

조화용융조성을 가진 LiNbO₃ 단결정의 미소결함

김현기, 권달희, 이선우*, 심광보, 오근호

한양대학교 세라믹공학과, 서울, 133-791

*한양대학교 신소재공정공학원, 서울, 133-791

(1999년 4월 30일 접수)

Micro-defects in LiNbO₃ single crystals with congruent melting composition

Hyun Ki Kim, Dahl Huwey Kwon, Seon Woo Lee*, Kwang Bo Shim and Keun Ho Ahn

Department of Ceramic Engineering, Hanyang University, Seoul 133-701, Korea

*Graduate School of Adv. Mater. & Chem. Eng., Hanyang University, Seoul 133-701, Korea

(Received April 30, 1999)

요 약 Czochralski법으로 성장시킨 조화용융 조성(48.6 mol% Li₂O)의 undoped 및 MgO-doped LiNbO₃ 단결정 내의 미소결함을 광학현미경 및 주사/투과전자현미경을 이용하여 정밀분석하였다. Dopant 첨가 및 성장된 부위 (g)에 따른 분역구조의 변화와 결함밀도를 측정함으로써 결함양상을 분석하고 최적 결정성장조건과의 상관관계를 고찰하였다. 강자성 분역벽 주변의 높은 결함밀도는 이 근처가 응력이 집중된 영역임을 반영하고, 특히 한쪽 방향의 분역벽에만 결함이 밀집된 결함구조를 가지고 있음을 확인하였다.

Abstract Micro-defects in the undoped and MgO-doped LiNbO₃ single crystals, which were grown from a congruent melting composition (48.6 mol% Li₂O) by the CZ (Czochralski) method, were analyzed using microscopic techniques such as optical microscopy (OM), scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM). Effects of the dopant and g value (the fraction solidified) on the domain structure and micro-defect were investigated to build a co-relationship with a growth condition of crystal. It was observed that the micro-defect concentrated near the domain wall is caused by high stress. Especially, the micro-defect was observed to be biased toward a certain side of the domain wall.

1. 서 론

LiNbO₃는 압전 및 광학특성이 우수하고, 상전이 온도가 높기 때문에 전기광학적 성질을 이용한 광주파수 변환 소자, 열광학 효과를 이용한 광변조 또는 광편향 소자, 광굴절 효과를 이용한 광기록 소자, 이상광 기전력 효과와 초전 효과를 이용한 광검출 소자, 광전파로 효과를 이용한 광회로 소자 등으로의 응용분야가 확대되고 있다[1, 2]. 이러한 다양한 응용에 부합하기 위해서는 기포, 불순물, 침전물 그리고 공공의 응집 등과 같은 내부결함을 최소화한 고품질의 단결정 성장기술과 함께 이에 대한 제반 물성평가 기술이 선행되어야 한다.

일반적으로 LiNbO₃ 단결정의 제반물성은 dopant 첨가, Li/Nb의 함량비에 따라 민감한 반응을 보이며, 이러한 비화학양론 조성에 의한 내재결함 등에 밀접하게 연관되어

있는 데[3-5], 예를 들면, Ca나 Ta와 같은 dopant는 큐리온도를 낮추는 반면, Mg와 같은 것은 큐리온도를 올리고, Li/Nb 함량비에서 Li의 비율이 낮아질수록 큐리온도가 낮아지고 단결정성장중 2차상(secondary phase)을 형성하기 쉽게 된다. 한편, LiNbO₃ 단결정은 보통의 경우 공용 조성(congruent melting composition)으로 성장시키는데 이때 생성된 내재결함은 광손상 및 광학적, 전기적 특성에 큰 영향을 미치는 것으로 보고되고 있다[6, 7]. 특히, 광손상 저항성을 증진시키기 위한 수단으로서 MgO 첨가할 때[7-9] 격자상수의 변화, 전이온도 및 투과율 등의 물성변화와 분역구조의 변화는 필수적으로 따르며[10], 이는 고화분율 (g) 값에 따른 Li₂O, Nb₂O₅, MgO의 분배계수의 차에 기인하여 조성변화가 일어나기 때문이라고 보고되고 있다[11].

본 실험에서는 Czochralski 법에 의해 성장된 LiNbO₃

단결정에 대한 보고된 기존 물성 측정 결과와 이론적 고찰 내용을 바탕으로 LiNbO₃ 단결정내의 결함과 MgO 첨가에 의해 야기되는 결함을 정밀하게 분석하여, 특히 분역벽 주변에 생성된 결함밀도에 대한 미세구조를 분석하여 결함밀도의 증가원인을 고찰하고자 하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서 사용된 시편은 고주파 유도가열방식의 CZ 장치를 이용한 조화용융조성 (48.6 mol%, Li₂O)의 undoped LiNbO₃와 동일조성에서 MgO를 5 mol% 첨가하여 c축으로 성장한 LiNbO₃ 단결정을[12] 사용하였으며, 성장조건과 격자상수 및 물성측정결과는 Table 1과 2에 요약하였다. 우선 결정을 성장방향 <0001>에 수직으로 diamond cutter를 이용하여 절단하여 1.5 mm 두께의 wafer로 준비하였다. 준비된 wafer는 SiC와 다이아몬드 페이스트를 이용하여 순차적으로 연마하고, HF-HNO₃ (1:2 vol. ratio) 혼합용액에서 30초부터 3시간 동안 시간을 변화하면서 화학적 식각(chemical etching) 처리를 한 후 최적 식각조건을 찾아낸 후, 현미경 관찰용 시편을 제작하였다. 정밀한 결함양상과 밀도를 분석하기 위하여 광학현미경, SEM

(scanning electron microscopy) 그리고 TEM(transmission electron microscopy) 분석을 행하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 MgO를 첨가한 LiNbO₃ 단결정의 중심부분 (g = 0.5)을 SEM으로 분석한 사진으로 negative 분극의 벽측면으로 전위들이 밀집되어 있으며, 전위들이 벽에 수직인 방향으로 배열된 구조를 띄고 있음을 보여 준다. 이렇게 분역벽 주변으로 전위가 밀집된 원인으로는 분역의 생성원인인 응력과 급격한 조성구배(compositional gradi-

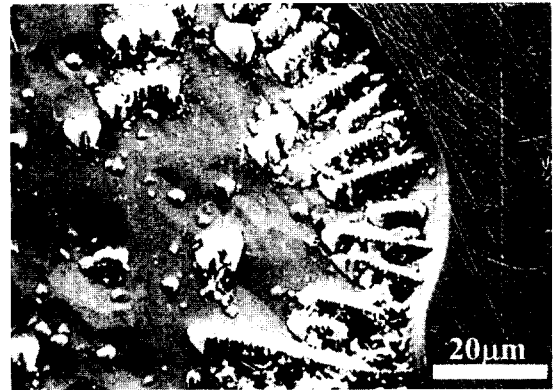


Fig. 1. Domain structure of MgO deped LiNbO₃.

Table 1
Experimental condition of LiNbO₃ crystal

Congruent melting composition	48.6 mol% Li ₂ O
Dopant	5 mol% MgO
Growth direction	c-axis
Pulling rate	2 mm/h
Growth rate	3 mm/h
Rotation rate	20 rpm
Charging weight	400 g
Pt crucible dimension	φ60×60 mm
Atmosphere	air
LiNbO ₃ crystal dimension	φ35~40×60~80 mm

Table 2
Properties of LiNbO₃ crystals grown by CZ

LiNbO ₃ single crystal		Undoped	MgO Doped		
Lattice Parameters	a (Å)	5.1492	5.1513		
	Δα (%)	--	0.0408		
	c (Å)	13.8046	13.8057		
	ΔC _H	--	0.008		
	c/a	2.6809	2.6800		
Tc (°C)		1150	1220		
Refractive index	Wave length (nm)	632.8	1541	632.8	1541
	Ave.	2.304	2.231	2.287	2.222
	Max.	2.306	2.234	2.295	2.227
	Min.	2.285	2.228	2.282	2.218



Fig. 2. TEM image of microdomains trapped by defects.

ent)가 주 요인이라고 설명될 수 있는데, 특히 한쪽 분역 벽에만 전위들이 밀집된 특징을 보이는 것은 결정의 냉각 과정에서 발생한 열응력에 의한 분역의 이동 시 내재된 결함들이 분역을 포집하기 때문이다[13]. Fig. 2는 이러한 사실을 뒷받침하는 TEM 사진으로서 fringe contrast 형태로 나타나는 미세분역과 결함들의 존재를 보여주고 있으며, 이러한 fringe contrast는 상전이 시 이온의 재배열에 의한 회절강도의 차이로 각기 다른 명암을 갖기 때문에 형성된다[14].

Fig. 3은 zig-zag 형태의 분역과 바로 위에 검은 선으로 어지럽게 밀집된 전위의 모습을 보여주고 있다. 이러한 구조는 분역이 주변 기지와 다른 분극을 갖는 영역이므로 다른 구조를 갖고 있으며, 따라서 이 부근에는 많은 응력이 집중되어지고 이때 이러한 응력에 의해 주변에 많은 전위를 생성하는 것이라 사료된다. 이러한 전위들은 분역벽 부근의 심한 응력에 기인한 일렬로 배열된 전위적층과 분역벽이 나란히 연결되어 있으며 분역벽 부근의 격자가 심하게 왜곡되어 있음을 보여주고 있다. 전위적층은 일반적으로 그 영역의 격자를 왜곡시켜 sub-grain을 형성하는데, 분역벽과 일렬로 연결된 구조로 보아 분역벽 자체가 심한 응력의 집중과 격자왜곡에 의해 sub-grain을 형성할 가능성이 있다. Fig. 4는 positive 분역과 negative 분역의 경계 즉 분역 벽을 좌우로 두께차이에 의해 분역 벽이 fringe 형태로 나타나며 이를 경계로 다른 명암을 보이는 이미지를 보여주고 있다.



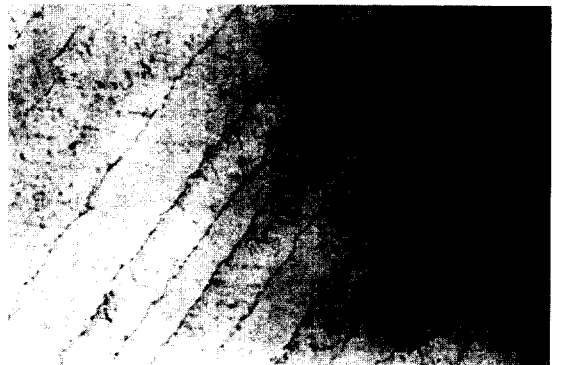
Fig. 3. TEM image of dislocations concentrated near microdomains in the MgO doped LiNbO₃.



Fig. 4. Subgrain boundary formed by align



(a)



(b)

Fig. 5. Optical images of domain structure in the MgO doped LiNbO₃; (a) edge (×100) and (b) center (×50).

즉 TEM 시편 준비시 ion milling 동안 positive와 negative 분역의 분극방향이 다르기 때문에 아르곤 이온에 의해 시작되는 밀링속도의 차로 두께가 달라지게 되는 요인과 앞서 설명한 SEM 분석사진과 마찬가지로 분역벽 주변에 심한 응력이 집중되어 생성된 결함들이 sub-grain을 형성하면서 경계면을 좌우로 다른 배향에 의한 회절강도의 차이가 명암차로 나타난 것이라 사료된다. 이러한 전위가 밀집된 영역은 결국 LiNbO_3 단결정 내에 높은 응력장을 형성하여 전위가 밀집된 국부적인 영역 주변에 microcracks 이나 불필요한 빛의 굴절을 야기시켜 물성에 심각한 장애 요인을 제공할 수도 있다.

Fig. 5(a)는 MgO 를 도핑한 LiNbO_3 단결정 시편($g = 0.5$)의 가장자리 부분의 분역구조를, Fig. 5(b)는 시편의 중앙부분의 분역구조를 광학현미경으로 분석한 사진으로서, 결정의 중앙부보다는 특히 가장자리 부분에서 분역구조가 불규칙하고 불안정한 구조를 가지고 있었다. Fig. 6은 Fig. 5(a) 시편의 표면 가장자리를 SEM으로 관찰한 사진으로 중심부분의 전위양상과 마찬가지로 전위들이 분역벽 주변에 밀집되어 있으며 비교적 무질서한 양상을 보이고 있으며 중심부분에 비해 상당히 높은 전위밀도를 갖고 있었다. 이러한 구조를 보이는 원인은 결정성장 시 냉각 중 결정중심보다는 가장자리에서 온도변동이 더 크기 때문에 많은 결함들이 도입되어진 것이라 할 수 있다. Fig. 7은 MgO 를 첨가한 시편의 tail 부분($g = 0.9$)을 광학현미경과 SEM으로 관찰한 사진으로 분역이 무질서하게 분리된 구조를 보였다. 이러한 구조의 변화는 고화분율이 증가하면서 도가니 속에 남아 있는 용액의 양이 감소함에 따라 불안정한 용액의 대류현상으로 불균일한 온도구배가 발생하거나, 기술한 바와 같이 neck 부분에 비해 tail 부분의 급격한 조성구배 때문으로 사료된다. Fig. 8은 실제 결함들이 집중된 MgO 를 첨가한 LiNbO_3 단결정의 tail 부분에서 관찰된 결함들로 LiNbO_3 단결정이 갖는 여러 가지 다양한 결함, 즉 전



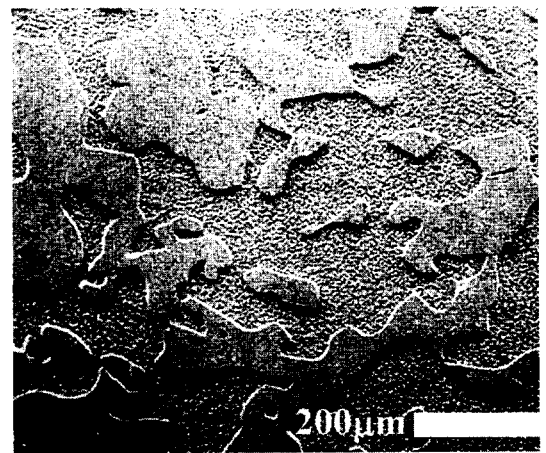
Fig. 6. Microcrack formed by dislocation pile-up in the MgO doped LiNbO_3 .

위, stacking fault, 그리고 분역 등이 서로 얽혀 있는 구조를 보여주고 있다. 이 사진에서 보는 바와 같이 검은선으로 나타난 이미지는 전위이고 좌측하부에 두 개의 배모양의 이미지는 stacking 결함이며, 중앙에서 하부와 우측하부 쪽으로 번진 형태의 fringe로 나타나는 이미지는 상전이 시의 미소분역을 보여주고 있다.

LiNbO_3 단결정은 비화학양론 조성과 MgO 첨가효과에 따른 이온간의 자리이동 그리고 구조적인 특징에 의해 필연적으로 결함을 수반한다. Fig. 9는 MgO 를 첨가한 LiNbO_3 단결정의 TEM 사진으로 침전물과 그 주변으로 생성된 응력장, 그리고 전위의 모습을 관찰할 수 있다. 이러한 내부의 국부적인 응력장은 결정성장 중 도입된 불순물이나 이온반경이 다른 첨가제 등의 국부적인 응집 그리고 LiNbO_3



(a) OM



(b) SEM

Fig. 7. Domain structure of the tail in the MgO doped LiNbO_3 .



Fig. 8. TEM image of defects concentrated in the tail.

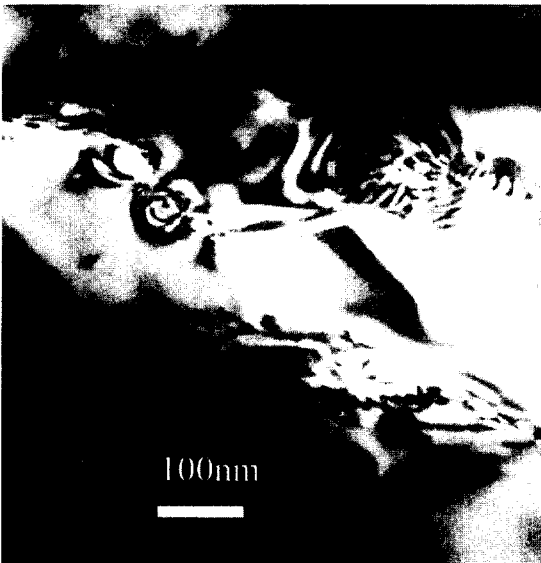


Fig. 9. Strain field caused by coalescence of vacancies and dopants.

단결정의 비화학양론조성에 의한 공공(vacancy)의 응집이 주요인으로 작용한다. 또한 미소응력은 국부적인 소성변형을 일으켜 twin이나 stacking fault의 생성원인이 되기도 한다. Fig. 10은 twin이 생성된 영역주변으로 연결된 응력장을 관찰한 사진으로 결정내의 응력이 미소한 소성변형을

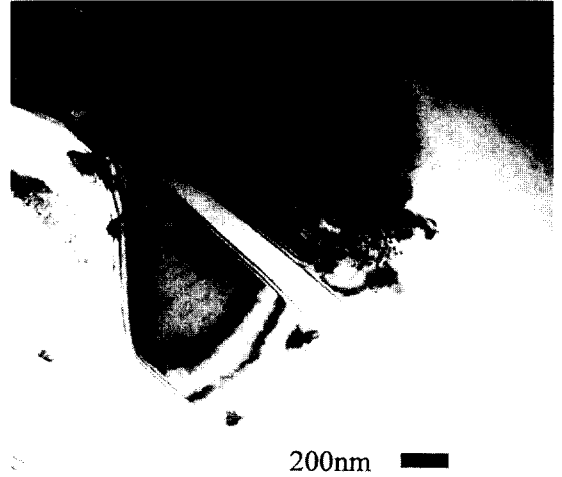


Fig. 10. TEM image of twins caused by strain field.

일으켜 twin을 생성한 것으로 보인다. 광학적 특성의 견지에서 볼 때 이러한 응력장과 결함들은 국부적인 굴절률의 변화 등 바람직하지 못한 물성을 나타내기 때문에 반드시 제어되어야 할 것이다. 이를 위해서는 외부불순물의 도입을 최소화하거나 응집을 막기 위한 성장조건의 조절, 특히 균일한 온도분포를 갖는 것이 중요하며 열처리 등의 후속공정으로 이러한 응력장을 제거하는 과정이 필요하다.

4. 결 론

LiNbO_3 단결정 내에 물성에 영향을 주는 결함에 대한 광학현미경과 전자현미경을 이용한 분석 결과는 요약하면 다음과 같다.

- 1) LiNbO_3 단결정의 결함은 비화학양론적인 조성과 상 전이시 발생된 응력 그리고 이온반경이 다른 이온의 첨가가 주된 요인으로 작용하여 형성하는 것으로 전자현미경 분석결과 확인되었다.
- 2) LiNbO_3 단결정의 분역과 결정 내에 존재하는 결함들과의 상호작용 의해 특정방향의 분역 벽주변으로 전위들이 밀집되어 있는 구조를 나타내었다.
- 3) 결정의 가장자리와 고화분율이 높은 tail 부분의 불규칙한 형태의 분역구조는 온도구배에 따른 응력이 분역구조를 결정하는 주요인이라는 사실을 시사한다.

감사의 글

이 논문은 1997 학년도 한양대학교 교내연구비에 의하

여 연구되었으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- [1] A. Rauber, Current Topics in Materials Science, E. Kalds, Ed. (North Holland, New York 1978) pp. 481-601.
- [2] 김유성, 정대식, 박병학, 요업재료의 과학과 기술, 9(3) (1994) 245.
- [3] J.R. Carruthers and G.E. Peterson, J. Appl. Phys. 42(5) (1971) 1846.
- [4] N. Iyi, K. Kitamura and S. Kimura, J. Solid State Chem. 101 (1992) 340.
- [5] O.F. Schirmer, O. Thiemann and M. Wohlecke, J. Phys. Chem. Solids 52(1) (1991) 185.
- [6] H.J. Donnerberg and S.M. Tomlinson, J. Phys. Chem. Solids. 52 (1991) 201.
- [7] D.A. Bryan, R. gerson and H.E. Tomaschke, App. Phys. Lett. 44(9) (1984) 847.
- [8] 김비오, 김병국, 윤종규, 노지현, 한국결정성장학회지 5(1) (1995) 1.
- [9] B.C. grabmaier and F. Otto, J. Cryst. Growth 79 (1986) 682.
- [10] B.C Grabmaier, W. Wersing and W. Koestler, J. Cryst. Growth 110 (1991) 339.
- [11] Hao-Ran Tan, Yi-Xian Ma, Quan-Bao Zhu, Wang-Xian Hua, Yao-An Wu and Yan-Xing Zhang, J. Cryst. growth 142 (1994) 111.
- [12] 김기현, 고정민, 심광보, 오근호, 한국결정성장학회지 6 (1996) 620.
- [13] C.R. Barrett, W.D. Nix and A.S. Tetlman, The Principle of Engineering Materials (1973) 495.
- [14] N. Osakabe, K. Yagi and G. Honjo, Japanese J. Appl. Phys. 19 (1980) L309.