

Czochralski 법으로 성장시킨 LiNbO_3 단결정의 결함구조 : Dislocation Etch Pits Morphology

장 동석 · 오근호

한양대학교 무기재료공학과

(1988년 11월 2일 접수)

Defect Structures in LiNbO_3 Single Crystals Grown by Czochralski Method : Dislocation Etch Pits Morphology

D. S. Chang and K. K. Orr

Dept. of Inorg. Mat. Eng, Hanyang University

(Received November 2, 1988)

요 약

Czochralski 법을 이용하여 Congruently Melting 조성에서 성장시킨 LiNbO_3 단결정내에 존재하는 결함구조에 대해 연구하였다. X-면과 Z-면 그리고 주벽개면에서 Chemical Etching Pattern 을 이용하여 연구하였으며, 고액계면으로부터 도입되는 전위보다는 수평방향 온도구배에 의한 열응력의 영향이 더 커서 결정의 중심보다는 바깥쪽에 더 많은 전위가 존재함을 관찰하였다. 그리고 많은 Dislocation Lineage 들이 일정한 방향성을 가지고 배열하고 있음을 확인하였다.

ABSTRACT

The defect structure in LiNbO_3 single crystals grown by Czochralski method from the congruently melting composition were investigated. Chemical etching patterns were studied in x-plane, z-plane, and major cleavage plane, respectively, dislocation density was higher at the periphery of crystals than at the center because the thermal stress due to radial temperature gradient had a main effect on it, as compared with dislocations formed from the solid-liquid interface. Many dislocation lineages were arranged along several directions.

1. 서 론

LiNbO_3 단결정은 ferroelectric, electro-optic, acoustic, piezoelectric 등의 특성이 뛰어나서 각종의 전자재료로써 널리 응용되고 있다. 특히 secondary harmonic generator 나 laser beam 의 electro-optic modulator 등과 같은 광학적 응용에 있어서 그 중요성이

더욱 증대되고 있으며, 점차 고품질의 단결정이 요구되고 있다.

Lithium Niobate 단결정은 복잡한 조성과 구조 그리고 ferroelectric domain structure 와 anisotropy 의 특성 때문에 Ge 나 Si 단결정에 비해 완전에 가까운 단결정을 얻기가 어렵다. 많은 연구자들은 성장시의 열응력과 조성변화에 따른 birefringence 의 변화에 대해 연구해 왔으나¹⁾

미세결정결합과 광학적질 사이의 관계에 대한 연구가 미흡하였다. Sugii와 Iwasaki²⁾등은 성장조건과 미세결합 그리고 optical quality 간의 관계를 X-ray topography를 이용하여 연구한 바 있으며, Levinstein과 Capio³⁾는 Decoration 법으로 그리고 Okada와 Iizuka⁴⁾등은 X-ray topography를 이용하여 LiNbO₃ 결정의 전위에 대해 연구하였다. 그러나 아직까지도 LiNbO₃의 미세결합구조에 대해 이론이 확립되지 못하고 있다. 본 연구에서는 Czochralski 법으로 단결정을 성장시키고 성장된 단결정의 미세결합을 화학적 Etching 방법으로 조사하였다. 성장된 결정의 X-면과 Z-면 그리고 주벽면에서의 전위(dislocation) Etch Pits Morphology와 결정의 질에 직접적인 영향을 미치는 Dislocation Lineage에 대하여 조사하였다.

2. 실험방법

2.1. 원료분말의 합성

출발원료로는 本莊 chemical의 Crystal grade Li₂CO₃와 三井金屬鑛業의 Crystal grade Nb₂O₅를 사용하였다. Li₂O와 Nb₂O₅가 mole 비로 48.6과 51.4%인⁵⁾ Congruently melting 조성으로 평량하고, ethanol을 분산제로 하여 마노유발에서 4~5 시간동안 습식혼합하였다. 충분히 건조시킨 분말을 백금 도가니에 담아 1000°C에서 12 시간 동안 고상반응 시켜 LiNbO₃를 합성하였다. 이렇게 합성된 분말을 마노유발에서 분쇄하여 결정성장용에 사용하였다.

2.2. 결정성장

Fig.1에서 보여진 것과 같이 Kanthal A-1 발열체를 사용한 성장로를 이용하였다. Niizeki⁶⁾등의 연구에서는 용액 표면으로 부터의 수직온도구배가 50~80°C/cm 이었으나, 본 연구에서는 10~15°C/cm 로 작은 온도구배를 보였으며, After heater 를 장치하여 성장된 결정의 열충격을 방지하였다. 사용한 도가니는 Fig.1에서 보듯이 상부직경이 6.3 cm 인 백금도가니를 사용하였다. 모든 결정은 <001>방향으로 성장시켰으며, 용융액내의 열대류가 약하여 Miyazawa⁷⁾의 연구보고와는 달리 결정의 낮은 회전속도에서도 코엑제면이 결정쪽으로 오목한 모양을 나타내었다. 또한 결정이 3~4 cm 정도 성장되면 계면의 중심부로부터 용융액과 분리되면서 한쪽방향에서만 비정상적으로 성장되어갔다. 이와같이 용융액과의 분리현상으로 성장도중 재 dipping 한 경우에는 결정내에 균열이 발생되었으며, 기공의 침투는 없었으나 미지의 inclusion 이 유입되었다. 48 rpm 의 결정회전속도로 seeding 한 후 결정의 직경이 점차 증가함에 따라 속도를 감소시켜 마지막에는 10~15 rpm 까지 감소시켰다. 인상속도는 0~10 mm/hr 사이를 로내온도와 함께 유기적으로 조절하여 원하는 결정의 직경을 유지하였으며, 이때 온도는 1~2°C 증감하였다. necking 의 과정에서는 온도를 1~2°C 증가시키고 인상속도를 7~8 mm/hr 로 하여 직경을 감소시켰으며, 나중에는 2~3 mm/hr 로 인상속도를 감소시켜 마무리하였다. 결정성장이 완료된 후 1100°C까지는 20°C/hr 로, 그 이하는 40°C/hr 로 서서히 냉각시켜 열충격을 방지하였다.

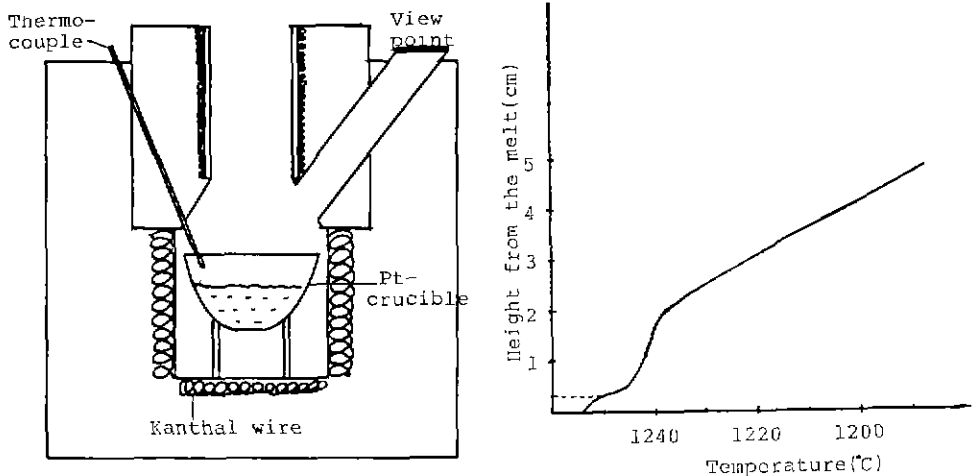
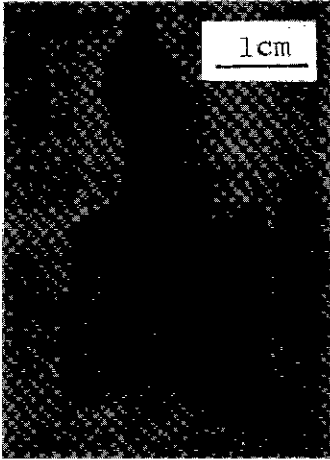


Fig.1. Schematic diagram of kanthal furnace and vertical temperature distribution from the melt.



(a)



(b)

Fig. 2. (a) Pulled crystals of LiNbO₃, (b) Cross-Section of LiNbO₃ (5 Above).

다. 성장된 단결정들을 Fig.2에 사진으로 나타내었다. 1번과 2번은 After heater 없이 성장시킨 것이며, 결정내에 Cleavage가 발생하였으며, 4번 단결정에서 균열이 발생하였다.

2.3. 시편제작과 현미경관찰

성장된 결정내부의 dislocation Etch Pits를 관찰하기 위해 LiNbO₃ 단결정의 X-면, Z-면, 그리고 주벽계면을 Low Speed Saw를 사용하여 절단하였다. 절단한 시편들은 SiC powder와 Diamond paste를 사용하여 0.25 μm까지 경면 연마하였다. 부식액으로는 60% HNO₃와 47% HF를 부피비로 2.5 : 1로 섞은 다음 끓는 상태로 사용하였다. Z-면 시편은 30~40분간 그리고 X-면과 주벽계면(R-면)은 40~50분간 Etching하였다. Etching이 종료된 시편들은 광학현미경으로 관찰하였다. 그리고 Fig.3에는 LiNbO₃의 Hexagonal System에서의 주요면을 <001>방향에서 투영한 그림과 각 시편의 X-면, Z-면, 주벽계면 간의 관계를 그림으로 나타내었다.

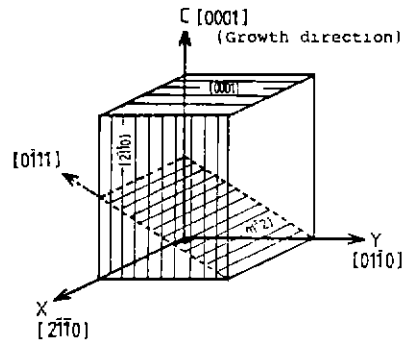
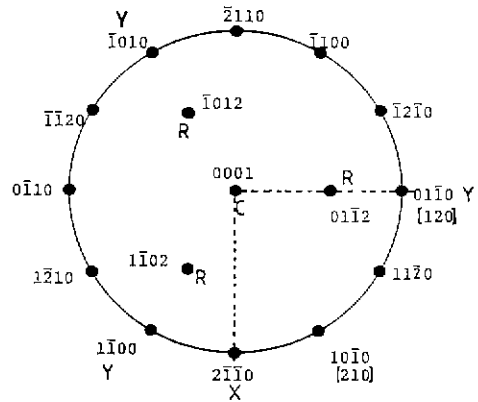


Fig.3. Stereographic projection of crystals and specimen geometry.

3. 결과 및 고찰

3.1. 각 면에서의 Etching Pattern

Ferroelectric 특성을 가진 LiNbO₃ 단결정은 C-축과 Y-축으로 Polarization이 일어나므로 성장된 단결정은 multidomain 구조를 갖게 된다. 이때 negative Z-면과 negative Y-면은 Etching 속도가 빠르고, positive 면은 상대적으로 매우 느리다⁹⁾. Fig 4의 (a)에서 보듯이 작은 삼각형 모양은 negative 면에 나타난 microdomain etch hillock⁹⁾이며, 밝고 둥근 모양이 dislocation (-)Y 방향으로 향하고 있으며, Etch Pit는 반대쪽에 모서리가 있다.

(b)의 그림은 X-면에 나타난 etch pits의 모양이며, 전체적으로는 사각형 모양을 하고 있으나 Etching 시간에 따라 다소 모양이 변하며, Pyramid형 꼭지가 생기기도 하고 꼭지가 꺾인 직사각형이 되기도 한다⁹⁾. X-면에는 domain이 형성되지 않으므로 전위에 의한 것임을 알 수

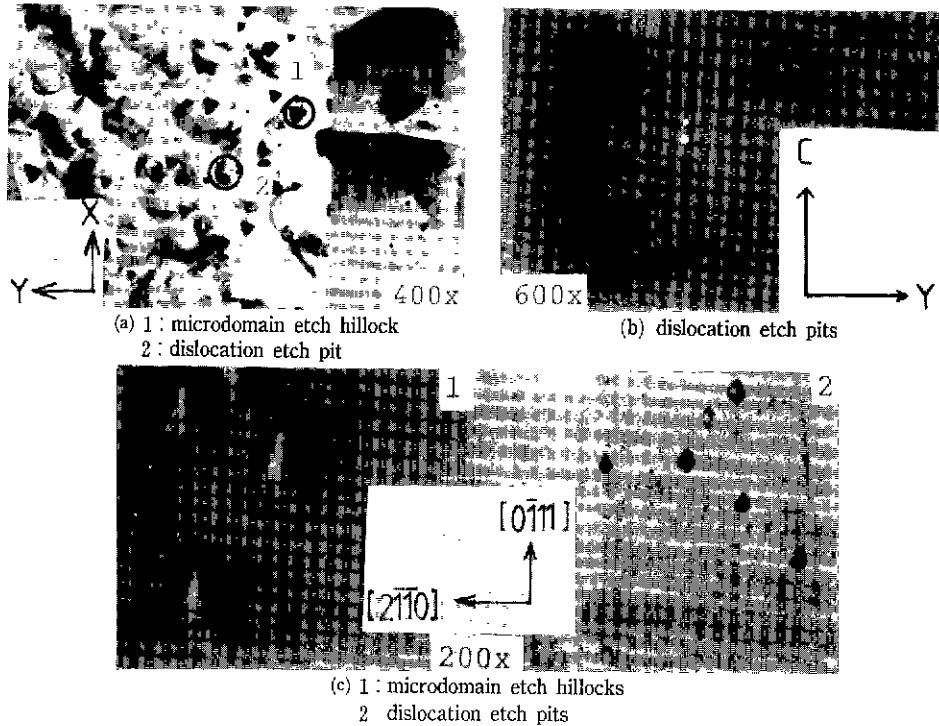


Fig. 4 Etch Patterns of LiNbO_3 Single Crystals
(a) Z-negative plane (b) X-plane (c) cleavage plane : $(01\bar{1}2)$ plane (R).

있으며, 결정내의 전위분포는 주로 X-면에서 관찰하였다.

(c)의 그림은 주벽개면인 $(01\bar{1}2)$ 면에서 관찰된 것으로 (1)은 microdomain etch hillock 이고 (2) 그림은 dislocation etch pits를 나타낸다. Z-면과 $(01\bar{1}2)$ 면에서의 hillock 들은 어떠한 경우에도 Lineage를 형성하지 않으나 Etch Pits 들은 많은 Lineage를 형성하는 것으로 보아, 이 Lineage 들이 바로 전위에 의한 것임을 알 수 있다.

3.2. 열응력에 의한 전위발생

Czochralski 법으로 단결정을 성장시키는 동안에 온도 변화에 의해 단결정내에 열응력이 발생한다. 이때 전단응력이 임계값을 넘으면 결정이 소성변형을 일으켜 dislocation이 발생된다. ductile한 결정에서는 열응력에 의해 전위들이 쉽게 전파되고 증폭되어 진다. brittle한 산화물과 같은 결정에서는 때때로 균열이 발생하기도 한다. Kobayashi¹⁰⁾ 등은 결정내의 전위밀도가 성장방향에 따른 Total Resolved Shear Stress에 좌우된다고 하였으며, 결정중심과 표면쪽에 전위밀도가 높고 그중간 영역에서 최저를 나타내는 W형이나¹⁰⁾, 표면쪽에만 집중된 U형

의 전위분포를 가진다고 하였다¹⁰⁾. 또한 결정의 중심부에서 전위밀도가 증가되는 것은 seed로부터 이어진 전위들이 증척과 증폭이 되거나 직경이 작은 결정이 초기성장과정에서 결정표면으로부터 전파된 결과라고 보고한 바 있다^{11,12)}. Szabo¹³⁾는 성장된 결정의 외부표면에서 인장응력이 가장 크며 임계값을 초과하면 그곳에 균열이 발생한다고 보고한 바 있다. 특히 결정의 중심부는 압축응력을 받으므로 균열발생이 없다고 예상하였다.

열응력에 의한 전위발생 모델을 Fig. 5에¹⁴⁾ 나타내었다. (1)의 그림과 같은 경우는 직경이 작은 결정의 seeding 과정과 같이 수평방향의 온도구배는 매우 작고 결정과 용융액사이의 계면근처에서 수직온도차가 클때에 나타나는 현상이다. 반면에 (2) 그림의 경우는 용융액으로부터 멀어 진후 수평적 온도차에 의해 표면냉각이 일어날 때의 경우이다 물론 모든 경우에 있어서 결정은 소성변형온도 범위 내에 있어야 한다.

3.3. Inclusion 주위의 전위집중

결정내에 유입된 2차상들은 그 주위에 많은 전위의 생성을 야기시키며 균열을 발생시키는 경우도 있다¹⁵⁾.

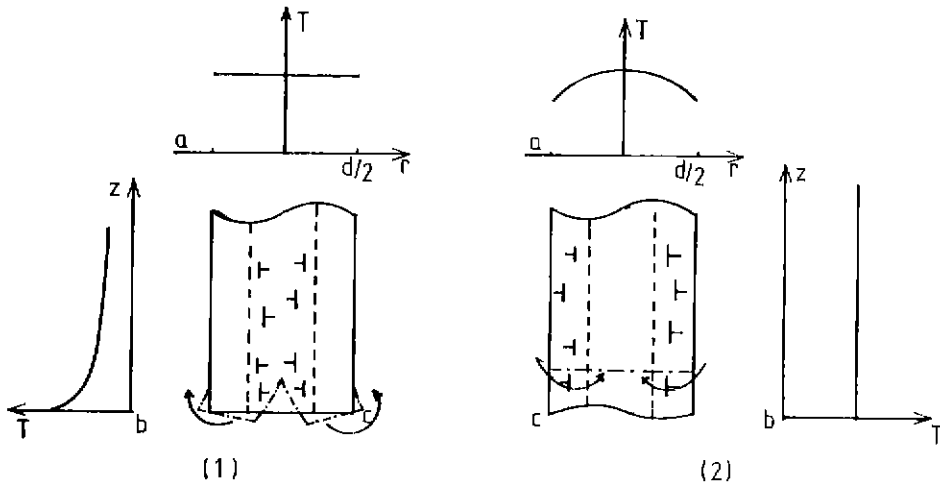


Fig.5. The formation of stresses during the growth of diameter d ; radial(a), axial(b) distribution of the Temperature, (c) the distribution of residual stresses. The arrows indicate the force moment. (1) during the seeding or the growth from the solid-liquid interface, (2) during the radial cooling in the range of plastic deformation from the base.

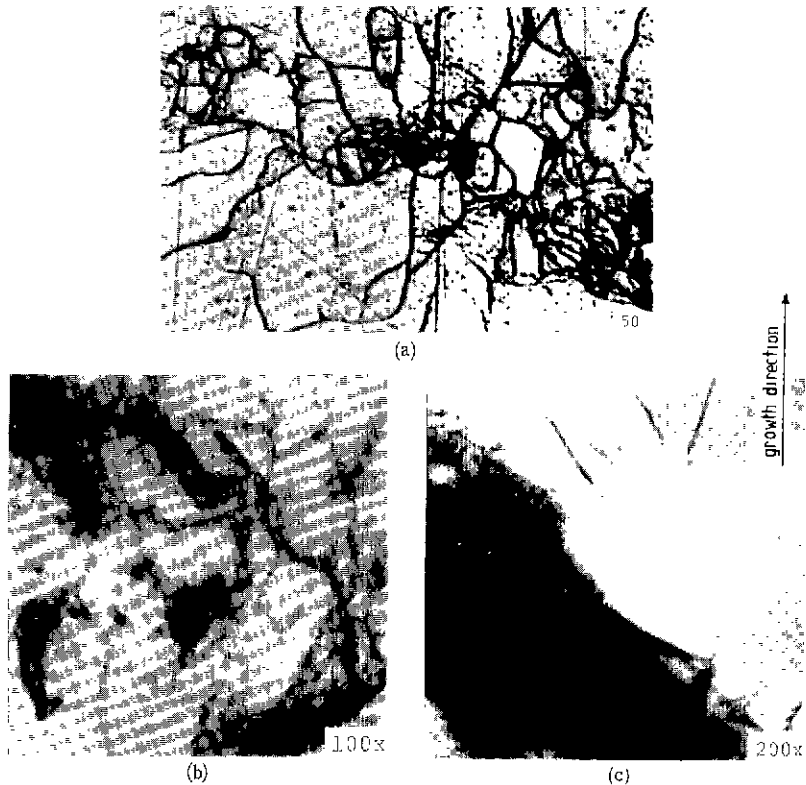


Fig.6. Dislocation etch pits concentrated in areas surrounding inclusions(X-plane). (a) distribution of dislocation lineages. (b) shape of inclusions, (c) dislocation lineages generated at inclusion.

Fig. 6의 (b)에서 보는 바와 같이 원통모양과 깔쭉깔쭉한 긴 톱니모양의 inclusion 이 관찰되었다. 결정성장중에 유입된 불순물이나 2차상들이 결정내에 침출된 것으로써 응력집중현상을 일으키며, 전위의 집중현상을 가져오게 된다. 특히 이러한 응력은 결정의 소성변형 영역에서 많은 전위를 발생시키며 dislocation Lineage가 형성되었다. Fig. 6의 (a)에서 보듯이 inclusion에 접근할수록 더욱 많은 Lineage들이 집중하고 있다. 또한 (c)그림에서의 밝은 부분은 inclusion과 결정과의 계면에 생긴 미세균열로 추정된다.

Brice¹⁶⁾의 보고에 따르면 LiNbO_3 의 경우 소성변형영역을 무시할 수 있다고 하였으나, 용융온도 부근에서의 냉각조건(로내 온도분포)에 따라서는 무시될 수 없음을 알 수 있었다.

3.4. 성장된 결정내부의 전위분포

성장축에 수직인 면인 Z-면에서의 전위 Etch Pits 분포

를 결정의 중심부와 외부에 대해 Fig. 4에 나타내었다. 중심부보다는 표면쪽에 더 많은 전위 Etch Pits들이 분포되어 있음을 관찰하였다. 이것은 결정의 외부에 생긴 열응력이 전위발생의 주원인임을 말해주는 것으로 Kiyomasa¹⁷⁾등의 연구에 의하면 성장 Ridge가 생성된 부분에서 많은 전위가 발생된다고 하였는데, 이것은 결정의 성장과 냉각과정에서 큰 온도구배에 의해 열응력이 발생되기 때문이라 하였다. 그리고 Fig. 4의 (c)는 결정쪽으로 오목한 계면을 갖고 성장된 결정이 그대로 용해액과 분리되었을 때 계면부근에서의 전위 Etch Pits 분포를 나타낸 것이다. Etch Pits들이 표면쪽에 배열되어 있는 것이 관찰되었으며 내부로 가면서 없어지고 있다. 이것은 전위들이 결정성장 도중에 계면에서부터 발생되기도 하지만 본 연구에서 성장시킨 결정의 경우에 있어서는 잔류전위에 큰 영향을 주지 못한다는 것을 말해주고 있는 것이다. Shimada¹⁸⁾ 등의 연구에서와 같이 본연구에서 성장시킨 결정의 전위

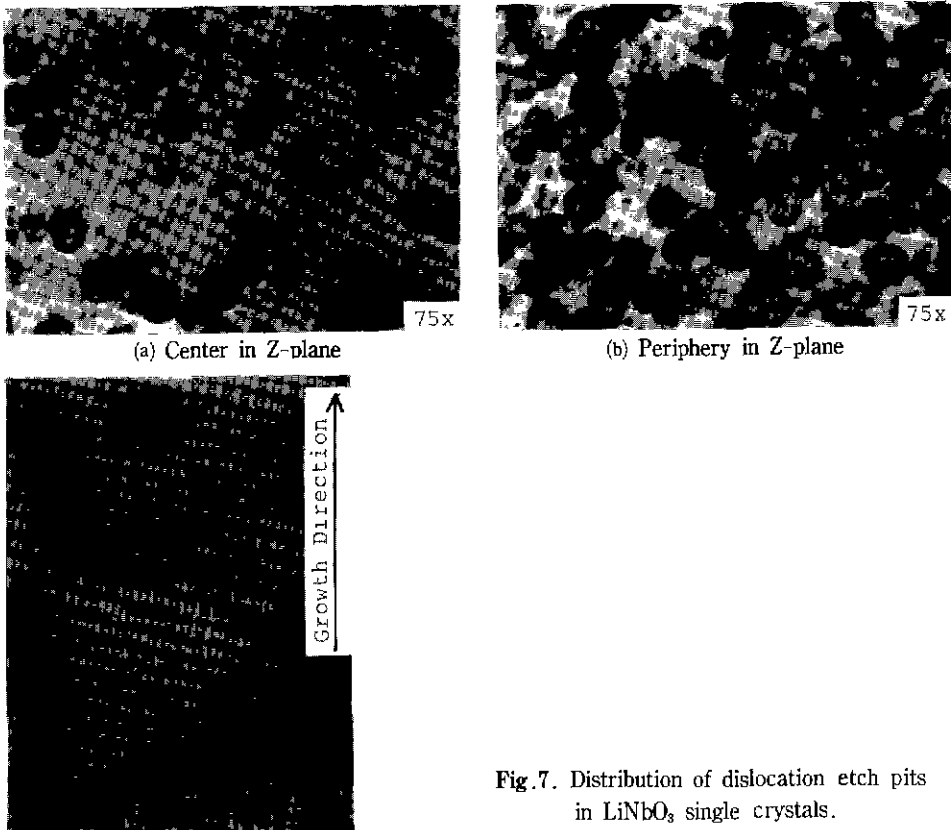


Fig. 7. Distribution of dislocation etch pits in LiNbO_3 single crystals.

(c) at the end of crystal pulled in concave interface shape(200 x).

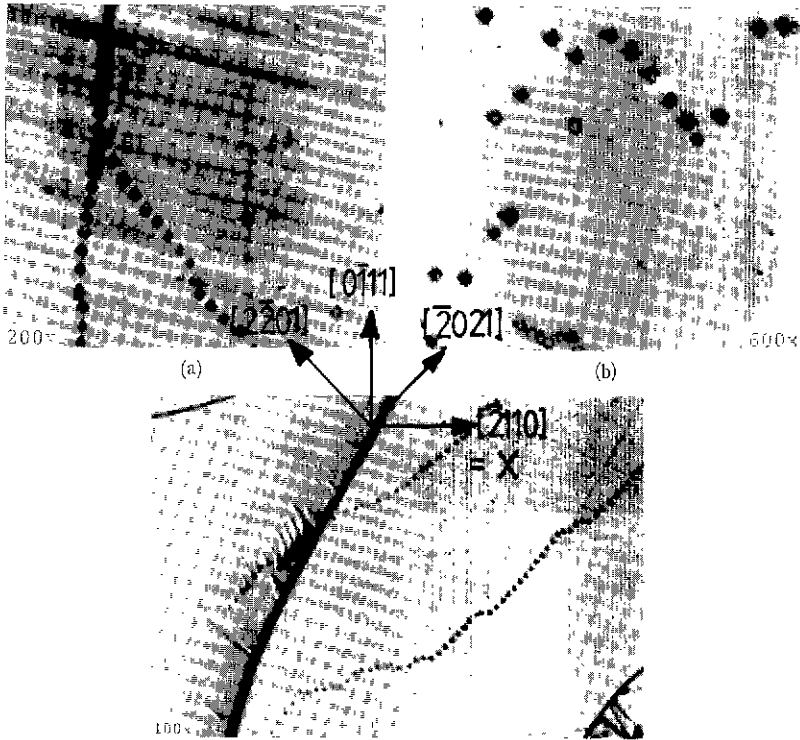


Fig. 8. Dislocation lineages on the major cleavage plane.
(a) cutting plane (b) cleavage plane (c) dislocation lineages and domain boundary

는 성장직후의 소성변형영역에서 열응력에 좌우된다고 사료된다. 그리고 Szabo¹³⁾ 등의 보고에 일치하여 결정표면으로부터 균열이 발생되기도 하였다.

3.5. Dislocation Lineage의 관찰

Fig. 6에서 보였듯이 X-면에 나타난 inclusion 주위의 dislocation Lineage 들은 규칙적인 방향성을 갖지 않았으나 Fig. 8에서 보듯이 주벽면에 나타난 Lineage 들은 일정한 방향성을 지니고 있다. Okada⁴⁾ 등의 보고에 따르면 LiNbO₃는 (011), (220), 그리고 (202) 방향의 Burgers Vector가 존재한다 하였는데 Lineage 들이 이러한 방향과 거의 일치하는 것으로 보아 결정내에 발생된 응력에 의해 전위들이 slip system에 의거하여 배열됨을 알 수 있었다.

특히 (b) 그림은 많은 균열과 벽계가 발생된 결정에서 관찰된 모양이며 전위밀도가 클 뿐만 아니라 서로간에 방향성을 가지고 배열하려는 경향을 보이고 있다. 즉 다른 결정에 비해 큰 응력을 받았음을 의미하며 소성변형 한계를 넘어 균열이 발생하였다. 이와같이 결정에 발생된 열응력

은 결정결함의 가장 큰 요인이 되며 질을 크게 저하시킨다. Fig. 9에는 Z-면에 나타난 Lineage 들로서 Y-방향으로 배열하는 경향을 보이고 있다. (d)와 (e)는 역시 균열과 벽계가 발생된 결정에서 관찰된 것으로 주벽계면에서와 같은 양상을 보여주고 있다. (a) 그림을 보면 Lineage가 domain boundary를 가로질러 배열하고 있는데, 이것은 Lineage가 domain보다 먼저 형성되어졌음을 의미하며 Sugii²⁾ 등의 연구와 일치하고 있다.

4. 결 론

LiNbO₃ 단결정에서 Etch hillock 들은 Lineage를 형성하지 않는데 반해 Etch Pits 들은 Lineage를 형성하므로 이 Etch Pits은 dislocation에 의한 것임을 확인하였다. Inclusion 주위에 Etch Pits이 집중하는 것과 결정의 표면에 전위밀도가 큰 것을 보아 전위발생의 주 원인은 결정외부에 발생된 열응력임을 알았다. 또한 이러한 열응력은 균열이나 벽계현상을 일으킬 수도 있으며, 단결정의 질을

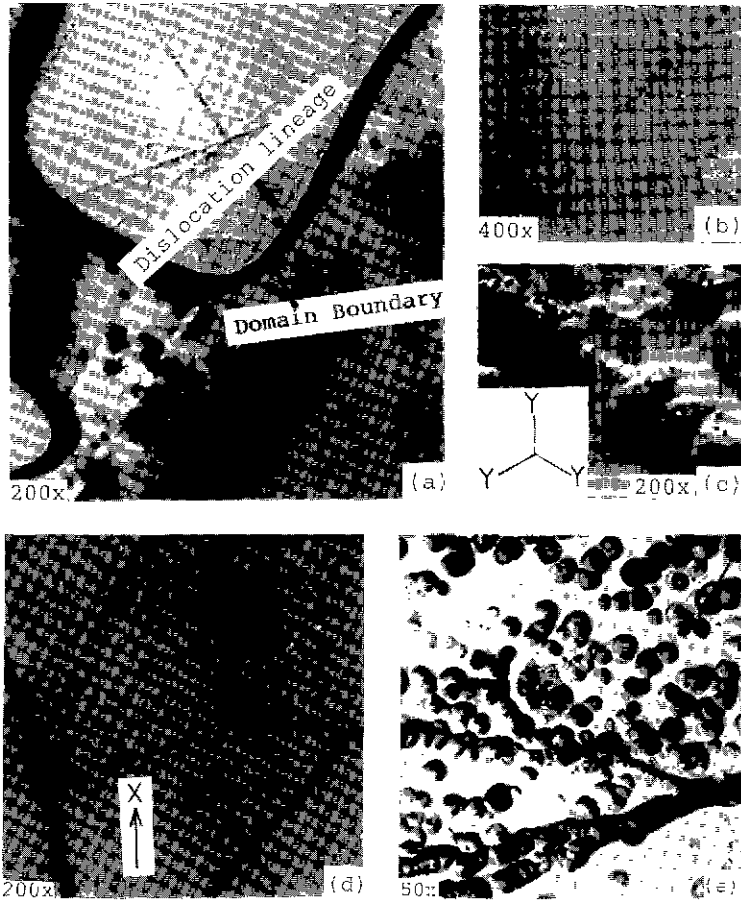


Fig. 9. Dislocation lineages in Z-plane (a) multi-domain plane (b) positive plane (c) negative plane (d) (e) cleavage-induced dislocation boundaries.

저하시키는 dislocation Lineage를 생성시킨다.

결론적으로 결정성장 온도부근에서의 열응력발생을 극소화시키는 것이 결정의 고품질화에 가장 중요하다.

REFERENCES

1. R.L. Byer and J.F. Young, "Growth of High-Quality LiNbO_3 Crystals from the Congruent Melt", *J Appl. Phys.*, **41** (6), 2320-2325, (1970).
2. K. Sugii, H. Iwasaki, S. Miyazawa and N. Niizeki, "An X-ray Topographic Study on Lithium Niobate Single Crystals", *J. Cryst. Growth*, **18**, 159-166, (1973).
3. H.J. Levinstein and C.D. Capiro, "Decorated Dislocations in LiNbO_3 and LiTaO_3 ", *J. Appl. Phys.* **38** (7), 2761-2765, (1967).
4. Yasumasa Okada and Takashi Iizuka, "An X-ray Topographic Study of Dislocations in a LiNbO_3 Crystals", *J. Appl. Cryst.* **9**, 375-377, (1976).
5. L.D. Svaasand, M. Eriksrud, G. Nakken and A. P. Grand, "Solid-Solution Range of LiNbO_3 ", *J. Cryst. Growth*, **22**, 230-232, (1974).
6. Nobukazu Niizeki, Tomoaki Yamada and Hirou Toyoda, "Growth Ridges, Etched Hillocks, and Crystal Structure of Lithium Niobate", *Japan. J. Appl. Phys.*, **6** (3), 318-327, (1967).
7. Shintaro Miyazawa, "Fluid-Flow Effect on Gas

- bubble Entrapment in Czochralski-Grown Oxide Crystals", *J. Cryst. Growth*, **49**, 515-521, (1980).
8. Norio Ohnishi and Takashi Iizuka, "Etching Study of Microdomains in LiNbO₃ Single Crystals", *J. Appl. Phys.*, **46** (3), 1063-1067, (1975).
 9. 진광수, 김정남, 이재현, "LiNbO₃ 단결정 표면의 Chemical Etching에 관한 연구", *New Physics* (Kor. Phys. Soc.), **23** (2), 135-141, (1983).
 10. Nobuyuki Kobayashi and Toshihiro Iwaki, "A Thermoelastic Analysis of Thermal Stress Produced in a Semi-Infinite Cylindrical Single Crystal During the Czochralski Growth", *J. Cryst. Growth*, **73**, 96-110, (1985).
 11. S. Tohno, S. Shinoyama, A. Yamamoto and C. Uemura, *J. Appl. Phys.*, **54**, 666, in Ref. 10 (1983).
 12. S. Shinoyama, C. Uemura, A. Yamamoto and S. Tohno, *Japan J. Appl. Phys.*, **19**, L 331, in Ref. 10 (1980).
 13. Gyorgy Szabo, "Thermal Strain During Czochralski Growth", *J. Cryst. Growth*, **73**, 131-141 (1985).
 14. A.A. Chernov, "Modern Crystallography III. Crystal Growth", Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, New York, Tokyo, 260-273, (1984).
 15. R.H. Hoopkins and W.E. Kramer, "The Origin of Secondary Phases in Melt-Grown Fluorapatite Crystals", *J. Electrochem. Soc., Solid State Science*, **116** (5), 637-640, (1969).
 16. J.C. Brice, "The Cracking of Czochralski-Grown Crystals". *J. Cryst. Growth*, **42**, 427-430, (1977).
 17. Kiyomasa Sugii and Hiroshi Iwasaki, "Observation of Pendellösung Fringes in a Melt-Grown Lithium Niobate Single Crystals", *J. Appl. Phys.*, **6**, 97, (1973)
 18. T. Shimada, K. Terashima, H. Nakajima and T. Fukuda, *Japan J. Appl. Phys.*, **23** (L 23), (1984).