

## LiTaO<sub>3</sub> 단결정의 완전용융조성

정대식, 박병학, 김유성\*, 노용래

산업과학기술연구소 무기재료연구분야, 포항, 790-600

\*산업과학기술연구소 신소재 부문/포항공과대학 재료금속공학과, 포항, 790-600

## Congruent Melt Composition of LiTaO<sub>3</sub> Single Crystal

D. S. Chung, B. H. Park, Y. S. Kim\* and Y. R. Roh

Department of Ceramics, RIST, Pohang, 790-600, KOREA

\*RIST/POSTECH, Pohang, 790-600, KOREA

### 요 약

열분석(DTA : Differential Thermal Analysis) 방법에 의한 퀴리온도( $T_c$ ) 측정방법으로부터 48.50에서 49 Li<sub>2</sub>O mole %까지의 퀴리온도( $T_c$ )와 Li<sub>2</sub>O mole %(C)의 관계식( $T_c = -17.869C^2 + 1840.2C - 46623$ )을 구하였다. LiTaO<sub>3</sub> 단결정의 congruent 조성을 결정하기 위하여 48.60 부터 48.70 mole %까지의 영역에서 초크랄스키법으로 LiTaO<sub>3</sub> 단결정을 육성하고 Top과 Tail 결정에서의 퀴리온도 차이,  $\Delta T_c (T_{c(Top)} - T_{c(Tail)})$  그리고 결정성장 초기와 말기의 용액과 결정의 조성비로부터 분배계수(k)를 구하였다. 이 결과로부터 결정된 congruent 조성은 48.65 mole %였으며 그때의  $T_c$  값은  $610 \pm 1$  °C였다.

### ABSTRACT

A relationship( $T_c = -17.869C^2 + 1840.2C - 46623$ ) between Curie Temperature( $T_c$ ) and (C), Li<sub>2</sub>O mole percent (%) was established from the measurement results of Curie temperature( $T_c$ ) analysed by DTA(Differential Thermal Analysis) in the range from 48.50 to 49.00 Li<sub>2</sub>O mole %. Congruent melt composition of LiTaO<sub>3</sub> single crystal was to be 48.65 Li<sub>2</sub>O mole % and its Curie temperature was also determined to be  $610 \pm 1$  °C from the results of Curie temperature difference,  $\Delta T(T_{c(Top)} - T_{c(Tail)})$  of Czochralski grown LiTaO<sub>3</sub> crystals and the distribution coefficient(k). The k was calculated from Li<sub>2</sub>O mole ratio of initial melt to final melt and initial crystal to final crystal in the range from 48.60 to 48.70 Li<sub>2</sub>O mole %.

### 1. 서 론

LiTaO<sub>3</sub> 단결정은 우수한 압전특성 및 광학적 특성으로 인하여 TV, VTR용 또는 통신용

SAW(Surface Acoustic Wave) filter 및 resonator로서 뿐 아니라 광 응용소자등에 폭 넓게 이용되고 있는 유망한 재료[1]이다.  $\text{LiTaO}_3$  단결정을 소자제작에 응용할 때에는 가능하면 직경이 큰(대구경) 단결정이 필요하며 또, 우수한 소자특성을 얻기 위해서는 균일 조성의 단결정이 요구된다. 따라서 결정성장 도중에 조성의 변화가 일어나지 않는 완전용융 조성(congruent melt composition)을 찾기 위한 노력이 수행되었으나 보고자들 마다 보고된 congruent 조성은 차이를 보이고 있다.  $\text{LiTaO}_3$  단결정의 경우 보고된 congruent 조성은 R. L. Barns[2]에 의하면 48.8  $\text{Li}_2\text{O}$  mole %이고 S. Miyazawa[3]에 의하면 48.75  $\text{Li}_2\text{O}$  mole %로 보고되고 있다. 또, K. Yamada[4]에 의하면 48.75  $\text{Li}_2\text{O}$  mole %보다 작은  $\text{Li}_2\text{O}$  조성에서 congruency를 갖는다고 보고하였으나 구체적으로 명시하지는 않았다. 이처럼 보고자마다 congruent position이 같지 않지만 계속 보고되고 있는 이유는 출발원료 조성과 용융액의 조성이 같지 않기 때문이며 또  $\text{LiTaO}_3$  등 congruent 조성을 갖는 화합물 단결정 성장에 있어서 가장 중요하기 때문이다. Congruent 조성에서 결정을 성장하게 되면, 결정을 성장하는 생산적 측면에서 보면 성장속도와 결정화되는 양이 최대로 될 수 있으며 성장후에 균열이 생기는 것도 최소화될 수 있다. 또 응용적 측면에서 볼 때, 조성이 균일하게 되므로 더 좋은 성능을 가진 소자의 제작과 더불어 더 높은 수율의 소자 제작 공정을 가져올 수 있다. 따라서 congruent 조성에서 벗어난 조성에서 결정성장하게 되면 여러 불리한 점과 결정내에 조성변동을 초래하게 된다. 이러한 조성변동은  $\text{LiTaO}_3$  단결정의 물리적 성질 즉, Curie 온도( $T_c$ ), birefringence, phase matching 온도( $T_{pm}$ )등에 영향을 미친다. 본 연구는 SAW 소자 응용을 목적으로 하고 있는데, 최근의 보고[5]에 의하면 SAW 응용소자에 있어서 SAW filter의 중심주파수 및 SAW 공진자의 공진주파수를 결정하

는 SAW 속도가 사용된 결정기판의 조성에 크게 의존하고 있다는 사실이 밝혀지면서 또 점차 사용량이 증가되면서 대구경의 단결정을 요구하게 되었으므로 정확한 congruent 조성의 정립이 더욱 중요한 문제로 떠오르게 되었다.

본 연구에서는  $\text{LiTaO}_3$  단결정의 congruent composition을 찾기 위하여 출발원료의  $\text{Li}_2\text{O}$  조성을 48.60, 48.63, 48.65, 48.68, 48.70 mole %일 때 Czochralski 법으로 단결정을 육성하고 용액의 조성이 강유전성 Curie 온도( $T_c$ )에 민감하게 변하는 사실에 근거하여 calibration curve를 그려 조성을 확인하였으며 결정의 조성분포는 육성된  $\text{LiTaO}_3$  단결정의 top과 tail 영역의 퀴리온도를 측정하여 그 차이로서 조성변동을 확인하고 가장 조성변동이 작은 조성으로부터 근사한 조성을 congruent 조성으로 결정하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 원료준비 및 $\text{LiTaO}_3$ 단결정 성장

Congruent 조성을 찾기 위하여, 우선  $\text{Li}_2\text{O}$ 와 퀴리온도와의 관계를 명확히 할 필요가 있으므로 출발원료로는  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ (99.99%),  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ (99.99%)를 사용하였으며 48.5에서 49  $\text{Li}_2\text{O}$  mole %까지 0.1 mole % 변화하여 각각의 시료를 충분히 혼합하고 1350°C에서 3 hrs 하소하여 다결정  $\text{LiTaO}_3$ 를 제조한 후 이리듬도가니에 넣고 유도가열법으로 용융하고나서 냉각한 후 임의로 세 곳을 채취하여 Curie 온도를 측정하여  $\text{Li}_2\text{O}$ 와의 관계를 plot하여 육성된 결정의 조성을 알기 위한 기준도표로서 이용하였다. 한편, 단결정 시편의 준비는 합성된 다결정  $\text{LiTaO}_3$ 을 이리듬(Ir)도가니(8(OD) X8(H))에 담아 유도가열법으로 용융하고 회전인상하여 단결정을 육성시키는 Czochralski 법(Fig. 1)을 사용하였다. 단결정 성장은 48.60, 48.63, 48.65, 48.67, 48.70  $\text{Li}_2\text{O}$  mole %로 칭량하여 1350°C에서 3 hr 하소한 분말을 각각 1800g씩 도가니에 넣

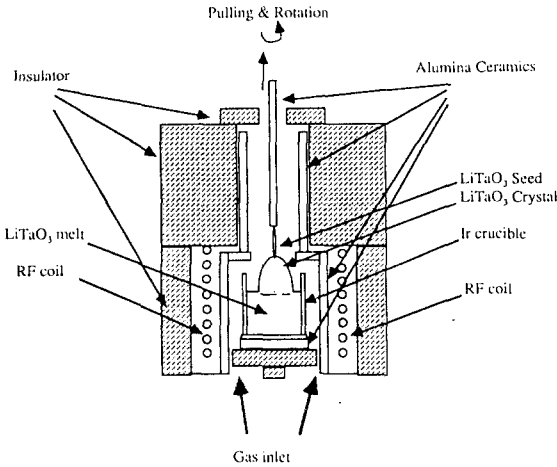


Fig. 1. Schematic of diagram furnace for Czocharalski Growth at LiTaO<sub>3</sub>.

Table 1. Crystal growth parameters

Growth direction	y-axis
Pulling rate	3.13 mm/h
Rotation rate	16 rpm
Atmosphere	N <sub>2</sub> (included a small amount O <sub>2</sub> )
Crucible	Ir(8cm OD×8cm H)
Initial charge	1800g
Grown crystal wt.	1000g
Crystal length	10cm
Crystal diameter	45mm

고 용융한 후 단결정 육성하였다. Table 1에 성장조건을 나타내었으며 결정성장을 시작하기 전에 도가니에 하소된 분말은 충분히 균질하게 용융되도록 용융된 후 용융점(m. p.: 1650°C)보다 10~20°C 높은 온도에서 1 hr 유지하고 나서 종자결정(seed crystal)을 용액에 dipping하여 회전 인상하였다. 성장된 단결정의 크기는 45mm(Φ)×100mm(L)였으며 무게는 ~1000g으로서 전체 1800g 중 55%에 해당하였다. 결정을 육성하고나서 냉각된 남은 용액으로부터 임의로 세 곳을 선택하여 남은 용액의 퀴리온

도를 결정하였으며 육성된 결정으로부터 top과 tail 부분을 각각 wafering하여 퀴리온도 측정용 시료로 사용하였다.

## 2.2. Curie 온도 측정

준비된 시료의 Curie온도 측정은 SETARAM사의 열분석 장비를 사용하였다. 표준 시료는 50mg의 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분말을 사용하였으며 측정 시료의 무게를 200mg으로 고정하고 준비된 시료를 분쇄하여 furnace 내부의 백금 셀(cell)에 넣고 공기중에서 승온속도 20°C/min로 700°C까지 가열하고 같은 속도로 상온까지 냉각하면서 그려진 케직의 승온과 냉각때에 발생된 급격한 열용량의 변화가 시작되는 온도 즉, 상온에서 자발분극(spontaneous polarization)을 갖는 강유전상태(ferroelectric)로 존재하다 온도가 증가함에 따라 어느 지점에서 자발분극이 사라지고 상유전상태(paraelectric)로 전이되는 온도를 측정하여 Curie 온도(T<sub>c</sub>)를 결정하였다. Fig. 2에는 본 실험에서 측정된 LiTaO<sub>3</sub>의 전형적인 DTA 케직을 보이고 있다. Curie 온도(T<sub>c</sub>)의 정확한 측정은 승온과 냉각시 변곡전과 후의 bass line 연장선이 교차되는 온도로서 확인할 수 있으며 같은 시료를 또 한번 측정하더라도 같은 결과로서 측정되었으므로 1회 측정한 결과를 data화 하였다. 측정값의 정확성을 기하기 위하여 온도에 대한 유전상수 측정방법으로 확인하였을 때, DTA법에 의한 Curie 온도측정과는 ±1°C이내의 차이가 있었다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. LiTaO<sub>3</sub>에서 Curie 온도와 Li<sub>2</sub>O 조성과의 관련성

LiTaO<sub>3</sub>는 상온에서 자발분극(spontaneous polarization)이 존재하는 강유전(ferroelectric) 상태에 있다가 온도가 증가할 때 어느 한 온도에서 갑자기 자발분극이 사라지는 상유전

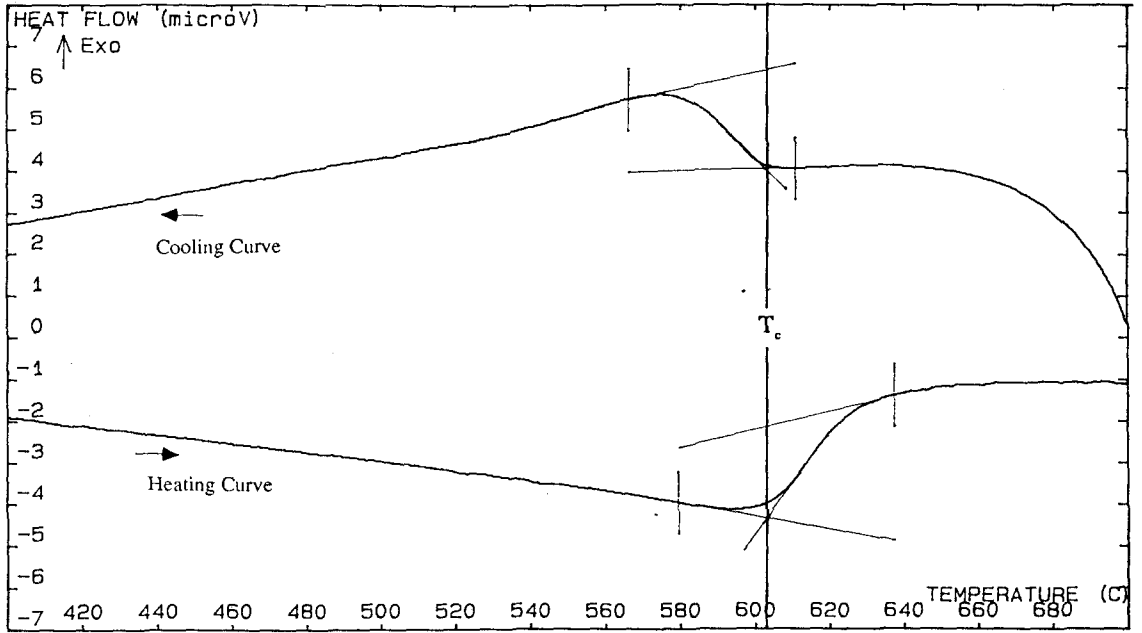


Fig. 2. Typical DTA curve for LiTaO<sub>3</sub> crystal.

(paraelectric)상태로 존재하게 되는데 이 전이 온도를 Curie 온도( $T_c$ )라고 한다. 이 전이온도는  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Ta}_2\text{O}_5$ 계의  $\text{LiTaO}_3$  고용체를 형성하는 영역에서 Li 양이 증가함에 따라 직선적으로 증가하게 되며 이 관계식은 육성된 결정의 조성을 결정하는 기초 data로 이용될 수 있다 [6]. 이미 보고된 data에서 Curie 온도 값이  $\text{Li}_2\text{O}$ 의 증가에 따라 직선적으로 증가하는 전체적인 경향은 같지만 보고자들마다 차이[2, 3]를 보인다. 그러나 이러한 차이는 측정방법의 차이 또는 시료처리에 기인한다고 보여지며 실제로 R. L. Barns와 S. Miyazawa의 data는 온도에 따른 유전상수 측정에 따른 퀴리온도 측정방법을 이용한 결과이나 1KHz, 10KHz로 측정주파수 범위가 달랐으며 측정시료도 하소한 세라믹 시료(1200°C), 초기용융한 시료로서 차이가 있었다. Fig. 3은 본 연구에서 측정된 data이다.  $\text{Li}_2\text{O}$  mole %와 Curie 온도( $T_c$ )와의 관계를 결정하기 위한 시료는 초기 용융한 시

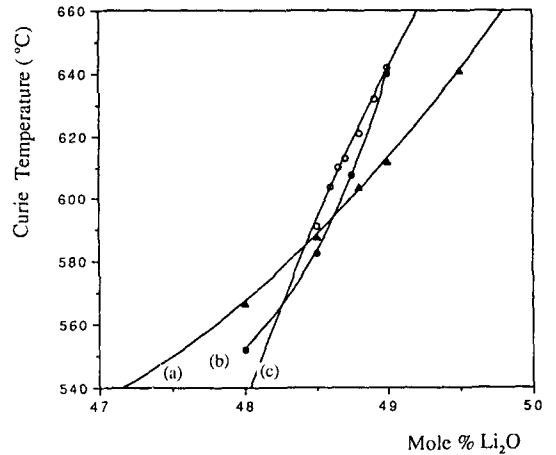


Fig. 3. The relationship( $T_c = -17.869C^2 + 1840.2C - 46623$ ) between Curie temperature ( $T_c$ ) and  $\text{Li}_2\text{O}$  composition ( $C$ ) (mole %) in  $\text{LiTaO}_3$ : (a) R. L. Barns, (b) S. Miyazawa, (c) current work.

Table 2. Crystal growth results

Composition (Li <sub>2</sub> O mole %)				Distribution coefficient (k)	
Liquid		Solid			
Initial	Final	Initial	Final	Initial	Final
48.600	48.466	48.641	48.534	1.000843621	1.001816455
48.630	48.534	48.643	48.586	1.000267325	1.001071414
48.650	48.650	48.648	48.651	0.999958890	1.000020555
48.670	48.670	48.655	48.599	0.999691805	0.998541195
48.700	48.734	48.658	48.626	0.999137577	0.997783888

편에서 수행 되었으며 DTA로 Curie 온도( $T_c$ )를 측정된 값으로 plot하였다. 보고된 data는 46 Li<sub>2</sub>O mole %에서 50 Li<sub>2</sub>O mole %까지 0.5 mole %씩 변화해가며 측정된 값의 data이고 본 실험에서는 보고된 data에 기초하여 congruent 조성에 근접되어 있는 48.5 Li<sub>2</sub>O mole %에서 49 Li<sub>2</sub>O mole % 영역까지 0.1 mole %씩 정밀하게 변화해가며 측정된 값의 data이다. 측정 data로부터 Curie 온도( $T_c$ )와 조성과의 관계식을 구하기 위하여  $T_c = a + bC + cC^2$ 식으로부터 least square fitting하였다. 결과적으로  $T_c$ 와 조성과의 관계는 다음과 같았다. 여기에서,  $T_c$ 는 Curie 온도(°C),  $C$ 는 Li<sub>2</sub>O mole %의 조성 그리고  $a, b, c$ 는 상수 값이다.

$$T_c = -17.869C^2 + 1840.2C - 46623 \quad (1)$$

### 3.2. LiTaO<sub>3</sub> 단결정에서 congruent조성의 결정

(1)식에 의거하여 각 조성에서 육성된 결정의 top과 tail 그리고 초기용액과 최종용액에서의 Li<sub>2</sub>O양을 결정하여 Table 2에 정리하였다. 분배계수 값은 액체상태(용액) 때 혼합이 완전하게 가깝고 고체상태(결정) 때 확산이 일어나지 않는다고 가정하고 (2)식에 의거하여 계산하였다.

$$k_0 = k_{eff} = C_s/C_l [6] \quad (2)$$

여기에서,  $k_0$ ( $k_{eff}$ )는 Li<sub>2</sub>O의 분배계수이고,  $C_s$ 와  $C_l$ 은 각각 결정과 용액에서의 Li<sub>2</sub>O의 농도이다. Table 2에는 결정성장 초기의 분배계수와 말기의 분배계수를 나타내었는데, 각각 정상고화방정식[7]  $C_s/C_l = k(1-g)^{k-1}$ 로 부터  $g=0$ , 0.55 일때였다. Li<sub>2</sub>O와 분배계수와의 관계를 Fig. 4에 plot하였다. 나타난 curve로부터  $k=1$ 이 되는 Li<sub>2</sub>O양은 48.65 mole %이며, 이 결과로부터 congruent 조성을 확인할 수 있다. 그러나 결정성장이 진행됨에 따라 분배계수의 변동을

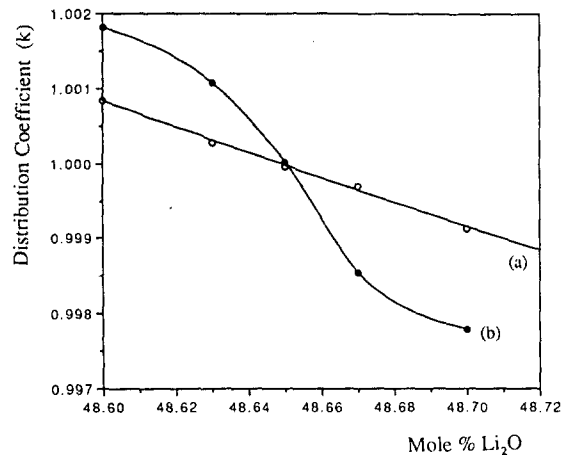


Fig. 4. The relationship between calculated distribution coefficient  $k$  and Li<sub>2</sub>O mole % in LiTaO<sub>3</sub> after crystal growth: (a) initial crystal/melt, (b) final crystal/melt.

볼 수 있으며 congruent 조성에서 벗어날수록 성장중에 분배계수의 변동이 심했으며 congruent 조성보다  $\text{Li}_2\text{O}$  양이 많아질수록 더욱 증가함을 확인하였다. 실제로 결정성장 중에 48.70 mole % 이상의 조성에서 결정육성은 매우 힘들었으며 성장되더라도 top과 tail의  $T_c$  차이가 크고 자주 균열이 일어났다. 결국,  $\text{LiTaO}_3$  단결정이 육성될 때 congruent 조성을 결정하기 위하여 초기와 말기의 분배계수가 직선적으로 일정한  $\text{LiNbO}_3$  단결정[6]과 비교해 볼 때,  $\text{LiNbO}_3$ 의 경우에는 육성된 결정에서의  $\Delta T_c$ 는 congruent 조성을 경계로 양(+)에서 음(-)으로 변화되는데[6, 8] 반하여 본 실험의 결과는 육성된 결정의  $\Delta T_c(T_{c(\text{Top})} - T_{c(\text{Tail})})$ 가 congruent 조성의 좌에서 우로  $\text{Li}_2\text{O}$  양이 변하여도 양(+)의 부호를 갖는 것으로 미루어 S. Miyazawa의 congruent 조성 근처에서 가상적인 상평형도[3]를 기초로 하면 결정 성장중에

solid-liquidus line의 변곡(anomaly)을 거치게 될 수도 있으며 변곡지점 이상의 조성에서는  $\Delta T_c$ 가 양(+)의 부호를 갖게 되며 결정성장됨을 추정할 수 있다. 이상의 가정에서 congruent 조성의 우측 영역에서는 결정육성이 어려운 dead zone이 존재하며 가능하면 congruent 조성과 그 이하의  $\text{Li}_2\text{O}$  조성영역에서 결정성장하는 것이 바람직하다. 이러한 가정은 본 연구에서 congruent 조성 이상에서 분배계수의 더욱 큰 변동이 일어난 결과의 결정육성이 어려운 점에 대한 설명으로 부족한 점이 있다. 그러나 분명한 것은 congruent 조성의 결정은  $\text{Li}_2\text{O}$  양이 작은 좌측으로 부터 추적해 가면 육성된 결정의  $\Delta T_c$ 의 차(difference)가 가장 작은 지점과 분배계수가  $k=1$ 이 되는 지점을 찾음으로 인해 확인될 수 있다. 이상, 본 연구에 의해 결정된 congruent 조성 48.65  $\text{Li}_2\text{O}$  mole %일 때의 초기용액과 결정성장 후의 top, tail

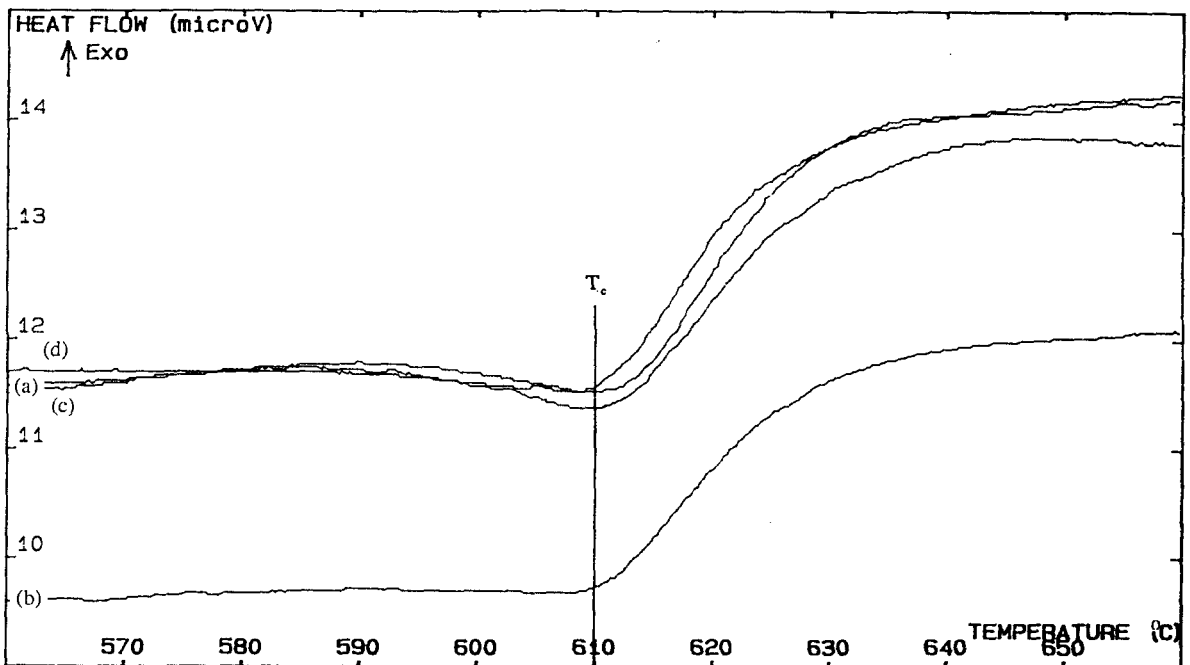


Fig. 5. Precision DTA curves for (A) initial melt, (B) final melt, (C) top crystal, and (D) tail crystal for growth from melt with initial 48.65 mole %  $\text{Li}_2\text{O}$  composition in  $\text{LiTaO}_3$ .

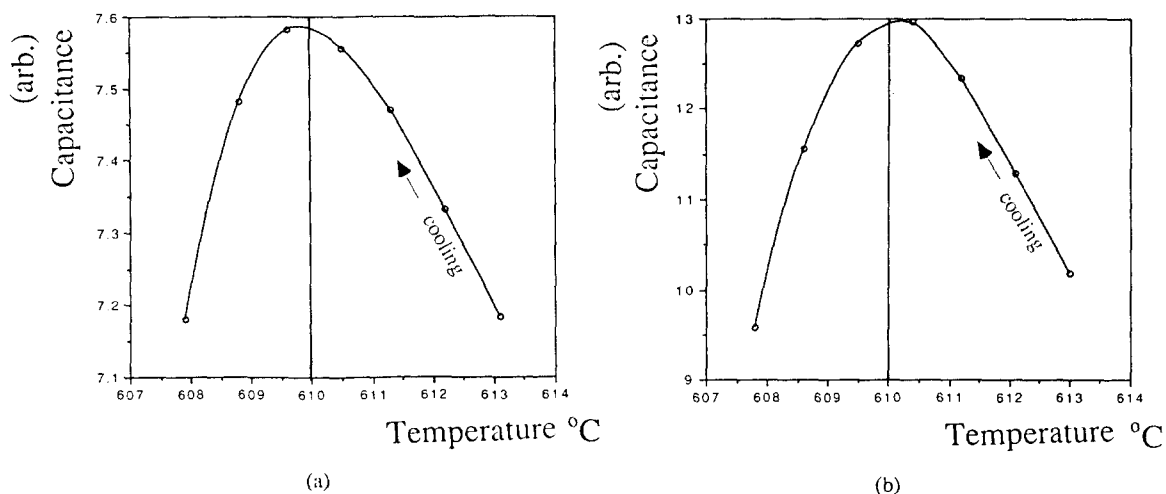


Fig. 6. Precision capacitance curves for (a) top crystal, (b) tail crystal for growth from melt with initial 48.65 mole % Li<sub>2</sub>O composition in LiTaO<sub>3</sub>.

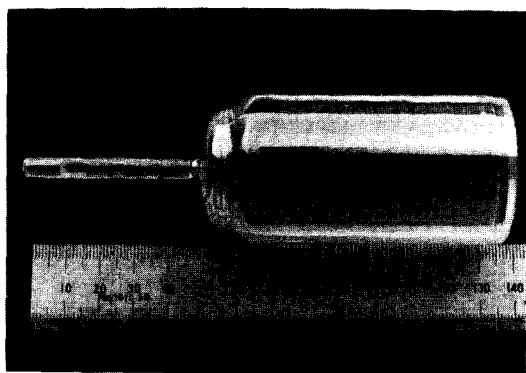


Fig. 7. LiTaO<sub>3</sub> single crystal(Y-axis) grown from the melt of 48.65 Li<sub>2</sub>O mole %.

crystal 그리고 말기용액에서 채취된 결정들의 DTA 궤적을 Fig. 5에 나타내었다. 각각의 시료의 Curie 온도( $T_c$ )는  $\pm 1^\circ\text{C}$ 이내에 존재하며 congruent 조성(48.65 Li<sub>2</sub>O mole %)일 때의  $T_c$ 는  $610^\circ\text{C}$ 로 확인되었다. Fig. 6에는 온도에 따른 capacitance 측정법(10KHz)으로 온도를 하강할 때 나타난 peak로부터 Curie온도를 측정 한 결과이다. 48.65 mole % Li<sub>2</sub>O조성에서 성장

된 LT 단결정의 top(a)과 tail(b) 모두  $610 \pm 0.5^\circ\text{C}$  이내에 존재하였으므로 DTA법에 의한 Curie온도 측정결과를 확인할 수 있었다. Fig. 7에는 본 실험에서 결정된 congruent 조성(48.65 Li<sub>2</sub>O mole %)으로부터 육성된 LiTaO<sub>3</sub> 단결정의 사진을 보였다.

#### 4. 결 론

LiTaO<sub>3</sub> 단결정의 육성에 있어서 congruent 조성의 결정은 device 성능과 결정의 생산 수율을 좌우하고 있다는 점에서 매우 중요하다. 본 연구에서는 Li<sub>2</sub>O와 Curie온도( $T_c$ )와의 관계를 plot하여  $T_c = -17.869C^2 + 1840.2C - 46623$ 의 관계식을 구하였으며 육성된 top, tail의 결정 그리고 육성 전 초기용액과 육성 후 말기용액에서의 Curie온도( $T_c$ )를 윗식에 의해 Li<sub>2</sub>O 조성을 계산하였다. ( $T_{c(\text{top})} - T_{c(\text{tail})}$ ),  $\Delta T_c$ 의 결과 그리고 분배계수  $k$  값이 1이 되는 조성으로부터 결정된 congruent 조성은 48.65 mole % Li<sub>2</sub>O였으며 그때의  $T_c$  값은  $610 \pm 1^\circ\text{C}$ 였다.

감사의 글

본 연구 수행에 도움을 주신 무기재료연구분야의 모든 분들께 감사를 표합니다.

참 고 문 헌

- [ 1 ] D. W. Rudd and A. A. Ballman, Solid State Technology, January, (1974)
- [ 2 ] R. L. Barns and J. R. Carruthers, J. Appl. Cryst.,3 (1970), 395
- [ 3 ] S. Miyazawa and H. Iwasaki, J. Crystal Growth, 10 (1971), 276
- [ 4 ] K. Yamada, T. Omi, S. Matsumura and T. Nishimura, Ultrasonic Symposium, (1984), 243
- [ 5 ] K. Yamada, H. Takemura, Y. Inoue, T. Omi and S. Matsumura, Japan J. Appl. Phys., 26-2 (1987), 219
- [ 6 ] H. M. O'bryan, P. K. Gallagher and C. D. Brandle, J. Am. Ceram. Soc., 68 (1985), 493
- [ 7 ] W. G. Pfann, Zone Melting in Crystal Growth and Chracterization edited by R. Ueda and J. B. Mulline, ch. 5 (1975), 53
- [ 8 ] S. K. Lee, S. H. Lee and E. P. Yoon, J. of Korean Asso. Crystal Growth, 1(2), (1991), 71