLN 단결정은 비교적 상전이 온도가 낮으며 무질서한 구조를 갖고 완전한 상의 정렬이 일어나지 않게 되어 DPT 특성이 나타나게 되는데, 이론적 조성에서 많이 벗어날수록 빈 격자 자리가 많이 존재하게 되어 DPT 특성이 잘 나타나게 된다. 완전히 채워진 격자에 가까울수록 상전이 구간(Curie range)이 작다. Fig. 6에 나타나있는 유전성을 보면 비교적 상전이이 일어나는 온도 구간(Curie range)이 크다. 이 실험 결과는, 본 실험에서 성장시킨 KLN 단결정은 결정 내의 Nb₂O₅의 함유량이 54 mol%로 이론적 조성에서 많이 벗어난 KLN 단결정이라는 실험 결과와 일치한다. 또한 최대치의 유전상수를 갖는 Curie 온도보다 높은 쪽의 유전상수 값이 낮은 쪽의 유전상수 값보다 크다는 것은 일반적인 relaxor에서 예측되는 결과와 일치한다.

광흡수단 부근에서 투과 스펙트럼이 Fig. 7에 나타나 있듯이 Nb₂O₅ 함량이 증가하면 광흡수단은 장파장 즉 낮은 에너지에서 흡수되기 시작한다. 이론적으로 계산된 모

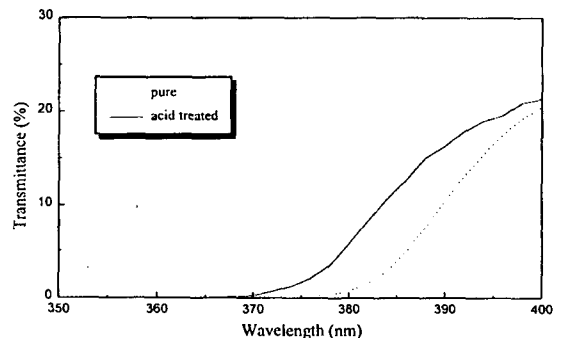


Fig. 7. Transmission spectrum of KLN single crystal in the region of UV-VIS.

든 자리가 채워져 결정 내부에 결함이 없는 $K_3Li_2Nb_5O_{15}$ 단결정의 흡수단은 283 nm로[14] 보고가 되었으나 실제로는 더 장파장에서 광흡수가 일어나게 된다. 실제로 초기 용액의 조성이 $K_2O:Li_2O:Nb_2O_5 = 33:23:44$ mol% 인 경우 광흡수단이 369 nm로[11] 나타난다. 그러나 초기 용액의 Nb_2O_5 함량이 증가하여 성장된 결정의 Nb_2O_5 함량이 약 54 mol%인 본 실험의 결정 경우는 374 nm 에서 광흡수가 시작된다. 즉 결정 내의 Nb_2O_5 의 증가에 따른 결함이 증가하여 광흡수가 쉽게 되는 것으로 나타난다. KLN 단결정을 산처리 하면 결정 내로 수소의 확산에 의해 OH 결함이[11] 형성되므로 격자결합이 줄어들어 광흡수단은 높은 에너지 쪽으로 이동하게 된다. 이것은 일반적으로 산처리 하여 결정 내에 OH 결함을 생성시키면 결정 내의 결함이 안정화되어 광손상이 줄어든다는 사실과[15] 잘 부합한다.

4. 결 론

초기 용액의 조성을 변화 시켜 Nb_2O_5 함량이 높은 KLN 단결정의 성장 경우, 용액표면에서 온도구배를 작게 하고 [001] 종자결정을 사용하여 인상을 하지 않고 회전 40~45 r.p.m.만을 시켜서 고품질의 KLN 단결정을 성장시킬 수 있었다. 인상을 하지 않고 [001] 방향의 종자결정을 사용하면 columnar 형태를 갖는 단결정을 성장시킬 수 있었다. 또한 온도구배를 작게 할수록 고품질의, 대형의 단결정을 얻을 수 있었고, Nb_2O_5 의 함량이 높으면 면의 안정화에 의해 결정 내부에 균열이 억제되어 결정 성장이 용이하였다.

성장시킨 KLN 단결정의 유전상수는 완만형 상전이(DPT, diffuse phase transition) 특성이 나타나고 상전이 온도는 약 480°C이었다. 또한 광이 결정 내에 흡수되기 시작하는 광흡수단은 374 nm로 54 mol% Nb_2O_5 를 함유한 KLN 단결정에서 저에너지 쪽으로 이동하였다. 이 현상은 결정 내의 54 mol%라는 높은 Nb_2O_5 의 함량에 의해 다수의 비화학양론성에 의한 격자결합 존재에

의한 것으로 사료된다.

감사의 글

본 연구는 과학재단의 우수연구센터인 서울대학교 신소재 박막가공 및 결정성장 연구센터의 연구비 지원으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

- [1] W.A. Bonner, L.G. Van Uitert and W.H. Grodkiewicz, *J. Crystal Growth* 1 (1967) 318.
- [2] V.G. Dmitriev and G.G. Gurzadyan, *Handbook of Nonlinear Optical Crystals*, (Springer-Verlag, Berlin, 1991) pp. 76-77.
- [3] T. Naga and T. Ikeda, *Jap. J. Appl. Phys.* 12 (1973) 199.
- [4] D.H. Yoon, M. Hashimoto and T. Fukuda, *Jap. J. Appl. Phys.* 33 (1994) 3510.
- [5] J.J.E. Reid, *Appl. Phys. Lett.* 62 (1993) 19.
- [6] M. Ouwerkerk, *Adv. Mat.* 3 (1991) 399.
- [7] Y. Uematsu and S.Koide, *Jap. J. Appl. Phys.* 9 (1970) 336.
- [8] S.C. Abrahams, P.B. Jamieson and J.L. Bernstein, *J. Chem. Phys.* 54 (1971) 2355.
- [9] B.A. Scott, E.A. Giess, B.L. Olson, G. Burns, A. W. Smith and D.F. O'Kane, *Mat. Res. Bull.* 5 (1970) 47.
- [10] G.Y. Kang and J.K. Yoon, to be submitted to *Journal of Crystal Growth*.
- [11] G.Y. Kang and J.K. Yoon, *J. Korean Association of Crystal Growth* 7 (1997) 384.
- [12] P.A. Morris, *J. Crystal Growth* 106 (1990) 76.
- [13] M.E. Lines and A.M. Glass, *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials*, (Clarendon, Oxford, 1982) p. 285.
- [14] W.D. Cheng, J.T. Chen, J.S. Huang and Q.E. Zhang, *Chemical Physics Letters* 261 (1996) 66.
- [15] R.G. Smith, D.B. Fraser, R.T. Denton and T.C. Rich, *J. Appl. Phys.* 39 (1968) 4600.