Journal of Korean Association of Crystal Growth
Vol. 7, No. 1 (1997) 6-17

VTE법에 의한 nearly stoichiometric $LiNbO_3$의 성장 및 특성

김상수, 유동선
창원대학교 물리학과, 창원, 641-773

Preparation and characterization of nearly stoichiometric $LiNbO_3$ crystals by VTE method

Sang-Su Kim and Dong-Sun Yoo
Department of Physics, Changwon National University, Changwon 641-773, Korea

요 약 Czochralski법으로 용융상태에서의 조성이 congruent(48.6 mol%Li_2O), stoichiometric(50.0 mol%Li_2O), Li-rich(54.6 mol%Li_2O, 58 mol%Li_2O)한 결정과 congruent한 조성에 K_2O를 6wt.% 첨가한 결정을 c-축 방향으로 성장시켰다. 성장된 결정들은 분말 X-선 회절 실험에 의해 확인하고 편광 현미경과 투과 X-선 Laue법에 의해 축을 결정한.후 절단하여 65 mol%Li_2O의 Li-rich 2-phase powder에서 VTE 처리한다. VTE 처리한 시료는 상온에서 결정내 Fe^{3+} 이온에 대한 EPR 스펙트럼과 UV-스펙트럼을 측정하고 이 온도에서의 IR-스펙트럼은 OH^- 이온 농도를 증가시키기 위하여 수증기 분위기에서 열처리한 후 측정한다. 측정 결과를 as grown 상태의 결정에 대한 결과와 비교 분석한다. 상온에서의 결정내 Fe^{3+} 이온에 대한 EPR 실험 결과 VTE 처리한 시료들의 EPR 스펙트럼은 허용되지 않은 천이에 의한 스펙트럼이 사라지고 허용된 천이에 의한 스펙트럼은 세기가 증가하며 lineshape가 거의 대칭적으로 되고 선폭도 훨씬 줄어든다. 상온에서의 각 시료에 대한 UV-스펙트럼의 흡수단은 VTE 처리하면 단파장쪽으로 이동하며 VTE 처리한 모든 시료의 흡수단이 거의 동일하다. OH^- 이온에 의한 IR-흡수 스펙트럼은 VTE 처리한 시료의 경우 3465 cm^{-1} 성분 스펙트럼이 현저하게 증가한다. 이 결과에 의하면 본 실험과 같은 조건에서 VTE 처리한 시료들은 결정내 [Li]/[Nb] 비가 거의 1인 stoichiometric한 결정이 되었음을 알 수 있다.

Abstract Lithium niobate single crystals with various [Li]/[Nb] ratios were grown by the Czochralski method from melts having compositions varing between 48.6～58.0 mol% Li_2O. A vapor transport equilibration technique has been used to improve the homogeneity and adjust the [Li]/[Nb] ratio in small $LiNbO_3$ single crystals grown by the Czochralski method. When equilibrated with a Li-rich powder (65 mol%Li_2O), containing a mixture of $LiNbO_3$ and Li_3NbO_4, crystals of nearly stoichiometric composition can be obtained. This was established by studying the composition dependence of the following properties; lineshape, intensity and linewidth for the electron paramagnetic resonance (EPR) of Fe^{3+}, energy of the fundamental absorption edge and OH^- absorption spectra.

1. 서 론

$LiNbO_3$ 결정은 강유전성 물질로서 현재 가장 많이 활용되고 있는 산화물 강유전체 중의 하나이다. 일반적으로 같은 $LiNbO_3$ 결정이라 하더라도 그 결정의 phase는 1200℃일 때 약 50 mol%Li_2O인 거의 stoichiometric한 조성으로부터 약 45 mol%Li_2O의 Li-poor한 조성까지 넓은 고용체 영역에 걸쳐 존재한다[1, 2].

$LiNbO_3$는 보통 congruent하게 성장시키며 이런 조성에서 성장된 결정은 용융 상태에서와 같은 조성 즉 $([Li]/[Nb])_m = 0.945 = ([Li]/[Nb])_c$이 된다. 따라서 congruent한 조성의 결정에는 상당한 양의 배내결함(intrinsic defect)이 있게 된다. 또 우연히 첨가된 impurities나 첨가한 extrinsic dopants에 의한 배외결함(extrinsic defect)도 있으며, 이들 배내, 배외결함은 물성에 큰 영향을 준다. 또한 segregation effect 때문에 특정한 off-congruent $LiNbO_3$결정을 성장시키는 것은 어렵다[3].

R.L. Holman이 처음 제안한 Vapor Transport Equilibration(VTE)기법은 성장시킨 결정을 어떤 성분비의 $Nb_2O_5+Li_2O$ powder 부근에서 열처리하여 원하는 조성의 결정을 얻는 것이다[4]. 즉 높은 온도에서 충분한 시간동안 열처리하면 결정내의 [Li]/[Nb] 비는 vapor transport와 solid state diffusion mechanism에 의해서 powder내의 [Li]/[Nb] 비와 평형을 이루게 된다. 따라서 stoichiometric한 조성의 $LiNbO_3$ 결정을 얻을 수 있다.

본 실험에서는 용융상태에서의 조성이 congruent(48.6 mol%Li_2O), stoichiometric(50.0 mol%Li_2O), Li-rich(54.6 mol%, 58 mol% Li_2O)한 결정과 congruent한 조성에 K_2O를 6wt.% 첨가한 결정을 Czochralski법에 의해서 c-축 방향으로 성장시켰다. 성장된 결정들은 분말 X-선 회절 실험에 의해 확인하고 편광 현미경과 투과 Laue법에 의해 축을 결정한 후 절단하여 65 mol%Li_2O의 Li-rich 2-phase powder($LiNbO_3+Li_3NbO_4$)에서 VTE 처리한다. 결정내의 [Li]/[Nb] 비를 확인하기 위해서 결정내 Fe^{3+} 이온에 의한 전자 상자성 공명(EPR) 스펙트럼과 UV-흡수 스펙트럼, 결정내 OH^- 이온에 의한 IR-흡수 스펙트럼을 측정하고 이 결과를 as grown 상태의 결과와 비교 분석한다.

2. 실 험

결정성장용 고주파로는 가열 주파수 400 kHz, 최대 출력 5 kW이고 온도는 자동 온도 조절장치로 RF-발생기에 공급되는 전력을 미세 조정하여 성장 온도에서 ±0.5℃까지 조절이 가능하였다. 성장 조건은 congruent한 조성에 6 wt.%K_2O를 첨가한 결정을 제외하고 인상속도 2 mm/hr, 회전수 24 rpm, 로의 수직 방향으로의 온도 기울기 33.5℃/cm이었고, 성장온도에서 1000℃까지는 15℃/hr, 이 온도에서 실온까지는 35℃/hr의 율로 서냉시켰다.

성장시킨 결정들은 성장축(c-축)에 수직하게 절단, 연마한 후 편광 현미경의 conoscope상을 관찰하여 c-축을 정한다. 이렇게 정해진 c-축에 수직하게 절단하여 c-plate를 만든다. a-축과 b-축은 결정의 ridge를 이용해서 정하고 이로부터 a-, b-plate를 만들었으며, 이 결과를 X-선 Laue 회절상으로 다시 확인하였다. VTE용 시료들은 두께 약 0.5 mm이며 EPR, 광흡수 등 특성 측정에 맞는 크기와 방향의 plate로 절단하였다.

또 결정성장 및 VTE에 사용한 시약은 Li_2CO_3(Aldrich Chem. Co. Inc., 99.997%), Nb_2O_5(Junsei Chem. Co. Ltd., 99.9%), K_2CO_3(Aldrich Chem. Co. Inc., 99.99%) 등이며 VTE를 위한 powder는 65 mol%Li_2O의 Li-rich한 2-phase($LiNbO_3+Li_3NbO_4$)의 조성(Fig. 1 참고)으로 800℃와 900℃에서 각각 14, 12시간 동안 소결하였다. VTE 처리는 직경 50 mm의 백금 도가니에 준비한 powder를 채우고 그 위에 결정들을 놓은 후 백금판으로 덮고 1100℃에서 60시간 유지한 후 실온까지 24시간 동안 서냉한다.

광흡수 측정을 위한 시료는 a-plate로서 2000번 사포, 1 μm, 0.3 μm, 0.05 μm 알루미나 분말 순서로 연마하였다. 이 때 각 시료의 두께는 0.4~0.5 mm 정도였다. 또

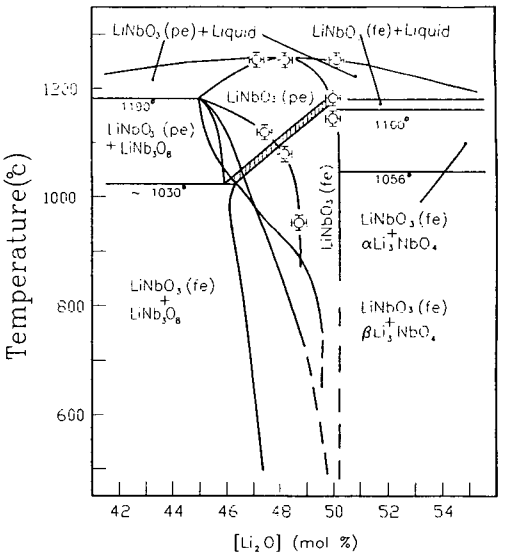

Fig. 1. Phase diagram for the Li_2O-Nb_2O_5 system.

IR-흡수 스펙트럼을 측정하기 위한 시료는 OH^- 이온의 수를 증가시키기 위해서 석영관에 시료를 넣고 수증기 분위기를 만든 후 10^{-3} torr 정도의 진공에서 밀봉한 후에 700℃에서 24시간 동안 열처리한다.

본 연구에 사용된 시료들을 Table 1에 요약하였다.

결정내 Fe^{3+} 이온에 의한 EPR신호는 Bruker사의 ESP300S EPR spectrometer를 이용하여 측정하였다.

UV-흡수 스펙트럼은 double beam spectrophotometer(Hitachi Ltd., U-3210, Japan)를 이용하였는데 실온과 파장영역 200~500 nm에서 2 nm/sec의 scanning 속도로 측정하였다.

OH^- 이온에 의한 IR-흡수 스펙트럼은 FT-IR 분광계(Union, MATTSON 5000, Great Britain)를 사용하였고, 이 때 분광계의 분해능은 0.75 cm^{-1}, 측정한 파수의 범위는 500~4000 cm^{-1}였다.

Table 1
The crystals used in the present study

Samples	[Li]/[Nb] (melt)	Samples
Congruent	0.945	as-grown, VTE
Stoichiometric (melt)	1.000	as-grown, VTE
Li-rich (melt)	1.202	as-grown, VTE
	1.381	(58 mol%Li_2O) as-grown
Congruent+6 wt.%K_2O	0.945	as-grown, VTE

3. 결과 및 고찰

3.1. VTE

비선형광학 현상은 매우 강한 빛이 매질과 상호 작용할 때 매질내에 유도되는 전기분극이 전기장의 세기에 선형 비례하지 않는 현상이며 분극의 차수에 따라 2차, 3차 등으로 분류된다.

레이저 광속을 비선형 매질에 입사시켜 이의 정수배되는 주파수를 얻는 2차 고조파 발생(second harmonic generation : SHG)은 2차 비선형 광학 현상으로 단파장 영역에서의 고출력 가간섭성(coherent) 광원으로서의 가능성과 매질의 비선형 특성 조사에의 유용성 등으로 많은 연구가 진행되고 있다. 2차 비선형광학 현상에 사용되는 매질은 비점대칭일 것과 위상 정합이 가능할 것 외에 매질의 비선형도가 크고 사용하는 파장 영역에서 흡수 등에 의한 손실이 없으며 광손상 문턱이 높아야 한다. 크고 결함이 없는 단결정을 얻기 쉽고 절단 및 연마 등의 가공이 쉬운 물질이면 더욱 좋다. 일반적으로 널리 사용되는 비선형광학 결정에는 KDP, DKDP, ADP, CDA, $KTiOPO_4$, $LiNbO_3$, $LiIO_3$ 등이 있다.

광학 영역의 고조파 발생에서 전자기파와 매질이 상호작용하는 영역은 전자기파의 파장에 비해서 매우 크다. 즉 비선형 매질을 진행하는 광속은 유도된 비선형 전기분극과 상당한 거리에 걸쳐 상호작용한다. 이 경우 상호 작용이 효율적으로 일어나려면 진행하는 전자기파와 유도된 전기분극의 위상이 잘 맞아야 하며 이와 같이 상호간의 위상을 맞추어 주는 것을 위상 정합(phase-matching)이라 한다. 위상 정합이 이루어지지 않은 경우의 변환 효율은 매우 낮으며 복굴절을 일으키는 매질에서는 광속의 진행 방향을 적절히 조절함으로서 위상 정합이 가능한데 이때의 위상 정합각은 매질의 굴절률의 함수이고 일반적으로 굴절률이 온도나 압력, 가해진 전기장의 세기에 따라 변화하므로 이에 따라 위상 정합 조건이 변화한다. 한편 광원으로 활용하기 위한 목적으로 고조파 발생을 이용하는 경우에는 변환 효율이 높을수록 유리하며 이를 위해서는 비선형도가 높은 매질을 사용하고 상호작용이 일어나는 길이를 길게 하며 기본파의 세기를 증가 시켜야 한다.

Congruent한 조성의 결정은 좋은 optical quality와 균일한 복굴절률을 갖기 때문에 비선형 광학소자 등으로 활용된다. 그러나 가시광선이나 근(near) 적외선 영역에서 광손상 즉 광굴절률 효과가 있어 큰 장애가 되며 결정의 순도에 따라 110℃~180℃에서 열처

리하면 제거된다. 한편 Li가 더 많은 조성의 결정은 큰 복굴절률로 더 높은 위상 정합온도(phase-matching temperature : T_{pm})를 갖게 되지만 복굴절률의 변화가 없는 이런 조성의 결정을 용융상태로 부터는 성장시킬 수 없다.

한편 수 mol%MgO를 첨가한 융액으로부터 성장시킨 결정이 광손상이 작기 때문에 유용하게 활용되어 왔다[5]. Byer등은 MgO를 0.5~1 mol% 첨가하여 T_{pm}을 120℃로 올렸고 결정 성장을 위한 시작 물질내의 Fe 불순물 농도를 줄이고 성장된 결정을 1000℃ 산소 분위기에서 24시간 동안 열처리하여 광손상을 제거하기 위한 열처리 온도를 180℃에서 110℃로 낮추었다[6]. 그러나 이런 결정들은 광손상은 작지만 결정내 Mg 농도의 변화에 따른 복굴절률의 공간적인 변화로 활용 가능한 크기에 제한을 받는다. 따라서 광학적으로 균일하며 광굴절률 효과에 대한 열처리 온도 이상에서 위상 정합하는 결정이 필요하게 된다.

광굴절률의 변화는 레이저 조사시간에 따라 다른데 천이금속 불순물 특히 Fe등에 의한 trap이나 excited site 또는 Li 부족에 의한 intrinsic lattice defect 때문이라고 알려져 있으며 Fe 불순물 농도를 0.2 ppm 이하로 낮추어도 광손상은 완전히 없앨 수 없다[7]. 광손상과 결정내 [Li]/[Nb] 비 사이의 관계는 아직도 불명확하며 Anghert 등에 의하면 레이저 조사에 의한 굴절률 변화는 결정내 [Li]/[Nb] 비가 1로 접근하면 증가한다[8]. 한편 Wen등은 MgO가 첨가된 Li-rich한 결정 즉 [Li]/[Nb] 비가 1에 가까운 결정의 광손상이 MgO가 첨가된 congruent한 결정보다 작게 일어남을 발견했다[9].

VTE 처리하면 $LiNbO_3$결정의 homogeneity를 좋게 하거나 [Li]/[Nb] 비를 증가시킬 수 있는데 Y.S. Luh등은 congruent한 조성의 결정을 Li-rich한 2-phase powder($LiNbO_3$ +Li_3NbO_4)속에서 VTE 처리하여 stoichiometric한 조성을 얻을 수 있었다[10]. 또 1064 nm로부터의 2차 고조파 발생에 대한 T_{pm}을 congruent한 조성일 때의 -8℃에서 238℃로 올릴 수 있었는데 이 온도는 광손상을 제거하기 위한 열처리 온도(110℃) 이상이므로 이는 좋아진 광학적 균질성과 함께 응용면에서 매우 중요한 결과이다[10].

또 VTE 과정에서 열처리 시간은 결정의 두께와 powder의 조성에 따라 달라지는데 $(\text{두께})^2$에 비례하며 두께가 0.5 mm일 때 Li-rich한 powder에서는 약 60시간, Li-poor한 powder에서는 약 400시간의 열처리가 필요하다고 알려져 있다[3]. 또 VTE 처리후 냉각 과정도 중요한데 single phase($LiNbO_3$)나 Li-rich한 2-phase powder에서는 실온까지 24시간 동안의 서냉이 요구되지만 Li-poor한 2-phase powder($LiNbO_3$+$LiNb_3O_8$)에서는 서냉하면 결정내에 bulk inclusion이 생기므로 1시간 이내에 실온까지 온도를 내려야 한다[3]

본 실험에서도 VTE용 시료의 두께를 0.5 mm 정도로 했으며 Li-rich한 2-phase powder에서 온도는 1100℃, 열처리 시간은 60시간, 상온까지의 서냉 시간은 24시간으로 하였다. 또 VTE용 시료는 연마한 시료를 사용하였는데 VTE 처리후에 시료의 표면이 약간 거칠어지고 표면에 백색의 막이 형성되었으나 2000번 사포와 알루미나 분말에 의한 연마로 쉽게 제거되었다. VTE 처리에 있어 백금 도가니 내의 시료는 powder내에 묻는 형식으로 처리하면 처리과정에서 시료가 깨어지는 등의 문제가 있어 powder위에 얹고 그 위를 얇고 둥근 백금판으로 덮어 처리하였다.

P. F. Bordui등은 congruent한 조성의 결정을 Fig. 1과 같은 single phase region powder와 Li-poor (40 mol%Li_2O) 2-phase region powder, Li-rich (65 mol%Li_2O) 2-phase region powder에서 VTE 처리하였다[3]. VTE 처리한 시료들의 결정내 Li 농도에 따른 Curie 온도(T_c), 위상 정합온도(T_{pm})의 측정 결과는 다음과 같으며,

$T_c = -746.73 + 39.064[Li]$

$T_{pm} = -5927.8 + 122.61[Li]$ for 1.064 μm frequency doubling

$T_{pm} = -3285.9 + 75.409[Li]$ for 1.32 μm frequency doubling

결국 결정의 T_c, T_{pm}을 측정하면 윗 식에 의해서 $LiNbO_3$ 결정의 성분비를 결정할 수 있다. 여기서 T_c, T_{pm}의 단위는 ℃, [Li]는 결정내 Li의 성분 mol%이다. 또 Li-rich한 powder에서 VTE 처리한 시료의 1.064 μm 파장에 대한 T_{pm}은 233.7℃인데 이것을 윗식에 대입하면 [Li]=50.25 mol%가 되며 이것이 Li-rich phase boundary composition이다. 이 결정은 현재 SHG등 비선형 광학소자등으로 활용되고 있으며 photorefractive storage등에의 활용 가능성도 있다. 한편 Li-poor한 powder에서 VTE 처리한 시료의 T_c는 1035℃이며 이 결과들을 윗식에 대입하여 결정내의 [Li]를 구할 수 있는데 [Li]=45.6 mol%로 이것이 Li-poor phase boundary composition이다[3,10-12].

3.2. Fe^{3+} 이온의 EPR

순수한 융액으로부터 성장시킨 $LiNbO_3$ 결정에도 Fe 불순물은 존재하며 이런 Fe^{3+} ($3d^5$, S=5/2)불순물은 그 결정의 quality에 대한 지표로 활용된다. 즉 결정내 Fe^{3+} 이온에 의한 EPR 스펙트럼의 특성(linewidth, intensity, lineshape 등)은 Fe^{3+} 이온 자리에서의 결정장(crystal field)에 따라 변화하는데 이 결정장은 결정의 성분비에 영향을 받는다.

$LiNbO_3$ 결정은 융액에서의 $([Li]/[Nb])_m$가 1보다 큰 경우에도 성장된 결정의 $([Li]/[Nb])_c$은 1보다 작다. 또 $LiNbO_3$ 결정은 보통 congruent하게 성장시키므로 성장된 결정내에는 Li가 부족하게 되고 따라서 많은 양의 배내결함(V_{Li}, V_{Nb}, Nb_{Li} 등)이 있게 된다. 이런 배내결함과 impurities and/or dopants에 의한 배외결함은 물성에 큰 영향을 준다[13,14]. 한편 이 결정은 많은 불순물을 첨가해도 결정의 본래 구조가 그대로 유지될 수 있는데 Mg의 첨가량이 25 mol%일 때까지도 $LiNbO_3$: Mg 결정의 구조가 순수한 $LiNbO_3$결정과 동일한 구조를 갖는다고 알려져 있다[15]. 이는 성장된 결정내에 많은 양의 배내결함이 존재하기 때문이다.

이상적인 $LiNbO_3$ 결정구조에서 모든 양(+)이온 자리들은 C_3 대칭성을 가지며 S=5/2 center에 대한 spin Hamiltonian

$$H = \beta \mathrm{BgS} + b_2^0 O_2^0 + b_4^0 O_4^0 + b_4^3 O_4^3$$

에 의하면 B ∥ c일 때 EPR 스펙트럼은 허용된 천이($\delta M_s = \pm 1$)만 포함한다. 그러나 실제 결정, 즉 stoichiometry로부터 벗어난 성분비의 결정들은 Fe^{3+} 이온과 같은 상자성 이온 주위에 배내결함들이 어느 정도 무질서하게 분포하여 이런 결함들이 상자성 이온자리에서의 결정장을 distort하고 대칭성이 C_1으로 된다. 즉 이 결함들에 의한 Hamiltonian,

$$H_{\mathrm{def}} = \sum_{k=2,\,4} \sum_{q=1,\,2,\,4} (b_k^q \Omega_k^q + c_k^q \Omega_k^q)$$

이 위의 spin Hamiltonian H에 첨가되어 Fe^{3+} 이온에 의한 EPR 스펙트럼이 다음과 같이 변화한다. 첫째, B ∥ c일 때 허용되지 않는 천이에 의한 스펙트럼이 나타나며 이 스펙트럼의 세기는 결함밀도(n_{def})에 따라서 증가한다. 둘째, B ∥ c일 때 허용된 천이에 의한 스펙트럼 선모습에 asymmetry가 나타난다. 셋째, 선폭이 n_{def}에 따라 변화한다. 따라서 Fe^{3+} 이온에 대한 EPR 스펙트럼에 의하면 결정내 [Li]/[Nb] 비를 알 수 있다[16,17].

Fig. 2는 congruent한 조성에 K_2O를 6 wt. % 첨가한 as-grown 상태의 결정[18-20]과 VTE 처리한 결정들의 Fe^{3+} 이온에 대한 B ∥ c, 외부자기장 100~2100 Gauss, 상온, v = 9.70 GHz일 때의 EPR 스펙트럼을 비교한 것이다. Fig. 2에서 허용된 천이 -3/2↔-1/2에 대한 선모습은 Fig. 3과 같으며 이 때 A/B 비는 VTE 처리한 6 wt.%K_2O가 첨가된 시료에서 1.43으로 as-grown 상태의 시료에 대한 값 2.13보다 훨씬 작아졌고 VTE 처리된 Li-rich(54.6 mol%Li_2O), congruent(48.6 mol %Li_2O)한 결정에 대해서는 각각 1.25, 1.30으로 스펙트럼이 거의 symmetry하다. 또한 congruent한 조성에 K_2O를 6 wt.% 첨가한 결정의 as-grown 상태에 대한 EPR, 광흡수 등의 측정에 의하면 이 결정내의 [Li]/[Nb] 비가 congruent한 조성의 결정([Li]/[Nb]=0.945)이나 Li-rich한 조성으로부터 성장된 결정보다 훨씬 더 1에 가까이 접근한다[18-20]. 따라서 VTE 처리된 시료들은 결정내 [Li]/[Nb] 비가 이 결정 보다도 더욱 1에 접근하여 거의 stoichiometric한 조성이 되었음을 알 수 있다.

3.3. UV-흡수 스펙트럼

Fig. 4는 상온에서 측정한 as-grown상태의 $LiNbO_3$결정들에 대한 파장영역 200~500 nm

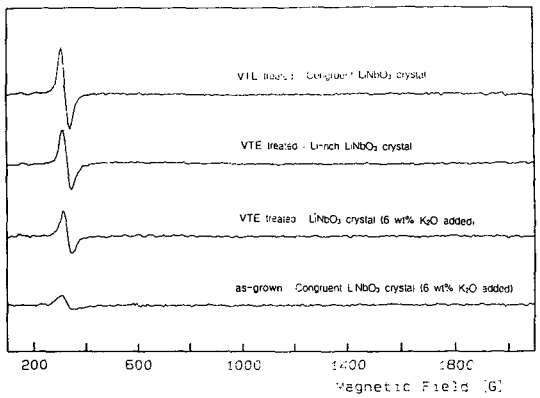

Fig. 2. Low field EPR lines of Fe^{3+} in $LiNbO_3$ crystals of various compositions for B ∥ c and microfrequency v = 9.70 GHz at room temperature.

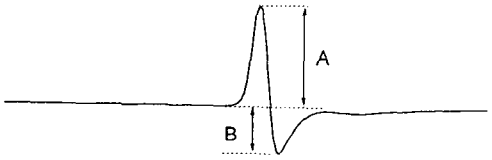

Fig. 3. The lineshape of the allowed transition -3/2↔-1/2 at B ∥ c.

에서의 UV-흡수 스펙트럼이다. 그림을 보면 congruent한 조성의 $LiNbO_3$결정은 320 nm 근방에서 급격한 흡수를 보인다. 실제, 이 결정은 가시광선 영역에서 투명하다. 또 결정내 Li의 양이 더욱 증가하여 stoichiometric하거나 Li-rich한 조성의 melt로부터 성장시킨 결정들의 흡수단은 congruent한 조성의 경우보다 단파장쪽으로 이동한다. 즉 결정내 [Li]/[Nb] 비가 증가하면 흡수단은 단파장쪽으로 이동한다[19]. 또 congruent한 조성에 K_2O를 6 wt. % 첨가한 결정의 흡수단은 Li-rich한 조성의 결정 보다도 단파장쪽에 있으며 Li_2O : Nb_2O_5 = 58 : 42 mol%인 결정[7]에 대한 흡수단과 거의 같다. 또한 Li_2O : Nb_2O_5 = 58 : 42 mol% 인 결정이 결정 파장영역에서 가장 큰 흡수도

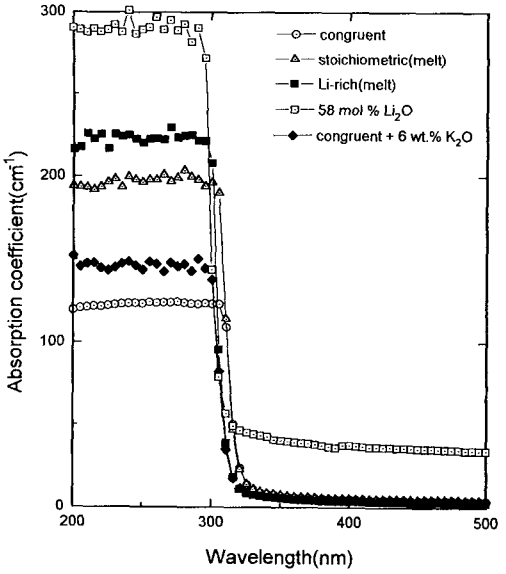

Fig. 4. The absorption spectra of various as-grown $LiNbO_3$ crystals in the absorption edge region at room temperature.

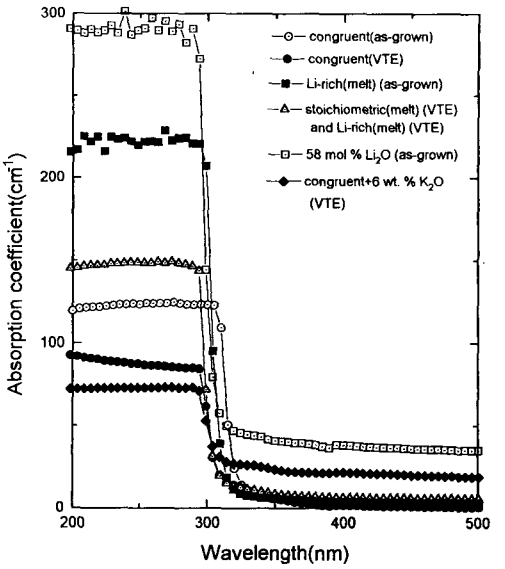

Fig. 5. The absorption spectra of various VTE $LiNbO_3$ crystals in the absorption edge region at room temperature.

를 보이며 약 320 nm 이하의 흡수 파장영역에서는 congruent한 조성의 결정이 흡수도가 가장 낮다. 즉 K_2O를 6 wt.% 첨가한 경우를 제외하고 결정내 [Li]/[Nb] 비가 증가하면 흡수 파장영역(320 nm이하)에서 흡수도가 증가한다.

Fig. 5는 VTE 처리한 시료들에 대한 UV-흡수 스펙트럼이다. 그림에서 볼 수 있듯이 VTE 처리한 시료들의 흡수단은 as-grown 상태의 Li-rich, $Li_2O : Nb_2O_5 = 58 : 42$ mol% 인 경우 보다 단파장쪽으로 크게 이동한다. 특히 융액상태의 [Li]/[Nb] 비에 관계없이 본 실험의 조건에서 VTE 처리한 시료들은 모두 거의 동일한 흡수단을 보인다. 이는 VTE 처리하면 모든 결정의 [Li]/[Nb] 비가 증가하여 거의 1로 되기 때문으로 생각되며 이에 대한 더 정밀한 분석이 요구된다. 또 VTE 처리하면 흡수 파장영역에서 모든 시료의 흡수도가 as-grown상태의 흡수도 보다 낮아진다. 따라서 $LiNbO_3$ 단결정에서 흡수단의 위치는 결정내의 [Li]/[Nb] 비에 대한 sensitive한 indicator가 될 수 있다.

3.4. OH^- 이온에 의한 IR-흡수 스펙트럼

$LiNbO_3$결정에는 결정성장 중에 OH^- 결합이 형성되는데 이 결합에 의한 흡수 스펙트럼은 3460~3500 cm^{-1} 근방의 IR 영역에서 측정되며 광흡수 이방성을 보여 이 결합이 c-축에 수직한 평면 위에 있음을 알 수 있다. 또 이 스펙트럼은 결정내 [Li]/[Nb] 비, 첨가하는 불순물의 종류 및 량, 측정 온도에 따라 위치나 모양이 변화하는데 이에 의하면 결정의 결함 등 구조적 특성이나 불순물의 결정내 위치 등을 추정할 수 있다[21]. OH^- 이온의 농도는 열처리 분위기에 따라 조절할 수 있으며 poling하면 증가하는데 이온의 농도가 증가하면 광손상이 감소한다.

Fig. 6은 as-grown 상태의 congruent, Li_2O : Nb_2O_5=58 : 42 mol%인 결정과 VTE 처리된 결정들에 대한 상온에서의 OH^- 흡수 스펙트럼을 비교한 것이다. 그림을 보면 스펙트럼의 피크 점들은 모두 3460~3480 cm^{-1} 부근에 있으며 결정에 따라 스펙트럼의 모양이 변화한다. 또 as-grown 상태인 congruent한 조성의 결정에 대한 스펙트럼이 가장 broad하며 (반너비 : 30 cm^{-1} 이상) [Li]/[Nb] 비가 증가하면 크게 감소한다.

Fig. 7은 VTE 처리된 congruent한 조성의 결정에 대한 스펙트럼을 Gaussian 또는 Lorentzian 선모습 함수로 분해한 것이며, Table 2는 as-grown 상태의 congruent한 조성, 58 mol%Li_2O인 결정과 VTE 처리한 결정에 대한 스펙트럼을 분해한 결과이다. VTE처리한 시료들의 스펙트럼은 3개(약 3480, 3470, 3465 cm^{-1})의 성분 스펙트럼으로 분해되고 as-grown상태의 congruent한 시료에 대한 분해 결과에서 사라진 2개의 성분 스펙트럼(3499 cm^{-1}, 3490 cm^{-1})은 비 화학량론적인 $LiNbO_3$ 단결정에서 Li 부족에 의한 배내 결함 때문이다. 또 Table 2를 보면 VTE 처리한 시료들은 3465 cm^{-1} 성분 스펙트럼의 세기가 가장 크며 as-grown상태의 congruent한 시료에서는 3481 cm^{-1} 성분 스펙트럼의 세기가 가장 커서 Fig. 6과 같이 흡수 스펙트럼의 peak point가 이동한다. 이는 다른 연구자들의 실험 결과 [22]와 비교해 보면 예상되는 결과이며 따라서 VTE 처리한 시료들은 거의 stoichiometric한 결정이 되었음을 알 수 있다.

4. 결 론

본 실험에서는 용융상태에서의 조성이 con-

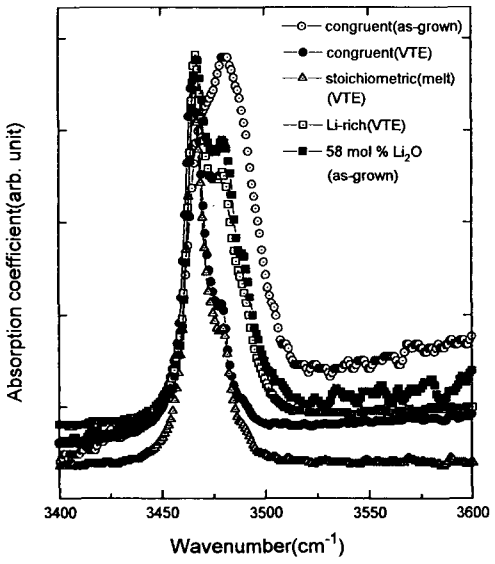

Fig. 6. The OH^- absorption spectra measured at room temperature in as-grown and VTE $LiNbO_3$ crystals grown from different melt compositions.

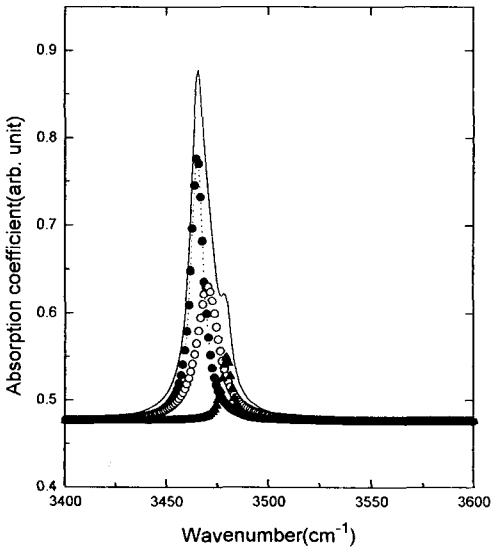

Fig. 7. The decomposition of the OH^- absorption spectrum for the congruent $LiNbO_3$ crystal (VTE) using the Gaussian or Lorentzian lineshape function.

Table 2
The decomposition of the absorption spectra using the Gaussian or Lorentzian lineshape function

Samples	Peak point (cm^{-1})	Intensity (arb.unit)
Congruent (as-grown)	3465.9	11.653
	3469.9	37.429
	3480.9	43.177
	3490.0	27.939
	3499.0	17.773
58 mol%Li_2O (as-grown)	3466.0	7.387
	3470.9	5.056
	3479.6	5.760
	3490.1	2.396
Congruent (VTE)	3465.2	19.315
	3470.2	10.228
	3479.3	4.811
Stoichiometric (melt) (VTE)	3465.1	13.131
	3470.9	5.188
	3480.1	3.528
Li-rich (melt) (VTE)	3466.0	9.363
	3470.5	3.331
	3480.3	8.003

gruent(48.6 mol%Li_2O), stoichiometric(50.0 mol%Li_2O), Li-rich(54.6 mol%, 58 mol% Li_2O)한 결정과 congruent한 조성에 K_2O를 6 wt.% 첨가한 결정을 Czochralski법에 의해서 c-축 방향으로 성장시켜 성장된 결정들의 축을 정한 후 두께 0.5 mm 정도의 plate로 절단하여 1100℃인 65 mol%Li_2O의 Li-rich한 2-phase powder($LiNbO_3+Li_3NbO_4$)에서 60시간 동안 VTE 처리하고 상온까지 24시간 동안 서냉시켰다. 또 VTE 처리한 시료들의 결정내 Fe^{3+} 이온에 대한 EPR 스펙트럼과 UV-흡수 스펙트럼. OH^- 이온에 의한 IR-흡수 스펙트럼을 상온에서 측정하고 as-grown상태의 시료에 대한 결과와 비교 분석하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 외부자기장 B∥ c-축일 때 결정내 Fe^{3+} 이온에 대한 EPR 측정 결과 VTE 처리한 시료들의 EPR 스펙트럼은 허용되지 않은 천이에 의한 스펙트럼이 사라지고 허용된 천이에 의한 스펙트럼은 intensity가 크게 증가하며 lineshape에 symmetry가 나타나고 linewidth도 훨씬 줄어든다.

2) as-grown 상태의 $LiNbO_3$ 결정들에 대한 UV 흡수단은 결정내 [Li]/[Nb] 비가 증가하면 단파장 쪽으로 이동한다. 즉 congruent한 조성에 K_2O를 6 wt.% 첨가한 결정의 흡수단은 Li-rich한 조성의 결정 보다 단파장쪽에 있으며 $Li_2O : Nb_2O_5=58 : 42$ mol%인 결정에 대한 흡수단과 거의 같다. 또 $Li_2O : Nb_2O_5=58 : 42$ mol%인 결정이 측정 파장영역에서 가장 큰 흡수도를 보이며 약 320 nm 이하의 흡수 파장영역에서는 congruent한 조성의 결정이 흡수도가 가장 낮다. 한편 VTE 처리한 시료들의 흡수단은 as-grown상태의 시료들보다 모두 단파장 쪽으로 이동하며 특히 융액상태의 [Li]/[Nb]비에 관계없이 본 실험의 조건에서 VTE 처리한 모든 시료들은 거의 동일한 흡수단을 보인다. 또한 모든 시료에 대해서 VTE 처리하면 흡수도가 낮아진다.

3) [Li]/[Nb] 비에 따라 OH^- 이온에 의한 IR-흡수 스펙트럼의 각 성분 스펙트럼의 세기와 반너비가 변화하는데 VTE 처리한 결정의 OH^- 이온에 의한 IR-흡수 스펙트럼은 3개(약 3480, 3470, 3465 cm^{-1})의 성분 스펙트럼으로 분해되고 as-grown상태의 congruent한 시료에 대한 분해 결과에서 사라진 2개의 성분 스펙트럼(3499 cm^{-1}, 3490 cm^{-1})은 비화학량론적인 $LiNbO_3$결정에서 Li 부족에 의한 배내결함 때문이다.

4) 이상의 결과로부터 본 실험과 같은 조건에서 VTE 처리한 시료들은 결정내 [Li]/[Nb] 비가 거의 1인 stoichiometric한 $LiNbO_3$ 결정이 되었음을 알 수 있다.

감사의 글

EPR 스펙트럼을 측정해 준 한국표준연구원 기초과학지원연구소 서울분원 박일우 박사, UV-스펙트럼을 측정해 준 창원대학교 화학과 유영재 교수, FT-IR 스펙트럼을 측정해 준 부산대학교 채종석 선생에게 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

[1] L.O. Svaassand, M. Eriksrud, G. Nakken and A.P. Grande, J. Cryst. Growth 22 (1974) 230.

[2] J.R. Carruthers, G.E. Peterson, M. Grasso and P.M. Bridenbaugh, J. Appl. Phys. 42 (1971) 1846.

[3] P.F. Bordui and R.G. Norwood, J. Appl. Phys. 71(2) (1992) 15.

[4] R.L. Holman, in Processing of Crystalline Ceramics, edited by H. Palmour, R.F. Davis and T.M. Hare (Plenum, New York, 1978) pp. 343-358.

[5] G.G. Zhong, J. Jian and Z.K. Wu, 11-th International Quantum Electronics Conference, IEEE, Cat. No. 80 CH 1561-0 (June 1980) p. 631.

[6] R.L. Byer, Y.K. Park, R.S. Feigelson and W.L. Kway, Appl. Phys. Lett. 39 (1981) 17.

[7] Y. Furukawa, M. Sato, K. Kitamura, Y. Yamima and M. Minakata, J. Appl. Phys. 72(8) (1992) 15.

[8] N.B. Anghert, V.A. Pashkov and N. M. Solov'yeva, Zh. Eksp. Teor Fiz. 26 (1972) 1666.

[9] J.K. Wen, L. Wang, Y.S. Tang and H.F. Wang, Appl. Phys. Lett. 53 (1988) 260.

[10] Y.S. Luh, M.M. Fejer, R.L. Byer and R.S. Feigelson, J. Cryst. Growth 85 (1987) 264.

[11] H.M. O'Bryan, P.K. Gallagher and C.D. Brandle, J. Am. Ceram. Soc. 68 (1985) 493.

[12] D.H. Jundt, M.M. Fejer and R.L. Byer, IEEE J. Quant. Elect. 26(1) (1990) 135.

[13] T. Volk, M. Wöhlecke, N. Rubinina et al, Appl. Phys. A60 (1995) 217.

[14] J.K. Yamamoto, K. Kitamura, N. Iyi, S. Kimura, Y. Furukawa and M. Sato, Appl. Phys. Lett. 61 (1992) 2156.

[15] L.J. Hu, Y.H. Chang and F.S. Yen, J. Appl. Phys. 69(11) (1991) 7635.

[16] G.I. Malovichko, V.G. Grachev, V.T. Gabrielyan and E.P. Kokanyan, Sov. Phys.-Sol. State 28 (1986) 1453.

[17] S.A. Altshuler and B.M. Kozyrev, Electron Paramagnetic Resonance in Compounds of Transition Elements (Wiley, New York, 1974).

[18] G.I. Malovichko, V.G. Grachev, L.P. Yurchenko, V.Ya. Proshko, E.P. Kokaanyan and V.T. Gabrielyan, Phys. Stat. Sol. (a)133 (1992) k29.

[19] G.I. Malovichko, V.G. Grachev, E.P. Kokanyan et al, Appl. Phys. A56 (1993) 103.

[20] 김상수, 한국결정성장학회지 6 (1996) 327.

[21] J.R. Herrington, B. Dischler, A.R äuber and J. Schneider, Solid State Comm. 12 (1973) 351.

[22] L. Kovács, M. Wöhlecke, A. Jovanovic, K. Polgár and S. Kapphan, J. Phys. Chem. Solids 52 (6) (1991) 797.