

성장분위기에 따른 $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ 단결정의 특성

정일형 · 안진호 · 오근호 · T. Fukuda*

한양대학교 세라믹공정연구센터

*일본 동북대학교 금속재료연구소

(1999년 9월 20일 접수)

Influence of Growth Atmospheres on Characteristics of Langasite($\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$) Single Crystals

Il Hyoung Jung, Jin Ho An, Keun Ho Auh and Tsuguo Fukuda*

Ceramic Processing Research Center(CPRC), Hanyang Univ., Seoul 133-791, Korea

Institute for Materials Research, Tohoku Univ., Sendai, Japan

(Received September 20, 1999)

초 록

Langasite($\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$)는 quartz와 LiTaO_3 의 장단점을 각기 보완할 수 있는 중간적 성질을 가지고 독특한 acoustic 특성 때문에 중파 및 단파의 정보통신기에 응용을 할 수가 있다. 이러한 Langasite의 우수성 때문에 본 연구에서는 자체 제작한 Czochralski system을 이용하여 양질의 단결정을 육성하는데 성공하였다. 이때 광학적 특성에서 산소의 함량이 1-30 Vol%사이였을 때 높은 투과율과 우수한 결정질을 나타내었다.

ABSTRACT

Langasite($\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$) is suitable for new piezoelectric properties. Langasite can be applied for communication devices due to intermediate piezoelectric properties which are similar to those of quartz and LiTaO_3 in its acoustic characteristics. In this study, Langasite($\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$) single crystals were successfully grown by using self-designed Czochralski system. From the results of optical properties, it was found that crystals having a high quality and higher optical transmittance were grown at atmosphere of 1 to 30 vol% of oxygen content

Key words : Langasite($\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$), Czochralski, Optical Properties

1. 서 론

최근 전자기술의 발전에 따른 정보통신산업의 비약적인 발전에 따라 고주파 전자기기에 사용되는 전자부품의 중요성이 부각되고 있다. 그 중 압전재료를 이용한 필터나 공진자들의 고주파 부품은 가격과 성능상의 잇점 때문에 중파 및 단파 영역의 정보통신기에 널리 응용이 되고있다. 특히 원거리통신(TV, 전화, 위성등) 소자로 더 높은 주파수와 빠른 정보전달 속도를 위한 넓은 pass band width와 높은 진동폭과 주파수에 대한 온도안정성을 갖는 필터를 실현하기 위해 새로운 압전재료를 찾는 데 많은 연구가 진행되어 왔다. 이러한 특징을 갖는 디바이스를 디자인 하기 위해 Quartz와 Lithium Tantalate (LiTaO_3)의 중간적 성질을 갖는 새로운 압전재료의 발견 필요성이 부각되면서, 독특한 acoustic 특성을 충족시키는 물질로 Langasite($\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$)가 알려졌다.^{1,2)}

최초에 Langasite($\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$)는 러시아에서 broadband를 갖는 특성때문에 군사목적용을 위해 레이저물질로 개발이 되었다가, 90년대 초반에 들어와 일본에서 SAW, BAW 필터 및 공명기에 사용할 수 있는 우수한 압전적 성질을 발견함으로써 그 사용범위가 첨단통신 전자기술에 도입가능성을 비추었다.^{3,4)}

Langasite가 이러한 전자통신분야에 선두적인 역할을 할 수 있는 것은 기존의 필터나 진동자, 공명기로 이용되었던 Quartz가 주파수에 대한 높은 온도 안정성을 갖고 있었던 반면 좁은 주파수대역으로 인해 고주파영역에서의 사용에 제한을 받게 되었고, 이를 극복할 수 있는 물질로 LT(LiTaO_3)와 LN(LiNbO_3)이 있었지만 이것도 역시 생산의 고비용과 주파수에 대한 낮은 온도안정성 때문에 또한 제약 받게 되었다. 이외에도 고려되었던 물질로 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 과 AlPO_4 가 있었지만 결정성장의 어려움과 조해(調解)성 때문에 역시 취약점을 갖고 있었다. 생

산의 저비용, 큰 전기기계결합계수, 광대역 주파수 및 높은 온도안정성을 갖는 Langasite는 이러한 물질들의 단점을 모두 극복할 수 있는 중간적 성질을 갖고 있었다.^{4,5)} 이러한 장점을 갖는 이유로 구조적인 관점에서 보면 Langasite($\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$)는 trigonal system에 point group 32에 속하고 $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ 과 등가의 구조를 갖고 있다. 이 구조속에는 네종류의 양이온 자리가 있고, 화학식 $\text{A}_3\text{BC}_3\text{D}_2\text{O}_{14}$ 으로 나타내어질 수 있다. 이 화학식으로 부터 A와 B는 decahedral site(twisted Thomson cube)에 8개의 산소이온에 의해 둘러싸여져 있다. 그리고 octahedral site는 6개의 산소이온에 의해 둘러싸여져 있다. 반면에 C와 D는 4개의 산소이온에 의해 둘러싸여진 tetrahedral site에 위치하고 있고, D site의 크기는 C site의 크기보다 약간 작다. LGS 단결정의 경우, La^{3+} 는 A site에 위치하고, Ga^{3+} 는 B와 C 그리고 D의 절반을 차지하고, Si^{4+} 는 D의 절반을 차지한다.^{1,2)}

지금까지는 이러한 압전특성을 구현하는데 있어서 거시적으로 위의 조건들을 만족시키는 결과와 결정성장에 관해 알려진 보고가 몇몇 있었지만, 구체적인 결과에 대해서는 보고된 바가 없었다. 한 실패로써 성장된 Langasite 결정의 색이 짙은 오렌지색을 띠는 원인과 광투과율 측정에서 입사빔의 각도에 따라 투과율이 변화하는 현상에 대해서 구체적으로 명시한 보고는 없었다. 이에 우선 본 연구에서는 성장분위기가 결정의 발색에 미치는 영향과 특성을 관찰하고자 한다.

2. 실험방법

2.1. 성장장치 및 결정성장

Czochralski(Cz) 결정성장법은 대형의 단결정을 성장하고자 하는 경우 가장 유용한 단결정 성장방법중의 하나로, 결정을 성장시키고자하는 원료를 도가니에 넣고 용융한 후 그 온도에서 종자결정을 용액의 표면 중앙부에 접촉한 다음 위 방향으로 서서히 끌어올림으로써 표면장력에 의해 용액 표면의 직상부로 인상된 용액을 고화시켜 단결정을 얻는 방법이다. Czochralski법은 다른 단결정 성장법에 비해 단시간내에 거대한 결정을 얻을수 있고, 결정의 성장상태를 보면서 결정성장이 가능하고, 종자결정의 방위를 자유롭게 선택하여 성장을 할 수 있고, 성장되는 결정이 도가니와 접촉하지 않아 결정이 도가니의 열 수축에 영향을 받지않아 균열, 전위 등의 결함 발생률이 현저히 낮아진다는 장점이 있다.⁷⁾ Czochralski법으로 원료를 용융시키는 방법으로는 SiC, Kanthal등의 저항발열체를 이용하는 방법과 금속성 물질에 유도전류의 흐름에 의한 고주파 유도 가열방식이 일반적으로 사용되어지고 있다. 이 중 고주파 유도가열 방식은 도가니

의 표면에서 유도되어 발생된 열이 용액을 가열하고, 가열된 용액은 대류에 의해 고액 계면으로 열을 전달한다. 이 열전달 현상의 결과로 고액 계면을 중심으로 결정성장내의 온도구배는 용액의 응고에 필요한 구동력이 된다. 이때 용액내의 온도구배 최소화를 위해 회전속도의 변환 및 heat reservoir의 설계 그리고 응고잠열의 발산등에 대한 고려가 있어야 한다.⁸⁾

본 연구에서는 Langasite결정성장을 위해 분위기를 사용할 수 있도록 자체 제작한 RF-Cz 결정성장장치를 사용하여 결정성장을 하였으며 결정성장장치는 결정성장중의 온도제어를 위한 computer control system, 수냉식 이중자켓으로 만들어진 chamber, RF-generator, pulser, 보조가열장치 그리고 성장속도와 회전속도를 제어할 수 있는 system으로 구성되어 있다. 실험에 사용한 결정성장 chamber내에 RF coil속의 내부에는 단열효과를 최대한으로 하기 위해 알루미늄 튜브를 3중으로 설치하고, 그 사이에는 알루미늄 버블을 채웠다. 또한 결정성장에 충분한 온도까지 발열을 유도하기 위해 coil 중심에 직경 50 mm, 높이 50 mm 그리고 두께 1 mm의 백금도가니를 사용하였다. 특히 보조가열 장치는 2 kW의 출력을 갖는 kanthal wire를 이중으로 사용하여 최대 1100°C가

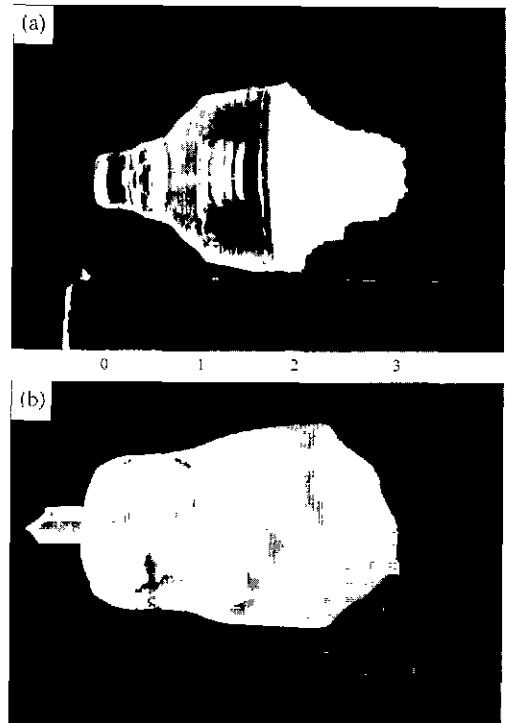


Fig. 1. Grown Langasite single crystals with difference growth atmospheres: (a) at oxygen free atmosphere and (b) at oxygen-containing atmosphere.

지 상승 가능케하여 결정성장중의 온도구배 및 변동폭 $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 이내로 최소화 하였다 또한 도가니 내의 온도구배에 의한 결정의 직경변화를 제어하기 위해 보상가열전압조정 (compensated power control) 방식을 채택하였다. 보상가열전압조정 방식이란 결정성장의 진행에 따른 용액표면 높이의 감소와 고액계면층의 온도변화를 고려하여 그에 따른 고액계면층의 온도구배의 변화를 보상하기 위해 입력 power를 조절하는 방식을 일컫는다. Fig 2의 view point에 설치된 CCD camera는 성장중인 결정을 관찰함과 동시에 meniscus를 직접 육안으로 관찰할 수 있게 함으로써 이러한 입력 power의 정밀한 제어를 가능하게 하였다.

Langasite 단결정 성장을 위해 출발물질로써 고순도(99.99%)의 La_2O_3 (Sigma Aldrich Co.), Ga_2O_3 (Sigma Aldrich Co.)와 SiO_2 (Sigma Aldrich Co.)를 3 : 5 : 2의 화학양론적 조성비로 혼합하여 건조해 준비하였다.

Fig. 2에 나타난 성장로 중심에 위치한 백금도가니에 혼합된 분말을 충전하고 온도를 1470°C (Langasite의 융점)까지 서서히 올려 용액을 형성시킨 후 종자결정을 dipping하였다. 이때 급격한 온도변화에 의한 종자결정의 열충격을 최소화 하기 위해 용액에 근접한 위치에서 유지시키면서 서서히 dipping을 하였으며 dipping후 용액내부와 고액계면을 안정화시키기 위해 약 1시간 가량 유지하였다. 그 후 종자결정을 회전시키면서 고액계면이 안정화되는 최적의 성장회전속도를 결정하고, 서서히 끌어 올리면서 결정성장을 시도하였다. 이때 종자결정 내부의 결함이 성장되는 결정내로 전파되는 것을 방지하기 위해 necking을 시도하였고, necking과정이 끝난후에는 결정의 직경을 서서히 늘려갔다. 결정의 직경이 원하는 크기가 되었을 때 온도를 일정하게 유지시키면서 body growing을 시작하였고, 성장속도는 $1.8\sim 3.6\text{ mm/hr}$ 의 범위에서 결정성장을 행하였다. 이러한 모든 과정에서 Ga_2O_3 가

Ga_2O_3 와 O_2 로 분리되면서 Ga_2O_3 가 휘발되는 것을 방지하기 위해 Ar과 O_2 gas를 2 : 1의 비율로 혼합하여 1 l/min 의 flow rate로 흘려주면서 chamber내의 압력을 $0.2\sim 0.5\text{ kgf/cm}^2$ 의 범위에서 유지시켰다. 이때 성장분위기가 결정의 발색 및 특성에 미치는 영향을 조사하기 위해 산소를 유입한 경우와 산소의 양을 조절한 세가지 경우를 성장된 결정을 통해서 비교하였다. 성장이 끝난 후 tailing 과정을 거쳐 냉각을 하였는데, 이때 열충격에 의한 결정에 crack이 발생되는 것을 방지하기 위해 $1\sim 2^\circ\text{C/min}$ 로 서냉하였다.

2.2. X-ray diffraction pattern(XRD)분석

각각의 분위기에서 성장된 결정의 화학양론적 조성으로의 형성여부를 판단하기 위해 결정의 shoulder, body, tail부근의 XRD pattern을 조사하였다. 이때 2θ 는 $20\sim 60$ 의 범위와 scan speed는 $3^\circ/\text{min}$ 로 측정하였다

2.3. 성장된 결정의 투과율 측정

성장된 결정의 투과율은 두께 1 mm 로 절단하여 양면을 polishing한 시편을 이용해 Multichannel Spectrophotometer를 이용하여 200 nm (ultraviolet region)에서 2500 nm (infrared region)까지의 파장범위에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 결정성장

결정성장을 위한 Langasite 분말은 1250 에서 1300°C 사이에서 3시간 동안 열처리함으로써 준비가 되었다. 이때 합성된 분말에는 $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ 에 중간상과 미반응물질인 LaGaO_3 (perovskite structure), La_2O_3 와 Ga_2O_3 의 형성을 수반하는 것으로 분석되었다. 실제적으로 Langasite 분말의 단일성으로의 합성은 1400°C 이상에서 완전하게 이루어지긴 했지만, agglomeration이 심해서 분쇄에 어려움을 갖고 있었고, Ga_2O_3 의 휘발에 의해 결정성장시 조성변동의 우려가 있었기에 이보다 낮은 온도에서 열처리를 하였고 이에 따른 완전한 합성은 결정성장시 백금도가니내에서 완전하게 합성이 이루어지는 것을 결정성장 후 성장된 결정과 남은 용액의 XRD pattern을 통한 상분석에서 확인 할 수 있었다.

본 연구실에서 분위기를 사용할 수 있도록 자체 제작한 RF-Czochralski 장치에 하부에 kanthal wire를 이용한 보조가열방식과 보상가열전압조정 방식을 채택해서 용액 전반에 걸쳐 더 낮은 온도구배를 실현함으로써 결정의 직경을 빠르게 증가시킬때도 crack없는 결정을 성장시킬 수 있었다. 성장분위기에 따른 결정을 관찰하기 위해 세가지 조건에서 결정을 성장시켰는데, Fig. 1에 산

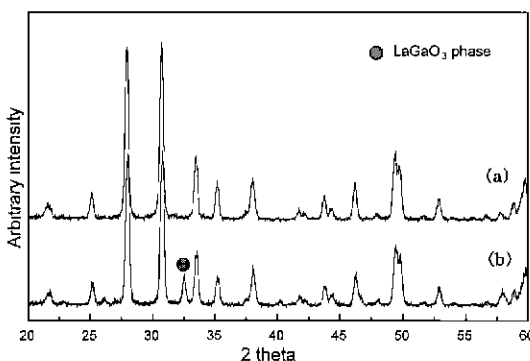


Fig. 2. XRD patterns of grown crystals at the (a) body and (b) tail part. The secondary phase was detected in grown Langasite crystal at oxygen free atmosphere.

소가 함유되지 않은 경우(Fig. 1.(a))와 산소가 함유된 경우(Fig. 1 (b))의 성장된 Langasite 결정을 나타내었다. 성장된 결정은 각각 직경 23 mm, 길이 34 mm(Fig. 1.(a)), 직경 32 mm, 길이 40 mm(Fig. 1. (b)) 그리고 [001] 방향을 갖는 단결정이었다. 성장하는동안 Ga_2O_3 가 Ga_2O 와 O_2 로 해리되면서 Ga_2O 의 휘발이 문제가 될 수 있었지만, Ar과 O_2 를 2 : 1의 비율로 혼합해 사용함으로써 휘발을 억제할 수 있었다. 처음에 유입되는 산소의 양이 거의 없을 때에는 휘발이 관찰되었지만, 유입되는 산소의 양을 증가시키에 따라 휘발이 관찰되지 않음을 볼 수 있었다. 산소가 함유된 분위기에서 성장된 결정은 육각형의 거친 표면을 가졌고, 투명한 질은 옐록색을 띠었다. 하지만 결정내부에서 약간의 crack과 inclusion이 형성되어 있음을 볼 수 있었다. 성장속도를 1.8 mm/hr로 낮추었을 때 성장시킨 결정내부에서 crack이나 inclusion은 발견할 수 없었다. 또한 산소가 함유되지 않은 상태에서 성장된 결정의 경우 투명한 색을 나타내었고, 육각형의 거친표면을 나타내었다. 특이할만한 것은 산소가 없는 분위기에서 성장된 결정의 tail부근은 유유티색의 불투명한 영역을 나타낼 수 있었다. 또한 두 경우 모두에서 성장하는동안 성장계면의 불안정성이 없었고, 보조가열 시스템의 사용으로 용액전반에 걸쳐 낮은 온도구배가 형성되어 성장된 결정의 직경은 쉽게 제어될 수 있었다.

3.2. 화학양론적 조성비

성장된 각각의 결정의 XRD pattern 확인 결과 산소가 함유된 분위기에서 성장된 결정에서는 전체적으로 Langasite 단일상을 나타내었고, peak pattern에서 2차상은 발견되지 않았다. 이때 성장된 결정의 격자상수는 각각 $a=8.1455\text{\AA}$, $c=5.1020\text{\AA}$ 이었다. 하지만 산소가 함유되지 않은 결정의 shoulder, body 그리고 tail 부근의 격자상수 측정에서는 Fig. 3에서 볼 수 있듯이 tail부근에서 변화되었음을 나타내었고, 또한 이차상인 LaGaO_3 상(Fig.

2)이 발견되었다 이것으로부터 산소가 함유된 분위기에서 성장된 결정은 결정전반에 걸쳐 화학양론적 조성을 갖는 것으로 판단되었다. 이 화학양론적 조성은 Langasite 결정의 조화용융과 연관이 있는 것으로 사료된다. 하지만, 산소가 함유되지 않은 분위기에서 성장된 결정은 tail부근에서 이차상을 포함하는 결정이 생성되었다. 이것으로부터 Ga_2O_3 의 분해에 의한 Ga_2O 의 휘발이 산소가 유입되지 않음으로써 억제되지 못하고 계속적인 휘발에 의해 출발조성과 성장이 끝날 무렵의 조성이 변동된 것으로 사료된다.

3.3. 성장된 결정의 투과율

Fig. 4에서는 Multichannel Spectrophotometer를 이용하여 자외선 영역에서 적외선 영역까지에서 측정된 성장된 결정의 투과스펙트럼을 나타내고 있다. 두 결정의 성장조건은 각각 유입되는 산소의 양이 30 volume %를 기준으로 성장되었는데 242 nm의 자외선 영역에서 흡수 밴드를 가졌고, 590 nm이하에서 두 개의 흡수피크를 나타내었다. 이것은 Langasite 고유의 색인 옐록색과 연관이 있어 나타난 것으로 사료된다. 또한 590 nm이상에서는 세 결정 모두 거의 상수값을 가지면서 산소의 양이 30%이하에서 성장된 결정에서는 88%이상의 투과율을 보였고, 산소의 유입량이 30%이상인 결정에서는 82%의 투과율을 나타냈고, 산소가 전혀 포함되지 않은 분위기에 성장된 결정의 투과율은 89%를 나타내었다 이로부터 30%보다 더 적은 양의 산소를 함유한 분위기에서 결정을 성장시킬때 더 높은 투과율을 갖는 결정을 얻을 수 있다는 결론을 나타낸다.

4. 결 론

자체제작한 Czochralski에 의해 대형의 단결정을 육성하였고, 성장된 결정의 물성평가를 통해 최적의 결정질

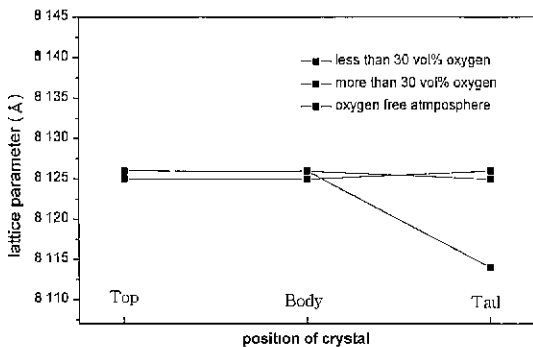


Fig. 3. Lattice parameter of Langasite crystal at various crystal growth positions grown in growth atmospheres.

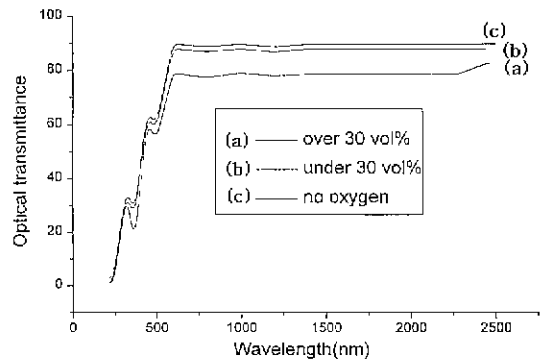


Fig. 4. Optical transmittance of Langasite crystals grown in various growth atmospheres

을 갖는 Langasite 결정 성장 조건을 고찰하여 다음과 같은 결론을 도출해 낼 수 있었다.

1. 자체 제작한 RF-Czochralski system에서 직경 47 mm, 길이 25 mm의 Langasite 단결정 성장에 성공하였으며, 그때 성장속도는 각각 1.8 mm/hr, 회전속도는 10 rpm이었고 Ar과 O₂가 2 : 1의 비율로 혼합된 가스의 유량속도는 1 l/min였다. 성장된 결정의 표면은 거칠었고 투명한 질은 오렌지색을 가졌다. 성장속도를 3.6 mm/hr로 성장시킨 결정에서는 결정내부에 약간의 crack이 형성되어 있었다. 따라서 결정내부에 inclusion과 crack을 함유하지 않는 최적의 결정성장조건은 성장속도 1.8 mm/h, 회전속도 10 rpm이었다.

2. 산소가 함유된 분위기에서 성장된 결정의 shoulder, body, tail부근에서의 격자상수 측정에서 거의 동일한 값을 나타내는 것으로부터 결정전반에 걸쳐 조성 변동이 없었음을 나타내었다. 이 화학양론적 조성은 Langasite의 조화용융(congruent melting)과 연관이 있는 것으로 사료된다. 하지만, 산소가 함유되지 않은 분위기에서 성장된 결정의 경우 tail부근에서 이차상이 발견되었고, 이것은 산소가 없는 상태에서 Ga₂O의 휘발이 억제되지 못해 출발조성과 변동이 되어 생성된 것으로 사료된다.

3. 유입되는 산소의 양(30 volume %)에 기초해 성장조건이 다른 결정에서 30%이상에서는 590 nm 이상에서 82%의 투과율을 나타냈고, 30%이하에서는 88% 이상을 산소가 없는 분위기에서는 89%의 투과율을 나타내었다. 이것으로부터 30%보다 더 적은 양의 산소가 함유된 분위기에서 결정을 성장시키는 것이 높은 투과율을 갖는 결정을 얻을 수 있다는 결론을 내릴 수 있었다.

4. 위의 모든 결론을 종합하면 산소가 없는 분위기에서 Langasite 단결정을 성장시킬 경우 투과율은 높게 측정되었지만, 생성된 결정의 조성변동의 우려가 있다. 따라서 산소의 양을 1-30 vol%의 범위에서 조절하면서 Langasite 단결정을 성장시키는 것이 조성변동을 막고, 높은 투과율을 갖는 양질의 단결정을 얻을 수 있는 조건으로 사료된다.

감사의 글

본 연구는 한양대학교 세라믹공정연구센터를 통한 한국과학기술연구원 우수연구센터(ERC) 지원금에 의해 수행되었습니다. 이에 깊은 감사를 드립니다.

(This work was supported by the Korea Science and Engineering Foundation(KOSEF) through the Ceramic Processing Research Center at Hanyang University.)

REFERENCES

1. K. Shimamura, H. Takeda, T. Kohno and T. Fukuda "Growth and Characterization of Lanthanum Gallium Silicate La₃Ga₅SiO₁₄ Single Crystals for Piezoelectric Applications," *J. Cryst. Growth*, 163, 388-392 (1996).
2. M. F. Dubovik, I. A. Andreyev and Yu. S. Shmaly "Langasite(La₃Ga₅SiO₁₄) an Optical Piezoelectric : Growth and Properties," *Proceeding of IEEE International Frequency Control Symposium*, pp. 43-47, 1994
3. K. Inoue and K. Sato "Propagation of Surface Acoustic Wave on Langasite," *Jpn. J. Appl. Phys.*, 37, 2909-2913 (1998).
4. H. Sato and A. Mori "Surface Acoustic Wave Propagation Characteristics on a Langasite Crystal Plate," *Jpn. J. Appl. Phys.*, 36, 3071-3073 (1997).
5. M. Sato, K. Moroshi and S. Ishigami "Filter and Resonator Using Langasite," *Proceeding of IEEE International Frequency Control Symposium*, pp. 379-383, 1996.
6. Y. F. Zou, H. Zhang and V. Prasad "Dynamics of Melt-Crystal Interface and Coupled Convection-Stress Predictions for Czochralski Growth," *J. Cryst. Growth*, 166, 476-482 (1996).
7. D. Xu, C. Shu and B.C. Khoo "Numerical Simulation of Flows in Czochralski Crystal Growth by Second-Order Upwind Quick Scheme," *J. Cryst. Growth*, 173(1-2), 123-131 (1996)
8. X. B. Wu, K. Kakimoto, H. Ozoe and ZY Guo "Numerical Study of Natural Convection in Czochralski Crystallization," *Chem. Eng. J.*, 71(3), 183-189 (1998).