

LiNbO₃의 단결정 성장

최 종 건 · 오 근 호
한양대학교 무기재료공학과
(1985년 7월 31일 접수)

Single Crystal Growth of LiNbO₃

J. K. Choi and K. K. Orr

Dept. Inorganic Materials Eng., Hanyang University

(Received 31 July, 1985)

ABSTRACT

Constitutional supercooling due to concentration gradient at solid-liquid interface in the melt can be avoided by increasing rotational speed for growing LiNbO₃ single crystals from the stoichiometric melt. Growth conditions for high quality crystals were determined by rotational speed by which other growing parameters were adjusted.

1. 서 론

강유전체인 LiNbO₃의 단결정은 piezoelectric, acoustic, electro-optic 성질이 우수하여 초음파 transducer 나 delay line 등 각종 전자재료에 널리 이용되고 있으며 특히 표면파 filter 로써의 이용은 TV 등에 응용되어 수요가 급증하고 있는 실정이다. 또 광통신이 일반화됨에 따라서 광빈조기, 광편향기 등에 현재까지 사용되던 KDP, DKDP 등의 단결정이 동작전압이 높고 화학적으로 안정하지 못해 LiNbO₃ 단결정으로 대체하려는 움직임이 활발히 진행되고 있다. 본 연구에서는 이러한 LiNbO₃ 단결정을 Czochralski 법으로 성장시켰다.

이미 보고된 바와 같이¹⁾ LiNbO₃는 Li₂O 45~50mole %에 이르는 넓은 영역에 걸쳐 고용체를 이루고 있으며 Li₂O 48.6 mole % 인 조성에서 congruent melting point 를 갖는다. 지금까지 많은 단결정 성장에 관한 연구가 이러한 congruent melting 조성에서 행해져 왔으며²⁾ 용액의 조성변화에 따르는 단결정의 물성을 조사하여 왔다^{3,4)}. 그러나 화학양론적 조성의 용액으로부터 성장시킨 단결정은 특히 after heater 를 사용하지 않았을 때 crack 이 발생되고⁵⁾ 기공이 침입되는 등 결정의 질이 좋지 않았다고 보고된 바 있다. 본 연구에서는 화학양론적 조성의 용액으로부터 성장시킨 단

결정에 crack 이 발생되기 쉽고 기공이 존재하는 등 결정의 질이 저하되는 원인을 분석하고 양질의 단결정을 얻는데 그 목적을 두었다.

2. 실험방법

2-1 단결정 성장 장치

단결정 성장에 사용된 성장장치는 전술한⁶⁾바와 같으나 여기에 약간의 수정을 하였다. 인상속도는 0~100 mm/hr. 회전속도는 0~100 rpm 까지 자유롭게 조절할 수 있도록 하고 온도조절은 Eurotherm의 812 Temperature controller 와 Thyristor 를 사용하여 온도 fluctuation 을 ±1 °C 이내가 되도록 하였다. 열전대는 Pt-Pt/Rh 13 % 를 사용하였고 Iwatsu 의 SC-7401 digital multimeter 로 측정하였다. 이때 열전대의 위치를 용액 표면과 가까이 위치시켰으므로 용액의 온도를 정밀하게 제어하고자 하였다. 용액은 직경 3.5 cm 높이 3 cm 인 백금도가니에 담아 사용하였다. 르네 및 용액내의 온도분포를 Fig. 1 에 나타내었다.

2-2 원료분말의 준비

출발원료로는 Wako pure chemical industries, LTD. 의 reagent grade Li₂CO₃ 와 Hermann C. Starck Berlin 의 crystal grade Nb₂O₅ 를 사용하였다.

이들을 mole 비로 1 : 1 로 평량하고 마노유발에서

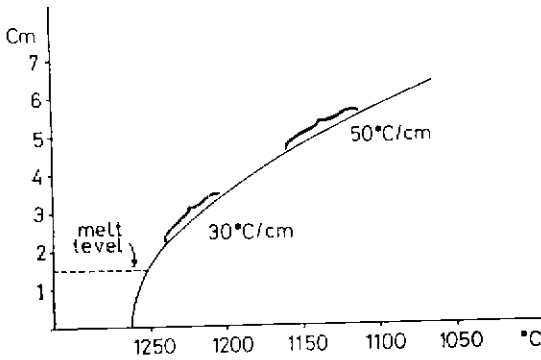


Fig. 1. Temperature profile in the furnace.

ethanol을 dispersent로 사용하여 4~5시간 습식 혼합하였다. 혼합분말을 완전히 건조시킨 후 백금도가나에 담아 950 °C에서 10~12시간 동안 유지시켰다. 결정성장시의 원료는 이렇게 합성된 분말을 다시 마노유발에서 분쇄시켜 사용하였다.

2-3 Seed의 제작

처음에 seed를 사용하지 않고 백금침을 사용하여 인상시킨 결정은 대부분 단결정이 되지 못하고 복결정이 되었는데 이것을 crystal cutter (Buehler Isomet; Low speed saw)로 잘라 seed로 사용하였다. 결정성장시의 seed는 이러한 과정을 2~3회 반복한 것을 사용하였으며 규격은 3×3×20 mm 이었다.

2-4 결정성장

처음에는 seed 없이 백금침으로 결정을 인상시켰으며 이렇게 하여 성장시킨 결정으로 seed를 제작하여 단결정을 성장시켰다. 단결정 성장시 다른 조건은 동일하게 해 주고 회전속도만을 변화시켜 가며 결정에 미치는 영향을 조사하였다.

냉각과정에 있어서 LiNbO₃는 1200 °C 부근에서 상전이를 하며 열충격에 특히 약하므로 성장후 1100 °C까지는 20 °C/hr, 1100 °C부터 상온까지는 40 °C/hr의 속도로 냉각시켰다. 냉각중에도 결정의 온도를 균일하게 해 주기 위하여 회전은 계속하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1 Seed를 사용하지 않고 인상시킨 결정

처음에 seed를 사용하지 않고 백금침으로 인상시켰을 때는 단결정이 되지 못하였을 뿐만 아니라 결정의 투명도가 떨어지고 내부에 기공이 많이 존재하는 등 결이 좋지 않았다. 이것은 백금침 끝에서 LiNbO₃의 핵이 형성되기 어려워 상당한 정도 과냉각 되어야만

핵이 형성되므로 하나의 핵만이 형성되는 것은 어려우나 핵이 형성된 이후에 결정이 급성장하기 때문이라 생각된다. 실제 결정성장 조작을 통해 백금침 끝에서 결정이 매우 빠른 속도로 성장하는 것을 관측할 수 있었다.

3-2 Seed를 사용하여 인상시킨 단결정

결정성장시에 seed를 사용하여 인상시켰을 때는 모든 경우 단결정을 얻었다. 그러나 성장된 단결정의 색이 짙은 갈색이고 결정내부에 cylinder 모양의 기공이 결정성장 방향과 수직하게 주기적으로 존재하는 것으로 보아 결정성장시에 constitutional supercooling이 일어났다는 것을 알 수 있다. constitutional supercooling은 성분원소의 distribution coefficient가 1이 아닐때 고액계면 부근의 용액내에 농도구배가 생겨 결정화 온도가 변하여 용액이 부분적으로 과냉각 되는 것으로 Fig 2에서 도식적으로 나타내 주고 있다. 용액내의 거리에 따르는 성분원소의 농도는 stirring을 무시한다면 다음과 같이 일차원적으로 나타낼 수 있다⁷⁾.

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

여기서 $\left\{ \begin{array}{l} D : \text{용액내에서 성분원소의 Diffusivity} \\ f : \text{결정성장 속도} \\ x : \text{고액계면으로부터 용액으로의 거리} \\ c : \text{성분원소의 농도} \end{array} \right.$ 가 된다.

본 실험의 경우는 c 를 Lithium ion의 농도, D 를 Lithium ion의 Diffusivity라 하면 boundary condition은 $\begin{cases} x=0 : K^*C=C_S \\ x=\infty : C=C_L \end{cases}$

where, K^* : interface distribution coefficient가 되므로 위의 미분방정식을 풀어 여기에 대입하면

$$C = C_L + \left(\frac{C_S}{K^*} - C_L \right) \exp\left(-\frac{f}{D}x\right)$$

가 된다. 따라서 용액내의 Lithium ion의 농도는 용액내의 거리에 따라 지수함수적으로 변하게 된다는 것을 알 수 있다. 즉 Fig.2에 도시된 바와 같이 고액계면에서 Lithium ion의 농도는 급격히 커지게 되며 이에 따라 용액의 solidus temperature도 변하게 된다. 또 용액의 온도는 로내의 온도구배와 같으므로 이것이 용액의 solidus temperature보다 낮은 부분, 즉 빗금친 부근은 과냉각 상태에 있게 된다.

이와같이 용액이 과냉각되면 결정성장속도가 급격히 빨라지게 되며 과냉각된 부분이 모두 고화되면 다시 결정성장속도는 느리지게 된다. 따라서 일정한 속도로

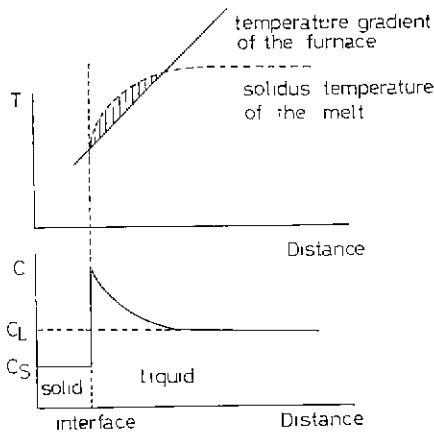


Fig. 2. Schematic diagram to illustrate constitutional supercooling (ref. 7)

결정을 인상시키면 결정성장속도는 인상속도보다 빨라졌다 느리졌다 하게 된다. 결정의 성장속도와 인상속도에 관해서는 A. V. Zhdanov 등이 보고한 바 있는데⁸⁾ 결정의 성장속도가 인상속도보다 빠를때 기공이 결정성장방향에 수직하게 cylinder 모양으로 발달하게 된다고 하였다' 따라서 constitutional supercooling 이 일어나면 결정성장방향에 수직하게 기공이 주기적으로 발달하게 됨을 알 수 있다. Fig. 3은 constitutional supercooling 에 의해 성장된 단결정을 결정성장방향과 평행하게 자른 단면을 보여주고 있는데 cylinder 모양의 기공이 결정성장방향과 수직하게 주기적으로 존재하는 것을 잘 보여주고 있다.

또 constitutional supercooling이 되면 Lithium ion의 농도가 짙은 용액이 결정성장에 참여하게 되고 이러한 현상이 주기적으로 반복되므로 성장된 단결정 내의 Lithium ion의 농도는 부분적으로 짙게 된다. 그러므로 성장된 단결정이 짙은 갈색을 띄고 있는 것으로 보아 Lithium ion의 농도가 크면 결정은 갈색으로 착색된다는 것을 알 수 있으며 이는 M. Fukuma 등이⁹⁾ 보고한 것과 잘 일치한다.

또한 결정내부에 농도의 차가 있으면 stress가 존재하게 되는데 화학양론적 조성의 용액으로부터 성장시킨 단결정에 crack이 발생되기 쉬운 것은 constitutional supercooling에 의해 결정내부에 농도차가 발생되고 이러한 농도차에 의해 stress field가 존재하기 때문이라고 생각된다.

3-3 회전속도의 영향

결정성장 도중에 constitutional supercooling을 방지

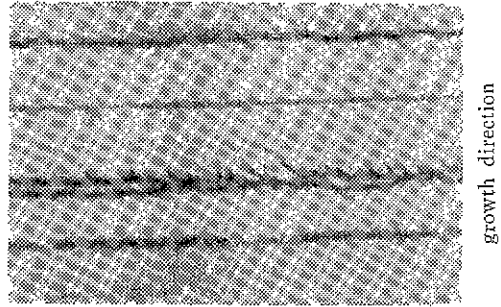


Fig. 3. Optical micrograph of periodic cylindrical pores lying perpendicular to the growth direction (X200)

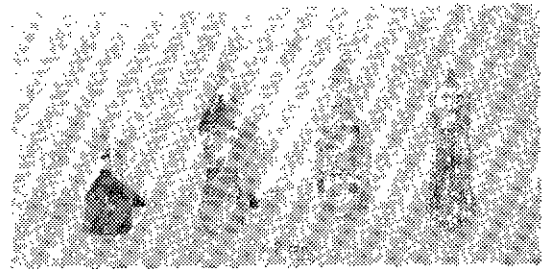


Fig 4. Grown single crystals with various rotation speed (a) 20rpm (b) 40rpm (c) 50rpm (d) upper: 60rpm, lower:30rpm

하려면 로내의 온도구배를 매우 크게 하거나 용액내의 농도구배를 완만하게 해 주어야 하는데 로내의 온도구배는 한계가 있으므로 본 연구에서는 로내의 온도구배를 30°C/cm로 일정하게 하고 용액내의 농도구배를 완만하게 해 주기 위해 회전속도를 변화시켜 보았다. Fig. 4에는 다른 성장조건을 일정하게 하고 회전속도만을 변화시켜 가면서 성장시킨 단결정들의 모습을 보여주고 있으며 Table 1에 육안으로 관찰한 결과를 나타내었다.

이러한 결과로 보아 회전속도를 증가시키므로써 constitutional supercooling을 방지할 수 있었으나 지나치게 빠르던 결정에 crack이 발생함을 알 수 있었는데 이는 회전속도의 증가로 인해 용액 내의 mechanical convection을 유발시켜 고액체면의 모습이 결정쪽으로 오목하게 되기 때문이다¹⁰⁾. 또 결정의 직경이 커지면 용액의 mechanical convection의 영향이 커져서 결정성장 조각이 용이하지 않았으므로 결정성장의 최적조건은 결정의 직경을 crucible 직경의 1/2 보다 작게 유지시키면서 회전 속도는 40~50rpm으로 하는 것이었다.

Table 1. Growth Results Depending on Rotation Speed.

specimen No.	rotation speed	color	trans- parcency	bubble	remarks
LN-1	20rpm	dark brown	bad	many	
LN-2	30rpm	brown	fair	little	
LN-3	40rpm	pale yellow	good	none	
LN-4	50rpm	pale yellow	good	none	small crack at surface
LN-5	60rpm	none	good	none	crack

4. 결 론

- 1) 화학양론적 조성의 용액으로부터 성장시킨 단결정의 결이 저하되는 것은 constitutional supercooling에 의한 것이었다.
- 2) constitutional supercooling은 회전속도를 증가시켜 용액내의 농도구배를 조절해 줌으로써 방지할 수 있었다.
- 3) 화학양론적 조성의 용액으로부터 회전속도를 40~50rpm으로 하고 결정의 직경을 crucible 직경의 1/2보다 작게 해 줌으로써 양질의 단결정을 얻을 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단의 1984년도 연구비에 의해서 수행된 것으로 한국과학재단에 심심한 사의를 표합니다. 또한 Laue facility를 지원해 주신 KAIST 반도체 연구실의 민석기 실장님 및 이기호 연구원께 감사드립니다.

REFERENCE

1) P. Lerner, C. Legras and J.P. Pumas "Stoichiométries Monocristaux de Métaniobate de Lith-

ium", *J. of Cryst. Growth*, 3,4, 231-235 (1968).

2) S. A. Fedulov, Z. I. Shapiro and P. B. Ladyzhinskii "The Growth of Crystals of LiNbO₃, LiTaO₃, and NaNbO₃ by the Czochralski Method", *Soviet Physics-Crystallography*, 10(2), 218-220 (1965).

3) Homer Fay, W. J. Alford and H. M. Dess "Dependence of Second-harmonic phase-matching Temperature in LiNbO₃ Crystals on Melt Composition", *Appl. Phys. Lett.*, 12(3), 89-92 (1968).

4) J. G. Bergman, A. Ashkin, A. A. Ballman, J. M. Dziedzic, H. J. Levinstein and R. G. Smith "Curie Temperature. Birefringence and Phase-matching Temperature Variations in LiNbO₃ as a function of Melt Stoichiometry", *Appl. Phys. Lett.*, 12(3), 92-94 (1968).

5) H. T. Parfitt and D. S. Robertson "Domain Structures in Lithium Niobate Crystals", *Brit. J. Appl. Phys.*, 18, 1709-1713 (1967).

6) 정대식, 오근호 "LiF 단결정성장에서 코제-액체의 계면 현상, 요업학회지, Vol. 21 No. 3 (64), 271-277 (1984).

7) J. C. Brice "The Growth of Crystals from Melt", p. 60~69, North-Holland Publishing Company, 1965, Amsterdam.

8) A. V. Zhdanov, G. A. Satunkin, V. A. Tatarchenko and N. N. Talyanskaya "Cylindrical Pores in a Growing Crystal", *J. of Cryst. Growth*, 49, 659-664 (1980).

9) M. Fukuma and J. Noda "Li In-and Out Diffusion Processes in LiNbO₃", *J. J. Appl. Phys.*, 20(10), 1861 (1981).

10) S. Miyazawa "Fluid-Flow Effect on Gas-bubble Entrapment in Czochralski Grown Oxide Crystals", *J. of Cryst. Growth*, 49, 515-521 (1980).