

OH⁻ 흡수밴드에 의한 LiNbO₃ 단결정의 격자결함에 관한 연구

조용석, 강길영, 윤종규

서울대학교 재료공학부, 서울, 151-742

A study on the lattice defects in LiNbO₃ single crystal by OH⁻ absorption band

Yong-Seok Jo, Gil-Young Kang and Jong-Kyu Yoon

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

요 약 LiNbO₃ 단결정의 광학소자 광도파관 등의 응용을 위하여는 빛의 조사에 따라 굴절률이 변화는 광손상을 극복하여야 한다. 이러한 광손상 극복은 LiNbO₃에 MgO를 첨가한 단결정의 성장과 산처리를 통하여 가능하다. 본 연구에서는 LiNbO₃의 광손상 극복 기구를 이해하기 위하여, FT-IR을 이용하여 LiNbO₃ 단결정에 MgO 첨가와 산처리가 발생시키는 격자결함의 변화를 OH⁻ 흡수밴드를 통하여 간접적으로 관찰하였다. 또한 액체 헬륨을 이용한 온도강하시 생기는 격자결함의 관찰과 산처리한 시편의 광택연마와 열처리에 따른 격자결함을 조사하였다. MgO 첨가는 LiNbO₃ 격자내 Mg_{Nb}²⁺ 결함을 발생시켜 광손상 저항을 증가시키며, 산처리는 결정 표면의 산소층에 H⁺ 이온이 침입하여 격자결함을 발생시키며, 이 격자결함은 400°C 이상에서 열처리 하면, H⁺가 결정내부로 확산하여 들어감을 확인하였다.

Abstract For the applications in optical waveguides and devices, LiNbO₃ single crystals need to overcome the weakness of optical damage due to the inhomogeneities of laser-induced refractive index. This problem can be solved by doping of Mg in LiNbO₃ and proton exchange of LiNbO₃. In this study, to understand the mechanism of optical damage resistance in LiNbO₃, the changes of lattice defects in LiNbO₃ caused by MgO doping and acid treatment were observed indirectly by OH⁻ absorption bands using a FT-IR spectrophotometer. The effects of lattice defects on temperature, heat-treatment and polishing were also investigated. It is shown that MgO doping increases optical damage resistance by generating the defects of Mg_{Nb}²⁺ in the lattice of LiNbO₃, and that proton exchange by implantation of H⁺ ion in the hexagonally closest packed oxygen layers on the surface of LiNbO₃, makes lattice defects, which diffuse into the crystal after heat-treatment above 400°C.

1. 서 론

우수한 압전, 광학 특성으로 인하여 많은 연구가 진행 중인 LiNbO₃ 단결정은 Matthias와 Remeika[1]가 LiF 용제를 사용하여 최초로 단결정 성장에 성공하였다. 그 후 생산성이 작고 용제의 혼입이 문제가 되는 용제법 이외의 성장법에 의한 결정 성장이 연구되었으며, 1964년 Ballman[2]과 Fedulov[3] 등이 서로 독립적으로 Czochralski법을 이용하여 LiNbO₃ 단결정 성장에 성공한 후 현재 대부분의 LiNbO₃ 단결정이 Czochralski 방법에 의해 생산되고 있다.

LiNbO₃ 단결정은 우수한 압전 성질을 이용한 탄성표면파(surface acoustic wave; SAW) 소자용으로 C/TV, VTR 등의 미디어 기기 및 휴대폰, PCS 단말기 등과 같

은 무선 통신기기에 이용되고 있으며, 또한 우수한 광학 특성을 이용하여 광변조기, 2차 조화파 발생기 등에 이용되고 있다. 그러나 아직도 전기광학이나 비선형 광학 소자용으로 사용하기에는 여러 가지 제약이 있다. 그러한 제약중의 하나가 LiNbO₃ 단결정에 빛이 조사될 때 생기는 광굴절현상(photorefractive effect)이다. 이 현상은 고속도 홀로 그래픽 기억소자 등의 응용에는 유리하지만 전기광학 기기나 고강도 레이저 기기에 응용에는 큰 제약으로 작용한다. 이러한 이유로 LiNbO₃ 단결정에서의 광손상 제어를 위한 많은 연구가 진행되었으며, 그 해결책으로 제시된 것이 MgO를 첨가한 LiNbO₃ 단결정을 제조하거나, 산처리를 통한 H⁺의 도핑이다. Bryan[4] 등과 Arizmendi와 Powell[5]은 MgO를 첨가한 LiNbO₃ 단결정은 순수한 단결정보다 광손상

에 대한 저항력이 증가되었으며, 이는 광기전류(photo-voltaic current)의 감소보다는 광전도도(photoconductivity)의 증가에 따른 효과라고 보고하였다. 또 Sweeney[6, 7] 등은 MgO의 첨가에 따라 광손상에 대한 저항력은 서서히 증가하는 것이 아니라, 임계값 이상에서 급격히 변화하는 역치(threshold)가 존재함을 보고하였다. LiNbO₃ 단결정에서 광손상저항에 대한 기구를 이해하기 위해서는 MgO 첨가나 산처리에 따른 격자 결합 구조의 변화에 대한 연구가 필요하다고 하겠다.

따라서 본 연구에서는 광손상저항에 영향을 주는 격자 결합의 관찰을 위하여 LiNbO₃ 단결정내의 MgO 첨가량(0, 2, 5, 7 mol%)에 따른 OH 흡수 밴드와 산처리에 따른 OH 흡수 밴드의 변화 양상을 관찰하였다. 산처리후 LiNbO₃ 단결정의 변화를 알아보기 위해 산처리 시편을 연마한 후 열처리하여 OH 흡수 밴드를 알아보았다. 또한 LiNbO₃ 결정의 온도 강하에 따른 격자 구조의 변화를 알아보기 위해 액체 헬륨을 사용하여 15 K에서 상온까지 온도를 변화시키면서 OH 흡수 밴드를 관찰하였다.

2. 실험 방법

합치용융(congruent)을 하는 조성의 LiNbO₃와, MgO를 2%, 5%, 7% 첨가시켜 Czochralski로 키운 LiNbO₃ 단결정을 6×6×0.7 mm³의 크기로 절단한 후 시편 표면을 600번 사포에서부터 0.25 μm 다이아몬드 페이스트까지 연마하여 외부적 요인에 의한 흡수와 반사를 최소화 하였다. 이렇게 준비된 시편을 사용하여 Mg 함량에 따른 OH 흡수 밴드의 변화를 관찰하였다. 온도강하시 시편의 OH 흡수 밴드는 액체 헬륨을 이용한 저온유지장치(cryostat)를 사용하여 시편의 온도를 15 K까지 내린 후 15 K 간격으로 상온까지 온도를 상승시키면서 OH 흡수밴드를 측정하였다. 안식향산(benzoic acid, C₆H₅COOH)을 250°C 정도로 가열하여 액상을 만든 후 시편을 15분, 30분, 1시간으로 산 처리하여 양이온을 치환하였다. 이 시편들은 OH 흡수밴드 측정 후 100, 300, 400, 500, 600°C에서 열처리하거나 연마 후 OH 흡수 밴드를 측정하였다. OH 흡수 밴드는 BOMEN사에서 제작한 DA8 계열의 FT-IR spectrophotometer를 사용하여 시편의 근적외선 영역(4000 cm⁻¹~400 cm⁻¹)의 빛에 대한 투과량을 진공에서의 투과량으로 나누어 투과도가 급격히 감소하는 OH 흡수 밴드를 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. MgO 첨가 영향

순수한 LiNbO₃ 단결정의 결정 성장면인 z면에 대한 IR 영역의 광투과 실험을 한 결과 Fig. 1에서 보는 것과 같이 3485 cm⁻¹ 부근에 투과율이 감소하는 흡수 밴드가 존재하는 것을 확인하였다. 이 흡수 밴드는 결정의 성장 중 또는 성장 후 대기중의 수소 성분(H₂O, H₂)이 단결정에 포획되어 OH 형태의 결합을 형성함으로써 생기는 것이다. LiNbO₃ 단결정의 OH 흡수 밴드의 경향은 Li/Nb의 몰 비에 영향을 많이 받는데 본 실험에 사용된 시편은 합치용융 조성의 결정으로 Li/Nb의 몰 비가 0.945이다. Herrington[5] 등에 의하면 Li/Nb의 비가 0.945일 때 흡수 밴드는 3478 cm⁻¹와 3491 cm⁻¹에서 형성되는데 실험 결과(Fig. 1)를 보면 Herrington이 주장한 2개의 흡수 밴드 대신 3470 cm⁻¹와 3485 cm⁻¹ 부근에서 2개의 흡수 밴드가 나왔다. 이것은 Herrington[5]의 주장과 다른 결과가 아니라 흡수 밴드의 위치가 여러 연구자에 따라 차이가 나듯 위 실험 조건에 따라 단지 이동한 것 뿐이다. Kovacs[8] 등에 의하면 LiNbO₃ 단결정에는 Li/Nb의 비가 1.0 이상일 때 3467, 3481, 3492 cm⁻¹에서 3개의 흡수 밴드가 나타난다고 보고하였다. 또 Hamilton[9]은 O-O 길이가 길어지면 그에 따른 O-H의 길이는 짧아지는 경향이 있으며 OH 흡수 밴드는 고에너지쪽으로 이동한다고 하였다. Kovacs[8]에 따르면 Fig. 2에서 보듯이 LiNbO₃ 단결정에는 3개의 서로 다른 길이로 이루어진 2.71, 2.87, 3.36 Å의 O-O결합의 존재로 인하여 3개의 OH 흡수 밴드가 존재할 수 있으며, 3467 cm⁻¹의 흡수 밴

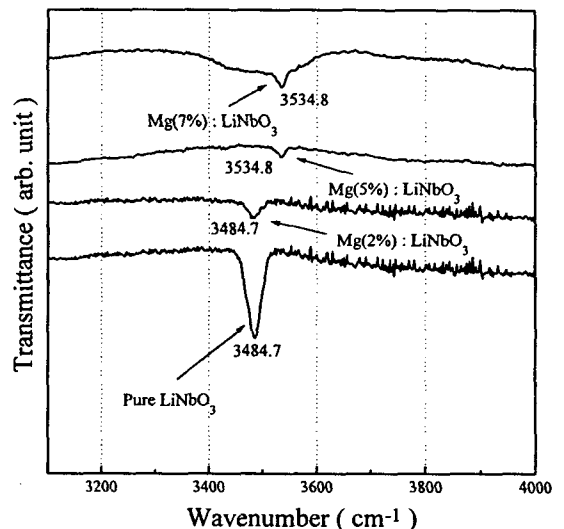


Fig. 1. The variations of OH absorption bands of LiNbO₃ with the doping concentration of Mg.

드는 Li/Nb의 비가 정확히 1.0 일때의 흡수 밴드이다. 본 실험에서 관찰된 흡수 밴드는 2.87, 3.36 Å의 O-O 결합에 H⁺ 이온이 침투하여 발생한 결합 격자에 의한 흡수 밴드에 해당한다. 이 격자 위치는 Fig. 2에서 보듯이 Nb⁵⁺와 관련된 격자로 Li/Nb의 몰 비가 1보다 작은 함치 용융 조성의 단결정의 경우 빈 Li 격자 자리를 채우기 위해 Nb⁵⁺ 이온이 Li의 격자 자리로 들어감으로 생기는 V_{Nb} 결합 격자에 의하여 OH 흡수 밴드가 발생한다는 Feng Xi-Qi의 연구 결과[10]를 잘 설명한다. 만약 Li/Nb의 몰 비가 1에 가까워지면 결합 격자 V_{Nb}가 사라지고, 이에 따라 결합 격자에 의한 OH 흡수 밴드의 경향은 달라질 것이다. 즉 H⁺ 이온이 특별히 선호하는 격자 위치가 없으며, 이에 따라 3개의 서로 다른 O-O 길이를 가진 격자 위치 어느 곳이나 H⁺가 들어가는 확률이 비슷해짐으로 3개의 OH 흡수 밴드가 생길 것이다. 이것은 Kovacs[8]에 의해 Li/Nb의 몰 비가 1일 때 3개의 OH 흡수 밴드가 존재한다는 사실로서도 확인되었다.

MgO 첨가에 따른 IR 영역의 투과도 변화 역시 Fig. 1에 나타내었으며, LiNbO₃ 및 LiNbO₃:Mg(2%) 단결정은 3484.7 cm⁻¹에서, LiNbO₃:Mg(5%) 및 LiNbO₃:Mg(7%)에서는 3534 cm⁻¹에서 OH 흡수 밴드가 형성되었다. MgO의 첨가가 5% 이상이 될 때 새로운 결합 격자가 생성되는 것을 OH 흡수 밴드의 급격한 변화로 알 수 있다. 이것을 결정 내의 결합 격자의 변화의 측면으로 살펴보면, MgO 첨가량이 5 mol% 이상이 되면 Mg²⁺는 Nb 자리를 차지하고 강한 음전하 중심인 (Mg_{Nb})³⁻를 형성하여 H⁺가 그 주변에 모이게 된다. Mg²⁺와 Nb⁵⁺의 전

기 음성도는 각각 1.2와 1.7 이므로 Nb⁵⁺ 자리에 Mg²⁺가 치환되면 양이온과 주변 산소 이온과의 결합력은 약해지고, 반면에 O-H 결합력은 강화된다. 따라서 OH 흡수 밴드는 고에너지쪽으로 이동한다. 즉 역치의 원인으로 작용하는 Mg_{Nb}²⁺가 MgO의 첨가량이 5 mol% 이상에서 나타남을 OH 흡수 밴드의 변화로부터 알 수 있다. 또한 LiNbO₃ 단결정의 광손상 저항이 MgO의 첨가량이 5 mol% 이상일 때 급격히 증가하는 것으로 보아[11], 역치의 원인이 되는 Mg_{Nb}²⁺의 존재가 광손상 증가의 기구가 됨을 알 수 있다.

3.2. 온도의 영향

액체 헬륨을 이용한 저온 유지 장치를 사용하여 15 K의 극저온에서부터 상온까지 온도를 상승시키면서, LiNbO₃ 단결정의 OH 흡수 밴드를 측정한 결과(Fig. 3), 특별한 OH 흡수 밴드의 변화를 관찰할 수 없었다. 이것은 KNbO₃, BaTiO₃, SrTiO₃, KTaO₃[12-14] 등에서 관찰되는 온도의 증가에 따른 흡수 밴드의 저에너지쪽으로 이동이 LiNbO₃ 단결정에서는 관찰되지 않는 것을 나타내며, 그 이유는 LiNbO₃ 단결정은 상온에서 극저온으로 온도가 내려가도 격자 구조의 변화가 생기지 않기 때문이다. 즉 LiNbO₃ 단결정은 상온 이하의 온도에서는 OH 흡수 밴드에 영향을 주는 결합 격자의 변화, 격자의 응축등과 같은 격자 구조의 변화가 발생하지 않았다. 또한 MgO가 첨가된 LiNbO₃:Mg의 경우나, 산처리한 LiNbO₃ 단결정의 경우에도 온도 강하에 따른 특별한 변화는 발견되지 않는 것으로 보인다(Fig. 4). 즉 흡수 밴

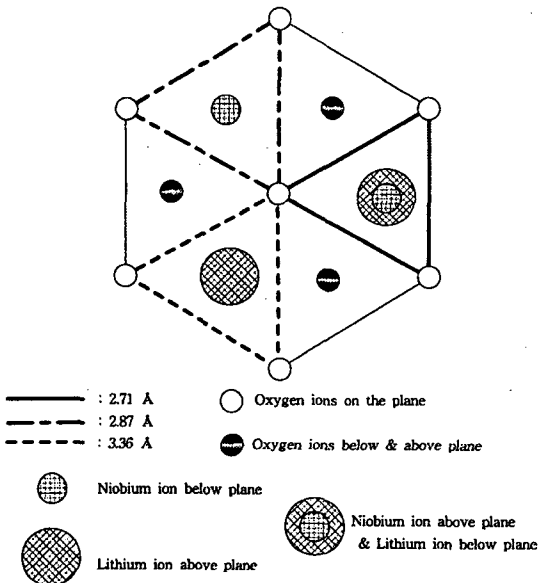


Fig. 2. The atomic arrangement of LiNbO₃ on C-plane.

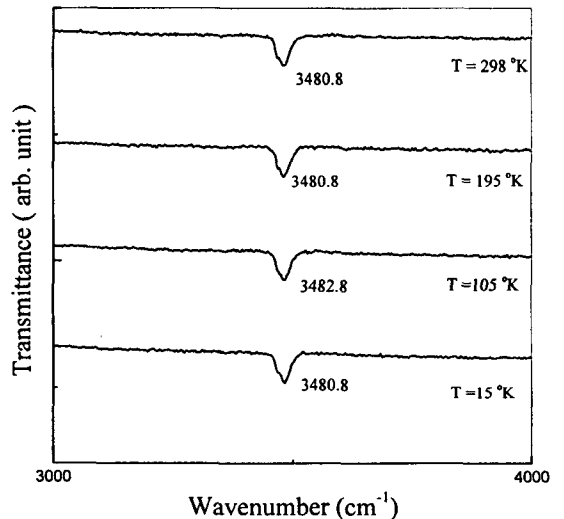


Fig. 3. The variations of OH⁻ absorption bands of pure LiNbO₃ with temperature.

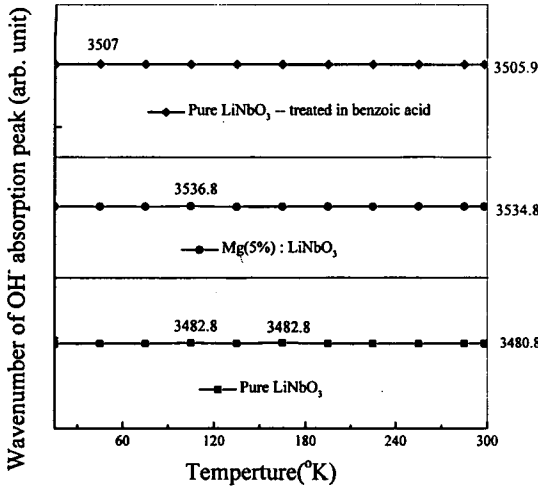


Fig. 4. The variations of OH⁻ absorption bands with temperature.

드의 원인이 되는 O-H간의 인장 진동의 길이가 온도 강하에 따라 크게 변화하지 않았다.

3.3. 산처리의 영향

LiNbO₃ 단결정을 산 처리하면 MgO 함량에 관계없이 3505 cm⁻¹ 부근에서 OH⁻ 흡수 밴드가 형성된다(Fig. 5). 이 흡수 밴드는 산처리하지 않은 LiNbO₃ 단결정에서는 관찰할 수 없는 흡수 밴드로 O-H 간의 결합력이 좀더 강한 결합 격자와 관련되는 것으로, 산처리시 H⁺ 이온은 Li, Nb의 격자 자리가 아닌 산소 조밀층의 산소와 결합

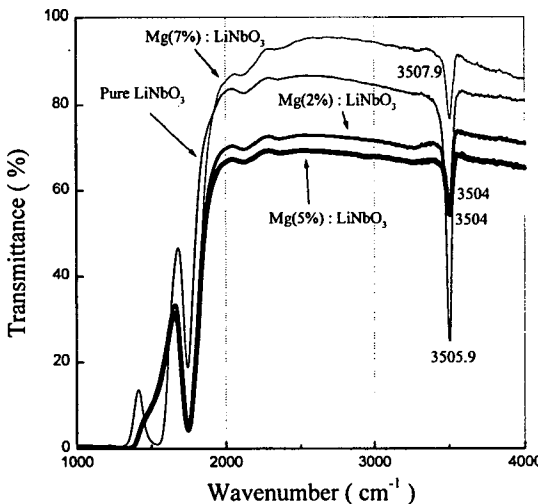


Fig. 5. The variations of OH⁻ absorption bands of LiNbO₃ treated with benzoic acid for 15 minutes.

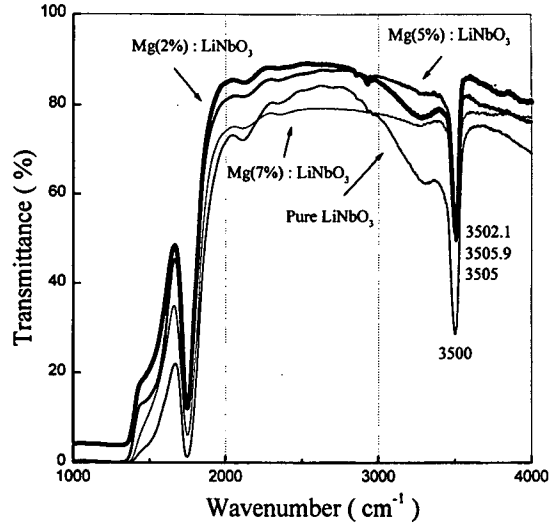


Fig. 6. The variations of OH⁻ absorption bands of LiNbO₃ treated with benzoic acid for 1 hour.

되어 Li_{1-x}H_xNbO₃를 형성한다는 사실[15]과 잘 일치한다. 또한 산처리 시간을 증가시켜 Li_{1-x}H_xNbO₃의 x 값을 증가시키면 3505 cm⁻¹ 부근 흡수 밴드의 세기가 증가하는데 이것은 산소 조밀층의 H⁺ 이온의 농도가 증가하기 때문이며 이러한 결과는 Kovacs[8] 등에 의해 잘 뒷받침되고 있다. 또한 산처리 시간이 증가했을 때 3250 cm⁻¹ 부근에 넓고 얇은 흡수 밴드가 형성되는데(Fig. 6), 이 흡수 밴드는 정방형 구조의 HNbO₃의 흡수 밴드와 거의 일치하는 것으로 보아 산처리의 진행에 따라 결정 표면에 LiNbO₃ 격자 구조와 다른 정방형 HNbO₃ 결합이 발생함을 알 수 있었다. 이것은 산처리 시간이 극도로 과다할 때 두 구조의 부피 차에 의한 균열이 시편에 발생하는 것으로도 알 수 있다. 또한 정방형 HNbO₃의 형성은 안식향산에서 H⁺의 결정 내로의 침입과 Li⁺ 이온의 결정 밖으로의 이탈의 과정으로 일어나는데, 3250 cm⁻¹의 흡수 밴드가 Mg(2%):LiNbO₃ 단결정의 산처리 시 가장 잘 발달하는 것으로 보아 Mg(2%):LiNbO₃의 단결정에서 V_{Li} 양이 가장 많은 것임을 알 수 있었다. 이것은 LiNbO₃ 단결정에서 결합 격자 V_L가 Mg가 2.7%에서 가장 많다는 결과[10]와 비교할 때 잘 일치한다.

3.4. 산처리후 광택연마의 영향

산처리 한 후 광택 연마한 LiNbO₃ 단결정의 OH⁻ 흡수 밴드의 변화를 보면(Fig. 7), LiNbO₃:Mg(2%)와 LiNbO₃:Mg(7%) 경우 각각 원래의 3480 cm⁻¹과 3535 cm⁻¹ 흡수 밴드가 산처리후 결정의 종류에 관계없이 3505 cm⁻¹ 부근의 흡수 밴드로 이동하였으나, 시편을 광

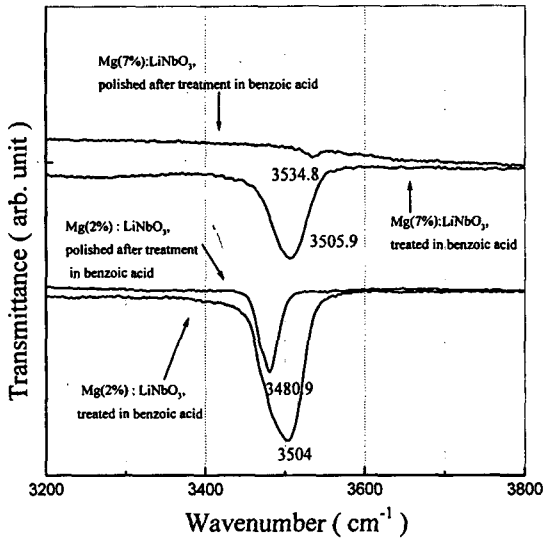


Fig. 7. The variations of OH⁻ absorption bands of LiNbO₃ (treated with benzoic acid) after polishing.

택 연마한 후 원래의 흡수 밴드의 위치로 다시 돌아갔다. 이는 산처리시 형성되는 격자 결합이 LiNbO₃ 결정 내부에까지 존재하는 것이 아니라, 결정의 표면에 얇은 막의 형태로 존재한다는 것을 알 수 있다.

3.5. 산처리후 열처리의 영향

산 처리한 LiNbO₃ 단결정을 열처리한 결과 열처리 온

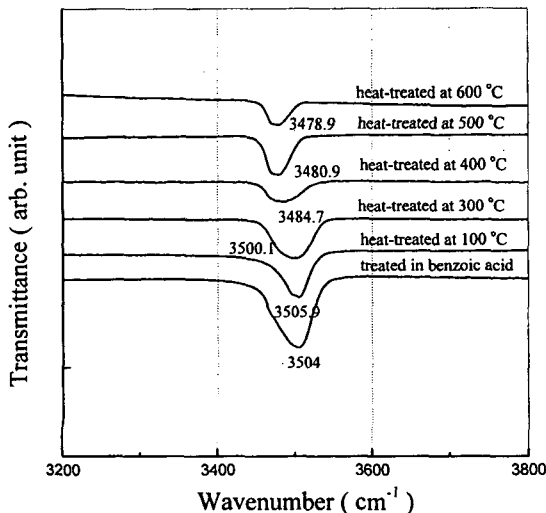


Fig. 8. The variations of OH⁻ absorption bands of pure LiNbO₃ (treated with benzoic acid) with heat-treatments.

도에 따라 OH 흡수 밴드의 변화를 관찰할 수 있었다 (Fig. 8). 3505 cm⁻¹ 부근의 흡수 밴드는 300°C 이하의 온도에서 열처리한 결과 산처리시 나타나는 OH 흡수 밴드의 변화를 관찰할 수 없었으나, 400°C 이상에서 열처리한 결과 OH 흡수 밴드는 산처리 전의 흡수 밴드인 3480 cm⁻¹ 부근으로 이동하였다. 400°C 이상의 온도에서는 표면의 산소층에 있는 수소이온이 결정 내부로 확산하여 들어가는 속도가 상온에서의 확산 속도보다 커서, 결정 표면의 산처리에 의한 결합 격자가 사라져 흡수 밴드 3505 cm⁻¹가 사라지고 원래의 3480 cm⁻¹ 흡수대로 돌아가기 때문이다. 이것은 Bollmann[16] 등이 보고한 LiNbO₃ 단결정에서 수소의 확산 속도는 500°C에서 29000×10^{-12} cm²/s로 250°C에서의 0.806×10^{-12} cm²/s보다 10000배 이상 빠르다는 사실과 잘 일치한다.

4. 결 론

이상의 실험으로부터 얻어낸 결론은 다음과 같다.

1) LiNbO₃ 단결정의 OH 흡수 밴드는 3480 cm⁻¹ 부근의 위치에 존재하는데, MgO 첨가량이 5 mol% 이상으로 증가하면 3530 cm⁻¹ 부근으로 이동하였다. 이로부터 MgNb²⁺의 형성을 확인하였다.

2) 온도를 강하시키며 LiNbO₃ 단결정의 OH 흡수 밴드를 측정하면, 상온에서와 OH 흡수 밴드의 차이를 발견할 수 없는 것으로 보아 LiNbO₃ 단결정은 온도 강하에 따른 결정 격자의 변화가 없음을 확인 할 수 있었다.

3) LiNbO₃ 단결정을 산 처리한 결과, Mg의 함량과 관계없이 3505 cm⁻¹ 부근에서 OH 흡수 밴드가 생겼다. 이 흡수 밴드는 H⁺ 이온이 LiNbO₃ 단결정의 산소층에 침입하여 형성된 흡수 밴드로 추정된다.

4) 산 처리한 LiNbO₃ 단결정을 표면을 광택 연마 (polishing)하면 3505 cm⁻¹ 부근의 흡수 밴드는 산처리 전의 흡수 밴드로 이동함을 보아 단결정의 표면에 형성된 얇은 막의 격자 결합에 의한 것으로 추정된다.

5) 3505 cm⁻¹ 부근의 흡수 밴드는 LiNbO₃ 단결정을 400°C 이상의 온도에서 열처리하면 산 처리 전의 흡수 밴드로 이동하였다. 400°C 이상의 온도에서는 표면의 산소층에 있는 수소 이온이 결정 내부로 확산하여 3505 cm⁻¹ 부근의 흡수 밴드가 사라진 것으로 추정된다.

6) 산처리 시간이 증가함에 따라 3250 cm⁻¹ 부근에 넓고 얇은 흡수 밴드가 형성되는데, 이 흡수 밴드는 HNbO₃의 흡수 밴드와 거의 일치하므로 결정 표면에 HNbO₃ 결합이 발생함을 알 수 있었다. 또한 2 mol% MgO가 첨가된 결정에서 가장 잘 발달함으로 보아 V_L의 양이 2 mol% MgO가 첨가된 결정에서 가장 많은 것을 알 수 있었다.

감사의 글

이 논문은 1996년도 한국학술진흥재단의 대학부설연구소 연구비 지원에 의하여 연구되었음.

참 고 문 헌

- [1] B.T. Matthias and J.P. Remeika, Phys. Rev. 76 (1949) 1886.
- [2] A.A. Ballman, J. Am. Ceramic Soc. 48 (1965) 112.
- [3] S.A. Fedulov, Z.I. Shapiro and P.B. Ladyzhinsky, Kristallogr. 10 (1965) 268.
- [4] D.A. Bryan, R. Gerson and H.E. Tomaschke, Appl. Phys. Letters 44 (1984) 847.
- [5] J.R. Herrington, B. Discher, A. Rauber and J. Schneider, Solid State Commu. 12 (1973) 351.
- [6] K.L. Sweeney, L.E. Halliburton, D.A. Bryan, R. Rice, R. Gerson and H.E. Tomaschke, Appl. Phys. Letters 45 (1984) 805.
- [7] K.L. Sweeney, L.E. Halliburton, D.A. Bryan, R. Rice, R. Gerson and H.E. Tomaschke, J. Appl. Phys. 57 (1985) 1036.
- [8] L. Kovacs, V. Szaly, R. Capelletti, Solid State Commu. 52 (1984) 1029.
- [9] Walter C. Hamilton, Hydrongen bonding in solids, p. 52.
- [10] Feng Xi-Qi, Zhang Qi-Ren, Ying Ji-Feng, Lin Jian-Cheng and Yin Jhi-Wen, Science in China, Vol. 33, No. 1 (1990) 108.
- [11] 김비오, 서울대학교 공학 석사학위논문(1995) p. 29.
- [12] A. Föster, H. Hesse, S. Kapphan and M. Wöhlecke, Solid State Commu. 57 (1986) 737.
- [13] A. Jovanović, M. Wöhlecke, S. Kaapphan, A. Maillard and G. Godefroy, J. Phys. Chem. Solids 50 (1989) 623.
- [14] D. Houde, S. Jandl, P. Grenier, C. Pèpin and Y. Lèpine, Ferroelectrics 77 (1988) 55.
- [15] K.K. Wong, EMIS Datareviews series No. 5, p. 239.
- [16] W. Bollmann, Phys. Stats. Sol. 104 (1987) 643.