

Structural properties of Zn : LiNbO₃/Mg : LiNbO₃ single crystal thin films grown by LPE method

H.J. Lee[†], T.I. Shin, J.H. Lee* and D.H. Yoon

Department of Advanced Materials Engineering, Sungkyunkwan University, Suwon 440-746, Korea

**Energy & Applied Optics Team, Korea Institute of Industrial Technology, Gwanju 506-824, Korea*

(Received June 2, 2005)

(Accepted June 10, 2005)

Abstract The 5 mol% ZnO doped LiNbO₃ film and the 2 mol% MgO doped LiNbO₃ film were grown on the LiNbO₃ (001) substrate by liquid phase epitaxy (LPE) method with Li₂CO₃-V₂O₅ flux system. The crystallinity and the lattice mismatch between Zn : LiNbO₃ film and Mg : LiNbO₃ film were analyzed by x-ray rocking curve (XRC). In addition, the ZnO and MgO distribution in the cross-section of the multilayer thin films was observed using electron probe micro analyzer (EPMA).

Key words LiNbO₃, LPE method, Epitaxial layer, Photorefractive effect

LPE법으로 성장시킨 Zn : LiNbO₃/Mg : LiNbO₃ 단결정 박막의 구조적 특성

이호준*, 신동익, 이종호*, 윤대호

성균관대학교 신소재공학과, 수원, 440-746

*한국생산기술원, 광주, 500-470

(2005년 6월 2일 접수)

(2005년 6월 10일 심사완료)

요약 Li₂CO₃-V₂O₅ flux를 사용한 liquid phase epitaxy(LPE) 법을 사용하여 LiNbO₃ (001) 기판위에 5 mol% ZnO가 첨가된 LiNbO₃ 박막과 2 mol% MgO가 첨가된 LiNbO₃ 박막을 성장시켰다. Zn : LiNbO₃ 막과 Mg : LiNbO₃ 막과의 결정성과 격자 부정합은 x-ray rocking curve(XRC)로 분석되었다. 그리고 다층 박막의 단면에서의 ZnO와 MgO의 분포가 electron probe micro analyzer(EPMA)를 사용하여 관측되었다.

1. 서론

LiNbO₃는 ferroelectric transition을 하는 물질로서 압전 특성과 광학적 특성이 우수하여 많은 관심의 대상이 되어왔으며, 최근에는 새로운 전기-광학 재료로서 각광을 받고 있다[1, 2]. 그러나 LiNbO₃ 단결정에 레이저 조사시간에 따라 굴절율이 변화되는 광손상(optical damage), 즉 광굴절 변화 효과(photorefractive effect)에 의해 그 응용에 있어 커다란 장애를 받고 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위해 ZnO와 MgO를 첨가하는 방법이[3, 4] 연구되고 있으나 정확한 성장 조건들은 아직 확립되어 있지 않으며, 이에 관한 연구는 LiNbO₃ 단결정의 응용에

있어서 중요한 의미를 가진다.

광통신 분야의 광도파로형(optical waveguide) device는 LiNbO₃ 단결정 기판 내에서 주로 Ti 확산법으로 제조하고 있으나 굴절을 분포가 확산형으로 되어 광의 손실 등이 발생할 수 있다[5]. 이와 같은 문제를 해결하고 device의 고속동작을 위해 LiNbO₃ 결정 위에 얇은 LiNbO₃ 단결정 박막을 형성하는 연구가 현재 활발히 이루어지고 있다[6]. 이 중에서도 액상성장법인 liquid phase epitaxy (LPE) 성장법은 박막의 분리 용융(대략 화학양론) 조성에서 성장되기 때문에 결정 내에 결함이 적게 발생하며, 불순물 첨가가 용이하여 광손실이 적은 LiNbO₃ 광도파로 제조에 있어서 적합한 방법이다[7].

본 연구에서는 광학적 응용을 위해 ZnO와 MgO를 각각 첨가시킨 고품질 LiNbO₃ 단결정 다층 박막을 LPE법으로 성장시켜 결정의 구조적 특성의 변화를 목적으로 두었다. 먼저 성장된 결정의 단면을 광학 현미경으로 살펴

[†]Corresponding author

Tel: +82-31-290-7388

Fax: +82-31-290-7371

E-mail: ejector@skku.edu

봄으로써 성장된 각각의 박막 두께를 측정하였고, 박막의 결정성 및 격자 부정합을 XRC로 분석하였다. 또한 각각의 박막내 Zn와 Mg 농도분포의 균일성을 EPMA를 이용하여 측정하였다.

2. 실험 방법

LPE법으로 ZnO와 MgO를 각각 첨가시킨 Zn : LiNbO₃와 Mg : LiNbO₃ 단결정 다층 박막을 LiNbO₃ 기판 위에 성장시켰다. 성장 방향은 [001]이며 이때 기판은 polishing된 10×10×1 mm³의 크기로 사용하였다. 원료의 초기 조성은 20 mol% LiNbO₃-80 mol% LiVO₃으로 하였으며 [8], ZnO와 MgO를 각각 5 mol%과 2 mol% 첨가시켜 성장시켰다.

혼합된 원료는 7시간 동안 약 1100~1150°C의 온도에서 가열하여 melt시킨 후 melt의 균질성을 위해 5시간 동안 교반시켰다. 그 후 60°C/h의 냉각 속도로 870°C까지 서서히 냉각시켰으며 이 온도에서 5시간 동안 유지시켜 주었다. 이 상태에서는 임의의 핵생성은 melt 내부에서 발생되지 않고, melt는 균일한 과냉각된 상태로 남아있게 된다. 이 melt를 다시 성장 온도인 860°C까지 200°C/h의 냉각 속도로 빠르게 냉각시켜 주었으며, 이때 기판을 melt에 dipping하여 약 20분 동안 20 rpm 회전 속도로 유지시켜 LiNbO₃ 단결정 박막을 성장시켰다. 결정 성장 속도는 약 1~1.2 μm/min였고 이 성장 온도 상태는 melt와 crucible 벽에 핵생성이 발생되고, 균일한 과냉각 상태가 깨지게 된다. 본 연구에서의 ZnO와 MgO가 첨가된 LiNbO₃ 단결정 다층 박막의 성장 조건은 다음 Table 1에 나타내었다.

LPE법으로 성장시킨 Zn : LiNbO₃/Mg : LiNbO₃ 다층 박막의 결정성과 부정합은 (0012) 반사면을 조사한 XRC 분석에 의해 실시하였다. 성장된 박막의 결정성은 반치

Table 1
Growth conditions of Zn : LiNbO₃/Mg : LiNbO₃ multilayer single crystals

Starting material	Li ₂ CO ₃ , Nb ₂ O ₅ , V ₂ O ₅ , ZnO (50 : 10 : 40 : 5) Li ₂ CO ₃ , Nb ₂ O ₅ , V ₂ O ₅ , MgO (50 : 10 : 40 : 2)
Melt composition	
LiNbO ₃ : LiVO ₃ :	20 mol% LiNbO ₃ : 80 mol% LiVO ₃ :
ZnO	5 mol% ZnO
LiNbO ₃ : LiVO ₃ :	20 mol% LiNbO ₃ : 80 mol% LiVO ₃ :
MgO	2 mol% MgO
Crucible	Pt (65φ×50 h×0.5 t)
Growth rotation	15~20 rpm
Growth rate	1~1.2 μm/min
Growth temperature	860~870°C
Substrate	10×10×1 mm ³ , Z-cut LiNbO ₃
Atmosphere	Air

폭(FWHM, full width at half maximum)으로 평가하였다. 또한 Zn : LiNbO₃/Mg : LiNbO₃ 다층 박막의 단면내에 Zn과 Mg의 농도 분포를 EPMA로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

LPE법으로 성장시킨 LiNbO₃ 단결정 박막은 그 두께가 약 20 μm 정도일 때 박막의 결정성 및 표면 morphology가 가장 우수하다[2]. 따라서 본 연구에서는 Zn : LiNbO₃ 박막을 16 μm 그리고 Mg : LiNbO₃ 박막을 약 20 μm 두께로 제어하여 성장시켰다. 이때의 성장 속도는 약 1~1.2 μm/min 정도였다. 성장된 Zn : LiNbO₃/Mg : LiNbO₃ 단결정 다층 박막은 +Z surface의 LiNbO₃ 기판 위에서 반전된 ferroelectric domain structure를 가지고 이러한 domain의 구조는 화학적 etching되는 정도가 달라서 쉽게 관찰 될 수 있다. Fig. 1은 LiNbO₃ 기판 위에 성장시킨 Zn : LiNbO₃/Mg : LiNbO₃ 다층 박막의 단면을 보여준다. 화학적 etching은 용적비 HNO₃ : HF=2 : 1의 혼합 용액을 사용하여 15분간 etching 시켰다.

Table 2에서 Zn : LiNbO₃/Mg : LiNbO₃ 단결정 다층 박막을 XRC로 측정한 후 Zn : LiNbO₃ 박막과 Mg : LiNbO₃ 박막의 FWHM 값을 나타내었다. Table 2에서 보여주듯이 undoped LiNbO₃ 단결정 박막은 그 결정성이 sub-

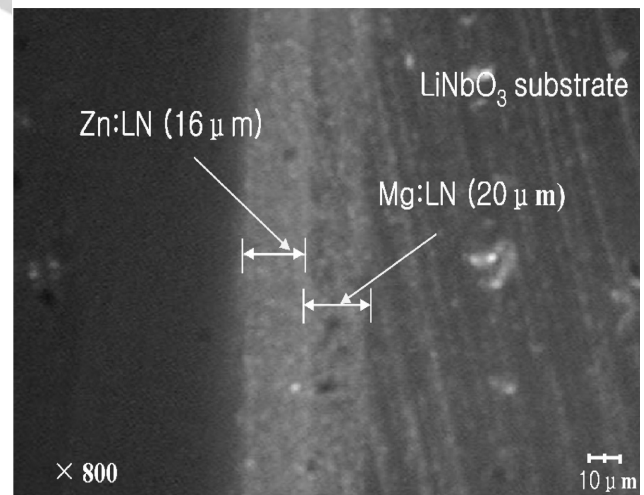


Fig. 1. The cross-section of as grown Zn : LiNbO₃/Mg : LiNbO₃ epitaxial layers on LiNbO₃ substrate.

Table 2
The FWHM of the epitaxial films according to doping concentration

Doping concentration	Substrate	Undoped Mg : LiNbO ₃	Zn : LiNbO ₃
FWHM (arcsec)	66.44	42.84	57.6
			72

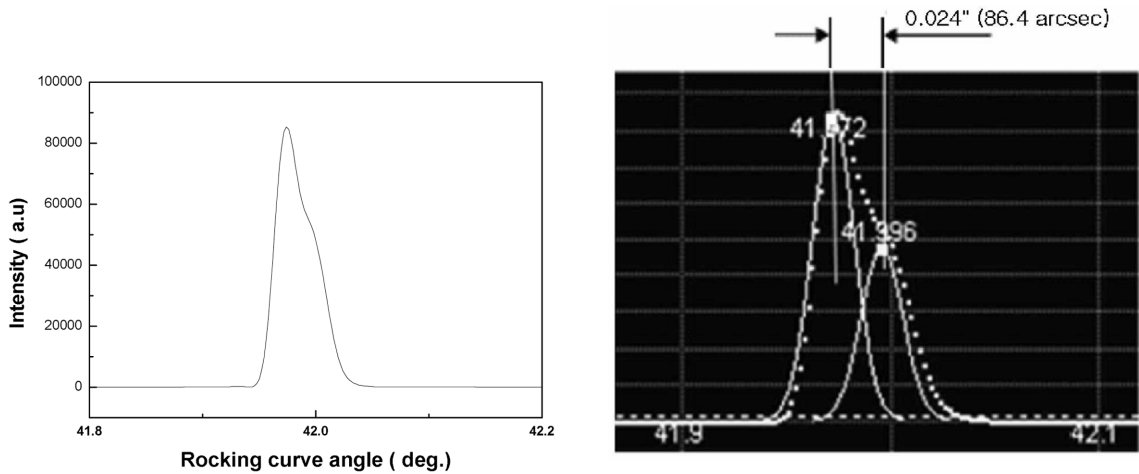


Fig. 2. The XRC of the Zn : LiNbO₃ film on Mg : LiNbO₃ film.

strate보다 더 우수하게 나타났다. 이것은 LPE법으로 성장시킨 것이 다른 성장법으로 성장시킨 것 보다 훨씬 우수한 결정성을 가진다는 것을 입증하여 준다. 비록 2 mol% MgO가 첨가된 LiNbO₃ 박막은 undoped LiNbO₃ 단결정 박막에 비해 결정성이 나빠졌지만 substrate보다는 결정성이 우수하다는 것을 알 수 있다. Zn : LiNbO₃ 단결정 박막의 FWHM은 72 arcsec으로 그 결정성이 substrate보다 (66.44 arcsec) 결정성이 떨어졌다. 이 원인은 dopant인 Zn²⁺ 이온이 LiNbO₃ 구조내에 많이 첨가되었다는 것을 말해준다. Zn²⁺(0.83 Å) 이온 반경은 Li⁺(0.76 Å)과 Nb⁵⁺(0.64 Å)보다 크므로 LiNbO₃의 구조를 변형시켜 그 결정성이 저하되는 것이라 추측된다.

Fig. 2에서는 Zn : LiNbO₃/Mg : LiNbO₃ 박막간의 lattice mismatch를 XRC를 이용하여 분석하였다. peak를 Zn : LiNbO₃와 Mg : LiNbO₃의 2개의 peak으로 분리했을 때, 박막간의 차이는 0.024°(86.4 arcsec) 만큼 생겼다. 이때의 lattice mismatch는 Zn : LiNbO₃/Mg : LiNbO₃ 박막간의 회절각차에 의해 계산되어진다[9].

$$\Delta a_c/a_c = -\Delta\theta/\tan\theta_B$$

여기서 Δa_c는 박막간 lattice mismatch이고, a_c는 Mg : LiNbO₃ 박막의 격자상수이고, θ_B는 (0012) 회절면에서의 Bragg angle값이며, Δθ는 Zn : LiNbO₃와 Mg : LiNbO₃ 박막간의 회절 peak 사이의 거리이다. 이때의 lattice mismatch는 6.7×10⁻⁴ nm였다. 이 결과들로 알 수 있듯이 첨가물의 농도가 증가하면 lattice mismatch가 발생하고 결정성이 나빠진다.

LPE법을 이용하여 성장시킨 Zn : LiNbO₃/Mg : LiNbO₃ 다층 박막 내에 Zn와 Mg의 농도 분포를 관찰하기 위하여, 박막의 단면과 표면에 분포의 균일성을 EPMA로 관찰하였다. Fig. 3은 Zn : LiNbO₃/Mg : LiNbO₃ 다층 박막 단면 내 Zn와 Mg의 농도 분포를 나타낸다. 측정된 결

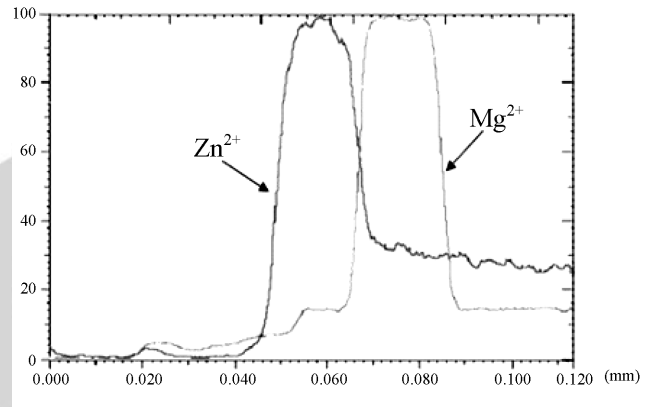


Fig. 3. The ZnO and MgO distributions in the cross-section of Zn : LiNbO₃/Mg : LiNbO₃ films on LiNbO₃ substrate.

Table 3
The ZnO concentration in Zn : LiNbO₃ film

Number	1	2	3	4
ZnO concentration (wt%)	2.063	2.035	2.068	2.213

과를 살펴보면 Zn과 Mg는 각 박막 두께에 따른 농도 profile이 균일하게 나타났다. 또한 Table 3은 ZnO가 5 mol% 첨가된 LiNbO₃의 박막 표면의 Zn 농도 분포를 나타내었다. 위의 결과들로 LPE법으로 성장시킨 Zn : LiNbO₃/Mg : LiNbO₃ 다층 박막 내에 Zn와 Mg 조성이 균일하게 분포되었음을 알 수 있었다. 이는 Zn과 Mg이 결정 성장 중에 편석현상이 거의 일어나지 않았음을 알 수 있다.

4. 결 론

LPE법을 이용하여 고품위의 Zn : LiNbO₃/Mg : LiNbO₃ 단결정 다층 박막을 (001) LiNbO₃ 기판 위에 성장시켰

다. Zn : LiNbO₃ 박막을 16 μm 그리고 Mg : LiNbO₃ 박막을 약 20 μm 두께로 성장시켜 구조적 특성을 분석하여 다음과 같은 결론을 얻었다. 다층 박막의 FWHM은 Zn : LiNbO₃ 박막이 72 arcsec, Mg : LiNbO₃ 박막이 57.6 arcsec으로 결정성이 우수함을 나타내었고, Zn : LiNbO₃ 박막의 결정성이 Mg : LiNbO₃ 박막의 결정성에 비해 다소 나빠진 것은 dopant Zn²⁺ 이온이 LiNbO₃ 구조 내에 많이 첨가되어 구조를 변형시켜 그 결정성이 저하된 것이라 추측된다. 또한 Zn : LiNbO₃/Mg : LiNbO₃ 다층 박막간 lattice mismatch가 6.7×10^{-4} nm로 발생하였다. 그리고 다층 박막 내 Zn과 Mg의 농도 분포가 균일하게 분포되었음을 알 수 있었고, 막 두께에 따른 농도 profile 또한 균일함을 확인하였다.

참 고 문 헌

- [1] T.Y. Fan, A. Cordova-Plaza, M.J.F. Digonnet, R.L. Byer and H.J. Shaw, "Nd : MgO : LiNbO₃ spectroscopy and laser devices", Opt. Am. B 3 (1986) 140.
- [2] T. Kawaguchi, D.H. Yoon, M. Minakata, Y. Okada, M. Imaeda and T. Fukuda, "Growth of high crystalline quality LiNbO₃ thin films by a new liquid phase epitax-ial technique from a solid-liquid coexisting melt", J. Crystal Growth 152 (1995) 87.
- [3] R. Nevada, G. Lifante, G.A. Torchia, J.A. Sanz-Garcia and F. Taque, "Concentration dependence of refractive index in Zn-doped LiNbO₃ crystals", Opt. Mater. 11 (1998) 35.
- [4] Y. Furukawa, K. Kitamura, S. Takekawa, A. Miyamoto, M. Terao and N. Suda, "Photorefraction in LiNbO₃ as a function of [Li]/[Nb] and MgO concentrations", Appl. Phys. Lett. 77 (16) (2000) 2494.
- [5] R.A. Becker, "Comparison of guided-wave interferometer modulators fabricated on LiNbO₃ via Ti indiffusion and proton exchange", Appl. Phys. Lett. 43 (1983) 131.
- [6] P.K. Tien, R. Ulrich and R. J. Martin, "Optical second harmonic generation in form of coherent cerenkov radiation from a thin-film waveguide", Appl. Phys. Lett. 17 (1970) 447.
- [7] K. Sugii, H. Koizumi, S. Miyazawa and S. Kondo, "Temperature variations of lattice parameters of LiNbO₃, LiTaO₃ and Li (Nb_{1-y} Ta_y) O₃ solid-solutions", J. Crystal Growth 33 (1976) 199.
- [8] T.-I. Shin, H. Lee, J.-W. Shur, B. Hong and D.-H. Yoon, "Growth of Er : LiNbO₃ single crystal thin film with high crystal quality by LPE method", J. Korean Association of Crystal Growth, 9 (3) (1999) 295.
- [9] M. Ohring, "The Materials science of thin films", Academic press, Elizabeth E. Tustian (San Diego, 1992) p. 315.