

## Traveling Solvent Floating Zone법에 의한 $\text{LaAlO}_3$ 단결정의 성장 및 특성

정일형 · 임창성\* · 오근호

한양대학교 세라믹공학과

\*한서대학교 재료공학과

(1997년 11월 14일 접수)

### Growth and Characterization of $\text{LaAlO}_3$ Single Crystals by the Traveling Solvent Floating Zone Method

Il Hyoung Jung, Chang-Sung Lim\* and Keun Ho Auh

Department of Ceramic Engineering, Hanyang University

\*Department of Materials Science and Engineering, Hanseo University

(Received November 14, 1997)

#### 요 약

고온산화물 초전도체인  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 의 박막증착 기판에 널리 이용되고 있고, 고주파 영역에서 microwave frequency에 응용이 되고 있는  $\text{LaAlO}_3$  단결정을 Traveling Solvent Floating Zone(TSFZ)법을 응용하여 성장시켰으며 그 특성을 조사하였다.  $\text{La}_2\text{O}_3$ 와  $\text{Al}_2\text{O}_3$  분말을 1:1 몰비로 혼합하여  $1100^\circ\text{C}$ 에서 3시간 하소하였고,  $1400^\circ\text{C}$ 에서 4시간 소결하여 결정성장에 필요한 최적의 원료분을 제조하였다. 성장된 결정은 직경이 4~5 mm이었고, 길이가 30 mm이었으며, 짙은 갈색을 띠었다. 최적결정성장 조건은 성장속도가 2~3 mm/h, 회전속도는 상부축이 10 rpm, 하부축이 40 rpm으로 counter-rotation이었다. 성장된  $\text{LaAlO}_3$  단결정의 방위는 [111]방향이었다.  $300^\circ\text{C}$ 에서  $450^\circ\text{C}$ 까지 온도에서의 유전율은 주파수 100 kHz에서 1 MHz의 범위에서 30~33이었고, 상전이점인  $522^\circ\text{C}$ 에서의 유전율은 주파수가 100 kHz일 때 102였다. 또한 유전손실을  $\tan\delta$ 는 상온에서  $1.8 \times 10^{-4}$ , 상전이점 부근에서  $5.7 \times 10^{-3}$ 이었다. 최소자승법을 이용해 외삽한 성장된 결정의 격자상수  $a_R$ 는  $5.3806 \text{ \AA}$ ,  $\alpha$ 는  $60.043^\circ$ 이었다.

#### ABSTRACT

$\text{LaAlO}_3$  single crystals, used as a substrate for thin film depositions of a high temperature oxide superconductor  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  and applied to microwave frequencies, were grown by the Traveling Solvent Floating Zone(TSFZ) method and characterized. For the growth of  $\text{LaAlO}_3$  single crystals, polycrystalline feedrods were prepared from powder mixtures of  $\text{La}_2\text{O}_3$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  with a mole ratio of 1:1, calcined at  $1100^\circ\text{C}$  for 3h and sintered at  $1400^\circ\text{C}$  for 4h. The grown  $\text{LaAlO}_3$  crystals was 4~5 mm in diameter, 30 mm in length and dark brown. The growth rate was 2~3 mm/h and the rotation speeds were 10 rpm for an upper rotation and 40 rpm for a lower rotation. The growing crystals and the feedrods were counter-rotated. The orientation of the grown single crystals of  $\text{LaAlO}_3$  was identified to be [111] direction. Dielectric constants were measured to be 30~33 between 100 kHz and 1 MHz in the  $300^\circ\text{C}$  to  $450^\circ\text{C}$  temperature range and 102 in a range of 100 kHz at the phase transformation temperature of  $522^\circ\text{C}$ . Dielectric losses were calculated to be  $1.8 \times 10^{-4}$  at the room temperature and  $5.7 \times 10^{-3}$  at the phase transformation temperature. Lattice constants of the grown crystals were determined to be  $a_R=5.3806 \text{ \AA}$  and  $\alpha=60.043^\circ$  by the least square method.

**Key words :**  $\text{LaAlO}_3$ , TSFZ, Phase transformation, Dielectric constant, Lattice constant

#### 1. 서 론

상온에서 rhombohedral구조를 갖고 융점이  $2100^\circ\text{C}$ 인  $\text{LaAlO}_3$  단결정은 고온초전도 물질인  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 와는 lattice mismatch가 2.0%,  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_3\text{O}_y$ 와는 0.7%로서 고

온 초전도체의 박막증착 기판으로 널리 응용되어지고 있고, 고주파 영역에서의 저유전손실로 인해 microwave frequency에도 응용되어지고 있다.<sup>1-3)</sup> Bondar와 Vinogradova<sup>4)</sup>에 의한  $\text{La}_2\text{O}_3$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 계에 대한 상평형도에서  $\text{LaAlO}_3$ 는 융점  $2100^\circ\text{C}$ 에서 화학 양론적 조성이 1:1임을

나타내고있다.  $\text{LaAlO}_3$ 는 상온에서는 rhombohedral 구조를 갖고, 온도를 상승시킴에 따라  $500^\circ\text{C}$ 부근에서 cubic구조로 상전이를 일으킨다. 이러한 상전이는 냉각시 특히 (100)면에서 복잡한 twinning같은 domain구조를 나타내게 한다.<sup>5)</sup> 여기서 생성되는 twinning은 고온 초전도체 박막증착후 상전이 이하의 온도로 냉각시 stairstep형태로 나타나 격자뒤틀림에 의한 내부응력 존재로 인해 양질의 박막을 얻는데 많은 어려움을 갖게한다.<sup>6,7)</sup> Toropov *et al.*<sup>8)</sup>은  $\text{LaAlO}_3$ 에 약 20 mol%의  $\text{Y}^{3+}$ 를 도핑시켜  $\text{La}^{3+}$  이온이 치환됨으로써 냉각시 발생하는 상전이를 억제시켜 cubic phase로 유지시킴으로써 twinning이 사라짐을 확인하였다. 이것은 저농도의 대체원자가 twinning이 없는  $\text{LaAlO}_3$  단결정 성장을 허용하기 위한 내부응력을 완화시킬 수 있기 때문이다.<sup>5)</sup>  $\text{LaAlO}_3$  결정은 성장 온도로부터 냉각했을 때 rhombohedral 구조로 상전이 하는동안 구조적인 전단 및 탄성응력을 완화하기 위해 생성된 transformation twinning에 의해  $\text{La}^{3+}$ 와  $\text{Al}^{3+}$  사이에 필요한 화학적 결합 사이의 엇갈림에 기인한 distortion을 항상 내재하고 있다.<sup>9,10)</sup>

지금까지는 Czochralski, vertical gradient freeze와 inductively coupled plasma법에 의해  $\text{LaAlO}_3$  단결정을 성장시켜왔지만 물성제어에 어려움을 갖고 있다. 또한 Czochralski법의 경우 twinning 제거를 위해 불순물을 doping할 경우 결정 전반에 걸친 dopant의 균일한 분포와 도가니로부터 불순물의 유입을 제어하는 것이 어렵다. 따라서 본 연구에서는 도가니로부터 불순물 유입을 제어할수 있고 화학양론적 조성과 다양한 분위기를 사용할수 있는 floating zone법에 의해 결정을 성장시켰다. 고용영역이 좁을 경우 원료분과 결정 사이의 조성변동으로 인해 단일상의 단결정을 얻을 수 없을 때 용융대의 조성을 변화시켜 단일상의 단결정을 얻을 수 있고, 이러한 영역에서의 화학양론적 조성비를 유지하여 결정을 얻을 수 있는 Traveling Solvent Floating Zone(TSFZ)법을 응용하여 seed없이 단결정을 성장시켰다. 원료분 제조에 필요한 하소 및 소결조건을 조사하였으며, 성장 속도 및 회전속도에 의한 최적성장조건을 확립하였다. 또한 성장된 결정의 방위를 해석하였으며, 상전이점 부근의 유전을 및 유전손실율을 측정하였다. 그리고 성장된 결정의 격자상수를 결정하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 분말합성 및 소결체제조

순도 99.99%의  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 분말(Shinyo pure chemical Co.)과 99.99%의  $\text{La}_2\text{O}_3$ 분말(Aldrich Co.)을 1:1 몰비로 혼합한 출발원료를 알루미늄아 불을 사용해 10시간 불림

을 한후 건조 오븐에서 24시간 동안 건조시켰다. 건조된 혼합분말내의 유기물 제거를 위해  $1000^\circ\text{C}$ 에서  $1300^\circ\text{C}$ 까지 온도를  $100^\circ\text{C}$ 씩 변화시키면서 각각 3시간 동안 하소를 하였다. 이러한 과정을 거쳐 합성된 분말을 직경 15 mm, 길이 120 mm의 고무관에 충전하고 유압식 회전 진공펌프를 사용해 내부공기를 제거한후 봉합했다. 봉합한 고무관내의 합성분말은  $2000 \text{ kgf/cm}^2$ 의 압력에서 약 2분간 CIP를 하여 충전밀도를 높였다. 성형된 원료봉의 윗부분에 직경 1.5 mm의 구멍을 드릴로 뚫어 백금선에 매단후 고온용 칸탈로에서 소결과정을 거쳤다. La와 Al의 경우 휘발성이 거의 없기 때문에 분위기를 사용할 필요가 없었고, 소결체의 중심부와 가장자리 입자크기 차이의 최소화를 위해 적절한 소결조건이 필요하였다. 이에따라  $1300^\circ\text{C}$ 에서  $1400^\circ\text{C}$ 까지  $50^\circ\text{C}$  간격으로 4시간 동안 대기중에서 소결을 하면서 최적의 소결조건을 찾았다. 이러한 하소 및 소결조건은 X-ray diffraction(XRD)과 소결밀도 측정 및 scanning electron microscopy(SEM)를 통해 확인하였다.

### 2.2. 성장장치 및 단결정성장

Floating zone(FZ) system은 열원에 따라 rf-induction, laser, electron beam, infrared light, halogen lamp 및 xenon-arc등으로 분류할 수 있다.<sup>11-13)</sup> 본 연구에서 사용된 xenon-arc FZ system은 국내에서 자체 제작한 FZHY1으로 5.4 kW의 전력량을 갖는 한 개의 xenon lamp를 사용하여 arc에서 방사되는 적외선을 한 초점에 집중시켜  $3000^\circ\text{C}$ 까지 가열 가능하게 하였으며, 제어 시스템을 통한 전력조절은 최소 0.0%부터 최대 99.9%(190A)까지 사용할수 있는 Eurotherm 818P controller를 사용하였다. Fig. 1에서 볼 수 있듯이 타원체 주위의 water jacket은 가열에 의해 타원체 표면이 손상되는 것을 방지하기 위해 수냉식으로 냉각을 하게되어 있고, 렌즈를 통해 성장되는 결정의 양상을 확인 할 수

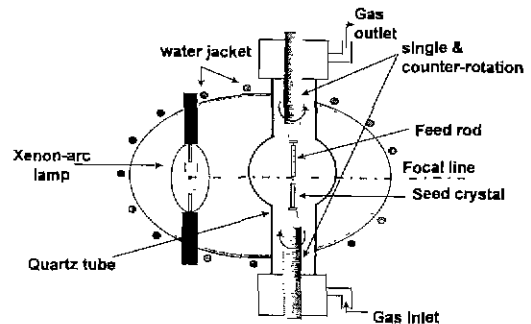


Fig. 1. Configuration of xenon-arc type floating zone apparatus.

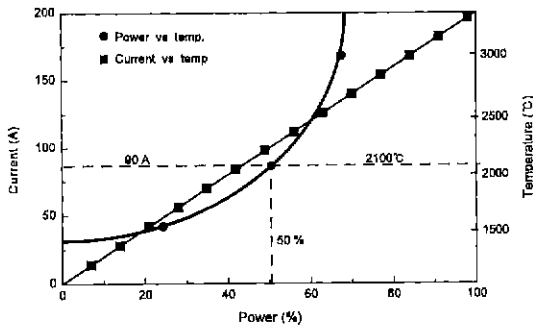


Fig. 2. Power vs current in the xenon-arc type FZ showing the temperatures dependent upon input powers.

있게 스크린이 설치되어 있다. 또한 용융대의 온도와 조성의 균일성 및 성장속도의 제어를 위해 상부축과 하부축을 각각 single rotation, counter rotation을 할 수 있게 하였으며 성장되는 결정의 직경 및 용융대의 모양을 조절하기 위해 성장속도를 0-25 mm/h까지 변화시킬 수 있게 하였다. 본 장치에서는 2000°C 이상의 고온으로 thermocouple을 사용할 수 없기 때문에 input 전력량과 전류를 power에 따라 체크함으로써 물질의 녹는점 부근에서의 온도를 알 수 있다. Fig. 2는 xenon-arc type FZ의 power와 전류에 따른 온도의 변화형태를 나타내는데,  $\text{LaAlO}_3$ 의 녹는점, 2100°C일 때 power는 50%, 전류는 90A가 된다.

TSFZ법에 따라 조성이 각각 다른 두 개의 원료봉을 백금선에 묶어 floating zone 장치의 상부축과 하부축에 장착시켰다. 두 개의 원료봉을 장착 완료 후 xenon-arc lamp의 power를 50%(90A)까지 증가시킴으로써 원료봉의 끝부분을 소량 용융시켰다. 원료를 용융시킨 후 원료봉과 증자결정을 회전시키면서 접합시킨 후 여러차례의 necking과정을 거쳐 아랫방향으로 성장시켰다. 이때 성장속도는 1 mm/h부터 5 mm/h까지 변화를 시켰으며 상부축의 원료봉의 회전속도를 10-40 rpm, 하부축의 원료봉의 회전속도를 10-50 rpm의 범위에서 조절하였다.

### 2.3. 특성평가

성장된 결정의 특성분석은 우선 seed가 없이 결정성장을 시도했기때문에 성장된 결정의 방향을 알아야만 했다. 따라서 배면반사 Laue 카메라에서 20-25 kV, 25-30 mA로 변화시켰고, 그때 노출시간은 각각 5, 7, 10, 15분으로 변화를 시켰다.

LCR meter(HP Impedance analyzer)를 이용해 유전율을 측정하고, 상전이 온도를 간접적으로 확인하였다. 두께 1 mm, 지름 6 mm로 절단된 단결정 웨이퍼에

전극을 형성시키기위해 silver paste로 screen printing을 한 후 150°C에서 10분간 건조시키고, 600°C에서 1시간동안 열처리하였다. 이렇게 열처리시킨 결정을 300°C에서 600°C까지 각각 100 kHz와 1 MHz로 주파수를 변화시키면서 2°C마다 체크를 하였다. 또한 이 데이터를 바탕으로 간접적으로 상전이 온도도 확인하였다.

성장된 결정의 격자상수를 XRD pattern과 최소자승법을 사용해 외삽함으로써 계산하였다. 이때 정확한 격자상수 측정을 위해 XRD pattern은 step counting으로 0.02° 간격으로 측정하였고, 표준시료인 실리카를 사용해 각도보정을 하였다. 또한 오차를 줄이기 위해 시료에 의한 X선 흡수를 최소화하도록 얇게 준비하였고, 2θ의 범위를 20°~100°의 범위에서 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. $\text{LaAlO}_3$ 원료봉 제조

Fig. 3과 Fig. 4에서는  $\text{LaAlO}_3$  원료봉 제조를 위한 제반조건인 하소 및 소결 온도와 시간을 조사하기 위한 XRD 결과를 나타내고 있다. Fig. 3의 하소한 분말의 XRD pattern에서 유기물 제거와 분말합성을 위해 1000°C부터 1300°C까지 각각 3시간씩 하소를 한 결과  $\text{LaAlO}_3$  분말은 1000°C이상에서 합성이 되기 시작하면서 미반응 물질들이 남아있었으며, 1100°C 이상에서는 이러한 미반응 물질들은 모두 사라지고 부분적으로 다른 고용체인  $11\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{La}_2\text{O}_3$ 상도 생성되었음을 확인하였다. 또한 시간을 증가시킬 경우 입자의 뭉침현상이 강해졌고, 제 2차상인  $11\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{La}_2\text{O}_3$  고용체의 합성량도 증가하였다. 이때 공기중에서  $\text{La}_2\text{O}_3$ 가 흡수한  $\text{CO}_2$  gas의 완전한 제거와 최적의 분말합성을 위한 하소조건은

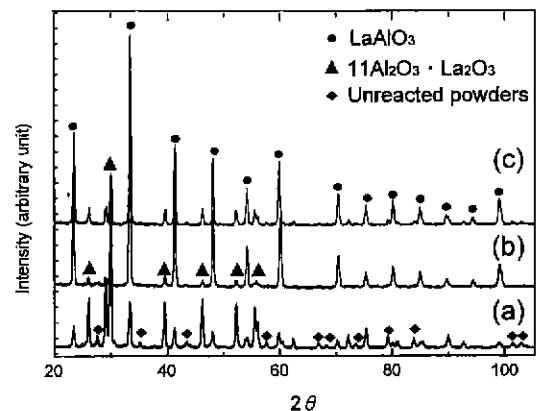


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of  $\text{LaAlO}_3$  powders calcined at (a) 1000°C, (b) 1100°C and (c) 1200°C for 3h, respectively.

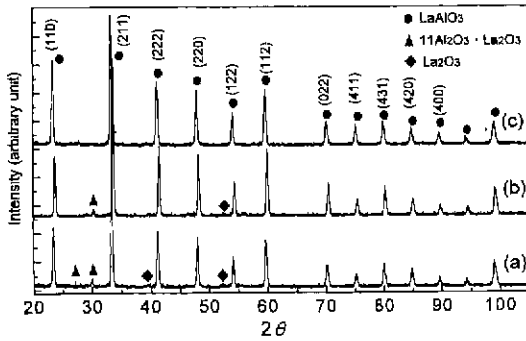


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of LaAlO<sub>3</sub> feedrods sintered at (a) 1300°C, (b) 1350°C and (c) 1400°C for 4h, respectively.

Table 1. Sintering Densities of the LaAlO<sub>3</sub> Feedrod Measured by the Archimedes Method

Sintering temperature (°C)	Mass(g)	Volume (cm <sup>3</sup> )		Density (g/cm <sup>3</sup> )
		W <sub>sat</sub>	W <sub>sus</sub>	
1300	11.06	3.269	1.459	6.12
1350	10.60	2.984	1.304	6.31
1400	11.29	3.105	1.345	6.42

W<sub>sat</sub>: saturation weight  
W<sub>sus</sub>: suspension weight

1100°C에서 3시간이었다.

Fig. 4에는 소결한 원료봉의 XRD pattern을 나타내고 있다. 1300°C부터 1400°C까지 50°C 간격으로 4시간 동안 소결한 결과 1400°C에서 4시간동안 소결했을 때 완전한 LaAlO<sub>3</sub>분말이 합성이 이루어졌고, 이는 결정성장을 위한 원료봉 준비에 있어서 최적의 소결조건이었다. LaAlO<sub>3</sub>의 소결과정은 열에너지에 수반된 고상반응이므로 온도의 분포에 따른 영향을 고찰하고자 시간은 4시간으로 고정시키고 각각의 온도에서 밀도변화를 아르키메데스법에 의해 측정하여 Table 1에 나타내었다. W<sub>sat</sub>는 용액내에 소결한 시편을 넣었을 때의 무게이고, W<sub>sus</sub>는 측정에 사용된 용액만의 무게이다. 즉, 두 물질의 부력차이를 부피로 계산한 값이다. 1300°C에서는 6.12 g/cm<sup>3</sup>, 1350°C에서는 6.31 g/cm<sup>3</sup> 그리고 소결의 최적조건인 1400°C에서는 6.42 g/cm<sup>3</sup>로 상대밀도가 92.4%로 나타났다. Fig. 5는 LaAlO<sub>3</sub> 단일조성을 갖는 각 온도에서 소결체 파단면의 SEM 사진이다. 온도가 1300°C에서 1400°C로 상승할수록 온도상승폭에 비해 입자크기가 상당히 커졌음을 알 수 있고, 이에따라 고상반응에 의한 입자간의 충진이 상승함으로써 입계에서 기공의 제거정도가 커졌음을 알 수 있었다. 따라서 1400°C, 4h에서 소결밀도가 6.42 g/cm<sup>3</sup>, 상대밀도를 92.4%인 원료봉을 제조하였다.

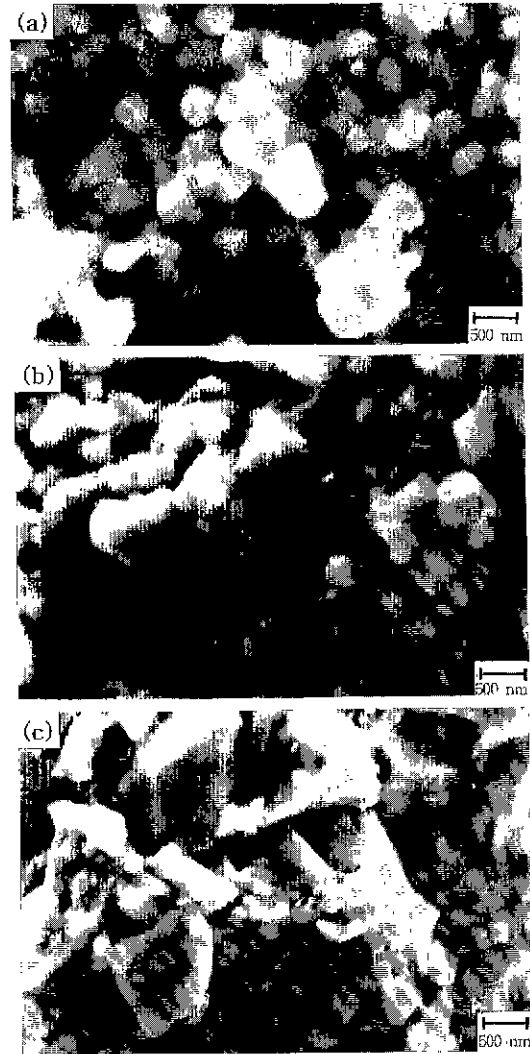


Fig. 5. SEM micrographs of the LaAlO<sub>3</sub> feedrods sintered at (a) 1300°C, (b) 1350°C and (c) 1400°C for 4 h, respectively.

### 3.2. TSFZ법에 의한 단결정성장

Fig. 6에서 1964년 소련의 Bondar와 Vinogradova<sup>4)</sup>가 결정했던 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 상평형도를 보면 LaAlO<sub>3</sub>가 형성되는 고용영역은 1:1 몰비일 때 2100°C에서 조화용융을 하는 것으로 알려져 있다. 이는 이 영역을 벗어나 조성 변동이 생길 경우 LaAlO<sub>3</sub>의 단일상을 갖는 결정을 성장 시키기가 어렵다는 것을 보여주고 있다. 상평형도의 오른쪽 영역 즉, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> rich 조성영역에서는 LaAlO<sub>3</sub> 뿐만 아니라 corundum과 11Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 또다른 상이 나타날수가 있고, 왼쪽영역 즉, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> rich 조성영역에서는 LaAlO<sub>3</sub> 뿐만아니라 고용을 이루지 못한 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 상이 그

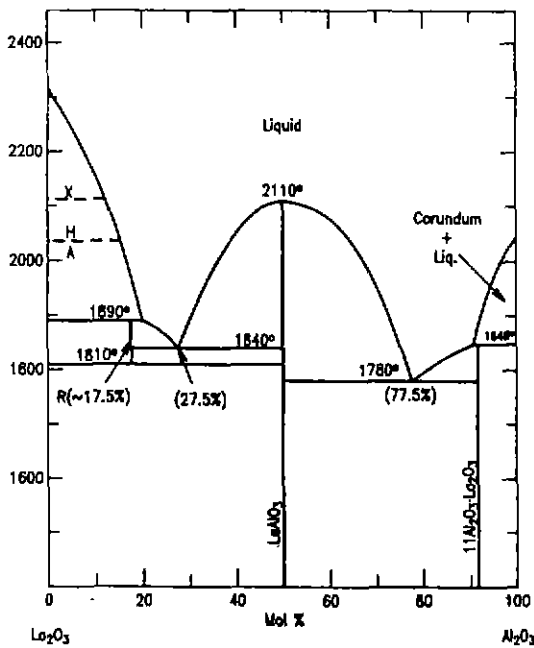


Fig. 6. Phase diagram of the system  $Al_2O_3-La_2O_3$ .<sup>4)</sup>

대로 잔존하는 것을 알 수 있다. 기존의 floating zone법에서는 용융대와 원료봉사이에서의 조성변동이 불가피하였기 때문에 이러한 용융대의 조성변동을 막고 원료봉과 성장되는 결정의 화학양론적 조성일치를 위해 TSFZ법을 사용하였고,  $LaAlO_3$  단일상을 갖는 단결정을 성장시켰다. 실험에 응용했던 TSFZ법에서 원료봉의 준비는 Fig. 7과 같다. 첫번째는  $Al_2O_3$  rich 조성을 갖는  $LaAlO_3$  분말( $X_2$ )과 1:1 몰비를 갖는  $LaAlO_3$  분말( $X_1$ )을 차례대로 고무튜브에 충전시켜 소결하여  $Al_2O_3$  rich 조성을 갖는  $LaAlO_3$  분말이 우선 용융대를 형성 함으로써  $X_1$ 의 단일조성을 갖는 단결정을 성장시키는 것이었으나 소결후 조성이 다른부분에서 crack이 생성되었고 결정성장 실험에서 경계면이 떨어져나갔다. 두 번째는

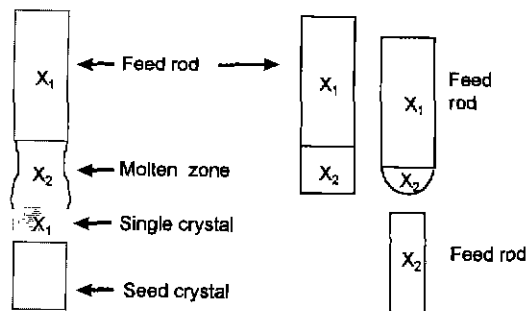


Fig. 7. Principle of the TSFZ method and fabrication of the  $LaAlO_3$  feedrods.

각기 다른 조성을 갖는 두 개의 원료봉을 준비해  $X_2$ 의 조성을 갖는 원료봉을 녹여  $X_1$ 의 조성을 갖는 원료봉에 접합시켜 다시 녹임으로써  $X_2$ 의 용융대를 형성시키고  $X_1$ 의 단일조성을 갖는 단결정을 성장시켰다. Seed가 없었기 때문에 여러차례의 necking 과정을 거쳤고, 이렇게 성장된 결정은 직경 4~5 mm, 길이 30 mm이었으며 짙은 갈색을 띠었다. 성장된 결정이 갈색을 띠는 이유는 공기중에서 성장되었기에 결정내부의 산소결핍에 기인했다고 사료된다. 최적의 결정성장조건은 공기중에서 성장속도는 2~3 mm/h, 회전속도는 상부축이 10 rpm, 하부축이 40 rpm으로 counter-rotation이었다.

3.3. 결정의 방위

Seed가 없이 결정을 성장시켰기 때문에  $LaAlO_3$  단결정의 우선성장방위를 알아야했다. 따라서 배면반사 Laue 카메라를 이용해 20 kV, 25 mA, 노출시간 10분일 때 성장된 단결정의 Laue pattern을 Fig. 8에서 보여주고 있다. Grenninger chart에서 분석한 결과 성장방위는 rhombohedral의 [111] 방향이었다.

3.4. 유전율 및 상전이점

Fig. 9에서 LCR meter를 이용해 실온과 300°C~600°C 온도범위에서 성장된  $LaAlO_3$  단결정의 유전율을 측정한 결과 512°C 까지는 100 kHz, 1 MHz 주파수 로

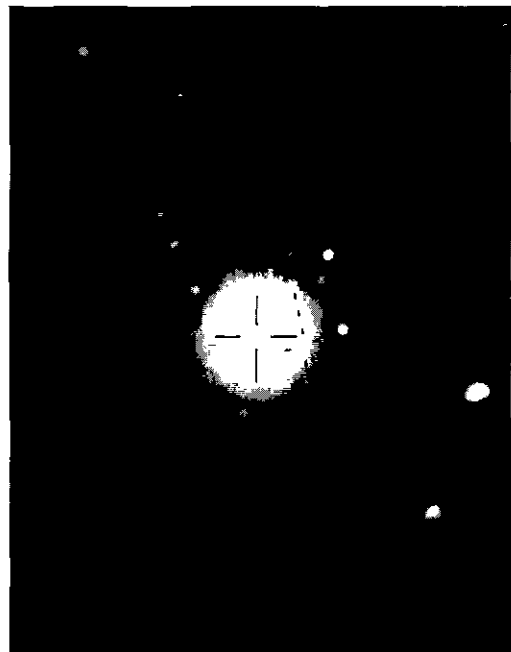


Fig. 8. Laue pattern of the grown  $LaAlO_3$  single crystal.

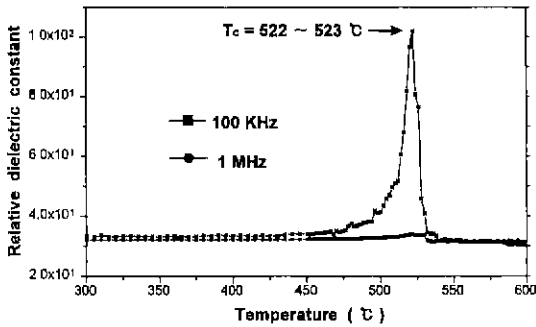


Fig. 9. Dielectric constants and transformation temperatures of the grown LaAlO<sub>3</sub> single crystals.

두에서 상대유전율이 30~33사이에서 변화하였다. 그러나 LaAlO<sub>3</sub>의 상전이점인 522°C 부근에서는 주파수가 100 kHz일 때 102까지 상승하는 것을 확인하였다. 이는 LaAlO<sub>3</sub>의 상전이점인 522°C에서 rhombohedral에서 cubic으로 구조가 전환되면서 유전율이 증가하다가 완전한 cubic perovskite 구조를 갖게될 때 모든 이온들이 cubic unit cell 내에서 symmetric position에 위치함으로써 구조적 대칭성이 커지고 이로 인하여 분극의 감소와 더불어 유전율이 감소하는 것으로 사료된다. 특히 LaAlO<sub>3</sub>를 고주파용 유전재료로 사용할 경우 유전율과 더불어 유전손실 tanδ가 중요하다. 유전율은 장치의 소형화와 관련이 있고, 유전손실율은 고주파 특성에 지대한 영향을 미친다. LaAlO<sub>3</sub>는 유전율은 NdAlO<sub>3</sub>와 다른 aluminate group에 비해 30~40% 정도 높아 장치의 소형화에 유리하고, 유전손실율이 10 MHz 이상의 고주파 영역에서 실온에서는 1.8×10<sup>-4</sup>, 상전이점 부근에서는 5.7×10<sup>-3</sup>으로 손실율이 매우 낮은 것으로 확인되었다.

Table 2. The Distance between Adjacent Planes in the Set (hkl) and Diffraction Angles of the Grown LaAlO<sub>3</sub> Single Crystal

2θ	(hkl)	d <sub>hkl</sub>	ξ (cos <sup>2</sup> θ/sinθ+cos <sup>2</sup> θ/θ)
23.374	(110)	3.8027	4.162
33.342	(211)	2.6851	3.2540
41.168	(222)	2.1910	2.5353
47.888	(220)	1.8980	2.0931
54.034	(122)	1.6957	1.7765
59.690	(112̄)	1.5479	1.5370
70.162	(022)	1.3403	1.1843
75.132	(411)	1.2635	1.0473
79.990	(431)	1.1985	0.9278
84.750	(420)	1.1429	0.8226
89.608	(400)	1.0931	0.7256

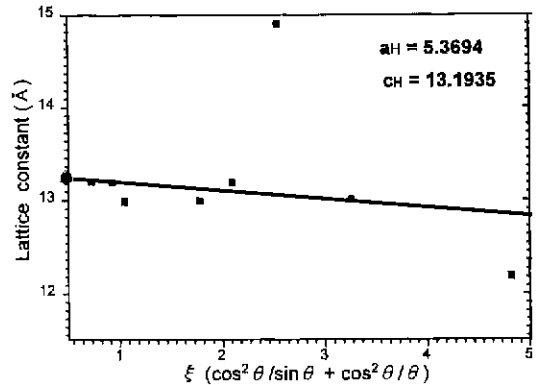


Fig. 10. Extrapolation of lattice constant determinations of the grown LaAlO<sub>3</sub> single crystals.

### 3.5. 격자상수

성장된 결정의 격자상수는 XRD pattern과 최소자승법에 의해 외삽함으로써 계산되었다. Table 2에는 성장된 LaAlO<sub>3</sub> 단결정을 XRD를 통해 측정된 면지수 및 외삽함수를 나타내고 있다. LaAlO<sub>3</sub>는 상온에서 비입방정 결정구조인 rhombohedral 구조를 가지기 때문에 외삽함수는 cos<sup>2</sup> θ/sin θ+cos<sup>2</sup> θ/θ를 선택했으며 이 외삽함수에 따른 격자상수값을 Fig. 10에 도시하였고, 계산된 a<sub>H</sub>는 5.3694 Å, c<sub>H</sub>는 13.1935 Å이었다. 이 값으로부터 LaAlO<sub>3</sub>의 a<sub>R</sub>값은 5.3806 Å, α값은 60.043°였다.

## 4. 결 론

La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>분말을 1:1 몰비로 혼합하여 1100°C, 3시간동안 하소하고, 1400°C에서 4시간동안 소결하여 결정성장에 필요한 최적의 원료봉을 제조하였다. 이렇게 제조된 원료봉을 바탕으로 TSFZ법에 의해 LaAlO<sub>3</sub> 단결정을 공기중에서 성장시킴으로써 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. LaAlO<sub>3</sub> 원료봉 제조에 필요한 하소 및 소결온도는 각각 1100°C, 1400°C였다.
2. TSFZ법에 의해 직경 4~5 mm, 길이 30 mm인 단일상의 LaAlO<sub>3</sub> 단결정을 성장시켰으며, 성장된 결정은 질은 갈색을 띄었고, 갈색을 띄는 이유는 결정내부의 산소결핍에 기인된다고 사료된다.
3. 최적 결정성장 조건은 공기중에서 성장속도가 2~3 mm/h, 회전속도는 상부축이 10 rpm, 하부축이 40 rpm으로 counter-rotation이었다.
4. 성장된 LaAlO<sub>3</sub> 단결정의 우선성장방위는 [111]방향이었다.
5. 성장된 LaAlO<sub>3</sub> 단결정은 주파수 100 kHz에서 1

MHz의 범위에서 상전이점인 522°C까지는 30~33 사이에서 변화하다가 100 kHz일 때 102까지 급격히 변화하였다. 또한 유전손실을  $\tan \delta$ 는 상온에서  $1.8 \times 10^{-4}$ , 상전이점 부근에서  $5.7 \times 10^{-3}$ 였다.

6. 성장된  $\text{LaAlO}_3$  단결정은 상온에서 격자상수  $a_R$ 은 5.3806 Å.  $\alpha$ 는 60.043°였다.

## REFERENCES

1. T. A. Vanderah, C. K. Lowe-Ma and D. R. Gagnon, "Synthesis and Dielectric Properties of substituted Lanthanum Aluminate," *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**(12), 3125-3130 (1994).
2. A. T. Findikoglu, Q. X. Jia, X. D. Wu, G. J. Chen, T. Venkatesan and D. W. Reagor, "Tunable and Adaptive Bandpass Filter Using a Nonlinear Dielectric thin Film  $\text{SrTiO}_3$ ," *Appl. Phys. Letters*, **68**(12), 1651-1653 (1996).
3. G. W. Berkstresser, A. J. Valentino and C. D. Brandle, "Growth of Single Crystals of Lanthanum Aluminate," *J. Cryst. Growth*, **128**, 684-688 (1993).
4. I. A. Bondar and N. V. Vinogradova, in: Phase Diagrams for Ceramists, Vol.2 (Am. Ceram. Soc., 1969) Fig. 23-40.
5. M. G. Norton and J. Bentley, "Reflection Electron Microscopy Observations of Twinning in  $\text{LaAlO}_3$ ," *J. Mat. Sci. Lett* **15**, 1851-1853 (1996).
6. R. E. Fahey, A. J. Strauss and A. C. Anderson, "Vertical Gradient-freeze Growth of Aluminate Crystals," *J. Cryst. Growth*, **128**, 672-679 (1993).
7. I. Tanaka, M. Kobashi and Hironao Kojima, "Single Crystal Growth of Pure and Y-substituted  $\text{NdAlO}_3$  by the Floating Zone(FZ) Method," *J. Cryst. Growth*, **144**, 59-64 (1994).
8. N. A. Toropov, T. P. Kiseleva and Zh. Neorgan Khim, **6** (1961) 2353, *Russ. J. Inorg. Chem. (English Transl.)* **6**, 1193 (1961).
9. Y. C. Chang, D. S. Hou, Y. D. Yu, S. S. Xie and T. Zhou, "Color Center and Domain Structure in Single Crystals of  $\text{LaAlO}_3$ ," *J. Cryst. Growth*, **129**, 362-364 (1993).
10. M. G. Norton, J. Bentley and R. R. Biggers, in Proceedings of Microscopy and Microanalysis, edited by G. W. Bailey, M. H. Ellisman, R. A. Hennigar and N. J. Zaluzec (Jones and Begell, New York, 1995).
11. K. Kitazawa, K. Nagashima, T. Mizutani, K. Fueki and T. Mukaibo, "A New thermal Imaging System Utilizing a Xe Arc Lamp and an Ellipsoidal Mirror for Crystallization of Refractory Oxides," *J. Cryst. Growth*, **39**, 211-215 (1977).
12. Z. K. Kun, W. E. Kramer and G. W. Roland, "The Growth of Homogeneous  $\text{NbO}_2$  Single Crystals by the float zone method," *J. Cryst. Growth*, **58**, 122-126 (1982).
13. C.W. Lan and Sindo Kou, "A Simple Method for Improving the Stability of Float Zones under Normal Gravity," *J. Cryst. Growth*, **118**, 151-159 (1992).