

LiNbO₃ 단결정에서 내부응력에 의한 Domain 형성기구

최종건 · 오근호

한양대학교 무기재료공학과

(1988년 10월 4일 접수)

Stress Induced—Domain Formation Mechanism in LiNbO₃ Single Crystals

J. K. Choi and K. K. Orr

Dept. of Inorg. Mater. Eng., Hanyang University

(Received October 4, 1988)

요 약

Czochralski 법에 의한 단결정 성장시 불순물을 첨가하고 로내의 온도에 변동을 주고 도가니내의 온도분포를 불균일하게 해줌으로써 주기적인 layer 형태의 domain 을 얻었다. 이러한 현상은 본 연구에서 제시한 결정내부의 응력에 의한 domain 형성 기구로서 잘 설명되었다.

ABSTRACT

Periodic layered domain structures in doped LiNbO₃ crystals grown by Czochralski method were obtained by thermal fluctuation and crystal rotation with inhomogeneous radial temperature distribution. The stress-induced domain formation mechanism model was suggested and discussed.

1. 서 론

LiNbO₃는 우수한 전기기계 결합계수와 비선형 광학성질을 가지고 있어서 압전소자 또는 광학소자로서 다양하게 사용되고 있다. 또한 LiNbO₃에 titanium 을 확산시키면 titanium 의 농도에 따라 굴절율이 증가하므로 광변조기나 광스위치와 같은 소재를 제조할 수 있는 光導波路로써 응용할 수 있게 된다. 최근에는 LiNbO₃에 Cr₂O₃ 등의 불순물을 첨가하고 Czochralski법으로 성장시켜 주기적인 domain 구조를 얻어서 제 2 차 조화파 발전기(second harmonic generator)로서의 응용에 관한 연구도 보고된 바 있다.^{1,2)} 그러나 불순물이 첨가될 때 주기적인 domain

구조가 형성되는 구체적인 원인은 규명하지 못하고 있는 실정이다.

본 연구에서는 LiNbO₃에 불순물을 첨가하고 성장시킨 단결정에서 주기적인 domain 구조를 갖는 원인을 규명하고 domain 이 형성되는 기구를 제시하고자 한다.

2. 실험방법

결정성장시 용액의 조성은 공용점³⁾을 갖는 LiNbO₃와 여기에 불순물로서 0.5 mole% Na₂O와 1 mole% Y₂O₃를 첨가시킨 조성으로 하였다. 출발원료로는 本莊 Chemical 株式會社의 99.99% Li₂CO₃와 三井金屬工業株式會社의

99.99% Nb₂O₅, Hayashi Pure Chemical Industries LTD.의 Extra pure 급 Na₂CO₃, Rhône-Poulenc Minérale Fine社의 99.99% Y₂O₃를 사용하였다. 이들을 원하는 조성으로 칭량한 후 polyurethane 병에 넣고 표면에 polyurethane 처리된 강철구와 함께 ethanol을 분산제로 첨가하여 회전대에서 24시간 동안 혼합시켰다. 혼합물이 비중차에 의해서 분리되는 것을 방지하기 위해 마노유 발에 담아 건조될 때까지 혼합시키고 dry oven에서 완전히 건조시켰다. 건조된 분말은 백금도가니에 담아 800°C에서 10시간 동안 열처리시킨 후 다시 분쇄하여 결정성장용 원료로 사용하였다.

단결정 성장은 Czochralski법으로 하였으며 직경이 6.5cm, 5.5cm인 백금도가니를 사용하였다. 로내의 수평적 온도분포는 한쪽이 낮고 반대편이 높아서 결정의 회전에 의해서 성장띠(growth striation)가 나타나도록 하였으며 로내의 온도변동은 ±3~5°C였다. 결정성장 방향은 Z축과 Y축으로 하였으며 결정의 회전속도는 5~20 rpm, 인상속도는 2~3 mm/hr로 하였다. 성장된 단결정의 domain을 관찰하기 위해서 결정의 Z면과 Y면을 etching한 후 Nomarski 현미경과 육안으로 관찰하였다. etching 용액은 HF와 HNO₃를 용적비로 1 : 2 되게 혼합한 것을 사용하였으며 이것을 끓이면서(110°C) 1~5분간 etching시켰다. 또한 결정내부에 존재하는 응력을 조사하기 위해서 crossed nicol 下에서 orthoscope 상으로 광탄성

현상을 관찰하였다. 성장된 단결정의 격자상수를 얻기 위해 결정을 분쇄하여 X-선 분말 회절상을 얻었으며 최소자승법으로 격자상수를 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

성장된 결정의 표면을 현미경으로 관찰해 본 결과 Fig.1과 같이 성장띠(growth striation)가 존재하였다.

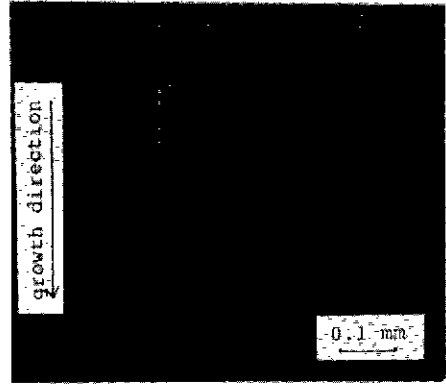


Fig.1. Growth striations on the surface of grown crystal.
pulling rate : 2 mm/hr
rotation speed : 5 rpm

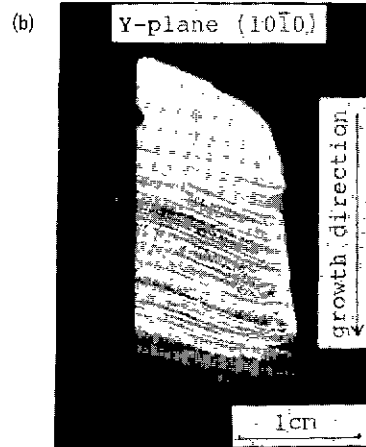
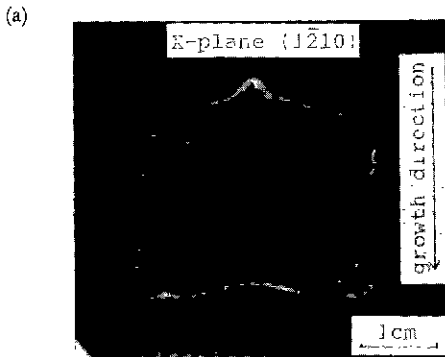


Fig.2. Orthoscope photograph and domain structure in Na-doped Z-axis grown crystal with 3 mm/hr in pulling rate and 20 rpm in rotational speed.
(a) Orthoscope of X-plane cut parallel to the growth axis.
(b) Domain structure of etched section of Y-plane cut parallel to the growth axis.

Fig. 1의 성장띠는 간격이 좁은 것과 넓은 것이 공존하는데 간격이 좁은 것은 결정의 회전에 의해서 형성된 성장띠이고 간격이 넓은 것은 로내의 온도 변동에 의한 것이었다. 결정의 회전에 의한 성장띠도 로내의 온도분포가 불균일한 상태에서 결정을 회전시킬 때 결정이 겪는 온도변동에 의해서 형성되는 것이다. 온도변동에 따라 성장띠가 형성되는 것은 온도변화에 따라 결정성장속도가 변하게 되고 결정성장속도가 변화하면 결정의 지름이 변화하기 때문이다. 온도변화에 따른 결정성장속도는 Brice⁴⁾에 의해서 다음 식으로 주어진다.

$$f = A(\Delta F_v)^n \exp(-B/T) \exp(-mB'/T\Delta F_v) \dots(1)$$

여기서, f : 결정성장 속도
 A, B, B' : 상수
 ΔF_v : 고상과 액상 간의 자유에너지 차
 m : 0 또는 1
 n : 0, 2/3, 1 또는 $1+1/3n^*$ (n^* 는 자연수)

여기서 ΔF_v 는 과냉각도에 비례하므로 결정성장속도는 온도의 함수가 된다. 즉 응점으로 부터 그다지 낮지 않은 온도에서는 온도가 낮아질 때 결정성장 속도는 커지고 온도가 높아지면 결정성장속도가 작아진다.

Fig. 2에는 LiNbO₃에 Na₂O를 0.5 mole% 첨가시키고 Z-축으로 성장시킨 결정의 orthoscope 상과 domain 구조를 보여주고 있다. Fig. 2(a)는 결정성장방향에 평행하게 자른 X-면의 orthoscope 상인데 고액계면과 같은 형태로 결정내부에 줄 무늬를 나타내는 것으로 보아 온도변화에 의해서 Na⁺ ion이 결정내부에 불균일하게 편석되어 결정격자의 mismatch에 의한 내부응력이 존재하는 것을 알 수 있다. 온도변화에 의해 불순물의 농도가 결정내부에 불균일하게 편석되는 현상은 다음 식에 의해서 설명된다.

$$k^* = k_0 + (k_s - k_0) \exp(-V_1/f)^{4)} \dots\dots\dots(2)$$

여기서, k^* : 유효편석계수
 k_s : 흡착층의 편석계수
 k_0 : 평형편석계수
 V_1 : Characteristic reaction velocity
 $V_1 = Ds/\lambda$
 여기서, r : 불순물의 확산계수
 λ : 결정격자간의 거리
 f : 결정성장속도

따라서 결정내부의 불순물의 농도는 k^* 에 의해서 좌우되고 k^* 는 결정성장속도의 함수이므로 결정내의 dopant 농도는 결정성장속도에 따라 지배된다. 또한 (1)식에서의 결정성장속도는 온도에 의해 변화되므로 결정성장시의 온도변동에 의해서 결정내부의 불순물 농도도 변동하게 된다. 따라서 불순물의 농도는 고액계면에 따라 일정하며 결정성장 방향에 따라 변동하게 된다. Fig. 2(b)는 Fig. 2(a)의 결정의 domain을 보여주고 있는데 결정내부의 응력의 양상과 일치하고 있다. 또한 이러한 domain 구조는 결정의 회전에 의한 성장띠와는 무관하였으며 로내의 온도변동에 의한 성장띠와 일치하였다.

Fig. 3과 Fig. 4에는 LiNbO₃에 Y₂O₃를 1 mole% 첨가하고 Z-축과 Y-축으로 성장시킨 결정의 표면에 나타난 성장띠와 결정성장 방향에 평행하게 자른 단면을 etching 하여 관찰한 domain 구조를 보여주고 있다. 여기서 Z-축과 Y-축으로 성장시킨 결정의 domain 양상은 똑같이 주기적인 layer 모습을 가졌으며 이러한 domain 구조는 결정의 회전에 의해 형성된 성장띠와 일치하였다 따라서 Y₂O₃를 첨가시킨 결정에서도 Na₂O를 첨가시킨 결정과 마찬가지로 불순물 농도의 불균일한 분포에 의해 결정격자의 mismatch 때문에 결정내부에 응력이 발생되고 이러한 내부응력에 의하여 domain이 형성되는 것으로 생각된다.

강유전체 결정내에 domain이 형성되는 원인은 결정내부에 depolarizing energy가 존재하기 때문이다. depolarizing field는 결정내부의 자유전하의 흐름에 의해서 보상되므로 전기전도도가 큰 재료는 single domain을 형성하는 것이 에너지면에서 안정하다.⁵⁾ LiNbO₃는 1100°C에서 10⁻³(Ωcm)⁻¹ 정도의 전기전도도를 갖고, 상전이 온도 이하로 냉각될 때의 자발분극의 크기는 작으므로 depolarizing energy가 작아져서 single domain을 형성하려는 성질이 강할 것으로 생각된다. 따라서 LiNbO₃의 domain 구조는 결정결함 또는 다른 원인에 의해서 지배될 것으로 생각된다. 강유전체는 상전이 온도부근에서 큰 압전상수를 가지고 있고⁶⁾ Fig. 2, 3, 4에서 보여 주듯이 domain 구조는 결정내부의 내부응력과 밀접한 관계를 가지고 있는 것으로 보아 결정성장시 결정이 상전이 온도이하로 냉각될 때 내부응력에 의한 압전효과에 의해서 결정내부에 극부적인 강한 전장을 형성하여 자발분극의 방향이 부분적으로 반전되어 domain을 형성하게 되는 것으로 생각된다.

불순물의 불균일한 농도분포에 의한 결정의 내부응력은

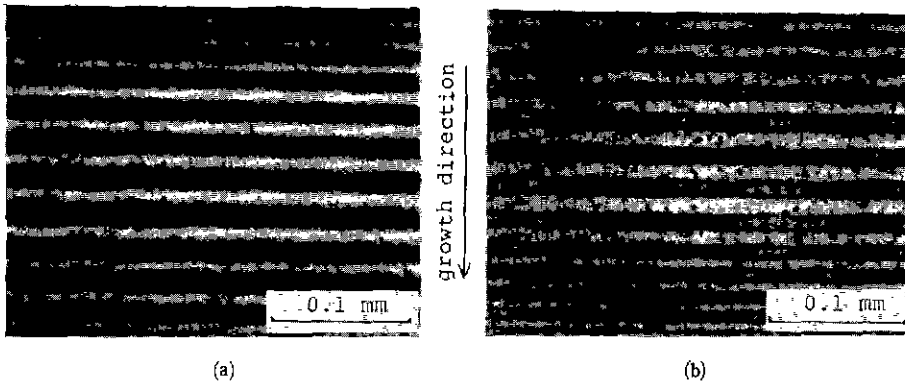


Fig.3. Surface striations and domain structure in Y-doped Z-axis grown crystal(pulling rate : 2 mm/hr, rotation speed : 5 rpm).

(a) Surface striations.

(b) Periodic layered domain structure(etched section of Y-plane).

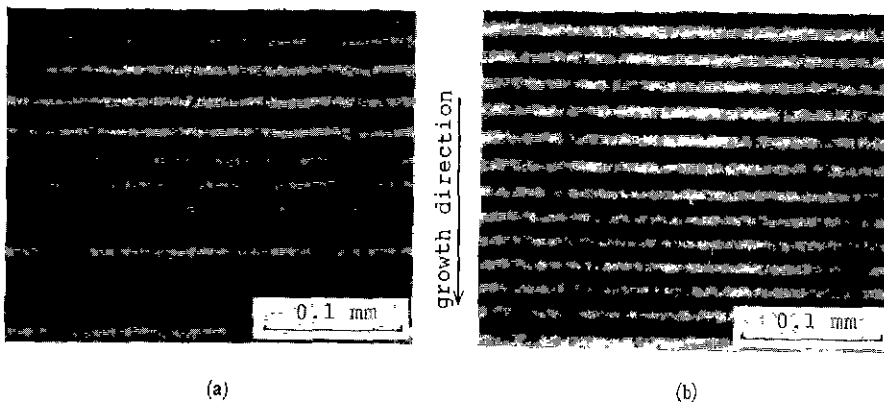


Fig.4. Surface-striations and domain structure in Y-doped Y-axis grown crystal(pulling rate : 2 mm/hr, rotation speed : 5 rpm).

(a) Surface striations.

(b) Periodic layered domain structure(etched section of Z-plane).

결정격자의 mismatch에 의한 탄성변형에 의한 것인데 Table 1 에는 공용점을 갖는 조성의 용액으로부터 성장시킨 LiNbO_3 단결정과 Na_2O 를 첨가한 용액, Y_2O_3 를 첨가한 용액으로부터 성장시킨 단결정의 격자상수를 나타내고 있다. 여기서 Na_2O 를 첨가한 단결정의 a 값은 약간 감소하고 c 값은 약간 증가하였으며 Y_2O_3 를 첨가한 단결정의 a 값은 매우 증가하였으며 c 값은 약간 감소하였다. Fig.5 에는 Na_2O 또는 Y_2O_3 를 첨가한 결정이 불균일한 불순물의 농도분포에 따라 결정내부에 형성되는 응력을 나타내주고 있다. 앞서 언급한 바와 같이 LiNbO_3 는 상전

Table 1. Lattice Parameters of Grown Crystals.

composition of melt	lattice parameter	
	a(Å)	c(Å)
congruent	5.15148	13.85919
congruent+0.5 mole% Na_2O	5.14929	13.86108
congruent+1 mole% Y_2O_3	5.16768	13.85513

이 온도로 냉각될때 single domain 이 될 것이 예상되므로 이때 single domain 을 갖는다고 가정하면 Fig.5 에 나타

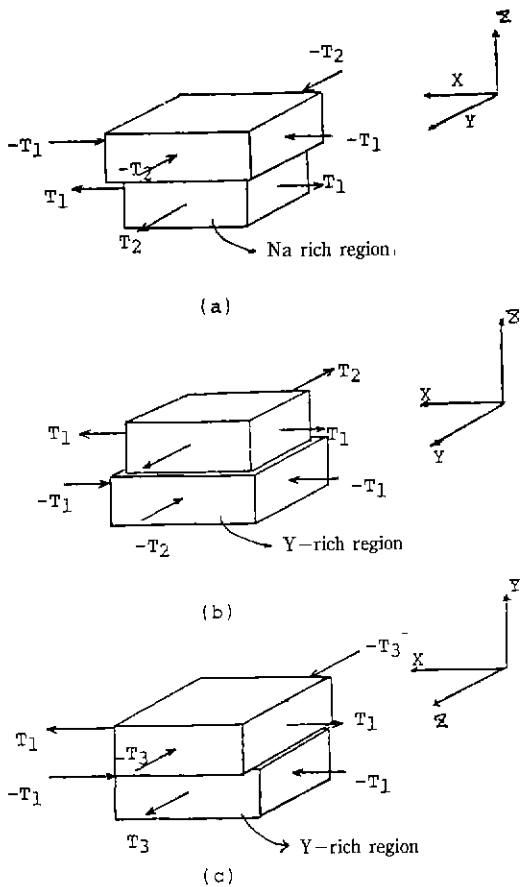


Fig. 5. Internal stresses induced by lattice mismatch due to inhomogeneity of dopants.
 (a) Na-doped Z-axis grown crystal
 (b) Y-doped Z-axis grown crystal
 (c) Y-doped Y-axis grown crystal

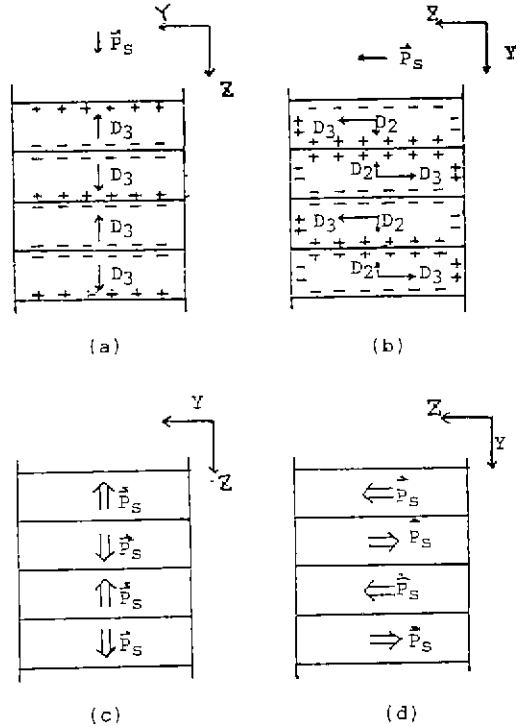


Fig. 6. Domain formation due to local field in the crystal.
 (a) local field produced by piezoelectric effect in Na or Y-doped Z-axis grown crystal
 (b) local field produced by piezoelectric effect in Y-doped Y-axis grown crystal.
 (c) final domain structure of Na or Y-doped Z-axis grown crystal.
 (d) final domain structure of Y-doped Y-axis grown crystal.

단결정내부의 응력에 의해서 강한 전장을 형성하게 되는데 이것은 $D_i = d_{ij} T_j (i=1, 2, 3, j=1, 2, \dots, 6)$ 식에 의해 다음과 같이 된다.

- i) Na₂O 첨가하고 Z-축으로 성장시킨 단결정
 Na⁺ ion 농도가 큰 부분 : $D_1 = D_2 = 0,$
 $D_3 = d_{31}(T_1 + T_2)$
 Na⁺ ion 농도가 작은 부분 : $D_1 = D_2 = 0,$
 $D_3 = -d_{31}(T_1 + T_2)$
- ii) Y₂O₃를 첨가하고 Z-축으로 성장시킨 단결정
 Y³⁺ ion 농도가 큰 부분 : $D_1 = D_2 = 0,$
 $D_3 = -d_{31}(T_1 + T_2)$

Y³⁺ ion 농도가 작은 부분 : $D_1 = D_2 = 0, D_3 = d_{31}(T_1 + T_2)$

- iii) Y₂O₃를 첨가하고 Y-축으로 성장시킨 단결정
 Y³⁺ ion 농도가 큰 부분 : $D_1 = 0, D_2 = -d_{21} T_1,$
 $D_3 = -d_{31} T_1 + d_{33} T_3$
 Y³⁺ ion 농도가 작은 부분 : $D_1 = 0, D_2 = d_{21} T_1,$
 $D_3 = d_{31} T_1 - d_{33} T_3$

이렇게 결정내부에 형성된 전장에 의해 domain이 형성되는 것을 Fig. 6에 나타내었다. 즉, 극부적인 강한 전장에 의해 부분적으로 자발분극의 방향이 반전되어 결과적

으로 Fig. 2, 3, 4 와 같은 domain 구조를 갖게 된다. 일단 Fig. 6(c), (d)와 같은 domain 이 형성되면 결정내부의 극부적인 전장은 해소되어 안정한 domain 구조를 갖게 된다.

따라서 상술한 내부응력에 의한 domain 형성기구는 본 연구의 실험결과와 잘 일치하며 다른 강유전반도체에서의 domain 구조를 이해하는데 도움이 될 것으로 생각된다.

4. 결 론

불순물을 첨가하고 Czochralski 법에 의해서 LiNbO₃ 단결정을 육성시킬때 로내의 온도변동과 결정의 회전에 의한 성장때에 의해서 주기적인 layer 형태의 domain 구조가 형성되는 원인을 규명하였다. 결정내부의 불균일한 불순물의 농도분포에 의하여 결정에 내부응력이 발생되고 이러한 응력에 의한 압전효과로 인해 domain 구조가 결정되어짐을 알았다.

REFERENCES

1. Nai-Ben Ming, Jing-Fen Hong, Duan Feng, "The

Growth Striations and Ferroelectric Domain Structures in Czochralski-Grown LiNbO₃ Single Crystals", *J. of Mater. Sci.*, **17** 1663 (1982).
 2. A. Feisst and P. Koidl, "Current Induced Periodic Ferroelectric Domain Structures in LiNbO₃ Applied for Efficient Nonlinear Optical Frequency Mixing", *Appl. Phys. Lett.*, **47**(11), 1125 (1985).
 3. P. Lerner, C. Legras and J. P. Pumas, "Stoichiométrie des Monocristaux de Métaniobate de Lithium", *J. Crystal Growth*, **3/4**, 231 (1968).
 4. J. C. Brice, "The Growth of Crystals from Liquids", pp.78~127, North-Holland Publishing Company, Amsterdam, London(1973).
 5. M. E. Lines and A. M Glass, "Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials", pp.101, Oxford University Press, Oxford(1977).
 6. I. S. Zheludev, "Physics of Crystalline Dielectrics Vol.2", Translated by Albin Tybulewicz, pp.579, Plenum Press, New York-London(1971).