

A study on the periodical domain obtained in Nd : LiNbO₃ single crystals grown by czochralski method

H.M. Choi and J.K. Choi[†]

Department of Gemological Engineering, Dongshin University, Naju, Chunnam 520-714, Korea

(Received October 18, 2001)

Abstract Nd₂O₃ 0.2~0.8 wt.% doped LiNbO₃ single crystals were grown by the Czochralski method. The ZnO doping by 2~8 mole% can improve the resistance of optical damage. In this study, Nd : LiNbO₃ single crystals with the periodical domain structure were obtained by CZ method.

Key words Nd : LiNbO₃, Czochralski, Periodical domain, QPM, Congruent composition, Constitutional supercooling

Czochralski 법에 의해 성장시킨 Nd : LiNbO₃ 단결정의 주기적인 domain 제어에 관한 연구

최현민, 최종건[†]

동신대학교 보석공학과, 나주, 520-714

(2001년 10월 18일 접수)

요약 LiNbO₃ 단결정에 Nd₂O₃ 0.2~0.8 wt.%를 첨가하여 결정을 성장시켰다. 그리고 광손상을 억제하기 위해 ZnO 2~8 mole%를 첨가하여 광손상에 대한 저항성을 높였다. 본 연구에서는 Nd가 doping된 단결정을 성장시켜 주기적인 domain을 만들고자 하였다.

1. 서론

1.1. 연구의 목적

LiNbO₃는 다양한 성질 즉 압전성, 음향 광학적 성질, 전기광학 및 비선형 광학특성이 우수하여 이에 대한 연구 및 광소자로의 연구 등의 응용이 되고있는 재료중 하나이다. 최근 광집적 회로로의 응용이 요구됨에 따라 LiNbO₃ 박막의 제조 및 LiNbO₃ 단결정 내 광도파로의 형성 및 광학적 성질에 관한 연구가 활발히 이루어지고 있다. 그러나 순수한 LiNbO₃ 단결정을 광학소자로 사용할 경우 LiNbO₃는 laser 등 강한 광선의 입사로 광학적 굴절률이 변화되는 광 손상(optical damage)[1]에 대한 낮은 저항성[2]을 가지고 있으며 이는 격자 결함과 용융물의 조성에 영향이 큰 것으로 밝혀졌다. 이 단점을 극복하기 위해 일반적으로 단결정을 성장하는 공용 조성(congruent composition)에서의 단결정 성장 중 MgO[3],

ZnO, Sc₂O₃, In 등의 첨가물(dopant)에 의한 단결정 성장이나 화학양론(stoichiometric)의 조성을 가지는 단결정을 성장시킴으로 인해 주기적인 domain을 만들기 위해 많은 연구가 이루어져 왔었다[4].

본 연구에서는 한 개의 소자 내에서 레이저의 발전과 변조를 동시에 수행하기 위한 소자를 개발하며, 이러한 소자를 이용하여 단순한 형태의 파장 변환된 레이저 발진기를 실현시킬 수 있다. 이러한 용도로는 비선형 광학 계수가 큰 LiNbO₃ 단결정을 응용하는 것이 효율이 높은 소자를 만들 수 있다는 장점을 가지고 있으나, LiNbO₃는 Z축 방향으로의 phase matching(위상정합)이 불가능하므로 QPM(Quasi Phase Matching : 의사 위상 정합) 기법을 이용하여야 한다. QPM 기법은 레이저의 파장의 길이에 맞추어 주기적으로 반전된 domain을 이용하여 위상 정합 시키는 방법으로 최근 많은 발전을 이룩하여 왔다[5].

현재까지 실현된 QPM 기법은 LiNbO₃, LiTaO₃ 단결정 웨이퍼에 전극을 증착시키고 전극의 형태에 따라 전장을 인가함으로써 domain을 반전시키는 것으로, 반전시킬 수 있는 결정의 두께가 약 0.5 mm 정도에 국한된다[6]. 또한 LiNbO₃는 광의 입사에 의하여 Photorefractive

[†]Corresponding author
Tel: +82-61-330-3242
Fax: +82-61-330-3252
E-mail: jkchoi@white.dongshinu.ac.kr

effect(광 굴절 효과)를 나타내므로 출력이 큰 레이저를 응용하려면 Mg, Zn 등의 원소를 doping하여 광 손상을 억제하고, 소자의 크기를 크게하여 입사광의 크기(beam size)를 크게 해 주어야 하는데 이를 위해서는 결정성장 시에 domain을 제어하여 보다 큰 크기의 결정에 주기적인 domain을 형성시켜야 할 필요가 있다.

따라서 본 연구에서는 Nd가 doping된 LiNbO₃ 단결정을 성장을 시켜 단일 소자로서 레이저의 발진 및 변조 [7]를 동시에 수행 할 수 있는 주기적인 domain을 만드는 데 목적이 있다.

2. 실험 방법

2.1. 단결정 성장장치

LiNbO₃는 1253°C에서 조화용해[8] 되기 때문에 Czochralski법에 의하여 양질의 대형 결정을 성장시키는 것이 가능하다. 따라서 본 연구에서는 Czochralski법에 의한 단결정성장장치를 자체 제작하여 LiNbO₃ 단결정을 육성 하였다. 단결정 성장장치는 회전인상장치와 고주파 발진기, 이를 제어하기 위한 control box와 냉각 탱크로 이루어져 있다. 인상속도는 0~50 mm/h, 회전속도는 0~100 rpm까지 자유롭게 조절 할 수 있도록 하고 온도 조절기는 Eurotherm사의 903 model을 사용하였다. 도가니는 직경이 6 cm, 높이가 6 cm인 백금 도가니를 사용 하였다.

2.2. 조성선택

Czochralski법으로 성장되는 LiNbO₃ 단결정은 stoichiometric 조성과 congruent 조성이 서로 같지 않아 congruent 조성에서 벗어난 조성의 원료를 사용하여 결정을 성장하면 결정내 성장 길이에 따라 조성 변동이 일어난다. 또한 LiNbO₃ 단결정은 타 결정과 다르게 도가니에 충전된 원료량의 전체를 단결정화 할 수 없기 때문에 인상된 결정중량만큼 원료를 도가니에 재 충전해서 다음의 결정을 인상하게 되므로 congruent 조성이 아니면 결정 내 뿐만이 아니라 결정간에도 조성변동이 일어나며 인상회수가 증가함에 따라 그 변동폭도 커진다. 이러한 조성 변동은 결국 Curie 온도(T_c), birefringence, phase matching 온도(T_{pm}) 등과 같은 물리적 특성 치 뿐만 아니라 SAW 특성에도 영향을 미친다.

따라서 본 연구에서는 Nd₂O₃를 Congruent composition(조화용융조성 : Li₂O 48.6 mole%, Nb₂O₅ 51.4 mole%)으로 합성된 원료분말에 0.2~0.8 wt.%를 첨가하였다. Czochralski법에 의한 결정성장시에는 용액이 균일해지도록 용융시킨 후 seed dipping 전에 일정시간 동안 유

지하여 용액이 안정되도록 하기 때문에, 합성된 LiNbO₃ 분말에 Nd₂O₃ 분말을 첨가하여도 용액이 형성된 후 확산에 의하여 완전한 혼합이 이루어지기 위한 시간이 충분하였다.

또한 결정의 광 손상 저항성[9]을 증대시키기 위하여 ZnO를 2~8 mole% 첨가하여 결정을 성장 시켰으며, 또한 Nd₂O₃+ ZnO를 동시에 첨가한 결정을 성장시켰다. ZnO를 첨가한 원료의 준비는 Li₂O, Nb₂O₅, ZnO를 각각의 mole 비로 칭량하고, 에탄올로 습식 혼합한 후 건조시키고, 950°C에서 10시간 동안 열처리하여 원료분말을 합성하였다.

2.3. Nd₂O₃가 첨가된 LiNbO₃ 단결정의 특성

레이저 발진이 되기 위해서는 활성이온의 레이저 천이에 관여하는 두 에너지 준위 사이에 부온도 상태(負溫度狀態, population inversion : 반전분포), 즉 위 준위에 여기된 이온의 수가 아래 준위에 있는 이온의 수보다 많은 상태를 만들어야 한다. 따라서 4준위 동작은 부온도 상태를 만들기가 쉬우며, 발광에 기여하는 4f 전자는 바깥쪽에 있는 (5s)²(5p)⁶의 전자보다 정전기적으로 차폐(screen)되어 결정장의 영향을 받기 어렵기 때문에 활성이온으로 Nd³⁺와 같은 희토류 원소가 적합하다. 따라서 Neodymium을 doping하면 결정자체를 레이저 host로서도 사용할 수 있기 때문에 본 연구에서는 Neodymium을 doping하여 레이저의 발진과 변조를 동시에 수행할 수 있는 domain 구조를 갖는 결정을 성장시켰다[10].

2.4. 결정성장

단결정 성장은 Dipping, Necking, Shouldering, Body growing, Tailing의 과정을 순서대로 실행하였다. 단결정 성장을 시작하기 전에 원료가 완전히 용융되어 균일한 용액을 이루게 하기 위해서 결정성장 온도보다 약 10~20°C 높은 온도에서 1시간 동안 유지 시켰다. dipping시에 용액의 온도가 낮아 빠른 결정성장으로 인한 결정 질의 저하와 종결정의 표면으로부터 결함이 전파되는 것을 방지하기 위해 약간 높은 온도에서 종결정의 표면을 조금 녹인 후에 dipping하고 온도를 내려 평형상태를 유지시킨 다음 인상하였다. Necking시에는 온도를 조절하여 neck 부분의 직경을 최소한 줄여서 표면으로 전파하는 결함을 소멸시켰다. Shouldering은 온도를 서서히 내려 직경을 증가시켜 행하였고 소정의 직경이 되었을 때 온도 조절을 통해 일정한 직경으로 결정을 성장시켜 bodying을 행하였다. tailing은 온도를 서서히 상승시켜 결정의 직경을 줄여 용액과 분리시키는 과정인데 고액계면을 관찰하기 위해서는 성장된 단결정을 갑자기 빠른 속도로

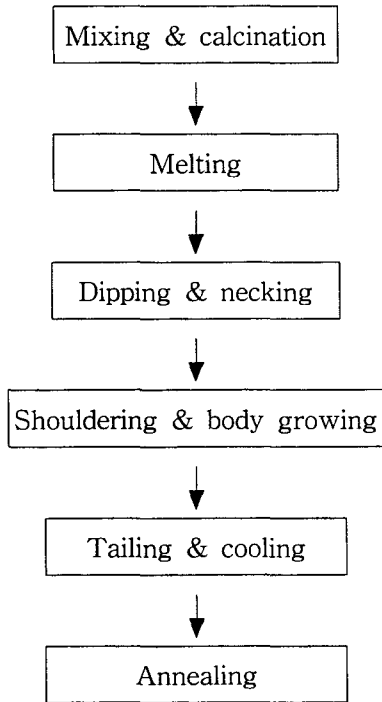


Fig. 1. Flow chart of LiNbO₃ single crystal growth.

인상하여 용액과 분리 시켰다.

결정성장 방향은 Y축 방향으로 하였으며 인상속도는 1~3 mm/h, 회전속도는 5~30 rpm으로 하였다.

2.5. 고액계면의 형상

본 실험에서는 로내의 수직 온도 구배를 가능한 크게 해 줌으로써 거의 평탄한 고액계면의 형상을 얻을 수 있었다. 고액계면의 형상은 결정의 직경과 회전속도와의 상관 관계와 수직 온도 구배와 수평 온도수평온도 구배의 비에 의하여 좌우되지만, 본 연구에서의 결정 성장조건, 즉 30 mm 이내로 결정의 직경을 제한하고 7 rpm으

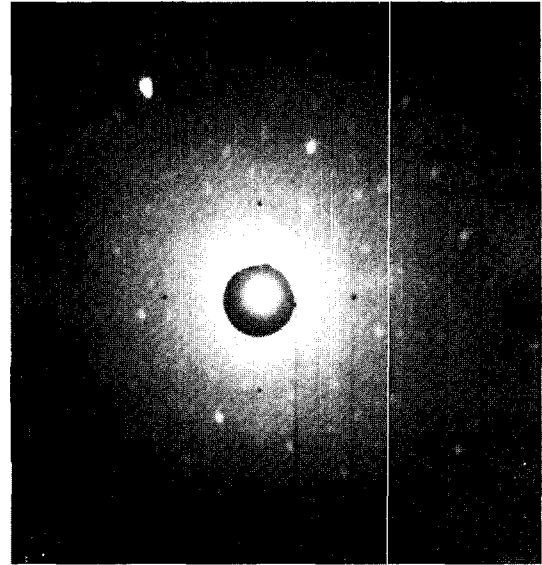


Fig. 2. Laue back reflection pattern on (010).

로 회전시켜 거의 평탄한 고액계면의 형상을 얻었다. 이때 수직 온도 구배는 약 120°C/cm였다.

2.6. 결정성장 방위

본 실험에서의 결정성장 방위는 주로 Y축 방향으로 하였으며 seed의 방위를 확인하기 위해 Laue back reflection pattern을 얻어 해석하였다. Fig. 2에는 Y축 방향의 seed의 방향과 평행하게 X-선을 조사하여 찍은 Laue 사진을 보여주고 있다. 이것을 해석해 본 결과 Y축 방향의 seed임을 확인할 수 있었다.

2.7. Domain 관찰

LiNbO₃ 결정은 Y축과 Z축으로 극성을 가지고 있어서

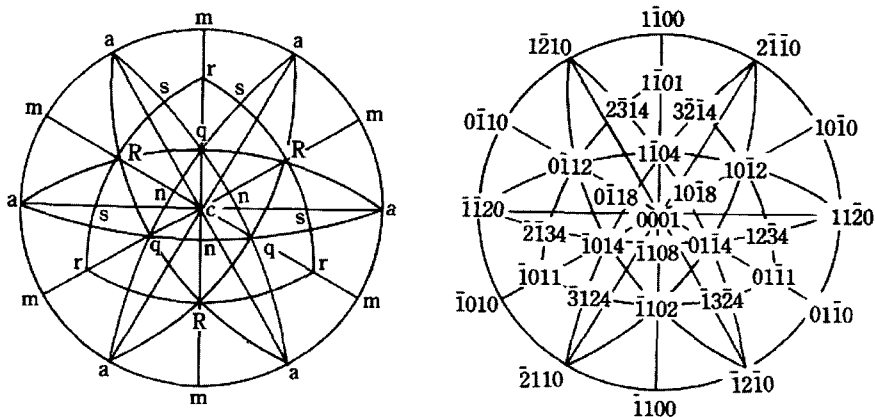


Fig. 3. Stereograms of poles of prominent planes in LiNbO₃.

positive plane인 +Y면, +Z면은 etching 속도가 느리고, negative plane인 -Y면, -Z면은 etching 속도가 빠르기 때문에 positive-negative domain에 대한 chemical etching 차이에 의하여 domain 구조를 관찰할 수 있다. 따라서 domain을 관찰하기 위하여 Z면을 경면 연마한 후 HF와 HNO₃를 1 : 1로 혼합한 용액을 사용하였으며 etching 온도와 시간은 etching 정도에 따라 다르게 하였는데 주로 etchant를 가열하면서 110°C에서 1~2분간 etching을 행하였다. 이때 결정이 열 충격으로 인해 깨어지지 않게 증류수에 결정을 먼저 넣어 같이 가열하였으며, etching 후 domain을 광학 현미경으로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 결정의 인상속도 및 냉각속도

Nd₂O₃ 1.0 wt.% 첨가 용융액에서는 완전히 투명한 단결정은 얻을 수 없고, 0.4 wt% 용융액에서는 투명하고 내부균열이 없는 담자색 양질의 결정이 얻어졌다. 그리고 Nd₂O₃의 첨가량이 0.4 wt.%까지는 2 mm/hr의 속도로 인상시키는 것이 가능하였으나, 0.4 wt.%가 넘으면 1 mm/hr의 속도로 인상하여야 crack 없는 양질의 단결정 성장이 가능하였다. 또한 ZnO를 첨가함으로써 결정의 표면이 깨끗하게 성장되지 못하고 거칠게 형성되는 overflow형상을 보여줬는데 이는 결정성장시 조성적과냉각(constitutional supercooling)이 일어났기 때문으로 사료되며, 이를 피하기 위해서는 결정의 직경을 30 mm 이하로 유지하면서 성장시켜야 한다는 것을 알았다. 조성적과냉각은 결정 성장시 성분원소의 편석계수가 1이 아닐 때 고액계면 부근의 용액내에 온도 구배가 생겨 용액의 결정화 온도가 변하여 용액이 부분적으로 과냉각 되는 것으로, 용액내의 거리에 따르는 성분원소의 농도는 결정의 회전으로 인한 교반을 무시한다면 다음과 같이 일차원적으로 나타낼 수 있다[11].

$$D \frac{d^2c}{dx^2} + f \frac{dc}{dx} = 0$$

- 여기서 D : 용액내에서 성분원소의 확산속도
- f : 결정의 성장속도
- x : 고액계면으로부터의 거리
- c : 성분원소의 농도

가 된다. 본 실험의 경우에서는 C를 Lithium ion의 농도, D를 Lithium ion의 용액내에서의 확산속도라 하면 경계조건(boundary condition)은

$$x = 0; K^*C = C_s$$

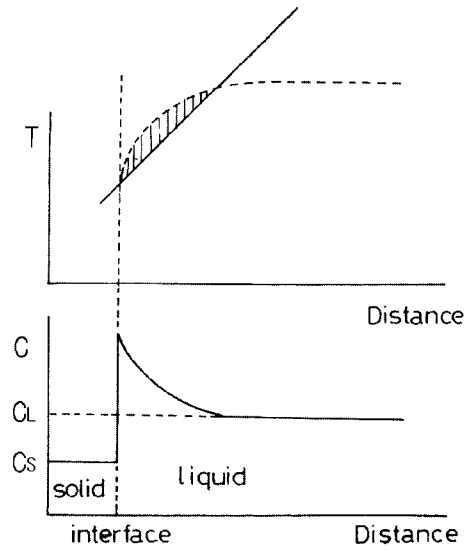


Fig. 4. Theoretical explanation of constitutional supercooling.

$$x = \infty; C = C_L$$

여기서 K* : 고액계면에서의 편석계수

가 되므로 위의 미분 방정식을 풀어 여기에 대입하면

$$C = C_L + \left(\frac{C_s}{C_L} \right) \exp\left(-\frac{f}{D}x\right)$$

가 된다. 따라서 용액내의 Lithium ion의 농도는 용액내의 거리에 따라 지수함수적으로 변하게 된다는 것을 알 수 있다. 즉 Fig. 4에 도시된 바와 같이 고액계면에서 Lithium ion의 농도는 급격히 커지게 되며 이에 따라 용액의 고화 온도도 변하게 된다. 또 용액의 온도는 로내의 온도분포와 같으므로 이것이 용액의 고화온도 보다 낮은 부분 즉, 빛금친 부분은 과냉각 상태에 있게 된다.

이와 같이 용액이 과냉각되면 결정의 성장속도가 급격히 빨라지게 되며 과냉각된 부분이 모두 고화되면 다시 결정 성장속도는 느려지게 된다. 따라서 일정한 속도로 결정을 인상시키면 결정 성장속도는 인상속도보다 빨라졌다 느려졌다 하게 된다. 결정의 인상속도와 인상속도에 관해서는 A.V. Zhdanov 등이 보고한 바 있는데[12] 결정의 성장속도가 인상속도 보다 빠를 때 기공이 결정의 성장방향과 수직하게 원주모양으로 발달하게 된다고 하였다. 따라서 조성적과냉각이 일어나면 결정의 성장방향과 수직하게 기공이 주기적으로 발달하게 됨을 알 수 있다. 또한 결정내부에 농도의 차가 있으면 응력이 존재하게 되는데 화학양론적 조성의 용액으로부터 성장시킨 단결정에 균열이 발생되기 쉬운 것은 조성적과냉각에 의하여 결정내부에 농도 차가 발생되고 이러한 농도차에 의하여 응력이 결정내부에 존재하기 때문으로 사료된다.

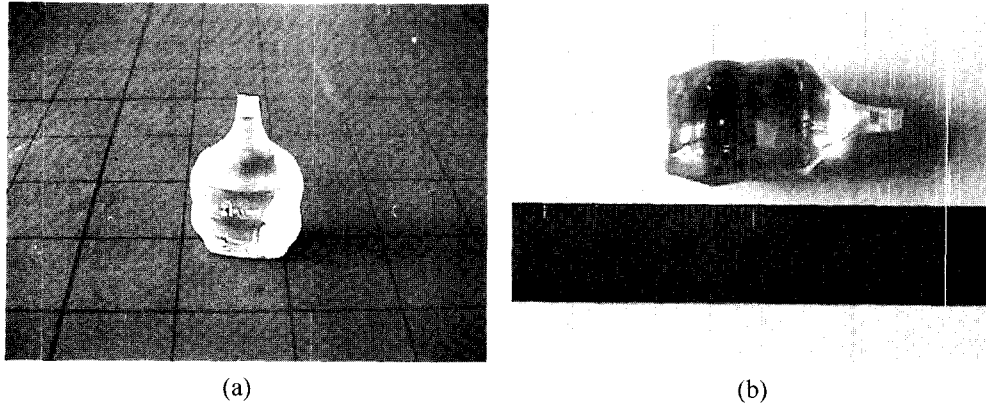


Fig. 5. (a) ZnO 4 mole% doped, Nd₂O₃ 0.4 wt% codoped (b) ZnO 4 mole% doped, Nd₂O₃ 0.6 wt% codoped LiNbO₃ single crystal.

3.2. 결정성장속도

같은 인상속도에서도 결정의 직경이 커지면 결정성장속도가 증대되는데, 이는 결정의 인상에 따라서 용액의 높이가 하강되기 때문이다. 따라서 결정의 직경에 따라 용액의 하강속도가 달라지게 되는데 본 연구에서는 도가니 직경이 60 mm 이므로 결정의 직경이 30 mm 이상으로 커지게 되면 용액의 하강속도가 빨라져서 인상속도에 비해 결정성장속도가 빨라짐으로, 결정의 인상속도로 성장되는 결정의 품질을 조절하는 것이 불가능하였다. 이에 결정의 직경을 30 mm 이하로 하여 성장 시켰으며, 본 연구에서는 Fig. 7에서와 같이 ZnO 4 mole%, Nd₂O₃ 0.4 wt.% 첨가하고 2 mm/hr의 속도로 비교적 양질의 결정을 성장시키는 것이 가능하였다.

3.3. 회전속도의 영향

결정성장 도중에 조성적 과냉각을 방지하려면 로내의 온도구배를 크게 하거나 용액내의 농도구배를 완만하게 해 주어야 하는데 로내의 온도구배는 한계가 있으므로

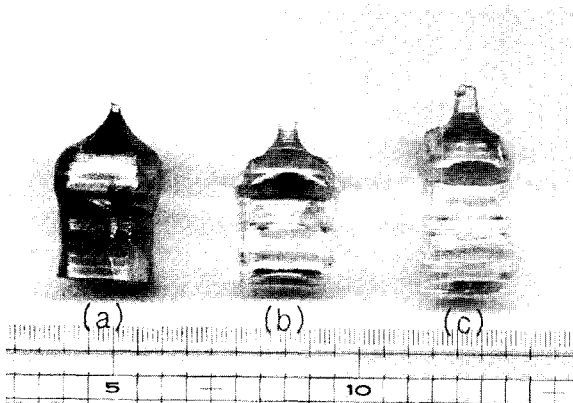


Fig. 6. growth single crystals with various rotational speed (a) 3 rpm (b) 5 rpm (c) 7 rpm.

본 연구에서는 용액내의 농도구배를 완만하게 해 주기 위하여 회전속도를 변화시켜 보았으며, 회전속도를 5~7 rpm으로 성장시 양질의 결정과 domain을 얻을 수 있었다.

3.4. 결정의 domain 구조

Fig. 7는 ZnO 4 mole% doped, Nd₂O₃ 0.4 wt% codoped 와 ZnO 4 mole% doped, Nd₂O₃ 0.6 wt% codoped된 결정의 domain으로써 결정 성장 속도의 문제점으로 인해 주기적인 domain을 제어하는 것이 곤란하였다. 하지만 희미하게 비주기적으로 형성되는 domain을 통해 결정 성장시 온도 구배와 dopant의 분포에 따라 domain의 형성 양상에 차이가 있음을 알았다. 따라서 더욱 큰 온도

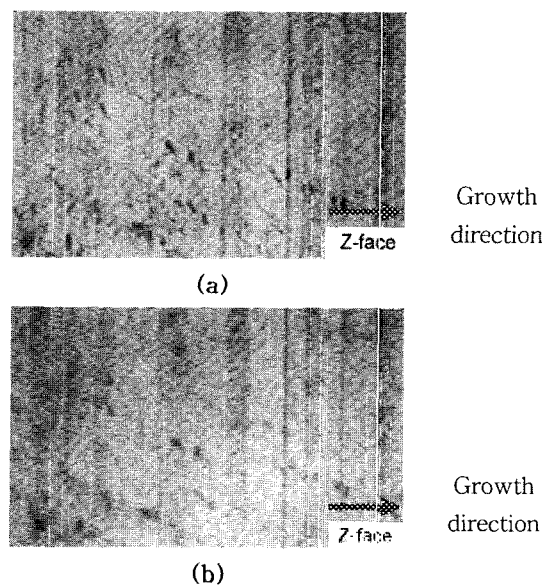


Fig. 7. Domain structure in LiNbO₃ single crystal before transfer axis (Growth direction →) (a) ZnO 4 mole% doped, Nd₂O₃ 0.4 wt% codoped (b) ZnO 4 mole% doped, Nd₂O₃ 0.6 wt% codoped.

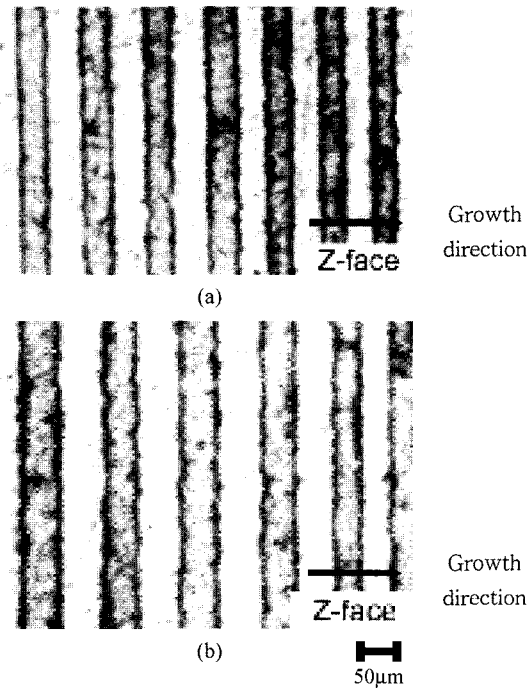


Fig. 8. Domain structure in LiNbO₃ single crystal after transfer axis 1 cm from center (a) ZnO 4 mole% doped, Nd₂O₃ 0.4 wt% codoped (b) ZnO 4 mole% doped, Nd₂O₃ 0.6 wt% codoped.

구배를 주기 위하여 축을 도가니의 중심으로부터 1 cm 옮겨 결정을 성장 시켜 보았으며 이때, 보다 더 주기적인 domain을 얻는 게 가능하였다.

Fig. 8의 domain boundary는 축을 1 cm 옮긴 후에 결정을 성장시킨 것으로 직선적인 형태로 뚜렷하게 주기적으로 형성되었으며, 결정마다 domain의 간격이 약간씩 차이가 있음을 확인하였다. 이는 결정의 인상 속도는 일정하게 유지하여도 도가니의 온도 변동에 의하여 결정 성장 속도가 변화되기 때문인 것으로 사료되며, Fig. 5과 Fig. 6처럼 결정의 외형이 균일한 직경으로 성장되지 않은 것으로 보아 이러한 설명을 뒷받침 할 수 있다.

4. 결 론

1) Nd가 doping된 LiNbO₃ 단결정을 성장을 시켜 단 일 소자로서 레이저의 발진 및 변조를 동시에 수행 할 수 있는 주기적인 domain을 만들었다.

2) ZnO 4 mole%, Nd₂O₃ 0.4 wt.%와 ZnO 4 mole%, Nd₂O₃ 0.6 wt.% 첨가하고 2 mm/hr의 속도로 결정을 성장 시켰을 때 비교적 주기적인 domain을 만드는 것이

가능하였다.

3) 조화용해조성의 용액으로부터 성장된 결정의 domain의 구조는 결정성장시 성장속도와 회전속도에 크게 영향을 받는 것으로 생각된다.

4) 축을 1 cm 옮겨 온도구배를 크게 해주고 결정의 크기에 따라 회전속도에 변화를 준 결정은 보다 더 주기적인 domain이 형성되었다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단의 '98 특정기초연구(98-0300-05-01-3)의 연구비로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- [1] A. Ashkin, G.D. Boyd, J.M. Dziedzic, R.G. Smith, A.A. Ballman, H.J. Levinstein and K. Nassau, Optically-induced refractive index inhomogeneities in LiNbO₃ and LiTaO₃, Appl. Phys. Lett. 9 (1966) 72.
- [2] M. Fontana, Optical damage resistance in undoped LiNbO₃ crystals, Optical Materials 16 (2001) 111.
- [3] G.-G. Zhong, J. Jian and Z.-K.Wu, Proc. 11th Int. Quantum Electron. Conf. (June 1980, IEEE) p. 631.
- [4] Y.-L. Chen, Domain reversion process in near-Stoichiometric LiNbO₃ crystals, Optics Communications 188 (2001) 359.
- [5] J. Capmany, Continuous wave laser radiation and self-frequency-doubling in ZnO doped LiNbO₃ : Nd³⁺, Optics Communications 161 (1999) 253.
- [6] V. Bermudez, Effect of crystal on the domain structure of LiNbO₃ grown from Li-rich melts by CZ, Journal Crystal Growth 172 (1997).
- [7] S. Miyazawa and K. Kubodera, Chinese-MRS Int. 1993 (Beijing, China, June 18-22, 1993) D12.
- [8] P. Lerner, C. Legras and J.P. Dumas, Stoechiometric des monocristaux de Meta-niobate de lithium, J. Crystal Growth, 3/4 (1968) 231.
- [9] J.K. Choi and G.H. Oh, Single crystal Growth of LiNbO₃, Journal of the Korean Ceramic Society, 22(5) (1985) 43.
- [10] N.F. Evlanova, Periodically poled Y:LiNbO₃ single crystal, Journal of Crystal Growth 223 (2001) 156.
- [11] S.C. Abrahams, J.M. Reddy and J.L. Bernstein, Ferroelectric Lithium Niobate. 3. Single crystal X-ray diffraction study at 24°C, J. Phys. Chem. Solids 27 (1966) 997.
- [12] A.V. Zhdanov, G.A. Satunkin, V.A. Tatarchenko and N.N. Talyanskaya, Cylindrical pore in a Growing Crystal, J. of Cryst. Growth 49 (1980) 659.