

## Ferroelectric domain inversion in LiNbO<sub>3</sub> crystal plate during heat treatment for Ti in-diffusion

W.S. Yang<sup>\*,\*\*\*,†</sup>, W.K. Kim<sup>\*</sup>, H.-Y. Lee<sup>\*</sup>, S.W. Kwon<sup>\*\*</sup> and D.H. Yoon<sup>\*\*\*</sup>

<sup>\*</sup>Nano Bio-photonics Team, Korea Electronics Technology Institute, Bundang 463-816, Korea

<sup>\*\*</sup>Department of Materials Engineering, Hankuk Aviation University, Goyang 412-791, Korea

<sup>\*\*\*</sup>Department of Advanced Materials Engineering, Sungkyunkwan University, Suwon 440-746, Korea

(Received June 2, 2005)

(Accepted June 10, 2005)

**Abstract** It is demonstrated that the annealing process for Ti in-diffusion to z-cut LiNbO<sub>3</sub> at temperature lower than the curie temperature in a platinum (Pt) box can cause a ferroelectric micro-domain inversion at the +z surface and Li out-diffusion, therefore which should be avoided or suppressed for waveguide type periodically poled lithium niobate (PPLN) devices. The depth of the inversion layer depends on the Ti-diffusion conditions such as temperature, atmosphere, the sealing method of LiNbO<sub>3</sub> in the Pt box and crystal orientation is experimentally examined. The result shows that the polarization-inverted domain boundary appears at the only +z surface and its thickness is about 1.6 μm. Also, for the etched LiNbO<sub>3</sub> surface the domain shape was observed by the optical microscope and atomic force microscopy (AFM), and distribution of the cation concentrations in the LiNbO<sub>3</sub> crystal by the secondary ion mass spectrometry (SIMS).

**Key words** LiNbO<sub>3</sub>, Periodically poled lithium niobate (PPLN), Polarization-inversion, SIMS

## Ti:LiNbO<sub>3</sub> 도파로 제작을 위한 열처리 과정 동안 강유전 도메인 특성에 미치는 영향

양우석<sup>\*\*\*,†</sup>, 이형만<sup>\*</sup>, 권순우<sup>\*\*</sup>, 김우경<sup>\*</sup>, 이한영<sup>\*</sup>, 윤대호<sup>\*\*\*</sup>

<sup>\*</sup>전자부품연구원 나노바이오포토닉스팀, 분당, 463-816

<sup>\*\*</sup>항공대학교 항공재료학과, 고양, 412-791

<sup>\*\*\*</sup>성균관대학교 신소재공학과, 수원, 440-746

(2005년 6월 2일 접수)

(2005년 6월 10일 심사완료)

**초 록** Ti:LiNbO<sub>3</sub> 광도파로 제작을 위해 큐리온도(T<sub>c</sub>) 아래에서 백금박스 내에서 알곤 과 산소 분위기 내에서 열처리 과정 동안 기판 표면의 강유전 도메인 특성 변화를 관찰하였다. 열처리 된 LiNbO<sub>3</sub> 기판의 +Z 면의 경우 전체적으로 약 1.6 μm 두께로 도메인 반전이 이루어 졌으며, 표면에서 etch hillock이 관찰되었다. LiNbO<sub>3</sub> 결정 표면의 Li 이온이 외부로 확산 되는 영향을 감소시킬 수 있는 환경에 있는 기판 면에서 하나의 도메인이 관찰 되었으며, 이때 결정 표면에서의 식각특성, 결정성 및 양이온 분포변화에 관하여 X-선 회절, AFM 및 SIMS를 이용하여 분석하였다.

### 1. 서 론

우수한 압전, 전기광학 및 비선형 특성을 갖는 LiNbO<sub>3</sub> 결정은 표면탄성과 소자 및 광학용 소자로 응용되고 있는 대표적인 강유전성 재료중의 하나이다[1-3]. Ti 이온을 LiNbO<sub>3</sub> 결정에 내부 확산시킨 광 도파로는 전기-광

학 특성을 이용한 광 변조기 및 스위치와 같은 소자를 구성하는 중요한 요소이며, 광 도파로의 도파손실 및 모드 사이즈는 소자의 특성을 결정하는 중요 변수이다 [4, 5].

최근, LiNbO<sub>3</sub> 및 Ti:LiNbO<sub>3</sub> 결정의 도메인 주기를 주기적으로 반전시키는 period poled lithium niobate (PPLN)는 결정이 갖는 second harmonic generation (SHG)과 같은 비선형특성을 이용한 파장 가변소자로서의 응용으로써 많은 연구가 진행되어지고 있다[6-9]. 전자와 같은 벌크 형태의 PPLN의 경우 소자로 제작되었

<sup>†</sup>Corresponding author

Tel: +82-31-789-7355

Fax: +82-31-789-7369

E-mail: wsyang@keti.re.kr

을 때 소형화 및 집적화에 어려운 점이 있으며, 입사 및 방출 부분에서 빛의 퍼짐 현상에 의해 소자의 효율감을 피할 수 없다. 또한, 결정 자체가 도파로의 역할을 함으로 입사 빔의 비선형특성을 극대화 하기 위해서는 주기적인 반전 도메인이 positive와 negative면을 통하여 정밀한 주기를 만들어야 하는 어려움이 있다. 후자의 경우 소자의 소형화 및 집적화는 가능하나 광 도파의 제작을 위해 1000°C 이상 높은 온도에서의 Ti 이온의 확산 과정을 통해 LiNbO<sub>3</sub> 결정 표면의 도메인 특성이 변화된다고 보고된바 있다. 도메인 특성이 변한 도파로 샘플을 높은 전압을 인가하여 상온에서 도메인 반전시킬 경우 상반된 도메인 의해서 좋은 특성을 갖는 PPLN의 제작이 어렵다. 따라서, 우수한 특성을 갖는 도파로형 PPLN의 제작을 위해서 확산을 위한 열처리 공정이 LiNbO<sub>3</sub>에 미치는 영향에 관한 연구는 매우 중요하다.

본 연구에서는 Z-축 LiNbO<sub>3</sub> 기판의 positive 및 negative 면에 각각 Ti 도파로 패턴을 형성한 후 산소 및 알곤 분위기에서 백금박스 내에서 열처리를 통해 기판 내부로 Ti 이온을 확산시켰다. HF:HNO<sub>3</sub> 용액을 이용하여 시편을 식각한 후 광학현미경 및 atomic force microscopy (AFM)을 이용하여 도메인 변화를 관찰하였으며, X-선 회절 법으로 결정표면의 구조변화를 측정하였다. 또한, 각 면에 대한 깊이 방향 양이온의 농도 분포를 secondary ion mass spectrometry(SIMS)를 이용하여 분석하였다.

## 2. 실험 방법

기판은 Crystal Tech. 사의 양면이 광학 연마된 3인치, 0.5 mm 두께의 Z-축 LiNbO<sub>3</sub> 결정이다. 초음파 세척기 내에서 아세톤, NH<sub>4</sub>OH : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : H<sub>2</sub>O, HCl : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : H<sub>2</sub>O 용액을 이용하여 기판을 세척하였다. 세척된 LiNbO<sub>3</sub> 기판의 +Z 와 -Z면에 순도 99.99%의 Ti 막을 이빔 증착기(E-beam evaporator)를 이용하여 약 950 Å 증착하였다. 증착된 막 위에 spin coater를 이용하여 양성 광감제를 약 1.5 μm 두께로 얇게 도포한 후 100°C에서 15분 동안 baking하였다. 준비된 기판을 UV 노광기를 이용하여 광도파로 패턴이 새겨진 Cr 마스크를 이용하여 5초 동안 노출하였다. 이렇게 제작된 기판을 현상액에 담궈 자외선에 노출된 광감제를 제거한 후 광 도파로 패턴을 얻었다.

Fig. 1에 Ti 확산을 위해 이용한 튜브확산로 및 Li 와 부확산을 억제시키기 위한 백금박스의 모식도이다. 기판을 백금박스 내에 장입한 후 알곤 및 산소의 분위기에서 9시간 동안 1060°C의 온도에서 열처리하였다. 도파로 제작된 샘플을 5×5 mm<sup>2</sup>의 크기로 자른 후 결정의 Y-면을 광학연마 하였다. 연마가 되어진 시편을 HF:HNO<sub>3</sub>의

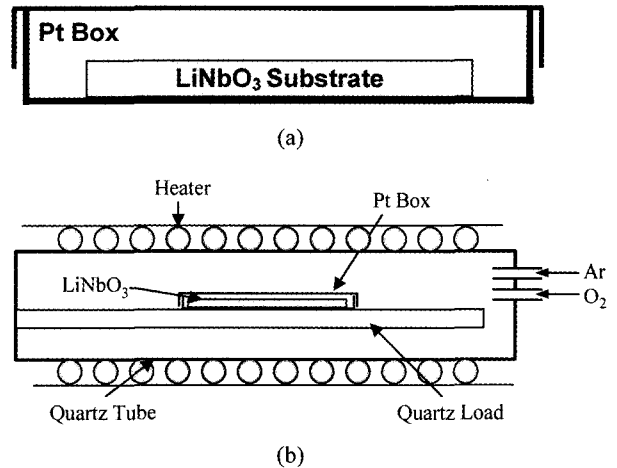


Fig. 1. Experimental set-up and wafer holder for diffusion.

용액을 1:2의 비율로 혼합한 후 약 15분 동안 식각하였다.

도파로 확산을 위한 열처리에 의한 도메인 형상을 광학현미경을 이용하여 Y 및 Z-면을 관찰하였으며, 표면

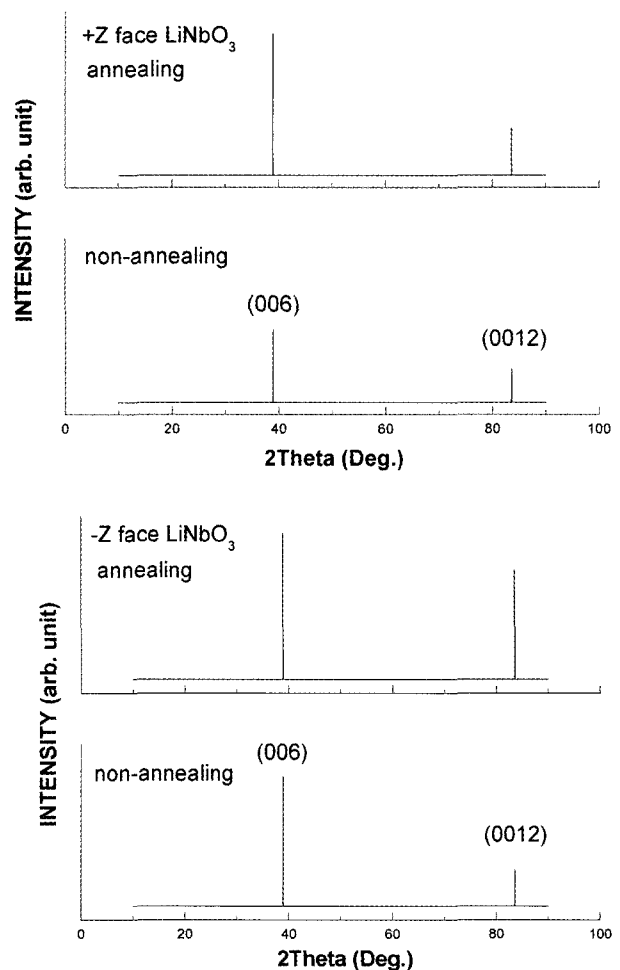


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of annealed and non-annealed LiNbO<sub>3</sub> crystals.

의 결정성을 X선 회절을 이용하여 확인하였다. 또한, Z-면의 깊이 방향에 따른 LiNbO<sub>3</sub>의 양이온들의 조성변화를 secondary ion mass spectrometry(SIMS)를 통하여 관찰하였다.

### 3. 결과 및 고찰

Fig. 2에 Ti 확산을 위한 열처리된 LiNbO<sub>3</sub> 기판과 열처리 되지 않은 기판의 XRD 패턴을 나타내었다. 열처리 되지 않은 LiNbO<sub>3</sub> 기판의 -Z 면의 경우  $2\theta = 38.9$ 과  $83.5^\circ$ 에서 측정 되었으며, full width half maximum(FWHM)은 각각  $0.12^\circ$ 와  $0.14^\circ$ 였다. +Z 면의 경우  $0.105^\circ$ 와  $0.095^\circ$ 로 측정되었다. 열처리 된 샘플의 경우 같은  $2\theta$ 에서 회절패턴이 관찰되었으며, -Z 면의 경우 full width half maximum(FWHM)은 각각  $0.08^\circ$ 와  $0.07^\circ$  이었으며, +Z 면의 경우  $0.11^\circ$ 와  $0.085^\circ$ 로였다. 또한,  $2\theta = 83.5^\circ$ 에서의 회절패턴의 강도가 증가하였다. 따라서, Ti 확산을 위한 열처리 동안 결정방향에는 변화가 없었으며, 결정성에는 약간의 영향을 미치고 있음을 확인 할수 있었다.

Fig. 3는 LiNbO<sub>3</sub> 단결정의 -Z 면에 Ti 확산을 통한 도파로 제작을 위해 약  $1060^\circ\text{C}$ 에서 열처리 후 +Z 및 +Y 면을 식각한 결과이다. Fig. 3(a)에 보이는 것과 같

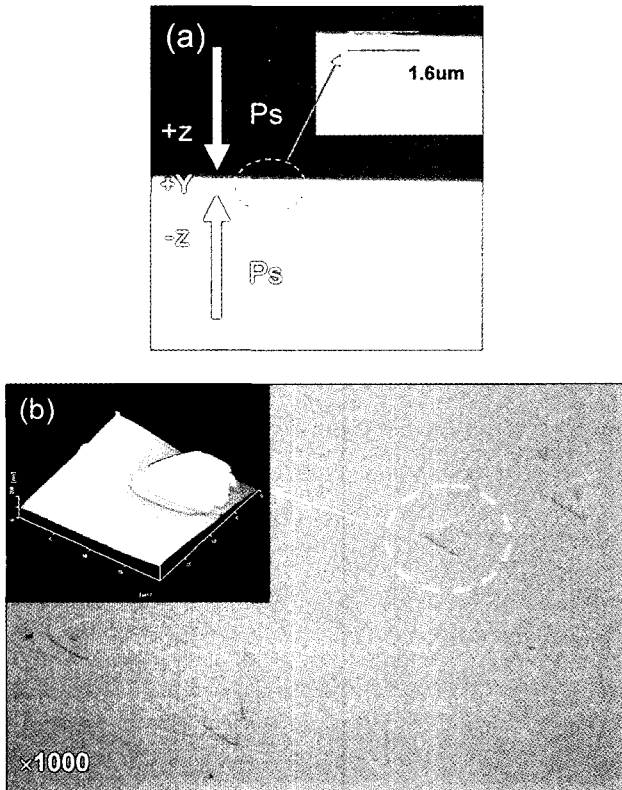


Fig. 3. Etched cross section (+Y face) and +Z surface shape of annealed LiNbO<sub>3</sub> crystal.

이 도파로가 형성된 -Z 면은 열처리 후 아무 변화도 보이지 않았으나 +Z 면의 경우 약 1.6 μm 정도의 두께를 갖는 도메인 반전 구간이 전체적으로 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 이와 같이, +Z 면에 etch hillock의 발생 되어진것은 백금박스 내에서 열처리 동안 -Z 면의 경우 Li 이온이 결정 밖으로 확산되는 것을 억제할 수 있는 분위기가 조성되지만 백금 면과 붙어있는 +Z 면의 경우 이러한 환원과정이 어렵기 때문이라고 생각된다.

Fig. 4(a)에 SIMS 분석 방법으로 +Z 면의 확산 후 LiNbO<sub>3</sub> 결정의 Nb, O 및 Li 이온들의 농도 분포의 결과를 나타내었다. Nb 및 O는 결정표면으로부터 내부로 균일한 농도의 분포를 가지지만 Li의 경우 표면에서 이온의 농도가 일정구간 감소되는 것을 확인 할 수 있었다.

Fig. 3(b)의 경우 +Z 면을 현미경에서 관찰한 후 atomic force microscopy(AFM)으로 확인해 본 결과 +Z 면에 etch hillock이 형성된 것을 확인할 수 있었다. 일반적으로, LiNbO<sub>3</sub> 단결정의 Z 면에 대해서는 positive 면과 negative 면이 존재하는데, 이것은 결정내부의 자발분극(spontaneous polarization)이 +Z와 -Z로 반평행하게 존

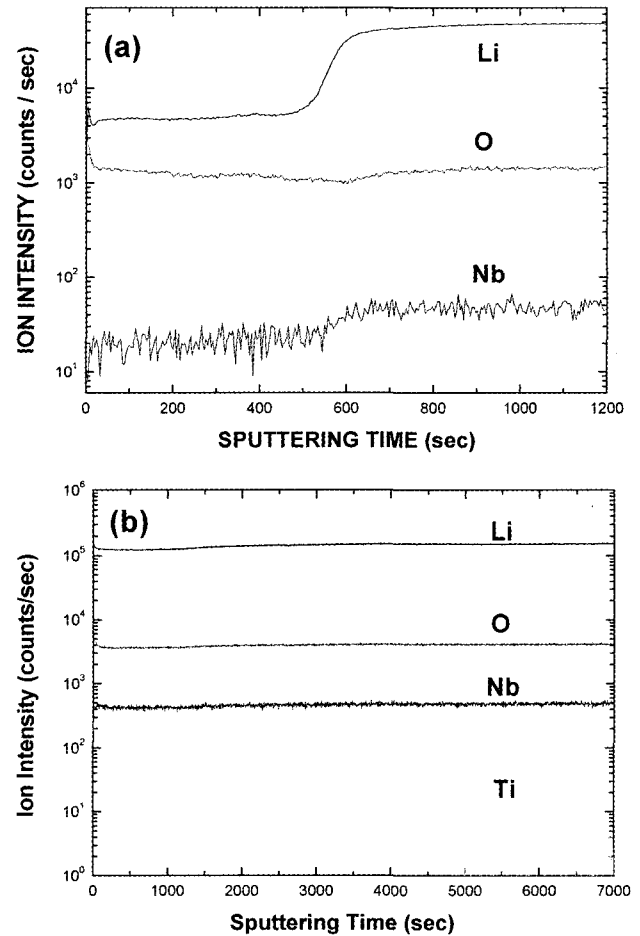


Fig. 4. SIMS profiles of -Z and +Z LiNbO<sub>3</sub> surface after annealing process.

제하기 때문이며, negative 면은 일반적으로 Y형의 대칭적인 능선을 갖는 etch hillock을 나타내는 반면에 positive면은 식각 되기가 상당히 어렵고 육각형의 etch pit을 갖는 것으로 알려져있다. 따라서, +Z 면에 etch hillock이 관찰 되는 것은 +Z 면이 -Z 면으로 반전이 이루어 졌다는 것을 말해주는 것이라는 것을 알 수 있으며, 온도변화에 의해서 발생하는 LiNbO<sub>3</sub>의 초전현상에 의해서 미세 분극이 형성된 결과로 생각된다.

Fig. 4(b)에 도파로가 형성된 -Z 면의 Li, Nb, O 및 Ti 이온들의 농도 분포에 대한 SIMS 결과를 나타내었다. 결정표면으로부터 결정 내부로 Nb 및 O 이온들의 농도는 균일한 분포를 가졌으며, Li 이온의 경우 표면의 이온농도가 감소하는 외부확산이 억제된 것을 확인할 수 있었다. 도파로 형성을 위한 Ti 이온의 분포는 결정 내부로 가우시안 분포를 나타내었다.

결과적으로, 도파로가 제작된 LiNbO<sub>3</sub> 결정을 이용한 PPLN 제작은 Ti 확산 열처리 동안 +Z 면의 전체적인 도메인의 반전 및 미세분극의 발생으로 Z 축에 수직인 방향으로 상충되는 도메인이 형성됨으로써 주기적인 도메인 반전을 위한 외부전압을 가할 경우 도메인 반전이 어렵다는 것을 확인 할 수 있었다. 따라서, PPLN 제작을 위해서는 +Z 면의 생성된 약 1.6 μm 두께의 반전영역을 결정 연마과정을 통하여 제거해 주어야한다.

#### 4. 결 론

Ti 확산을 통한 도파로 제작을 위해 LiNbO<sub>3</sub> 결정의 -Z 면 위에 증착 및 패터닝 후 1060°C에서 열처리 하였다. 열처리된 샘플의 +Z 및 -Z 면에서의 회절패턴의 변화는 없었으며, 단지 강도의 변화만 나타났다. 식각을 통한 도메인 관찰 결과 +Z 면에서 약 1.6 μm 두께의 도메인 반전 구간 및 etch hillock이 관찰되었다. SIMS 분석결과 Li 이온의 표면에서의 농도 감소와 연관이 있다

는 것을 확인 할 수 있었으며, 비선형 소자를 위한 도파로형 PPLN의 제작을 위해서는 이러한 도메인 반전 구간을 제거해 주어야 할것으로 생각된다.

#### 참 고 문 헌

- [ 1 ] I. Baumann, "Analysis of optically detected compositional inhomogeneities in Czochralski-grown LiNbO<sub>3</sub>", J. Crystal Growth 144 (1994) 193.
- [ 2 ] K. Nassau, H.J. Levinstein and G.M. Loiacono, "Ferroelectric lithium niobate", J. Phys. Chem. Solids 27 (1966) 983.
- [ 3 ] D. Callejo, S. Manotas, M.D. Serrano, V. Bermudez, F. Agullo-rueda and E. Dieguez, "Compositional study of LiNbO<sub>3</sub> thin films grown by liquid phase epitaxy", J. Crystal Growth 226 (2001) 488.
- [ 4 ] C. Alferness and V.R. Ramaswamy, "Efficient single-mode fiber to titanium diffused lithium niobate waveguide coupling for  $\lambda = 1.32 \mu\text{m}$ ", IEEE J. Quantum Electronics QE-18 (1982) 1807.
- [ 5 ] R.J. Esdaile, "Closed-tube control of out-diffusion during fabrication of optical waveguides in LiNbO<sub>3</sub>", Appl. Phys. Lett. 33 (1978) 733.
- [ 6 ] E. Myers and R. Bosenberg, "Periodically poled lithium niobate and quasi-phase-matched optical parametric oscillators", IEEE J. Quantum Electronics 33 (1997) 1663.
- [ 7 ] D. Hofmann, G. Schreiber, C. Haase, H. Herrmann, W. Grundkotter, R. Ricken and W. Sohler, "Quasi-phase-matched difference-frequency generation in periodically poled Ti : LiNbO<sub>3</sub> channel waveguides", Optics Letters 24 (1999) 896.
- [ 8 ] K. Kawase, J. Shikata, T. Taniuchi and H. Ito, "Widely tunable THz-wave generation using LiNbO<sub>3</sub> optical parametric oscillator and its application to differential imaging", Proc. SPIE 3465 (1998) 20.
- [ 9 ] S. Miyazawa, "Optical crystals survived information technology systems", Opto-electronics review 11 (2003) 77.