

## 홀로그래피 소자재료 $\text{LiTaO}_3$ 단결정 성장

김병국, 윤종규

서울대학교 재료공학부, 서울, 151-742

## Growth of $\text{LiTaO}_3$ and Fe doped- $\text{LiTaO}_3$ single crystal as holographic storage material

Byung-Kuk Kim and Jong-Kyu Yoon

School of Materials Science and Engineering, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea

요 약  $\text{LiTaO}_3$  단결정은 SAW(Surface Acoustic Wave) filter용 기관용 소재로 사용되며, 초전 효과를 이용한 적외선 센서, 광전 효과를 이용한 광전소자 및 광굴절 효과를 이용한 광 기억소자로도 응용되고 있다. 특히 광굴절 효과를 이용한 광 기억소자의 개발에 있어서 Fe와 같은 전이금속 불순물이 첨가된 고품위  $\text{LiTaO}_3$  단결정과 재료의 광굴절 특성의 향상이 크게 요구되고 있는 실정이므로 본 연구에서는 Czochralski법을 이용하여 광 소자용 순수한  $\text{LiTaO}_3$  단결정과 Fe를 불순물로 첨가시킨  $\text{LiTaO}_3$  단결정을 성장시켰으며 성장된 결정들에 대하여 광 투과 및 흡수스펙트럼을 분석하였다.  $\text{Li}_2\text{O}$  조성을 48.0~49.0 mole%까지 변화시킨 초기 용융액을 DSC법을 이용하여 Curie 온도를 측정된 결과  $\text{Li}_2\text{O}$  조성이 증가함에 따라 curie 온도가 568°C에서 637°C까지 크게 증가하여 0.1 mole%  $\text{Li}_2\text{O}$ 의 조성차이에 7°C 정도의 curie 온도의 변화를 나타내었으며, 성장된 결정에서  $\text{Li}_2\text{O}$  조성의 변화는 성장 길이방향으로 0.01 mol%, 반경방향으로 0.0028 mol% 이내의 전체 결정내 조성이 균일한 z- $\text{LiTaO}_3$  단결정을 획득하였다. 한편 Fe를 첨가시킨  $\text{LiTaO}_3$  결정의 경우 Fe 농도 0.1 wt%당 7.5°C의 Curie 온도 증가를 확인하였다. 또한 성장된 결정들은 광 투과스펙트럼을 분석한 결과 광소자로 응용하기에 충분한 78 % 정도의 우수한 투과율을 보였다.

Abstract The single crystal of the  $\text{LiTaO}_3$  has large electro-optic effects, so it is applied to optical switch, acousto-optic deflector, and optical memory device as hologram using photorefractive effect. In this study, optic-grade undoped  $\text{LiTaO}_3$  and Fe: $\text{LiTaO}_3$  single crystals were

grown by the Czochralski method and optical transmission and absorption spectrums were measured in the wavelength of UV-VIS range. The curie temperature was determined with DSC and by measuring capacitance for the grown undoped crystal and ceramic powder samples of various Li/Ta ratio. In case of having a 48.6 mol%  $\text{Li}_2\text{O}$  as a starting Li/Ta ratio, the results of concentration variations were below 0.01 mol%  $\text{Li}_2\text{O}$  all over the crystal, so it was confirmed that  $\text{LiTaO}_3$  single crystals were grown under congruent melting composition having optical homogeneity. The curie temperature of the  $\text{Fe}:\text{LiTaO}_3$  crystal was increased with increased doped Fe concentrations; by the ratio of  $7.5^\circ\text{C}$  increase per Fe 0.1 wt%. Also, the optical transmittance was about 78 %, which was sufficient for optical device.

## 1. 서 론

미래의 정보통신의 수단으로 광을 이용한 새로운 소재의 개발의 관점에서 산화물 단결정은 압전, 초전, 광학특성 등이 우수하여 여러 분야에서 많은 응용이 이루어지고 있다. 산화물 단결정 중 본 연구에서 다룬  $\text{LiTaO}_3$  단결정은 SAW(Surface Acoustic Wave) filter용 기관용 소재로 사용되며, 초전 효과를 이용한 적외선 센서, 광전 효과를 이용한 광전소자 및 광굴절 효과를 이용한 광 기억소자로도 응용되고 있다.

$\text{LiTaO}_3$ 의 강유전성은 1949년 Matthias, Rempeika에 의하여 처음 발견되었으며[1], Megaw[2], Shioaki[3]등에 의하여  $\text{LiTaO}_3$ 의 결정구조가 밝혀지고 curie 온도를 전후하여 양이온의 변위이동에 의하여 강유전 성질을 띤다는 사실이 확인되었다. 1960년대에 들어서면서  $\text{LiTaO}_3$ 의 강유전적 성질 뿐만 아니라 광학적 응용에 관한 관심이 고조되고 있던 중에 Ballman[4]은 대형 단결정을 비교적 용이하게 얻을 수 있으며 대량생산이 가능하다는 큰 장점을 가진 Czochralski방법을 이용하여 단결정 성장에 성공하였다. 이후  $\text{LiTaO}_3$  단결정 성장 및 물성에 관한 연구는 활발히 행하여져, Iwasaki[5]등은 단결정 성장과 유

전적 성질에 대하여 발표하였고, Brandle[6]은 Czochralski법에서 load cell을 부착한 무게측출방식을 이용하여 자동직경제어를 한 결과 압전소자 응용목적의 38 mm 대구경 단결정을 성장하였으며 Slobodnik[7]등은 압전소자의 주요 물성들인 전기기계결합계수, 지연시간온도계수등의 측정결과를 보고하였다. 압전소자에 관한 연구 뿐만 아니라 전기광학  $\text{LiTaO}_3$  단결정의 소자화에 관한 연구는 1970년대부터 활발히 진행되어 1974년에는  $\text{LiTaO}_3$  단결정에 Ti를 증착하여 광도파로로서의 가능성을 보여주었다. 이후 지금까지 20여년동안 미래의 광정보 통신을 위한 소자의 응용 실험이 많이 행하여졌으며 광변조, 광주파수 변조, 광스위치, 광서터, 광전압센서 등에 이용 가능성이 확인되었다[8-10]. 특히 광을 이용한 정보처리에 대한 연구 중에는 결정의 광굴절 효과(photorefractive effect)를 이용한 광 기억소자에 관한 연구는 매우 활발하게 진행되어 왔다. 그러나 광 변조기, 광 스위치, 광 도파로, 홀로그램 등 광 신호처리 소자로의 응용에는 결정의 조성 균일성과 함께 내부 균열과 결함이 없어야 하며, 소자로 주로 사용되는 파장대인 가시광선 영역내에서 75 % 이상의 광 투과도를 소유하는 광소자급  $\text{LiTaO}_3$  단결정이 필수적이다. 위와 같이

성장시킨 결정의 제한성때문에 광소자급 Li-TaO<sub>3</sub> 단결정은 압전 효과를 이용한 압전용 단결정보다 훨씬 높은 수준의 결정성장 기술이 요구되지만 지금까지의 LiTaO<sub>3</sub>의 결정성장은 압전소자용 대구경 단결정 성장에만 그 중요성을 두고 연구가 되어 온 반면, 비록 결정의 직경은 작더라도 광 투과도나 결정내 조성 균일성과 같은 관점을 고려한 광소자에 응용 가능한 LiTaO<sub>3</sub> 결정성장에 관한 연구는 미비한 편이다. 특히 국내의 연구동향은 LiTaO<sub>3</sub>의 결정성장에 대해서는 비교적 연구가 진행되어 왔지만 단결정의 성장에만 국한되어 왔을 뿐 광소자급 단결정을 성장시키는 체계적인 연구는 확립되어 있지 않으며, 광 기억소자와 같은 소자의 응용 면에서 실제 필요한 결정인 Fe와 같은 전이금속이 불순물로 첨가된 LiTaO<sub>3</sub> 단결정이 크게 요구되고 있으나 이와 관련된 결정성장에 관한 연구는 전무한 실정이다. 따라서 본 연구에서는 우선적으로 Czochralski 공정에서 결정의 질에 가장 큰 영향을 미치는 인자들인 로내 온도분포와 함께 성장속도, 결정의 회전속도, 냉각속도 등을 적절하게 조절하여 직경 1 inch의 광소자응용급 undoped LiTaO<sub>3</sub> 및 홀로그래피의 기본원리인 광굴절효과를 일으키는 전이금속 Fe를 불순물로 첨가시킨 고품위 광소자급 Fe:LiTaO<sub>3</sub> 단결정의 최적 성장조건을 확립하였다. 또한 성장결정의 열시차분석법과 capacitance 측정법을 이용한 curie 온도의 측정을 통하여 합치용융조성을 결정하는 연구를 행하였으며 Fe 불순물의 농도에 따른 curie 온도값을 측정하고, 성장결정내 curie 온도의 변화 양상을 통하여 성장된 결정의 조성 균일성을 확인하였다. 한편 UV-VIS 영역에서의 분광실험을 행하여 성장결정의 광 투과도와 Fe 불순물의 농도에 따른 흡수밴드를 측정하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1. LiTaO<sub>3</sub> 및 Fe:LiTaO<sub>3</sub> 단결정 성장

Czochralski법에 의한 단결정 성장은 로내의 적당한 온도 구배와 정교한 온도 조절이 필요하며, 결정의 인상 속도 및 회전 속도 등이 결정 성장과 성장된 결정의 물성에 큰 영향을 미치게 된다. 본 실험에서 사용한 단결정 성장장치는 Thermal Technology사에서 제작한 Group 7000모델로서 크게 로를 포함한 챔버, CRYSTAR 7000 모델의 결정 인상장치와 자체 제작한 도가니 인상장치, 온도와 분위기 등을 조절하는 그 외 부대장비 그리고 로에 일정한 전압을 공급하게 하는 자동전압 조정기와 같이 네부분으로 구성되어 있다. 실제 결정이 성장되는 영역인 로의 경우 주 열원 이외에 sub-heater를 설치하여 성장시 고액계면에서의 온도구배 조절과 결정의 균열을 막도록 이루어졌으며, 두 개의 열원 사이의 alumina baffle의 높이, 두께, 구멍의 크기 등을 조절하여 최적의 온도구배를 획득하도록 하였다. 인상장치는 저속 인상모터와 고속 인상모터 그리고 결정의 회전모터로 이루어져 있으며, 인상 속도는 0.001~1000 inch/min의 광범위의 속도 조절이 가능하고 이동된 위치의 정확도는  $5.08 \times 10^{-6}$ 을 가진다. 회전모터의 경우 0.001에서 100 rpm까지 조절이 가능하다.

그리고 결정의 인상장치 외에 챔버 하부에 저속의 도가니 인상모터를 설치하여 결정이 성장함에 따른 고액 계면이 낮아짐을 보상하였다

원료분말은 Johnson Matthey사의 99.9998% 고순도 Lithium Carbonate와 99.9995%의 Tantalum Oxide 분말을 시작 원료로 하여 성장시키고자 하는 Li/Ta비로 하소(calcina-

tion)하였다. 우선 원료 분말을 각각 건조용 오븐에서 150°C, 24시간 건조한 다음 원하는 Li/Ta비로 칭량하고 ball mill을 이용하여 고온에서 모두 타 버려 용액에 불순물로 작용하지 않는 유기물인 테프론 볼과 함께 약 48시간 정도 분말분쇄 및 혼합작업을 행하였다.

종자정은 성장된 결정에서 저속 다이아몬드 절단기를 사용하여 5×5 mm의 z면과 길이 30 mm의 직육면체 모양으로 절단하여 사용하였으며, 직경 8φ 알루미늄 봉에 0.5 t의 Pt-Rh30 %선으로 감아서 고정시켰다.

직경 50 mm, 높이 50 mm의 이리듐(Ir) 도가니에 하소 과정을 거쳐 LiTaO<sub>3</sub> 화합물로 합성된 분말을 채우고 완전히 용해시키는 작업을 반복하여 용융물이 도가니의 80 % 정도가 되도록 한 후 종자정을 담그고 shouldering을 통하여 직경 1 inch의 결정을 생성시킨 후 body growing 과정에서 결정의 인상 및 회전속도와 노내 온도분포와 같은 성장변수의 미세한 조절을 통하여 4.5 cm의 길이로 직경이 균일하며 결함이 없는 결정을 성장시켰다.

## 2.2. 광투과율 및 흡수밴드측정

성장된 LiTaO<sub>3</sub> 및 doped LiTaO<sub>3</sub> 결정들의 UV-VIS 흡수 스펙트럼을 Varian사의 Cary 5E UV-VIS spectrophotometer를 사용하여 상온에서 파장 200~3000 nm 영역에서 측정하였다. UV-VIS spectrophotometer는 광흡수, 투과, 반사와 같이 분광을 이용한 광물성 연구에 많이 사용되는 장비인데 본 연구에서는 스펙트럼의 측정은 전 영역을 1 nm/sec의 스캔 속도로 측정한 후 흡수 피크가 많이 일어나는 200~1500 nm 사이의 영역을 반복 측정하여 데이터를 구하였다. 이때 시편은 결정의 a면을 0.3~0.4 mm 두께로 제작하여 1

μm 와 0.25 μm의 다이아몬드 페이스트를 사용하여 경면연마하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. LiTaO<sub>3</sub> 단결정의 성장

Fig. 1은 출발원료의 조성을 Li/Ta비가 0.95인 48.7 mole% Li<sub>2</sub>O의 조성으로 하여 800°C에서 1400°C까지 하소온도를 변화시키면서 각 온도에서 2시간동안 하소를 행한 후, 하소과정 중에 발생하는 CO<sub>2</sub> 휘발 이외의 무게감소는 Li<sub>2</sub>O의 휘발이라고 가정하고 계산된 Li<sub>2</sub>O mole%을 나타낸 것이다. 800°C에서 2시간 하소 한 결과 48.7 mole%에서 48.68 mole%로 아주 미량의 Li<sub>2</sub>O 조성의 감소가 있었고 하소 온도가 1200°C이상인 경우 Li<sub>2</sub>O의 조성이 급격하게 감소됨을 알 수 있었다.

Li<sub>2</sub>O 조성의 감소를 최소화하는 하소온도와 그 온도에서의 유지시간을 정확하게 예측

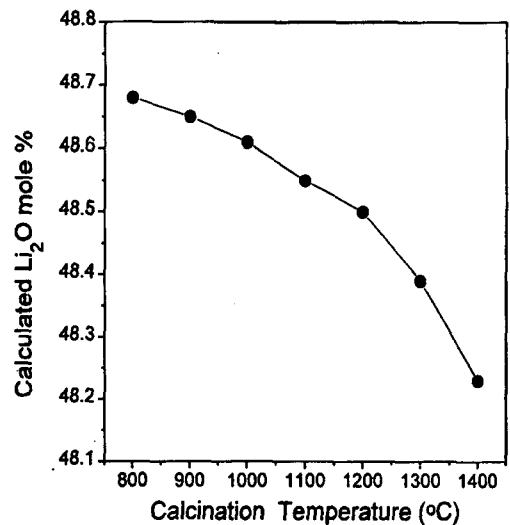


Fig. 1. Variation of the calculated Li<sub>2</sub>O mol% with calcination temperature.

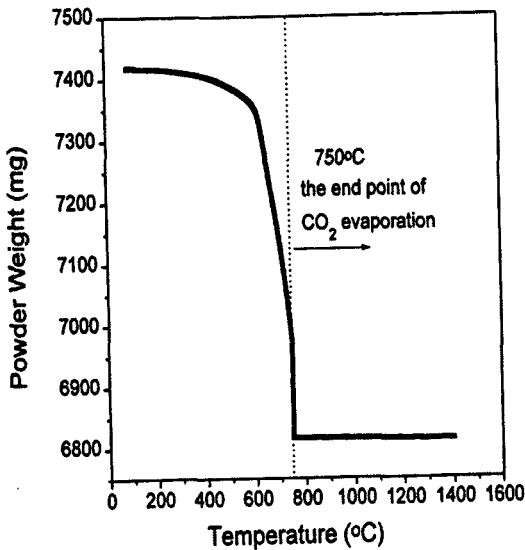


Fig. 2. Weight variation of the Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> mixing powder with temperature.

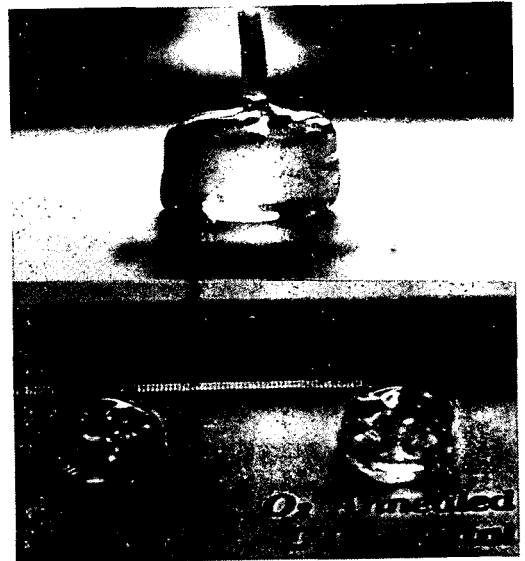


Fig. 3. Photograph of grown undoped z-LiTaO<sub>3</sub> single crystal.

하기 위하여 TGA 실험을 행한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 각 하소온도에서 계산된 Li<sub>2</sub>O 조성의 결과에 따라 TGA 실험에서는 초기 원료분말을 장입하고 승온한 후 750°C에서 유지하고 다시 1400°C까지 7°C/min로 승온하여 온도를 유지하면서 전 공정에서의 무게감소 상황을 측정하였다. 실험 결과 600°C가 지나면서 CO<sub>2</sub>의 급격한 휘발이 시작되어 750°C에서 2시간정도 유지시 CO<sub>2</sub>의 휘발이 즉 하소 과정이 완전히 끝남을 알 수 있었다. 따라서 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>와 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 분말을 합성하여 LiTaO<sub>3</sub> 분말을 만드는 과정에서 750°C의 하소 온도와 2시간의 유지 시간으로 Li<sub>2</sub>O의 휘발없이 출발원료와 같은 조성의 LiTaO<sub>3</sub> 분말을 얻을 수 있었으며 하소 후 분말을 XRD로 상분석을 한 결과 얻고자 하는 LiTaO<sub>3</sub>상을 정확히 얻을 수 있었다 (Fig. 4).

Fig. 3은 성장된 z-LiTaO<sub>3</sub> 단결정의 사진이다. 성장된 결정의 shoulder부분에서는 3개의 주 ridge와 3개의 부 ridge가 나타났다가

body 성장이 시작되면서 shoulder의 주 ridge는 사라지고 3개의 부 ridge에서 body ridge가 나타나서 계속 유지되었다. 이는 Nizeki [11]등이 보고한 바와 같이 성장방향인 z축 방향으로 3-fold 대칭요소가 있음을 보여준다. 성장된 결정은 짙은 노란색을 띄었으며 이는 성장 분위기가 산소가 부족한 Ar 가스 분위기로 인하여 산소 부족현상이 일어나 나타나는 색깔로 생각되며, 성장된 결정을 1000°C의 산소 분위기에서 8시간 정도 열처리를 한 결과 그림에서 보듯이 투명도가 뛰어난 직경 25 mm, 성장방향 길이 40 mm의 LiTaO<sub>3</sub> 단결정을 얻었다.

Table 1에 z-LiTaO<sub>3</sub> 단결정의 최적 성장조건을 정리하였다. Table 1에서의 인상 속도는 body성장에서의 인상 속도를 나타낸 것이며 shoulder부위의 성장 시에는 인상 속도를 2~3 mm/hr로 낮추고 계면의 온도도 1~2°C 정도 낮추었다. 도가니의 경우 Pt-Rh 도가니를 사용하지 않고 Ir 도가니를 사용하였는데

이는 고온에서 Rh의 용액으로의 혼입을 방지하기 위해서이며, Ir 도가니의 경우 산소 분위기에서 사용할 경우 산화친화력이 크기 때문에 도가니의 손상이 우려되므로 전 성장과정에서 Ar 가스를 계속 흘려주어 불활성 가스 분위기를 유지하였다.

성장된 결정이 LiTaO<sub>3</sub> 상임을 확인하기 위하여 결정을 분말화하여 XRD로 상분석한 결과를 초기원료의 XRD 분석 결과와 비교한 것을 Fig. 4에 나타내었으며, 결정을 성장방향에 수직하게 자른면에 대하여 배면 반사 Laue사진을 Fig. 5에 나타내었다. 이로부터 성장된 결정은 3-fold 대칭성을 가진 단결정이며 성장방향이 z축임을 확인할 수 있었다.

한편 Fe 불순물 첨가농도를 0.01 wt%, 0.05 wt%, 0.1 wt%, 0.35 wt%, 0.5 wt%와 같이 변화시키면서 LiTaO<sub>3</sub> 결정을 성장시켰다. Fig. 6에서 보듯이 0.01 wt% Fe 첨가의 경우 결정의 색깔이 짙은 노란색과 옅은 붉은색 중간 정도의 결정을 얻었으며, 첨가된 Fe의 농도가 증가할수록 색은 계속 짙어져서 Fe 0.5 wt%: LiTaO<sub>3</sub> 결정의 경우 짙은 검붉은 색의 결정이 성장되었다. Fe를 불순물로 첨

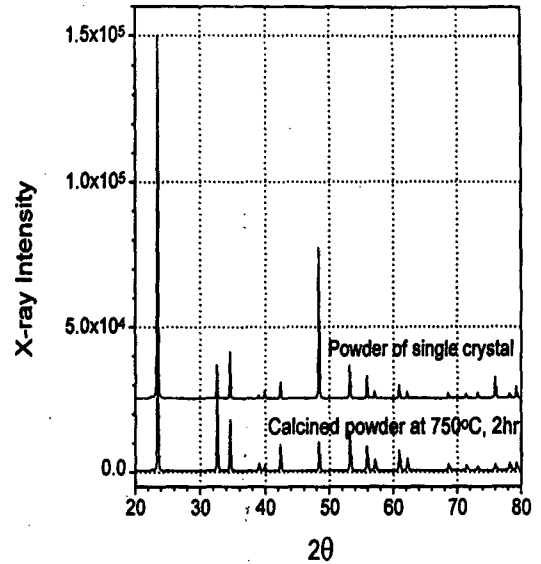


Fig. 4. Comparison with calcined and grown crystal powder through XRD analysis.

가시킨 경우 shoulder 부분의 성장에서 비대칭적인 형상을 확인하였다. 이는 undoped LiTaO<sub>3</sub> 결정에서는 나타나지 않던 현상으로 Fe 불순물이 격자내 양이온 자리로 치환될 때 격자 불일치 현상이 일어남으로 인하여 나타나는 현상으로 간주되며, Fe의 농도가

Table 1

Optimum growth conditions of undoped and Fe doped LiTaO<sub>3</sub> single crystal

Growing condition	z- LiTaO <sub>3</sub>	Fe:z- LiTaO <sub>3</sub>
Starting Li/Ta ratio	48.6:51.4	48.6:51.4
Growing speed (mm/hr)	5	3
Rotation speed(rpm)	17	25
Growing temperature(°C)	1703	1695
Vertical gradient(°C/cm)	25	25
Radial gradient(°C/cm)	< 5	< 5
Crystal diameter(mm)	25	25
Crucible	Ir	Ir
Crucible diameter(mm)	50	50
Atmosphere	Ar	Ar



Fig. 5. Back reflection Laue pattern of z plane.

증가할수록 shoulder 부분에서의 비대칭 성장 현상은 더욱 심화되었다. 이러한 초기 비대칭 성장은 Fe 0.05 wt% 이상의 불순물 농도에서는 body 부분의 성장시에도 영향을 미쳐 비대칭 성장으로 인하여 결정의 무게중심이 결정의 회전 과정에서 계속 이동함에 따라 사선 방향으로 결정이 비뚤어진 채로 계속 성장하였다. Table 1의 Fe:LiTaO<sub>3</sub> 결정의 성장조건에서 보듯이 성장온도와 인상 속도를 undoped LiTaO<sub>3</sub> 성장에서보다 낮춤으로써 결정성장시 0.1 wt% Fe 농도까지는 body 부분에서의 비대칭 성장을 어느 정도 완화할 수 있었지만 그 이상의 농도에서는 직경이 균일하며 3-fold 대칭을 소유하는 결정을 획득하기 어려웠다.

성장된 결정에 대하여 전 영역에 걸쳐 조성의 분포가 균일한지, 즉 초기 출발원료의 합치용융조성 여부에 대하여 DSC와 capacitance 방법을 이용하여 LiTaO<sub>3</sub>의 Curie 온도를 측정함으로써 간접적으로 성장결정의 조성을 확인하였다. LiTaO<sub>3</sub>는 온도가 상승함에 따라

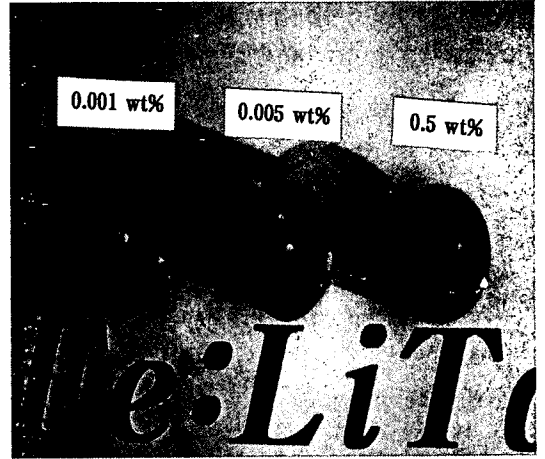


Fig. 6. Photographs of grown Fe:z-LiTaO<sub>3</sub> single crystal in various Fe concentrations (0.01 wt% Fe, 0.05 wt% Fe, 0.5 wt% Fe).

쌍극자들이 한 방향으로 정렬된 강유전 상태에서 쌍극자 모멘트가 0이 되는 상유전 상태로 전이되는 점이 존재하게 되는데 이 점을 curie 온도(T<sub>c</sub>)라고 한다. LiTaO<sub>3</sub>와 같은 재료의 경우 조성과 curie 온도 사이에는 뚜렷한 연관관계가 존재하는데, LiTaO<sub>3</sub>의 46.0~50.0 mole% Li<sub>2</sub>O의 고용체 범위에서 curie 온도가 525°C에서 690°C까지 큰 폭의 변화가 있으며 Li<sub>2</sub>O의 조성이 감소할수록 curie 온도가 낮아지는 현상을 이용하며 성장된 결정의 curie 온도를 측정하여 결정내 조성의 균일성을 간접적으로 확인하는 것이 가능하였다. 출발원료의 조성에 따른 curie 온도의 변화 양상을 알아보기 위하여 여러 가지 조성의 출발원료를 초기 용융하여 각 용액에 대하여 DSC로 측정한 curie 온도를 Fig. 7에 나타내었다.

그림에서 보듯이 Li<sub>2</sub>O의 조성이 48.0 mole%에서 49.0 mole%까지 변함에 따라 curie 온도가 568°C에서 637°C까지 큰 폭으로 변화함을 확인하였는데, 0.1 mole% Li<sub>2</sub>O의 조성차이에 7°C 정도의 Curie 온도 변화가 있음을

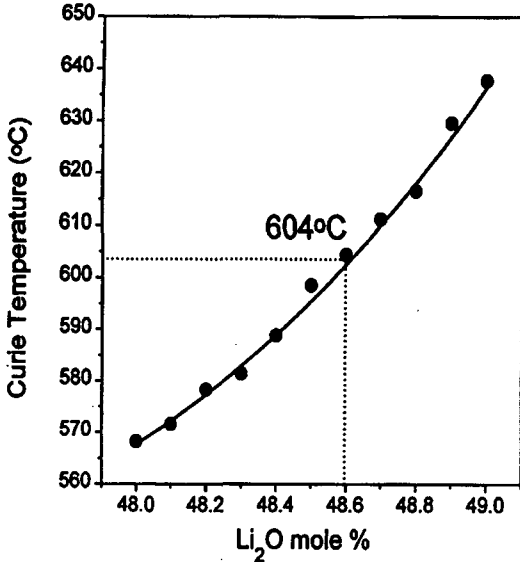


Fig. 7. Curie temperature variation with initial melt composition.

알 수 있었다. Table 2의 여러 연구자들에 의하여 보고된 Li<sub>2</sub>O 조성에 따른 curie 온도의 변화에서도 알 수 있듯이 curie 온도값이 결정내 Li<sub>2</sub>O 조성의 양이 증가함에 따라 직선적으로 증가하는 양상은 동일하지만 각 Li<sub>2</sub>O 조성에서의 curie 온도의 값은 많은 차이가 있

음을 알 수 있다. 표에서 보여준 여러 결과들을 본 연구의 결과와 비교해 보면 Miyazawa의 결과와 유사함을 알 수 있다.

한편 출발원료인 48.6 mole% Li<sub>2</sub>O 조성인 경우 604°C의 curie 온도를 가짐을 확인하였다. Fig. 8은 성장된 결정을 성장 길이방향으로 절단, 분말화한 후 DSC 분석을 통하여 얻은 curie 온도의 변화 양상을 보여준다. 출발원료인 48.6 mole% Li<sub>2</sub>O의 조성에서 604°C의 curie 온도를 가진다는 Fig. 7의 결과와 비교해 볼 때 결정내 전반적인 curie 온도의 미세한 감소는 분말의 용융작업 후 성장전의 soaking 작업에서 Li<sub>2</sub>O의 휘발로 인하여 성장 초기조성이 출발시의 Li<sub>2</sub>O 조성보다 조금 낮아졌기 때문으로 생각된다. 40 mm의 길이방향으로 0.8°C이내, 즉 0.01 mole% Li<sub>2</sub>O의 조성 균일성이 있음을 알 수 있으며 반경방향으로는 0.2°C이내 즉 0.0028 mole% Li<sub>2</sub>O 조성의 변화를 확인하였다. 이 결과로부터 본 연구에서 출발조성으로 택한 48.6 mole% Li<sub>2</sub>O는 합치용융조성의 조건을 만족하고 있음을 알 수 있었으며 성장된 전체 결정에서 0.01 mole% Li<sub>2</sub>O 이내의 조성 균일성을 가지고 있음

Table 2

Researchers and their result of Li<sub>2</sub>O mol% vs. curie temperature

Researchers	Curie temperature			Notes
	48.0	48.5	49.0	
	Li <sub>2</sub> O mol%			
Barns[12]	564°C	586°C	608°C	Dielectric constant ceramic specimen
Miyazawa[13]	553°C	582°C	642°C	Dielectric constant initially solidified specimen
D.S chung[14]	537°C	591°C	643°C	DSC initially solidified specimen
Current study	568°C	596°C	637°C	DSC initially solidified specimen



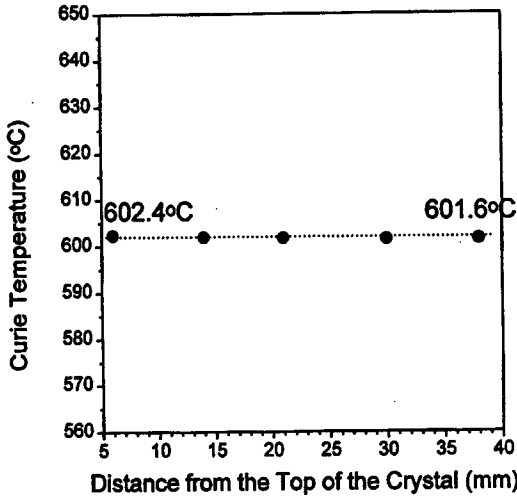


Fig. 8. Curie temperature variation of grown crystal along the vertical direction.

을 확인하였다. 또한 capacitance 측정을 통하여 성장된 결정의 curie 온도를 측정하여 조성균일성을 알아본 결과를 Fig. 9에 제시하였다. 성장 길이방향으로 각 z축 길이가 1.5 mm되는 시편의 양단을 jig와 LCR 미터를 이용하여 capacitance를 측정할 결과 온도가 증가함에 따라 capacitance값이 급격하게 증가하여 601~602°C사이에서 예리한 불연속 거동을 나타내었다. 이는 curie-weiss 법칙의 상전이 온도에서는 capacitance값이 무한대가 나오는 사실에서 이러한 불연속 거동을 나타내는 온도가 바로 curie 온도임을 보여주고 있으며, 측정결과 결정의 top과 tail부분에서 curie 온도로 1°C 이내의 조성 균일성을 확인하였다. 이 결과는 성장된 결정에 대한 DSC 측정결과 나타난 결정의 curie 온도와 매우 잘 일치하고 있음을 보여준다.

Fig. 10은 불순물로 첨가된 Fe 농도에 따른 Curie 온도의 변화 양상을 보여주는 결과이다. Fe 농도가 증가할수록 curie 온도가 거의 선형적으로 증가하고 있음을 알 수 있었으며,

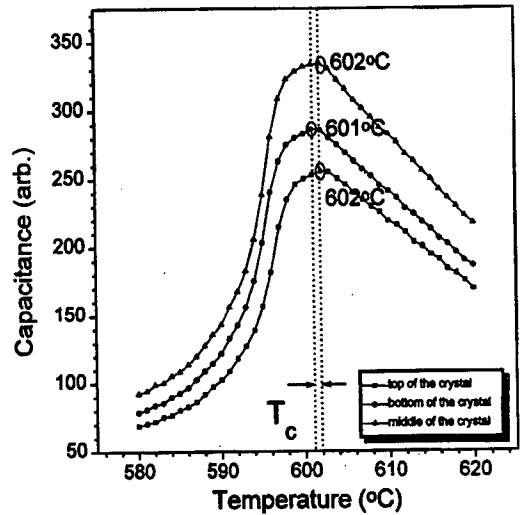


Fig. 9. Curie variation along the vertical direction.

결정성장 후 응고된 용액에서 채취한 샘플이 성장된 결정보다 모든 농도에서 curie 온도가 높음을 확인하였다. Fe 0.5 wt%:LiTaO<sub>3</sub> 결정의 경우 위의 현상은 확연하게 나타나 결정의 top과 tail 부분의 curie 온도의 차는 2°C, tail 부분과 용액의 차이는 1°C로 나타났으며 이같은 사실로 미루어 보아 LiTaO<sub>3</sub>에서의 Fe의 유효 분배 계수  $k_{eff}$ 는 1보다는 작지만 거의 1에 가까운 값을 소유하고 있음을 간접적으로 알 수 있었다. 특히 Fe 0.1 wt% 이하의 LiTaO<sub>3</sub> 결정의 경우 Fig. 10에서도 확인할 수 있듯이 결정의 길이방향으로 거의 균일한 Fe 농도를 가지고 있었다. 따라서 Fe 불순물의 첨가로 인한 결정내 조성 불균일성은 0.1 wt% 이하의 첨가 농도에서는 고려하지 않아도 됨을 알 수 있다.

### 3.2. 광흡수현상

본 연구에서는 순수한 LiTaO<sub>3</sub>와 doped LiTaO<sub>3</sub>에 대하여 성장된 결정이 광학 물성

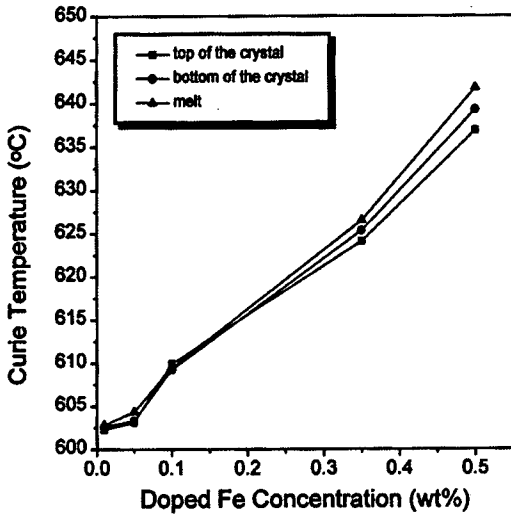


Fig. 10. Curie temperature variation with doped Fe concentration.

을 평가하기에 적합한 광학적 성질을 소유하고 있는지 알아보기 위하여 광 투과도를 측정하였다. UV-VIS spectrophotometer 기기를 사용하여 성장시킨  $\text{LiTaO}_3$  결정에 대하여 optical density를 측정 후 Beer-Lambert 법칙을 이용하여 광 투과스펙트럼으로 바꾼 결과들을 Fig. 11에 나타내었다. 그림에서 확인할 수 있듯이 순수한  $\text{LiTaO}_3$  결정에서는 UV-VIS 영역의 광투과 특성을 살펴본 것으로 레이저를 이용한 광학 물성의 측정 시 주로 사용되는 파장대인 가시광선 영역을 포함하는 380 nm보다 긴 파장대에서는 78% 정도의 광투과 특성을 가지고 있었으며 이 광투과는 2880 nm 근처의  $\text{OH}^-$  밴드가 나타나기 전까지 전 파장 영역에서 유지됨을 알 수 있었다. 또한 315~320 nm 근처에 광투과가 0이 되는 edge가 존재한다. 이는  $\text{Ta}^{5+}$ 의 가전자대에서 전도대로의 전자 천이가 이 파장대에서 시작되면서 입사된 광 에너지의 흡수가 증가하기 때문이며 이러한 광 흡수현상은 전형적인 이온결정에서

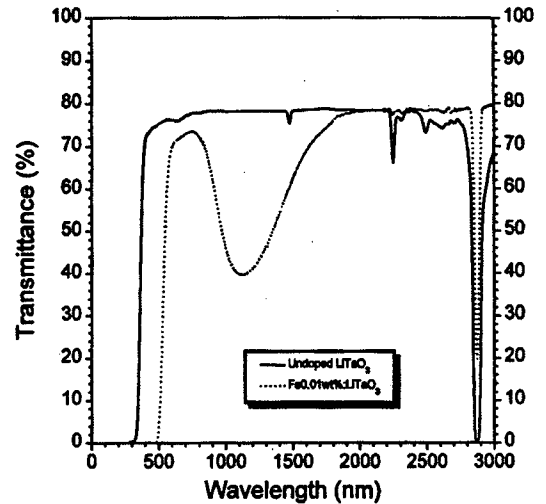


Fig. 11. Optical transmission spectrums of  $\text{LiTaO}_3$  and Fe 0.01 wt% :  $\text{LiTaO}_3$  single crystal.

나타나는 직접 천이형이다. Fe 0.01 wt%가 불순물로 첨가된  $\text{LiTaO}_3$  결정의 UV-VIS 영역에서의 투과스펙트럼은 투과 edge가 순수한  $\text{LiTaO}_3$  결정에 비하여 장파장대인 480 nm 근처로 이동하였고 1100 nm 파장대에서  $\text{Fe}^{2+}$ 에 의한 강한 흡수밴드가 생성됨을 알 수 있었다.

Fig. 12는 Fe 첨가 농도에 따른 광 흡수 스펙트럼을 보여준다. 측정결과에서 알 수 있듯이 1.1 eV 에너지에서의  $\text{Fe}^{2+}$  흡수밴드가 Fe의 농도에 따라서 증가함을 알 수 있었으며, 3.0 eV 에너지에서의  $\text{Fe}^{2+}$  흡수밴드의 경우 첨가된 불순물의 양이 적은 경우에는 흡수밴드의 위치와 크기를 확인할 수 있었지만 0.1 wt% 이상의 Fe 농도에서는 흡수밴드가 나타나는 에너지대에서 광 흡수 계수가 커서 광의 흡수가 모두 발생함으로 인하여 확인할 수가 없었으며 1.1 eV에서의  $\text{Fe}^{2+}$  흡수밴드의 크기는 Fe의 농도가 증가할수록 선형적인 증가현상이 나타남을 확인하

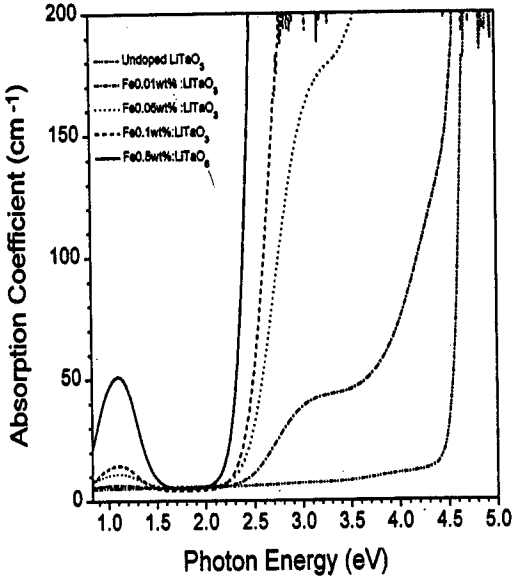


Fig. 12. Optical absorption spectra of c-plane Fe:LiTaO<sub>3</sub>.

였다.

#### 4. 결 론

Czochralski법을 이용하여 광 소자용 순수한 LiTaO<sub>3</sub> 단결정과 Fe를 불순물로 첨가시킨 LiTaO<sub>3</sub> 단결정을 성장시켰으며 성장된 결정들에 대하여 광투과 및 흡수스펙트럼을 측정하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>와 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 분말에서 LiTaO<sub>3</sub> 상을 제조하는 하소공정에서 750°C의 온도에서 2시간 동안 하소를 행하였을 때 Li<sub>2</sub>O의 휘발 없이 출발원료와 동일한 조성의 LiTaO<sub>3</sub> 분말을 얻었다.

2) Li<sub>2</sub>O 조성을 48.0~49.0 mole%까지 변화시킨 초기 용융액을 DSC법을 이용하여 curie 온도를 측정한 결과 Li<sub>2</sub>O 조성이 증가함에 따라 curie 온도가 568°C에서 637°C까지 크게 증

가하였으며 0.1 mole% Li<sub>2</sub>O의 조성차이에 7°C 정도의 curie 온도의 변화를 나타내었으며 Li<sub>2</sub>O 조성의 변화는 성장 길이방향으로 0.01 mol %, 반경방향으로 0.0028 mol%이내의 전체 결정내 조성이 균일한 z-LiTaO<sub>3</sub> 단결정을 획득하였다.

3) LiTaO<sub>3</sub>에 Fe를 불순물로 첨가시킨 결정 성장에서 순수한 LiTaO<sub>3</sub> 성장조건보다 성장온도와 인상속도를 낮춤으로써 성장초기의 비대칭 성장을 억제하였고, Fe를 첨가시킨 LiTaO<sub>3</sub> 결정에 대하여 curie 온도를 측정한 결과 Fe의 농도가 증가할수록 curie 온도가 증가하였으며 Fe 농도 0.1 wt%당 7.5°C의 curie 온도의 변화가 있었다.

4) 순수한 LiTaO<sub>3</sub> 결정은 레이저를 이용한 광학물성의 측정시 주로 사용되는 파장대인 가시광선 영역에서 78 % 정도의 우수한 광투과율을 가지고 있었으며, 이 광투과율은 2880 nm 근처의 OH<sup>-</sup> 밴드가 나타나기 전까지 전 파장 영역에서 유지되었으며 Fe 0.01 wt% :LiTaO<sub>3</sub> 결정의 흡수단은 장파장인 480 nm 근처로 이동하였으며 1.1 eV와 3.0 eV에서의 Fe<sup>2+</sup> 흡수밴드를 확인하였다.

#### 감사의 글

본 연구는 1996년도 교육부 학술연구조성비(신소재분야)(Ministry of Education Research Fund for Advanced Materials in 1996)에 의하여 연구되었습니다. 이에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

[ 1 ] B.T. Matthias and J.P. Remeika, Phys.

- Rev. 76 (1949) 1886.
- [ 2 ] H.D. Megaw, *Acta. Crystallogr.* 7 (1954) 187.
- [ 3 ] Y. Shiozaki and T. Mitsui, *J. Phys. Chem. Solids* 24 (1963) 1057.
- [ 4 ] A.A. Ballman, *J. Am. Ceram. Soc.* 48 (1965) 112.
- [ 5 ] H. Iwasaki, S. Miyazawa, T. Yamada and N. Niizeki, *Rev. Elec. Commu. Lab.* 20 (1972) 129.
- [ 6 ] C.D. Brandle and D.C. Miller, *J. Cryst. Growth* 24/25 (1974) 432.
- [ 7 ] A.J. Slobonik, *Phys. Sci. Research paper No. 477* (1972) AFCRL-72-0082.
- [ 8 ] Y. Okamura, S. Yamamoto and T. Makimoto, *Appl. Phys. Lett.* 32 (1978) 161.
- [ 9 ] H. Hirano, *Ferroelectrics* 27 (1980) 151.
- [ 10 ] M.M. Abouelleil and F.J. Leonberger, *J. Am. Ceram. Soc.* 72 (1989) 1311.
- [ 11 ] N. Niizeki, T. Yamada and H. Toyoda, *Jpn. J. Appl. Phys.* 6 (1967) 318.
- [ 12 ] R.N. Earns and J.R. Carruthers, *J. Appl. Crystallogr.* 3 (1970) 395.
- [ 13 ] S. Miyazawa and H. Iroasaki, *J. Cryst. Growth* 10 (1971) 276.
- [ 14 ] D.S. Chung, B.H. Park, Y.S. Kim and Y.R. Roh, *J. Kor. Associ. Cryst. Growth* 3 (1993) 99.