

## Halogen floating zone 법에 의한 $\text{LiTaO}_3$ 단결정 성장 I. $\text{LiTaO}_3$ 단결정 성장특성

류정호, 임창성\*, 오근호

한양대학교 세라믹공학과, 서울, 133-791

\*한양대학교 세라믹공정연구센터, 서울, 133-791

## $\text{LiTaO}_3$ single crystal growth by the halogen floating zone method

### I. Growth characteristics of LT single crystals

Jeong Ho Ryu, Chang-Sung Lim\* and Keun Ho Auh

Department of Ceramic Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

\*Ceramic Processing Research Center (CPRC), Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

요 약 Halogen type floating zone system을 이용하여 직경 6 mm, 길이가 20 mm인 조화 용융조성(congruently melting composition)의  $\text{LiTaO}_3$ (LT) 단결정을 성장시켰다. 최적의 분말 합성조건, 원료봉의 소결조건, 결정 성장조건을 확립하였다. 공기나 질소분위기에서는 결정성장이 불가능하였으나 아르곤 분위기에서는 안정한 형태의 용융대를 형성 및 유지할 수 있어서 결정성장이 용이하게 진행될 수 있었다. 성장된 결정으로 Laue back reflection pattern, 전이온도, 굴절률분포, 투과율을 측정하여 성장된 결정의 물성을 평가하였다. 성장된 결정의 부분별(top, body, tail) 전이온도 차가  $1^\circ\text{C}$ 로 측정되어 floating zone(FZ)법으로 성장된 LT결정이 조성적으로 균일함을 확인할 수 있었다.

Abstract  $\text{LiTaO}_3$  single crystals of congruently melting composition were grown by the halogen lamp type floating zone system. Calcination and sintering parameters for the growth were established. Optimum crystal growth conditions were investigated by a controlling of growth rates, rotation speeds and atmospheres. Based on the melting aspect and the shape of molten zone, stable conditions could not be found in air or  $\text{N}_2$  atmosphere.

However the growth stability in Ar atmosphere was more regular than that in air or N<sub>2</sub>. The grown crystals were characterized using Laue back reflection, Curie temperature, refractive index and transmittance. Curie temperature fluctuation in the section of the grown crystal part of top, body and tail was 1°C.

## 1. 서 론

LiTaO<sub>3</sub>(LT)는 Matthias와 Remeika에 의해 처음으로 강유전특성이 발견되고 Ballman에 의해 Czochralski(CZ)법으로 성장에 성공한 이후[1] 그 물성과 성장에 대한 많은 연구가 진행되어 왔다. 특히, LT는 X-cut 112.2 rotated Y방향으로의 surface acoustic wave(SAW)특성이 우수한 것이 발견된 후로, 초기에는 주로 SAW device로 사용되어 왔으나 현재에는 LT단결정의 우수한 압전성, 초전성 및 전기광학적 특성을 이용해 optical waveguide, electro modulator, infrared image sensor, infrared detector등으로 그 응용범위가 증가되고 있는 추세에 있다 [2-12]. 특히 높은 비선형 굴절계수( $d_{33} = 26 \text{ pm/V}$ )[13]와 LiNbO<sub>3</sub>(LN)에 비해 높은 광손상 저항성[14,15]때문에 solid state laser[16], second harmonic generation (SHG) device[17] 등의 비선형 광학재료로서도 각광을 받고 있다.

현재까지는 주로 CZ법에 의해 이리듐이나 백금-로듐 도가니를 사용하여 대구경의 LT 단결정이 제조되기는 하였으나[18-20], CZ법으로 LT단결정을 육성할 때에는 결정성장 과정에서 도가니를 사용함으로써 인한 도가니 물질의 오염 및 용액을 도가니속에 장시간 동안 유지하면서 발생하게 되는 Li<sub>2</sub>O의 휘발로 인한 결정내의 조성변동이 해결해야 할 문제점으로 남아있다. 이에 반해 halogen-FZ system은 halogen lamp에서 방사되

는 적외선의 집중가열에 의해 원료봉을 부분적으로 녹여 결정을 성장시키는 방식이기 때문에, 도가니 물질의 혼입을 방지할수 있고, 원료봉이 부분적으로 용융하면서 소량의 용액으로 결정성장이 이루어지기 때문에 물성변동이 CZ에 비해 적으며, 성장부위를 석영관으로 밀폐시키기 때문에 고순도 분위기에서 결정성장이 가능한 장점들이 있다[21-23].

따라서 본 연구에서는 zone melting[24]의 원리에 의해 결정성장과 함께 정제효과를 동시에 얻을수 있는 FZ에 의하여 CZ법에서 문제가 되는 도가니 물질의 오염을 막고 조성적으로 균일한 양질의 LT단결정 성장을 도모하였다. 결정성장속도, 상하축의 회전속도, 분위기 gas의 양 등의 여러 결정성장 변수들을 변화해 가면서 최적의 결정성장조건을 확립하고자 하였으며, X-ray diffraction (XRD), Laue back reflection, 전이온도, 굴절을 분포를 분석하여 성장된 결정의 제반 물성을 평가하였다.

## 2. 실험 과정

출발원료로서 일본 Rare Metallic사의 순도 4N(99.99%)의 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>분말을 조화용융조성(48.6 mol% Li<sub>2</sub>O : 51.4 mol% Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)으로 혼합하고 이를 20시간 불밀하여 건조시킨후 850°C에서 10시간 하소하여 LT 결정상을 갖는 원료분말을 합성하였다. 이

분말을 silicon rubber 재질의 mold를 이용해 원기둥 모양으로 성형한 후 1800 Kg/cm<sup>2</sup>의 압력으로 2분간 CIP하고, tube형 로에서 1450℃에서 10시간 소결하여 원료봉을 준비하였다.

종자결정과 직경 7 mm의 원료봉을 사용하여 일본 Asegi사의 FZ SS-10W 기종의 FZ system으로 결정성장 변수들에 따른 용융대의 모양을 관찰하면서 결정성장을 행하였으며, 성장방향은 Y축 방향으로 하였다.

본 연구에서는 FZ system이 허용할 수 있는 최대의 전류값을 100으로 정하고 사용중인 전류를 상대적으로 수치화한 power를 조절하면서 원료봉 용융 및 결정성장을 행하였다. 적정 power에서 원료봉 끝부분이 용융하여 형성된 용액에 종자결정을 접합시켜 안정한 용융대가 형성되도록 power, 상하축의 rotation speed, pulling rate를 조절하였으며 종자결정쪽으로 성장되는 결정이 원료봉의 크기에 근접하게 된 후부터는 성장조건을 일정하게 유지하여 주었다. 단결정 성장 과정에서 성장속도를 1-10 mm, 상하축의 회전속도를 3-25 rpm으로 변화시키면서 최적의 결정성장 조건을 확립하고자 하였고, 동시에 성장 분위기로서 air, N<sub>2</sub>, Ar gas에 따른 결정 성장양상 변화를 관찰하였다.

결정의 열응력과 기계적 강도를 높이기 위해 성장된 모든 단결정을 1200℃에서 24시간 공기분위기에서 열처리하였다. 열처리된 단결정의 상부와 중부, 하부를 두께 1 mm 정도로 절단하여 은전극을 형성시킨후 온도에 따른 유전율의 변화로부터 상유전상-강유전상 간의 상전이 온도를 측정하여 이를 비교함으로써 결정의 조성균일성을 조사하였다. 성장된 결정의 광학적 균일성을 조사하기 위해 두께 1 mm정도로 준비된 wafer의 한면은 1 μm 입도까지 연마하고, 한면은

SiC powder #400으로 가공하여 시편을 준비하였다. 준비한 시편을 PLASMOS사의 SD-1000 ellipsometer를 사용하여 wafer상의 굴절을 분포를 측정하였다. 성장된 결정을 약1 mm로 자른 시편양면을 1 μm까지 연마한후 PERKIN-ELMER 사의 Lamda9 UV/VIS/NIR Spectrophotometer로 근적외선 영역과 가시광선 영역의 투과율을 측정하였다.

### 3. 실험결과 및 고찰

#### 3.1. 원료분말의 합성과 원료봉 제조

20시간 동안 볼밀로 혼합한 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>와 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 출발원료로 LT합성반응중 나타나는 CO<sub>2</sub>의 중량감소를 Fig. 1의 DT-TGA graph에 나타내었다. 720℃ 근방에서 CO<sub>2</sub>의 분해가 거의 완료되어 800℃ 이상에서는 중량감소가 거의 없음을 알 수 있다. 따라서 720℃ 근방에서 LT의 합성반응이 이루어짐을 간접적으로 확인할 수 있었다. 그러나 750℃에서 10시간 하소한 분말로 XRD pattern(Fig. 2)을 분석한 결과 2θ = 28.32°, 28.9°, 36.7°,

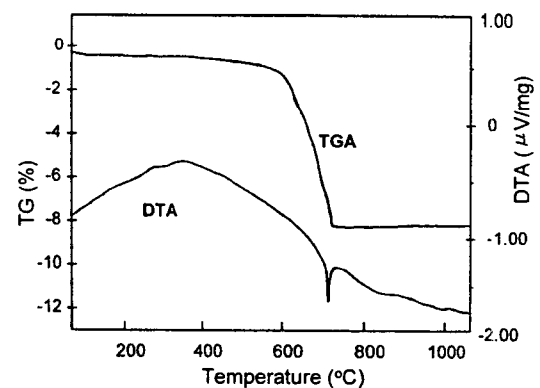


Fig. 1. DT-TGA graph of LiTaO<sub>3</sub> powders.

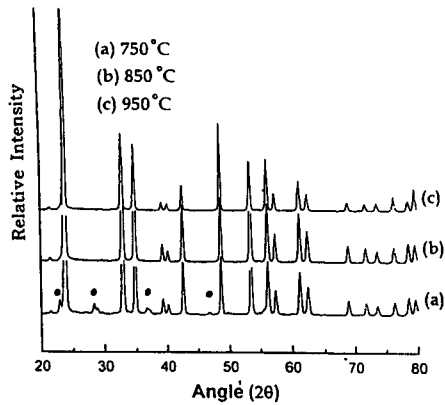


Fig. 2. XRD patterns of the LiTaO<sub>3</sub> powder synthesized at a temperature of (a) 750°C, (b) 850°C and (c) 950°C.

46.74°에서 아직 반응하지 않은 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>와 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 peak들이 나타났다. 이에 반해 850°C에서 10시간 하소한 분말에서는 미반응된 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>와 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 peak들이 사라지고 LiTaO<sub>3</sub>의 peak만이 나타나 합성반응이 완료되었음을 확인할 수 있었다.

원료봉의 소결상태는 결정성장시 원료봉의 균일하고 지속적인 용융에 따른 안정한 용융대의 형성여부에 직접적인 인자가 된다는 점에서 중요하다. 특히 적절한 강도를 지녀야 하며, 원료봉의 밀도를 높여 결정성장시 용융대의 크기 조절에 따른 결정의 직경 제어가 용이하도록 하여야 한다. LT원료봉의 경우 1450°C에서 10시간 소결한 원료봉이 소결상태가 가장 양호했으며 1500°C에서 2시간 소결한 경우에는 결정입계의 이상성장으로 소결이 끝난 후 단단한 외형을 유지하지 못하고 입계가 쉽게 분리되어 부서지는 양상을 나타내었다.

### 3.2. 최적 결정 성장조건 및 분위기의 영향

직경 7 mm의 소결한 원료봉으로 LT단결

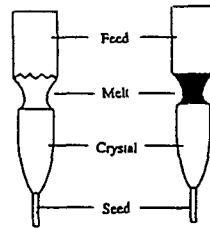
정을 FZ법으로 성장시켰다. LT는 용융점이 높고 열전도도와 적외선 흡수도가 낮기 때문에 원료봉이 녹아들어가는 양상이 상당히 불규칙적이었다. 특히 LT용액의 낮은 표면장력 때문에 용액의 양이 조금만 많아지거나 충격을 받아도 용액이 종자결정쪽으로 흘러넘치는 현상이 나타났다. LN을 성장시킬 경우에는 Pt suspender를 사용하여 용액의 안정성을 높일 수 있었으나[25], LT의 경우 녹는점이 1650°C 근방이기 때문에 Pt suspender의 사용이 불가능하였다. 따라서 본 연구에서는 결정 성장에 적절한 용융대를 형성하기 위한 power와, atmosphere gas의 양, pulling rate, rotation speed를 조절하여 용액의 안정성을 극대화하는데 노력하면서 실험을 진행하였으며 안정한 melt를 유지할 수 있는 최적의 성장조건을 실험적으로 확립하였다.

일반적으로 FZ system에서는 atmosphere gas가 결정성장 양상에 큰 영향을 미치는데 특히 본 실험에서는 초기에 원료봉이 녹기 시작하는 power와 결정이 안정적으로 성장하는 power, 또 원료봉의 용융양상, 용융대와 원료봉간의 계면양상이 atmosphere gas에 의해 결정적으로 영향을 받았다. Table 1에 atmosphere gas에 의한 여러 결정성장 양상들을 나타내었다.

공기나 N<sub>2</sub> 분위기에서는 LT의 용융점이라 판단되는 power 68 %보다 훨씬 높은 80-85 %에서 원료봉의 초기 용융이 가능하였고 초기용융 후 안정한 용융대를 유지하기 위해 68 %근처까지 파워를 급격히 내려야 했기 때문에 원료봉과 종자결정이 열충격을 받을 수 있었다. 또한 결정성장을 하는 도중에도 원료봉의 용융양상이 Table 1과 같이 불규칙적으로 나타나고 계면양상 역시 용액 쪽으로 오목한 형상을 띄었으며 용액이 원료

Table 1  
Shape of interface with grown parameters in N<sub>2</sub> and Ar

	N <sub>2</sub>	Ar
Melting power(%)	85	70
Power in growing(%)	73-74	69-70
Gas flow rate(L/min)	1-1.5	1-1.5
Feed/melt interface	Concave to melt	Almost flat
Shape of interface		



봉을 타고 도는 현상이 나타나 결정성장이 사실상 불가능하였다. 반면 Ar 분위기에서 결정성장을 시도하였을 때에는 원료봉의 초기 용융이 LT의 용융점 근처에서 가능하여 power의 심한 변동없이 결정성장이 가능하였다. 또한 성장도중 원료봉의 용융양상도 비교적 균일하게 이루어져 고액계면이 거의 평활한 양상을 나타내었다. 따라서 아르곤 분위기에서는 비교적 안정한 형태의 용융대를 형성 및 유지할수 있어서 결정성장이 용이하게 진행될수 있었다.

결정이 약 20 mm정도 성장된 후에는 성장속도를 높이고, power를 조금씩 낮추어 가면서 tailing을 행하였다. 그런데 LT의 경우에 특히 약간의 power감소에도 melt양이 급격히 줄어들어 원료봉이 용액과 접촉하는 면적도 급격히 줄어들었다. 따라서 용액이 결정의 전면적에 접촉하지 않고 바깥쪽을 타고 돌면서 요동하는 현상이 일어났으며, 이 과정에서 성장된 결정이 열충격을 받을 가능성이 높고, 실제로 냉각이 끝난후 tailing한 부분에서 균열이 생성되는 양상이 자주 관찰되

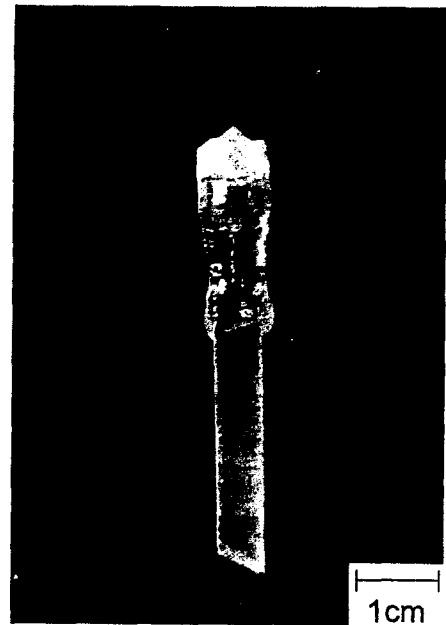


Fig. 3. A typical LiTaO<sub>3</sub> single crystal grown by the FZ method.

었다. Tailing이 끝난후 pulling을 정지시키고 일정한 gas flow rate에서 power를 1 %/hr씩 낮추어 가면서 cooling을 하였다.

성장된 결정은 Fig. 3과 같이 직경 6 mm,

길이 20 mm 였고 연한 갈색을 띄었으며 air 분위기에서 1200°C로 10시간 annealing후에는 색깔이 현저하게 없어졌다. 따라서 LT 결정의 색깔이 Ta 이온의 원자가 변화에 의한 것임을 추정할 수 있었다[26].

본 연구를 통해 확립한 최적의 결정 성장 조건은 다음과 같다.

- 결정 성장 속도 : 3.5 mm
- 상하축의 회전속도 : upper 16-18 rpm,  
lower 18 20 rpm
- 분위기 gas : Ar
- 아르곤의 유량 : 1 L/min

### 3.3. 성장된 결정의 물성평가

성장된 결정의 성장방향을 확인하기 위하여 Laue back reflection pattern을 분석한 결과, Fig. 4와 같이 Y축으로 성장된 LiTaO<sub>3</sub> 단결정임을 확인할 수 있었다. 성장된 결정의 body부분을 사용하여 상온에서 650°C까



Fig. 4. A laue X-ray back-reflection photograph of the LiTaO<sub>3</sub> crystal grown in the Y-axis orientation.

지의 온도변화에 따른 유전상수의 변화를 Fig. 5에 나타내었다. 온도가 증가함에 따라 590°C까지는 거의 유전상수의 변화가 없었으며 약 610°C에서 유전상수의 급격한 변화를 나타내어 전이온도가 610°C임을 확인하였다. 일반적으로 LT결정은 넓은 범위의 비화학양론 조성을 가질 수 있고, Li<sub>2</sub>O농도가 높아질수록 LT의 전이온도가 높은 것으로 알려져 있다[27]. 따라서 성장된 결정의 전이온도 차이에 의해 조성의 균일성을 판단할 수 있다. 육성한 결정에 있어서 top, body, tail 부분의 전이온도를 측정하였고 전이온도 변화가 1°C로 성장된 결정의 조성이 거의 균일함을 확인할 수 있었다(Table 2). 632.8 nm의 파장에서 wafer상의 25 point에서 가로와 세로 각각 0.7 mm, 0.6 mm의 간격으로 굴절율을 측정된 값을 Table 3에 나타내었다. 측정된 평균 굴절율값은 2.089였고, wafer상의 굴절율 변동치의 표준편차는 0.004였다. Fig. 6은 성장된 결정의 근적외선 영역과 가시광선 영역에서의 투과율을 나타낸 것으로 그림에서 보는 바와 같이 성장된 결정의 투과율이 75-80 %의 값을 나타내고

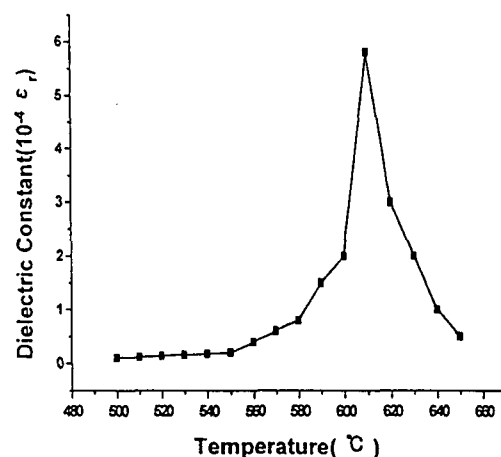


Fig. 5. Dielectric constant( $\epsilon_r$ ) vs temperatures of the LiTaO<sub>3</sub> wafer.

Table 2  
Curie temperature variations of the grown  $\text{LiTaO}_3$  crystals

Sample	Top(°C)	Body(°C)	Tail(°C)	$\Delta T_c$ (°C)
1	612	613	611	1
2	611	612	611	1
3	612	614	613	1.5
4	609	610	610	0.5

Table 3  
Refractive index fluctuations of the grown  $\text{LiTaO}_3$  wafer

Position(mm)	-1.2	-0.6	0	0.6	1.2
1.4	2.091	2.093	2.090	2.088	2.087
0.7	2.088	2.087	2.091	2.086	2.092
0	2.093	2.091	2.090	2.089	2.093
-0.7	2.087	2.089	2.089	2.090	2.089
-1.4	2.093	2.092	2.086	2.093	2.090

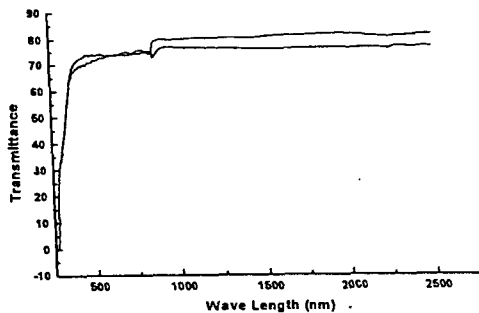


Fig. 6. Transmittance of the grown  $\text{LiTaO}_3$  wafer.

있음을 확인할 수 있었다.

#### 4. 결 론

Halogen floating zone법으로  $\text{LiTaO}_3$  단결정을 성장시켰다. 질소나 공기 분위기에서 성장을 시도하였을 때에는 안정한 용융대를 유지할 수 없었으나, 아르곤 분위기에서는

거의 평탄한 용액계면을 나타내어 안정된 결정성장을 도모할 수 있었다.

성장된 결정은 직경 6 mm, 길이는 약 20 mm 였고 연한 갈색을 띠었으며 공기분위기에서 1200°C로 10시간 annealing 후에는 그 색깔이 현저하게 없어져 성장된 단결정의 색깔이 산소 vacancy에 의한 것임을 확인할 수 있었다.

성장된 결정의 top, body, tail 부분의 전이온도 차이가 1°C로 조성이 균일한 결정임을 확인할 수 있었다. 결정 wafer상의 굴절률 변동치의 표준편차는 0.004였고, 근적외선 영역과 가시광 영역의 투과율은 75-80 % 였다.

#### 참 고 문 헌

- [ 1 ] A.A. Ballman, J. Am. Ceram. Soc. 48 (1965) 112.

- [ 2 ] H. Hirano, T. Fukuda, S. Matsumura and S. Takahashi, Proceedings of the 1st Meeting on Ferroelectric Materials and Their Applications, (1977) pp. 81-86.
- [ 3 ] T. Fukuda, S. Matsumura, H. Hirano and T. Ito, J. of crystal growth 46 (1979) 179.
- [ 4 ] H. Hirano, Ferroelectrics 27 (1980) 151.
- [ 5 ] R.T. Smith, Appl. Phys. Lett. 11 (1967) 146.
- [ 6 ] A.M. Glass, Phys. Rev. 172 (1968) 564.
- [ 7 ] P.V. Lenzo, E.H. Turner, E.G. Spencer and A.A. Ballman, Appl. Phys. Lett. 8 (1966) 81.
- [ 8 ] W.B. Spillman, N.A. Sanford and R. A. Soref, Opt. Lett. 6 (1983) 497.
- [ 9 ] J.L. Jackel, Appl. Opt. 19 (1980) 1996.
- [10] Q. Chen, Y. Chiu, D.N. Lambeth, T. E. Schlesinger and D.D. Stancil, J. Lightwave Technol 12 (1994) 1401.
- [11] M. Okuyama, Y. Togami, J. Ohnishi and Y. Hamakawa, Ferroelectrics 91 (1989) 127.
- [12] E. H. Putley, Infrared Phys. 20 (1980) 149.
- [13] S. Thaniyavarn, T. Fundakly, D. Booher and J. Moe, Appl. Phys. Lett. 46 (1985) 933.
- [14] R.C. Miller and A. Savage, Appl. Phys. Lett. 9 (1966) 169.
- [15] K. Yamamoto, K. Mizuuchi, K. Takeshige, Y. Sasai and T. Taniuchi, J. Appl. Phys. 70 (1991) 1947.
- [16] C. Baron, H. Cheng and M.C. Gupta, Appl. Phys. Lett. 68 (1996) 481.
- [17] K. Mizuuchi and K. Yamamoto, Appl. Phys. Lett. 60 (1992) 1283.
- [18] S. Miyazawa and H. Iwasaki, J. Cryst. Growth 10 (1971) 276.
- [19] Y. Fujiro, H. Tsuya and K. Sugibuchi, Ferroelectrics 2 (1971) 113.
- [20] S. Matsumura, J. Cryst. Growth 51 (1981) 41.
- [21] J.H. Ryu, C.S. Lim and K.H. Auh, Proceedings of the 12th KACG Technical Meeting and 4th Korea-Japan Electronic Materials Growth Symposium edited by K.H. Auh, K.C. Shin, C.S. Lim and D.H. Yoon, Seoul (1997) p.171.
- [22] J.H. Ryu, C.S. Lim and K.H. Auh, Proceedings of the 3rd Okinaga Symposium on Materials Science and Engineering Serving Society, Chiba (1997) p.104.
- [23] J.K. Choi and K.H. Auh, J. Mat. Sci. 31 (1996) 643.
- [24] W.G. Pfann, AIME 194 (1952) 747.
- [25] K. Kitamura, S. Sawada, S. Kimura and M. Gobbels, 9th Intern. Conf. on Crystal Growth (ICCG-9), Sendai, (1989).
- [26] O.F. Schirmer, O. Thiemann and M. Wöhlecke, J. Phys. Chem. Solids 52 (1991) 185.
- [27] R. L. Barns and J. R. Carruthers, J. Appl. Crystallogr. 3 (1970) 395.