

## Raman 분광법을 이용한 $\text{Li}_{1-x}\text{Al}_x\text{Ta}_{1-x}\text{O}_3$ 고용한계 분석

김정돈 · 홍국선\* · 주기태

한국과학기술연구원 광전세라믹스 연구실

\*한국과학기술연구원 세라믹스공정 연구실

(1992. 3. 15 접수)

## Raman Spectroscopy of the Solid Solution Limit in $\text{Li}_{1-x}\text{Al}_x\text{Ta}_{1-x}\text{O}_3$ System

Chong-Don Kim, Kug-Sun Hong\* and Gi-Tae Joo

Electrooptic Ceramics Lab., KIST, #39-1, Hawallgog-Dong, Sungbuk-Ku, Seoul, Korea

\*Ceramics Processing Lab., KIST, #39-1, Hawallgog-Dong, Sungbuk-Ku, Seoul, Korea

(Received Mar. 15, 1992)

**요 약.** 강유전체인  $\text{LiTaO}_3$  소재는 SAW filters나 IR sensors의 기본재료로 사용되고 있다. Dopant로서  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 를  $\text{LiTaO}_3$ 에 일부 치환함으로써 유전 특성을 변화시키고 특히 용융점을 낮춤으로써 단결정 제조를 용이하게 한다. X-선 회절분석에 의한 격자상수 변화와 Raman spectroscopy의 band broadening을 측정할 결과  $\text{LiTaO}_3$ 에 대한  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 고용한계가  $\text{Li}_{1-x}\text{Al}_x\text{Ta}_{1-x}\text{O}_3$ 에서  $X=0.25\text{mol}$ 이었으며, 고용한계 이상에서는 2차상인  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 상이 XRD로 관찰되었다. Grain size에 의한 Raman band의 broadening을 고려하기 위하여 단결정과 소결체  $\text{LiTaO}_3$ 를 측정 비교하였다.

**ABSTRACT.** The upper limit of solid solution of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in  $\text{LiTaO}_3$  was investigated using X-ray diffraction and Raman spectroscopy. By substituting cations in  $\text{LiTaO}_3$  with  $\text{Al}^{3+}$ , the melting temperature was lowered and the ferroelectric properties can be improved. It is easier at lower temperature to fabricate the single crystal used for SAW filters and IR sensors. From the measured lattice constants and Raman band broadening, the solubility limit was  $X=0.25\text{mol}$  in  $\text{Li}_{1-x}\text{Al}_x\text{Ta}_{1-x}\text{O}_3$ , above which  $\text{Al}_2\text{O}_3$  was observed as a second phase. The Raman band of sintered  $\text{LiTaO}_3$  was compared with that of the single crystal to see the effect of grain size on the band broadening.

**Key Words:**  $\text{LiTaO}_3$ , Raman Spectroscopy, solid solution

### 1. 서 론

두 성분 이상의 고체가 완전히 혼합하여 물리적으로 균일한 상으로 존재할 때 이를 고용체(solid solution)라고 한다.  $\text{LiTaO}_3$ 는 강유전체로서 압전, 초전 및 전기광학 특성이 우수하여 SAW(Surface Acoustic Wave) filter 및 IR sensor 등의 기본재료로 쓰이고 있다.<sup>1</sup> 전기적 중성(charge balance)을 맞추주면서 1가~6가의 원소(dopant)를  $\text{LiTaO}_3$ 의 양이온과 치환하여 고용체를 형성하고 조성과 결정구조 등에 매우 민감한 비유전

율, Curie 온도, 초전계수 등의 강유전 특성과 용융점을 변화시킴으로써 다양한 응용분야에 활용할 수 있다.<sup>2,3</sup>  $\text{LiTaO}_3$ 와 dopant 사이의 고용체 생성 여부는 양이온 dopant의 원자가 및 크기에 의해 결정되는데, dopant의 첨가량이 고용 한계를 넘어서면 고용체 이외의 2차상(second phase)이 생성된다. 이러한 고용한계를 조사하는 방법은 현재까지 X-선 회절분석법이 주로 사용되었는데,<sup>2</sup> 이는 치환고용체가 생성될 때 dopant와 치환되는 양이온 크기의 차이에 기인한 격자상수의 증감을

측정하고 이러한 격자상수 변화의 불연속점을 찾아내는 방법이다. 그러나 이 방법은 격자상수의 정밀한 측정이 요구되므로 번거로울 뿐 아니라 고용체 영역에서 조성에 의한 격자상수의 변화가 적은 고용체에는 적용하기 어려운 단점이 있다.

Raman 분광법은 dopant active mode의 화학양론성(stoichiometry) 변화에 따른 spectral band의 broadening을 이용하여 고용한계를 간단히 측정할 수 있다.<sup>4</sup> 그 원리는 일정한 양이온의 비로 구성된 구조에 있어 dopant에 의한 양이온의 비가 화학양론성으로부터 벗어남에 따라, 격자의 translational symmetry가 감소하기 때문에 spectral line broadening 현상이 일어난다. Scott<sup>5</sup> 등은  $\text{LiNbO}_3$ 와  $\text{LiTaO}_3$ 의 이성분계 고용체 범위( $\text{Li}_2\text{O}+\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Li}_2\text{O}+\text{Ta}_2\text{O}_5$ )를 양이온인 Li과 Nb 또는 Ta의 비에 따라 Raman spectral line의 broadening을 이용하여 조사한 결과는 Yamada<sup>6</sup> 등과 Barns<sup>7</sup> 등이 X-선 회절분석법에 의한 lattice constants와 Curie temperature로 측정하고 고용체 범위의 결과와 잘 일치한다.

본 연구에서는 dopant로  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 를 사용하여  $\text{LiTaO}_3$ 에 치환되는 고용한계를 조사하기 위하여 X-선 회절분석법과 Raman 분광법을 사용하고 이 결과를 비교분석하였다.

## 2. 실험

### 2.1 시편제조

화학구조식은  $\text{Li}^+$ 과  $\text{Ta}^{5+}$ 을 일부  $\text{Al}^{3+}$ 로 전기적 중성을 맞춰 주면서 치환한  $\text{Li}_{1-x}\text{Al}_x\text{Ta}_{1-x}\text{O}_3$ 이며 원료는 G. R. 급 시약인  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ (Merck사)와 99.9%인  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (High Purity사)을 사용하였다.  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 는 상온에서 대기의 수분을 흡수하므로 150°C에서 15hrs 동안 충분히 건조한 후  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 와 함께 ball mill jar에서 mixing하였다. 혼합된 분말은 disk형으로 성형한 후 700°C, 15hrs 하소하였으며 하소 후 TGA와 XRD 분석 결과 carbonate는 완전히 분해하였고,  $\text{LiTaO}_3$ 구조를 형성하였다.

하소된 시편은 다시 분쇄하여 disk형으로 성형한 후 Li의 휘발을 억제하기 위하여 Pt capsule 속에서 1200°C, 10hrs 동안 소성하였다. 이때  $\text{Li}_2\text{O}$ 의 무게 감량은 0.5wt.%을 넘지 않았다.

### 2.2 X-선 회절분석

$\text{LiTaO}_3$ 에  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 고용한계와 고용체의 격자상수 변

화를 조사하기 위하여 소성된 시편은 분말로 분쇄한 후 internal standard로서 silicon 분말을 사용하였다. Elouadi<sup>8</sup> 등은 (208)과 (220)면의 X-선 회절 peak로 격자상수를 계산하였으며 Yamada<sup>6</sup> 등은 internal standard로서  $\text{BaF}_2$ 를 사용하여 (410)면 등으로 격자상수를 계산하였다.

그러나 본 실험에서  $2\theta$ 는 20°~70°에서 측정되었으며 결정격자는 측정된 모든 결정면을 사용하여 hexagonal lattice constants인  $a$ 와  $c$ 를 least square method로 계산하였다. 그리고 reflection은 rhombohedral absence rule,  $-h+k+l=3n$ 을 따른다.

사용된 기기는 Philips사 X-ray diffractometer(PW 1800)로 Cu  $K\alpha$ 선( $\lambda=1.540562$ )과 Ni filter를 사용하여 30kV, 30mA의 조건에서 측정하였으며 scan speed는 0.025°/sec이다.

### 2.3 Raman 분광법

Raman 분광기의 실험장치 및 원리는 Figure 1에 보여주고 있으며 사용 기기는 Spex Model 1403으로 300mW Ar laser(5145Å), double monochromator, photomultiplier, 그리고 dc detector가 사용되었다.

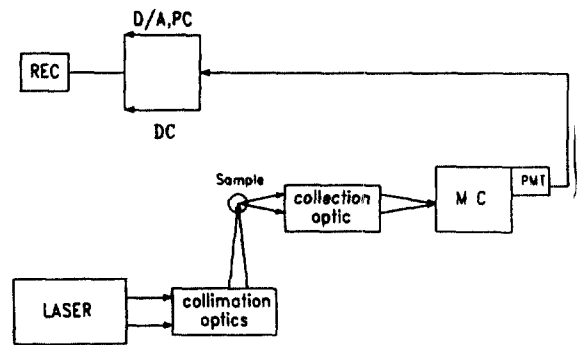


Figure 1. Layout of a typical Raman spectrophotometer: MC, monochromator; PM, photomultiplier; DC, direct current amplification; D/A, digital to analog convert; PC, photon counting detector; REC, record.

소성된  $\text{LiTaO}_3$  고용체 시편은 표면을 연마한 후 microprobe Raman을 이용하여 back scattering으로 측정하였다. 이 때 wave number는 100~700 $\text{cm}^{-1}$  범위에서 측정하였으며, slit width는 80-100-80 $\mu\text{m}$ 로 고정시켰으며, 1 $\text{cm}^{-1}$ 의 resolution을 얻었다. Scan speed는

$1\text{cm}^{-1}/\text{sec}$ 로 5번 행하여 평균하였으며, recording scale은  $2\text{cm}^{-1}/\text{cm}$ 로 기록하여 spectral band의 broadening을 측정하였다.  $\text{LiTaO}_3$  Raman active mode 중 spectral band의 broadening은  $595\text{cm}^{-1}$  부근에서 peak가 형성되는  $\text{A}_1(4\text{TO})$  mode를 사용하여 고용체의 고용한계를 조사하였다. 이  $\text{A}_1(4\text{TO})$  mode를 높은 scattering 효율 때문에 조성의 변화에 민감하고 다른  $\text{LiTaO}_3$  spectral band로부터 고립되어 있기 때문에 다른 spectral band에 의한 영향이 적다. 그러나 spectral band의 broadening 효과는 structure의 disorder 정도와 crystallite size에 의해서도 영향을 받기 때문에 이들에 대한 영향도 함께 고려하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 결정격자

$\text{LiTaO}_3$ 의 결정구조는 Abraham<sup>9</sup> 등에 의하여 이미 조사되었으며 산소는 c-축으로 면을 접하면서 octahedral 구조를 형성하고 있고, 이 octahedral site 안에 Li와 Ta 이온이 2/3를 차지하고 있으며, 1/3은 vacant site로 존재하고 있다.

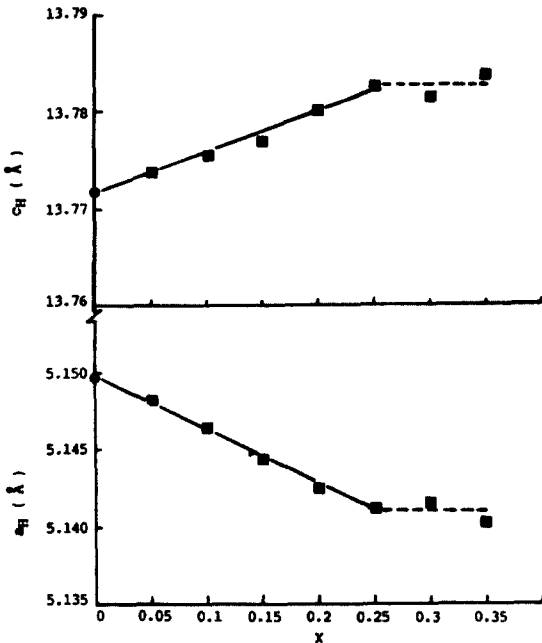


Figure 2. Variation of the lattice constant  $a_H$  and  $c_H$  as a function of X in the  $\text{Li}_{1-x}\text{Al}_2\text{xTa}_{1-x}\text{O}_3$  solid solution system.

$\text{Al}_2\text{O}_3$ 로 치환된  $\text{LiTaO}_3$  고용체의 X-선 회절 분석은 순수한  $\text{LiTaO}_3$ 의  $2\theta$ 에 있어 systematic shift를 야기하였으며 회절 peak는 hexagonal unit cell의 basis로 indexing되었다. Figure 2는  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 치환량에 따른 lattice constants  $a_H$ 와  $c_H$ 의 변화를 보여 주고 있으며,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 치환량이 증가할수록  $a_H$ 는 직선적으로 감소하고 있으며  $c_H$ 는 증가하고 있다.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 치환량이  $X=0.25$  mole 이상에서는 lattice constants  $a_H$ 와  $c_H$ 의 변화가 없는데, 이때의 조성을  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 고용한계 조성( $\text{Li}_{0.75}\text{Al}_{0.5}\text{Ta}_{0.75}\text{O}_3$ )이라 한다. 한계조성 이상의  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 는  $\text{LiTaO}_3$ 의 결정격자에 치환되지 못하고 Figure 3에서 보여준 것처럼  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 가 2 차상으로 분리되어 나타난다. 치환량에 따른 결정격자의 직선적 변화는 Vegard의 법칙을 잘 따른다.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 치환에 의한  $\text{LiTaO}_3$ 의 결정격자상수  $c_H$ 의 증가와  $a_H$ 의 감소는 Zriouil<sup>10, 11</sup> 등이 보고한  $\text{ZrO}_2$ 와  $\text{TiO}_2$ 로 치환한  $\text{LiTaO}_3$  고용체의 격자상수 변화와 같은 경향성을 보여주고 있다. 그러나 일반적으로  $\text{LiTaO}_3$  치환 고용체의 격자상수 변화는 치환하는 양이온의 원자가, 이온반경, 치환하는 site 및 치환하는 고용체 영역에 따라 영향을 받는 것으로 알려져 있다.<sup>3, 12</sup>

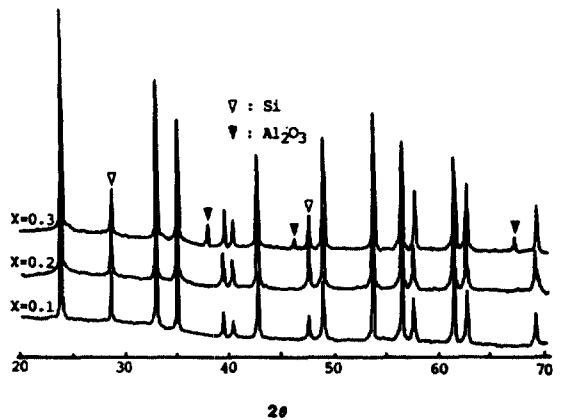


Figure 3. X-ray diffraction patterns as a function of X in the  $\text{Li}_{1-x}\text{Al}_2\text{xTa}_{1-x}\text{O}_3$  solid solution system.

치환량에 따른 고용체의 unit cell volume과 axial ratio( $c_H/a_H$ )는 Figure 4에 보여주고 있으며  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 치환량이 증가함에 따라 unit cell volume이 감소하는데, 이는 치환하는  $\text{Al}^{3+}$ 의 이온반경이  $\text{Li}^+$ 와  $\text{Ta}^{5+}$ 의 이온반경보다 작은데 기인한 것으로 생각된다( $r_{\text{Al}^{3+}}=0.53$

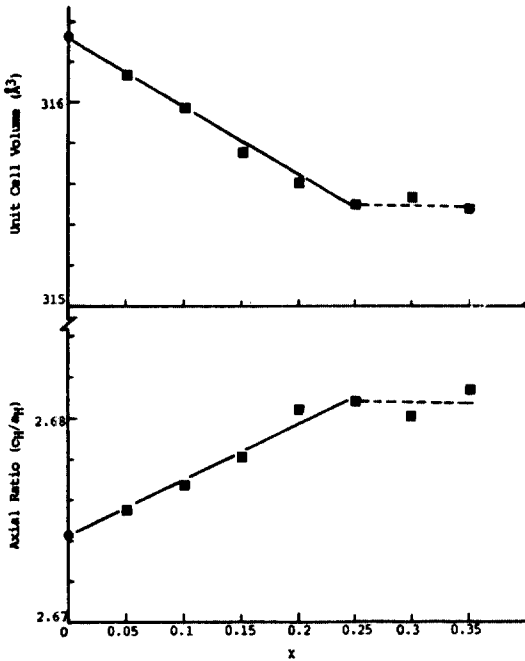


Figure 4. Axial ratio and unit cell volume as a function of X in the  $\text{Li}_{1-x}\text{Al}_x\text{Ta}_{1-x}\text{O}_3$  solid solution system.

$A_1$ ,  $r_{10+}=0.68\text{Å}$ ,  $r_{15+}=0.68\text{Å}$  with C. N. 6). 또한 axial ratio(c/a)는 ferroelectric의 기본특성인 Curie temperature에 중요한 원인으로<sup>13</sup>  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 가  $\text{LiTaO}_3$ 에 치환됨에 따라 axial ratio는 고용한계 조성까지 증가하고 있으며 이때 Curie temperature도  $690^\circ\text{C}$ 에서  $640^\circ\text{C}$ 로 감소하고 있다(Figure 5). 이는  $\text{LiTaO}_3$ 가 c-축 방향으로

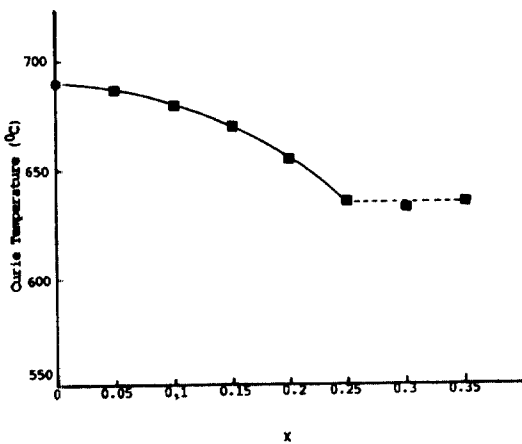


Figure 5. Variation of the Curie temperature as a function of X in the  $\text{Li}_{1-x}\text{Al}_x\text{Ta}_{1-x}\text{O}_3$  solid solution system.

자발분극을 나타내며, 그리고 이상적인 hexagonal close packing 구조에서 c-축으로부터  $7^\circ$ 의 각도로 산소 팔면체(oxygen octahedral)가 기울어져 있기 때문이라고 생각된다.<sup>14</sup>

3.2 Raman 분광법

$\text{LiTaO}_3$  치환고용체에 있어 치환하는 양이온( $\text{Al}^{3+}$ )이  $\text{LiTaO}_3$  양이온들을 치환하는 interstitial이나 vacant site에 들어가는 translational symmetry는 감소하며 이러한 결과는 넓은 분포를 갖는 wave vector(k)가 야기되어 Raman band를 broad하게 한다.

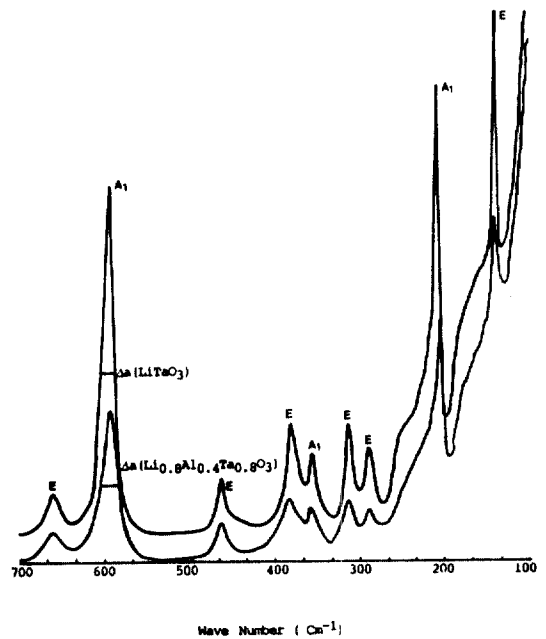
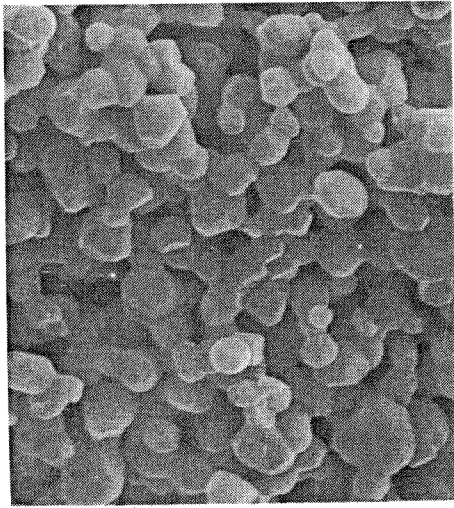
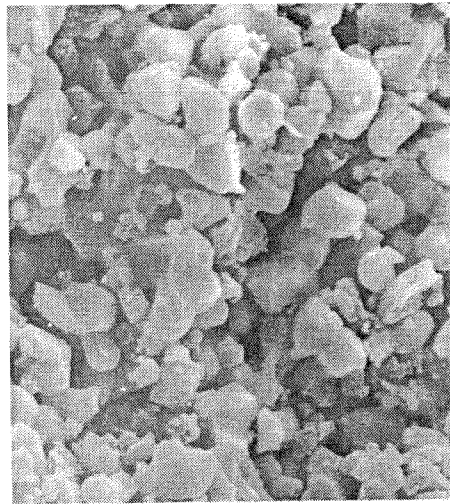


Figure 6. The  $A_1(4TO)$  Raman mode of a)  $\text{LiTaO}_3$  and b)  $\text{Li}_{0.8}\text{Al}_{0.4}\text{Ta}_{0.8}\text{O}_3$ .

Figure 6은  $\text{LiTaO}_3$ 와  $\text{Li}_{0.8}\text{Al}_{0.4}\text{Ta}_{0.8}\text{O}_3$  조성의 Raman spectroscopy 측정 결과를 나타내고 있다. Band broadening이 측정된  $595\text{cm}^{-1}$  부근의  $A_1(4TO)$  mode는 순수한  $\text{LiTaO}_3$ 와 비교하여  $\text{LiTaO}_3$ 에  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 가 치환함에 따라 translational symmetry가 감소하여 half-maximum intensity의 band width( $\Delta a$ )가 broad [ $\Delta a(\text{LiTaO}_3)=14\text{cm}^{-1}$ ,  $\Delta a(\text{Li}_{0.8}\text{Al}_{0.4}\text{Ta}_{0.8}\text{O}_3)=19\text{cm}^{-1}$ ]해지며 relative intensity도 감소함을 관찰할 수 있다. 그러나 여기서 주목할 것은 일반적으로 다결정체의 Raman



a)



b)

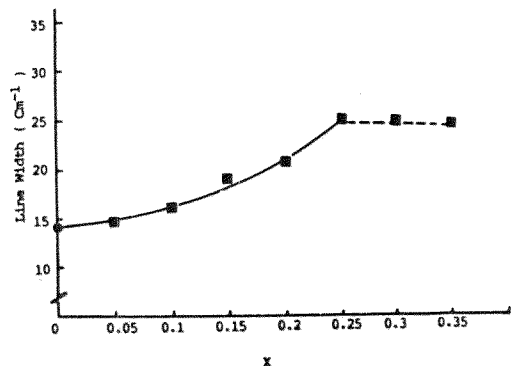
Figure 7. Scanning electron micrographs of a)  $\text{LiTaO}_3$  and b)  $\text{Li}_{0.8}\text{Ta}_{0.4}\text{Al}_{0.8}\text{O}_3$ 

band에 있어 grain size에 의한 spectral line(band)의 broadening이나 shift 영향을 고려하여야 한다. 순수한  $\text{LiTaO}_3$ 와  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 로 치환한  $\text{LiTaO}_3$  소결체의 grain size에 의한 band broadening을 조사하기 위하여 소결체의 미세구조를 관찰한 결과 평균 입자 크기가  $1\sim 2\mu\text{m}$ 로 크기가 비슷하여 grain size의 영향은 고려하지 않았다 (Figure 7).

그러나 grain size에 의한 영향은 single crystal과 소결체의 spectral line의 wave number와 band width를 비교함으로써 평가할 수 있다.<sup>5</sup> 본 실험에서도  $\text{LiTaO}_3$ 를 flux method로 단결정을 성장하였으며, 소결체와 비교한 결과는 Table 1에 나타났다. 단결정과 소결체로부터 측정된  $\text{A}_1(4\text{TO})$  mode의 band shift는 약  $2\text{cm}^{-1}$ 로 grain size에 의한 영향은 매우 작으며 소결체의 band broadening은 단결정과 비교하여 약간 증가하고 있었다. 그러나 grain size가 비슷한 소결체라도  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 치환량에 따라 band width가 크게 증가하는데 Figure 8에서 보듯이 치환량이 증가함에 따라 band widths는 고용한계 조성인  $X=0.25$ 까지 약  $10\text{cm}^{-1}$  증가한다. 이는  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 가 치환됨에 따라  $\text{LiTaO}_3$ 의 phase는 disorder되고 고용한계 이상에서는  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 가 2차상으로 분리되어 더 이상의 disorder가 없기 때문으로 생각된다.

Table 1. Raman Mode Frequency Shifts,  $\alpha$  and Line Widths,  $\Delta\alpha$ , in Ceramic and Single Crystals.

Mode	$\alpha(\text{cm}^{-1})$		$\Delta\alpha(\text{cm}^{-1})$	
	Ceramic	Single Crystal	Ceramic	Single Crystal
$\text{A}_1(4\text{TO}) \text{LiTaO}_3$	597	600 <sup>15,16</sup>	18	12 <sup>16</sup> , 11.4 <sup>15</sup>
(51%) Range	598~595		14~25	
$\text{A}_1(4\text{TO}) \text{LiTaO}_3$	595	597	14	12
(본 실험)				

Figure 8. The  $\text{A}_1(4\text{TO})$  band width at half-maximum intensity as a function of  $X$  in the  $\text{Li}_{1-x}\text{Al}_x\text{Ta}_{1-x}\text{O}_3$  solid solution system.

## 4. 결 론

LiTaO<sub>3</sub>의 양이온 Li<sup>+</sup>와 Ta<sup>5+</sup>를 일부 Al<sup>3+</sup>로 치환한 화학구조식 Li<sub>1-x</sub>Al<sub>2x</sub>Ta<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub>에서 Al의 치환량이 증가함에 따라 X-선 회절분석에 의한 결정격자의 변화와 Raman 분광법에 의한 band width broadening의 측정 결과는 고용한계 조성이 X=0.25mol(Li<sub>0.75</sub>Al<sub>0.5</sub>Ta<sub>0.75</sub>O<sub>3</sub>)로 잘 일치하고 있으며 고용한계 이상에서는 dopant가 이차상으로 분리 생성되었다. LiTaO<sub>3</sub> 단결정과 소결체의 band를 비교한 결과 소결체의 grain size에 의한 Raman band의 broadening [ $\Delta a(\text{single crystal}) - \Delta a(\text{ceramics}) = 2\text{cm}^{-1}$ ]은 관찰되었으나, 비슷한 grain size를 갖는 소결체에서 치환에 의한 band broadening [ $\Delta a(\text{LiTaO}_3) - \Delta a(\text{Li}_{0.75}\text{Al}_{0.5}\text{Ta}_{0.75}\text{O}_3) = 10\text{cm}^{-1}$ ]은 translational symmetry 감소에 의해 매우 크게 나타났다.

## Reference

1. N. N. Lebedeva, A. M. Mamedov, A. R. Mardukhaev, and A. Khzenally, *Ferroelectrics*, **23**, 368(1980).
2. J. Ravez, R. V. Muhll, B. Elouadi and M. Zriouil, *Mat. Res. Bull.*, **15**, 483(1980).
3. J. Ravez, G. T. Joo, J. Senegas, and P. Hagenmuller, *Japan. J. Appl. Phys.*, vol 24 supplement **24-2**, 1000 (1985).
4. G. Burns and B. A. Scott, *Phys. Rev. Lett.*, **25**, 1191 (1970).
5. B. A. Scott and G. Burns, *J. of Amer. Ceram. Soc.*, **55**, 225(1972).
6. T. Yamada, N. Niizeki and H. Toyoda, *Japan. J. Appl. Phys.*, **7**, 298(1968).
7. R. L. Barns and J. R. Carruthers, *J. Appl. Cryst.*, **3**, 395(1970).
8. B. Elouadi and M. Zriouil, *J. Solid State Chem.*, **64**, 22(1986).
9. S. C. Abrahams, J. M. Reddy and J. L. Bernstein, *J. Phys. Chem. Solids*, **27**, 997(1966).
10. M. Zriouil and B. Elouadi, *J. Solid State Chem.*, **51**, 53(1984).
11. M. Zriouil, B. Elouadi, J. Ravez and P. Hagenmuller, *Ferroelectrics*, **38**, 793(1981).
12. B. Elouadi, M. Zriouil, J. Ravez and P. Hagenmuller, *Mat. Res. Bull.*, **16**, 1099(1981).
13. Y. Torii, T. Sekiya and T. Yamamoto, *Mat. Res. Bull.*, **18**, 1569(1983).
14. J. M. Moreau, C. Michel, R. Gerson and W.J. James, *Acta Cryst.*, **1326**, 1425(1970).
15. I. P. Kaminow and W. D. Johnson, *Phys. Rev.*, **160**, 519(1967).
16. W. D. Johnson and I. P. Kaminow, *Phys. Rev.*, **168**, 1045(1968).