

Czochralski 법에 의해 성장시킨 LiNbO_3 단결정의 Domain Structure

최종건 · 오근호

한양대학교 무기재료공학과
(1988년 9월 30일 접수)

Domain Structures of LiNbO_3 Single Crystals Grown by Czochralski Method

J. K. Choi and K. K. Orr

Dept. of Inorg. Mater. Eng., Hanyang University
(Received September 30, 1988)

요 약

Czochralski 법에 의해서 성장시킨 LiNbO_3 단결정의 Domain Structure 를 결정의 성장방향과 성장시 결정의 회전속도에 따라 조사하였다. Z-축으로 성장시킨 결정은 ring shape 의 domain pattern 을 나타내었고 Y-축으로 성장시킨 결정은 split domain structure 를 나타내었으며, Domain structure 는 결정성장시의 고액계면의 형상과 밀접한 관계가 있음을 알았다.

ABSTRACT

Domain structures of LiNbO_3 crystals grown by Czochralski method were examined according to the growth axis and the rotational speed of crystals.

Ring shape and split domain structures were revealed in Z-axis and Y-axis grown crystals respectively. It was found that the domain structures of grown crystals were closely related to the solid-liquid interface shape during growth.

1. 서 론

LiNbO_3 는 1210°C 의 Curie temperature 를 가지고 있으며 Curie temperature 부근의 온도에서는 ferroelectric 성질을 가진다. 그러나 상온에서는 domain 이 irreversible 하므로 "frozen ferroelectricity"를 갖는다고 말하고 있다. 그러므로 Czochralski 법에 의해 성장된 LiNbO_3 단결정의 domain structure 는 결정성장시의 조건에 따라 좌우된다.

본 연구에서는 LiNbO_3 의 결정성장방향, 결정의 회전속

도에 따라 domain structure 의 변화를 고찰하였다.

2. 실험방법

2-1. 결정성장

출발원료로는 本莊 Chemical 株式會社의 99.99% Li_2CO_3 와 三井金屬鑛業株式會社의 99.99% Nb_2O_5 를 사용하였다. 이들을 congruent melting 조성인 $\text{Li}_2\text{O} : \text{Nb}_2\text{O}_5$ 가 mole 비로 48.6 : 51.4¹⁾되게 하여 칭량한 후 urethane 병에 넣고 urethane coated steel ball 을 media 로 사용하여

ethanol을 분산제로 24 시간동안 습식 혼합하였다. 혼합물은 비중차에 의한 분리를 막기 위하여 마노유발에서 건조시켰다. 열처리과정에서 Li_2O 의 휘발을 최대한 억제시키기 위해 $20^\circ\text{C}/\text{hr}$ 의 승온속도로 서서히 800°C 까지 승온시킨 후 10 시간 동안 유지시켰다. 결정성장시에는 열처리된 분말을 isostatic press에서 $400\text{ kg}/\text{cm}^2$ 의 압력으로 성형한 후 백금도가니에 담아 melting시켰다.

결정성장시 백금도가니는 직경 6.5 cm, 5.5 cm인 것을 사용하였으며 결정성장 방향은 Z-축 $[0001]$ 과 Y-축 $[10\bar{1}0]$ 으로 행하였다. 결정의 인상속도는 $3\sim 6\text{ mm}/\text{hr}$ 로 하였으며 회전속도는 $10\sim 40\text{ rpm}$ 으로 하였다.

2-2. Ferroelectric Domain의 관찰

LiNbO_3 는 Z축 방향으로 180° domain을 가지며 Z축과 Y축의 polar axis를 가지기 때문에 Z-plane과 Y-plane에서 domain에 따라 etching 속도가 다르다. 즉, +Z면과 +Y면에서의 etching 속도는 -Z면, -Y면에서의 etching 속도보다 매우 느리기 때문에 Z-plane, Y-plane에서 etching에 의해 domain structure를 관찰할 수 있다.²⁾ 따라서 성장된 결정의 domain structure를 관찰하기 위해 Z면과 Y면을 etching 하였다. etchant는 HNO_3 와 HF를 용적비로 2:1 되게 하여 사용하였고 boiling시키면서 $20\sim 40$ 분간 etching 하였다.

2-3. 결정방위의 조사

성장된 결정의 방위를 확인하기 위해서 X-ray Laue back reflection pattern을 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

성장된 단결정의 방위를 확인하기 위하여 성장축 방향으로 X-ray를 입사시켜 Laue back reflection pattern을 조사하였으며 Fig.1에 그 결과를 보여주고 있다. Fig.1(a)는 Z-axis로 성장시킨 결정, (b)는 Y-axis로 성장시킨 결정의 Laue photograph이다

Fig.2에는 Z-axis로 성장시킨 결정의 domain structure를 보여주고 있는데 Fig.2(a)는 결정성장 방향과 평행한 Y-plane, (b)는 성장방향과 수직인 Z-plane으로 잘라 etching한 사진이다. Fig.2(a)의 윗부분을 보면 domain boundary가 위에서 아래로 불룩하다가 결정의 diameter가 커짐에 따라 위로 오목하게 되는데 이것은 domain boundary가 결정성장시 고액체면의 모습과 일치한다는 것을 보여주고 있다. 결정성장시 고액체면 형상의 급격한 변화는 용액의 flow pattern의 변화에 의한 것으로 보인다. Carruthers³⁾는 garnet crystal을 Czochralski법으로 성장시킬 때 용액의 flow pattern 변화에 따른 고액체면 형상의 급격한 변화를 설명하였다. 아래 식은 도가니 내의 용액의 thermal convection과 forced

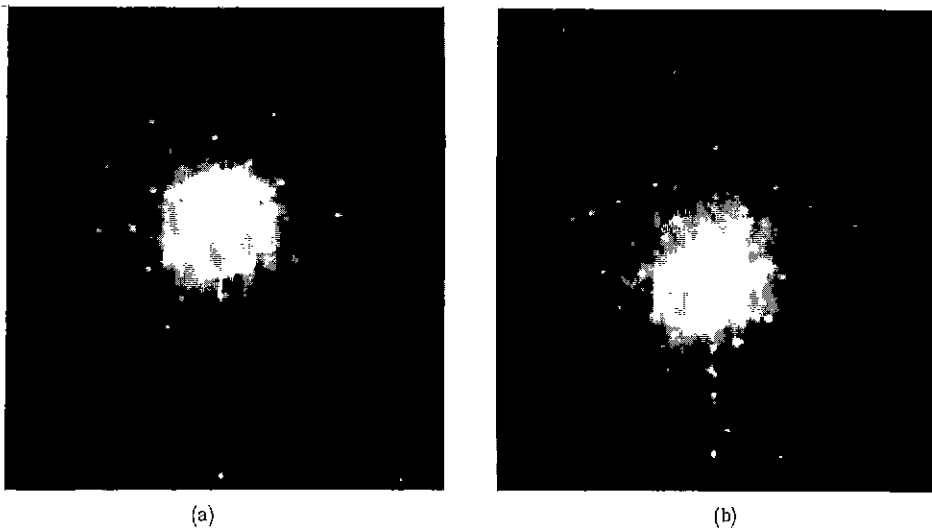


Fig.1. Laue photographs of grown crystals.

(a) Z-plane(0001) (b) Y-plane(10 $\bar{1}$ 0)

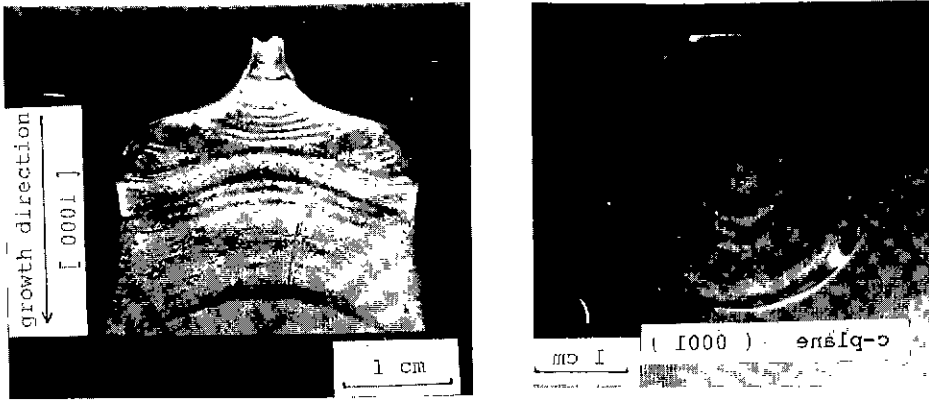


Fig. 2. Domain structure of Z-axis grown crystal(20 rpm in rotational speed)
 (a) Etched section of Y-plane cut parallel to the growth axis.
 (b) Etched section of Z-plane cut perpendicular to the growth axis.

convection 이 균형을 이루는 critical condition 을 나타내고 있다.

$$(\pi\omega d^2)^2 = g\alpha\Delta TR^3 \quad (\text{by Carruthers}^{39})$$

여기서, d : crystal diameter
 ω : crystal rotation rate
 g : gravitational acceleration
 α : thermal expansion coefficient of melt
 ΔT : radial temperature difference
 R : crucible radius

윗 식의 좌항은 forced convection 을 나타내고 우항은 thermal convection 을 나타내므로 좌항이 커지면 forced convection 이 melt 의 흐름을 지배하게 되며 우항이 커지면 thermal convection 이 melt 의 흐름을 지배하게 된다. 따라서 결정성장시 우항의 변수들은 일정하므로 결정의 diameter 가 크고 회전속도가 크면 forced convection 이 지배적이 되어 고액계면은 결정쪽으로 오목하게 되며, 결정의 diameter 가 작고 회전속도가 작으면 thermal convection 이 지배적이 되어 고액계면은 melt 쪽으로 볼록한 양상을 띄게 된다. Fig. 2 의 결정은 성장시 결정의 회전속도를 20 rpm 으로 일정하게 해 주었으므로 도가니 내의 melt 의 흐름은 결정의 직경에 따라 좌우된다. 따라서 Fig. 2(a)와 같이 domain 의 형상이 결정의 직경이 증가함에 따라 볼록에서 오목하게 변한 것은 용액의 흐름의

양상에 변화가 있었던 것을 잘 분명해 주고 있다. 따라서 이러한 domain 의 형상은 결정성장시 고액계면의 모습과 일치하는 것으로 보여지며 결정성장시 직경을 증가시키기 위해 온도를 1°C씩 내리는 조작에 의해 domain 이 inversion 이 일어나 anti-domain 이 형성되었다.

Fig. 3 에는 Y-axis 로 성장시킨 결정의 domain structure 와 고액계면의 모습을 보여주고 있는데 Fig. 3(a) 는 성장된 결정을 결정성장방향과 수직하게 자른 Y-plane 을 etching 한 모습이고 (b) 는 (a) 와 동일한 결정의 중심을 결정성장방향과 평행하게 잘라 고액계면을 나타내고 있는데 결정성장시 고액계면을 관찰하기 위해 성장도중 결정을 갑자기 빠른 속도로 인상시켜 용액과 분리시켰다. Fig. 3(a) 에서 보여 주듯이 Y-axis 로 성장시킨 결정의 domain pattern 은 결정의 반쪽씩 대칭을 이루는 split structure 를 가지며 결정의 가장자리 부분에 anti-domain band 를 형성하고 있다. 이렇게 Z-축 방향으로 split 되는 domain 구조는 LiNbO₃ 가 결정성장시 curie 온도 이상의 paraelectric phase 에서 thermoelectricity 를 가지므로 Z-축 방향으로 온도구배가 있으면 결정내부에 dipole 을 가지게 되고 결정이 curie 온도이하로 냉각될 때 이러한 dipole 의 방향으로 domain 이 형성되는 것으로 생각된다. 또한 결정의 가장자리에 anti-domain band 가 형성되는 것은 고액계면의 변곡부분에 온도차에 의해서 결정 내부에 stress 가 존재하게 되고 결정이 curie 온도 이하로 냉각될 때 stress 에 의해서 piezoelectric effect 에 의

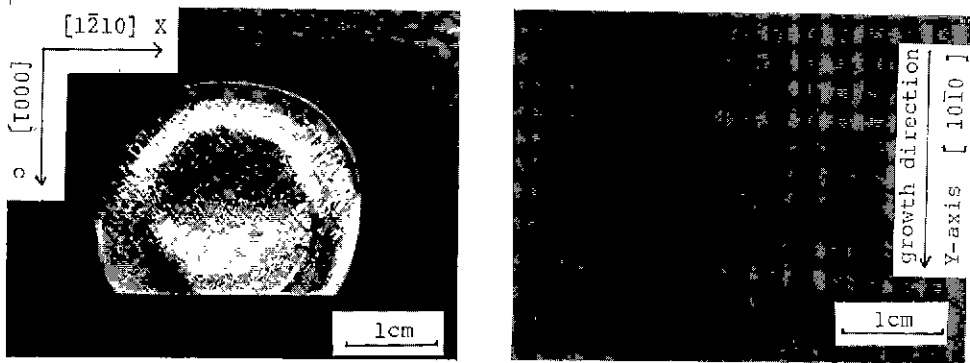


Fig. 3. Domain structure and solid-liquid interface shape of Y-axis grown crystal(10 rpm in rotational speed).
 (a) Etched section of Y-cut(perpendicular to growth direction).
 (b) Solid-liquid interface shape.

해 결정내부에 dipole 을 형성하게 되고 이로 인해 domain 이 inversion 되어 형성된 것으로 생각된다. Fig.4 에서 회전속도를 40 rpm 으로하고 도가니의 직경이 5.5 cm 인 것을 사용하여 Y-axis 로 성장시킨 결정의 domain structure 를 보면 anti-domain band 가 결정의 표면쪽에 가깝게 존재하는 것으로 보아 이러한 번곡부분에서 anti-domain band 가 형성된다는 사실을 확인할 수 있었다.

이상에서 Z-axis 로 성장시킨 결정의 domain structure 는 고액계면의 형상과 같은 모양으로 성장되었으며, Y-axis 로 성장시킨 결정에서는 고액계면의 양상에 따라 domain structure 가 변화했다. 따라서 domain structure

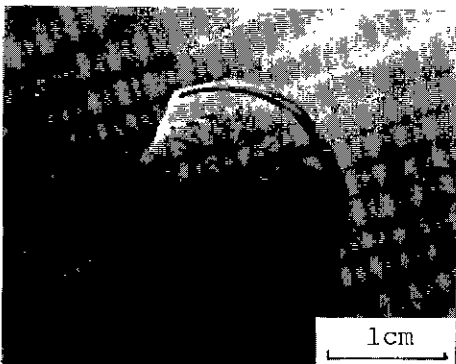


Fig.4. Domain structure of etched section cut perpendicular to growth direction of Y-axis grown crystal(40 rpm in rotational speed).

는 고액계면과 밀접한 관계가 있으며, LiNbO_3 는 curie 온도 이상에서도 온도차에 의해 결정내부에 polarization 이 형성되며 이러한 polarized direction 에 따라 domain 이 형성된다고 생각된다.

4. 결 론

Czochralski 법에 의해서 성장된 LiNbO_3 단결정의 domain structure 는 다음과 같은 양상을 나타내었다.

1) Z 축으로 성장시킨 결정은 ring shape 의 domain structure 를 보였으며 이러한 ring shape 은 고액계면의 형상과 일치하였다.

2) Y 축으로 성장시킨 결정은 split domain structure 가 되었으며 결정의 가장자리 부분에 anti-domain 이 형성되었다. 이러한 anti-domain 은 결정의 회전속도 증가에 따라 결정 surface 쪽으로 이동되는 현상으로 보아 anti-domain 은 고액계면의 번곡부분에서 형성되는 것으로 생각된다.

3) Czochralski 법에 의해서 성장된 LiNbO_3 단결정의 domain structure 는 결정성장 방향과 고액계면의 양상에 따라 좌우되며, 이러한 현상으로 보아 LiNbO_3 는 고온상인 paraelectric phase 에서도 온도차에 의해 polarization 되며 이러한 polarization 방향에 따라 domain structure 가 결정되는 것으로 보인다.

REFERENCES

1. P. Lerner, C. Legras and J. P. Duman, "Stoichiométrie des Monocristaux de Métaniobate de Lithium", *J. Crystal Growth*, **3/4**, 231(1968).
2. N. Niizeki, T. Yamada and H. Toyoda, "Growth Ridges, Etched Hillocks and Crystal Structure of Lithium Niobate", *Jap. J. Appl. Phys.*, **6**, 318 (1967).
3. J. R. Carruthers, "Flow Transitions and Interface Shapes in the Czochralski Growth of Oxide Crystals", *J. Crystal Growth*, **36**, 212(1976).