

Crystal growth of langasite by floating zone method and characterization

Y.S. Kim[†] and K.H. Auh

Department of Ceramic Engineering, Seoul 133-791, Korea

(Received October 22, 2001)

Abstract Langasite single crystal was grown by Xenon-arc floating zone method in mixture of Ar and O₂ gas atmosphere. Growing and rotation speed were 1.5 mm/h and 15 rpm respectively. The grown crystal had a c-axis and color of orange. Composition of the grown crystal was La_{3.10}Ga_{4.73}Si_{1.17}O₁₄. Activation energy of the crystal was 0.23 eV and was PTC characteristics.

Key words Langasite, Floating zone, Activation energy

Floating zone 법을 이용한 Langasite 단결정 성장 및 특성 분석

김영석[†], 오근호

한양대학교 세라믹공학과, 서울, 133-791

(2001년 10월 22일 접수)

요 약 부유대역법을 이용하여 직경 Langasite 단결정을 Ar과 O₂가 혼합된 가스의 분위기에서 성장시켰으며, 그때 성장 속도는 각각 1.5 mm/hr, 회전속도는 15 rpm이었고, 성장된 결정은 투명한 질은 오렌지색을 가졌다. 성장된 결정은 c 축 방향으로 성장되었으며, 길이 방향의 조성변동이 없이 성장한 것을 확인할 수 있었고, 성장된 결정은 La_{3.10}Ga_{4.73}Si_{1.17}O₁₄의 조성을 가지고 있었다. 500 nm 부근의 흡수밴드는 성장된 결정의 오렌지빛과 관계가 있는 것을 확인할 수 있었으며, 계산된 Langasite의 활성화에너지는 0.23 eV이었고, 300°C 이상의 온도에서 PTC의 특성을 나타내는 것을 알 수 있었다.

1. 서 론

최근 전자기술의 발전과 정보통신산업의 비약적인 발전에 따라 고주파를 이용한 전자부품의 사용이 증대되고 있다. 그 중에서도 압전 재료를 이용한 필터나 공진자 등의 전자부품은 그 가격과 성능상의 이점 때문에 중파 및 단파 영역의 정보통신기에 널리 응용이 되고 있다. 특히, 원거리통신(TV, 전화, 위성 등) 용으로의 응용 소자로 더 높은 주파수에서의 사용과 더 빠른 정보전달 속도를 위한 넓은 pass band width와 감쇠 손실이 작고 높은 안정성을 갖는 필터를 실현하기 위해 주파수의 온도 안정성이 우수하고 높은 전기기계결합계수를 가지는 새로운 압전 재료에 대한 많은 연구가 진행되어 왔다.

Langasite가 이러한 전자통신분야에서 차세대의 새로운 압전 재료로서 연구되고 있는 것은 기존의 필터나 진동자, 공명기로 이용되었던 quartz가 주파수에 대한 높은 온도 안정성을 갖고 있었던 반면 좁은 주파수대역으로 인해 고

주파수영역에서 사용에 대한 제한을 받고 있음에 따라, 이를 극복할 수 있는 물질로 LT(LiTaO₃)와 LN(LiNbO₃)이 있었지만 이것도 역시 생산의 고비용과 주파수에 대한 낮은 온도안정성 때문에 또한 제약을 받게 되었다[1, 3, 4]. 이 외에도 압전 재료로 고려되었던 AlPO₄와 Li₂B₄O₇가 있었지만 각각 결정성장의 어려움과 조해성 때문에 역시 취약점을 갖고 있었다. 이러한 가운데 Ca₃Ga₂Ge₄O₁₄계에 속하는 화합물이 앞서 언급한 조건을 충족시킬 수 있을 것으로 기대되어 이에 대한 연구가 진행되고 있다. 지금까지 이 결정 구조를 가지는 30가지 이상의 물질들이 합성되었는데, 특히 La₃Ga₅SiO₁₄(Langasite) 단결정은 많은 연구자들의 관심을 끌고 있다[1-3]. Langasite 단결정은 처음에는 주로 광학 분야에의 응용이 주된 관심이었으나[4-8], 우수한 압전 특성, 주파수 온도계수(Frequency Temperature Coefficient; FTC)가 0이 되는 절단 방향의 존재, 낮은 음향 손실 등의 특성을 가져 최근에는 SAW(Surface Acoustic Wave) 및 BAW(Bulk Acoustic Wave) 소자용으로 관심을 끌고 있으며 결정의 성장 및 물성에 대한 연구가 많이 이루어지고 있다[9-12].

Langasite의 단결정 성장은 Czochralski법에 의한 성장만이 보고되어 있으며, 다른 성장법을 이용한 단결정으

[†]Corresponding author
Tel: +82-31-420-9370
Fax: +82-31-422-9704
E-mail: kys4698@hitel.net

로의 성장에 대하여서는 아직 보고된 바가 없다[3, 9, 10, 13]. 따라서 본 연구에서는 zone refining 효과의 원리를 이용하여 결정 성장시 결정 성장과 정제의 효과를 동시에 얻을 수 있는 부유대역법(Floating Zone method)을 이용하여 단결정 성장을 하였다. 또한 성장된 결정에 대하여 XRD 분석을 통해 성장된 결정의 상과 성장 방향을 확인하고 격자상수를 정산하였으며, WDS(Wavelength Dispersive Spectroscopy)를 이용하여 각 결정에 있어서의 조성을 확인하였고, 전기적 특성과 광학적 특성을 분석하였다.

2. 실험 방법

Langasite 분말합성을 위한 출발원료로 고순도의 La_2O_3 (99.99%, Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI, USA), Ga_2O_3 (99.99%, Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI, USA), SiO_2 (99.995%, Junsei Chemical Co., Tokyo, Japan) 을 화학양론적 몰 비인 3 : 5 : 2로 칭량한 후 공기 분위기에서 1350°C 에서 5시간 동안 전기저항로에서 고상반응을 시켜 합성하였다. 합성한 원료분말을 rubber tube를 사용하여 성형체를 제작한 후 전기저항로에서 1380°C 에서 3시간 동안 소결하였다. [001] 방향의 langasite 종자 결정과 앞의 langasite 원료봉을 사용하여 langasite 단결정을 성장하였다. 본 실험에서 사용된 Xenon-arc Floating zone system의 모식도를 Fig. 1에 나타내었다.

성장된 langasite 결정을 성장 방향에 수직인 면으로 자른 후 면에 대하여 XRD(X-ray Diffractometer, D/Max-IIc, Rigaku Corporation, Tokyo, Japan) 분석을 통하여 성장 방향을 확인하였다. 또한, 성장된 결정의 길이 방향에 따른 조성 변동을 확인하기 위하여 WDS(Wavelength

Dispersive Spectroscopy)를 통하여 조성의 변동을 확인하였다. 상온에서부터 600°C 까지 영역에서 주파수를 증가시켜 가며 AC저항(resistance)과 DC저항(resistance)을 측정하였다. 성장된 결정의 투과율을 측정하기 위해 두께 1 mm로 절단하여 양면을 polishing한 후 Multichannel Spectrophotometer(명진크리스텍, MPDS-1204)를 이용하여 200 nm(ultraviolet region)에서 800 nm(near infrared region)까지의 파장범위에서 투과율을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 단결정 성장

원료봉을 원료공급원으로 하여 Langasite 결정 성장을 행하였다. 결정 성장시 Ga_2O_3 의 휘발에 의해 조성변동의 우려가 있었기에 Ar과 O_2 의 혼합 가스 분위기하에서 성장을 시도하였다. Langasite의 경우 낮은 적외선 흡수율과 점도($97 \text{ mPa} \cdot \text{s}$)를 가지고 있어 용융대의 길이를 늘리거나 직경제어가 용이하지 못하다. 따라서 성장초기부터 안정한 용융대를 형성하기 위해서는 용액/원료봉 계면의 반경과 용액/결정 계면의 반경의 비를 1에 가깝게 유지하는 것과 안정한 용융대의 길이를 유지하기 위한 power 조절이 필요하였다. 실제로 안정한 용융대의 길이는 약 6 mm이었다. 따라서 원료봉 성형시 원료봉의 지름이 종자결정의 지름(5 mm)과 맞도록 성형하여 소결하였다. [001] 방향의 Langasite 결정을 성장장치의 holder의 크기에 맞추어 자른 후 polishing과 etching을 한 후 종자결정으로 사용하였으며, alumina tube로 만든 heat reservoir를 설치하여 초점 영역으로부터의 온도구배를 조정하여, $200^\circ\text{C}/\text{cm}$ 이하의 온도 구배가 가능하게 하였다. 안정한 용융대를 얻은 후 결정 성장을 시도하였다. 용융대가 안정화된 후 원료봉과 종자 결정의 회전 속도는 각각 15 rpm, 12 rpm이었다. 성장-방향은 c축, 성장속도는 $1.5 \text{ mm}/\text{hr}$ 이었다. 성장을 마친 후 $0.3 \text{ \%}/\text{h}$ 이하의 속도로 냉각을 하였다. Table 1에는 확립된 최적 성장조

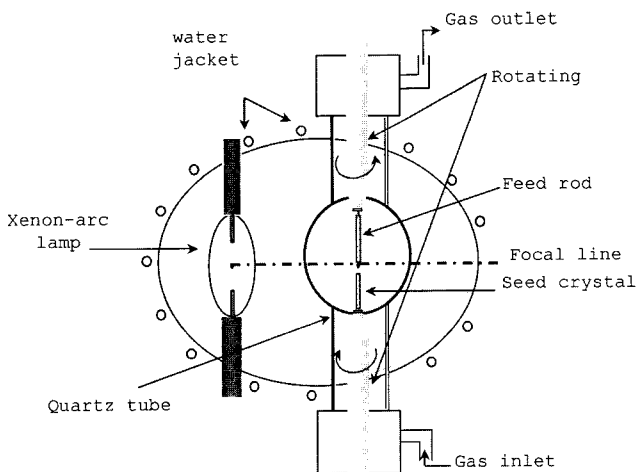


Fig. 1. Schematic diagram of one mirrored Xe-arc Floating Zone crystal grower.

Table 1
Suitable langasite growth conditions by floating zone method

Parameters	Suitable conditions
Seed	[001] oriented langasite single crystal
Atmosphere	Ar gas, O_2 gas
Gas flow rate (l/min)	0.8(Ar), 0.2(O_2)
Melting power (%)	33~34
Growing power (%)	31~32
Growth rate (mm/hr)	1.5~2.2
Rotation rate (rpm)	15 rpm(upper), -12 rpm(lower)
Cooling time (hrs)	12~18



Fig. 2. Photograph of grown langasite crystal.

건을 정리하였다. 성장된 결정은 길이 12 mm, 직경 6 mm 이었고 색깔은 짙은 오렌지색이었다. 성장된 결정의 사진이 Fig. 2에 나와 있다.

3.2. 성장 방위 및 조성 분석

성장된 Langasite 단결정을 성장 방향에 수직인 면으로 자른 후 잘린 면에 대하여 XRD 분석을 통하여 성장 방향을 확인하였다. Fig. 3에서의 XRD pattern과 Fig. 4의 한 Laue Back X-ray reflection 분석 결과 역시 [001] 방향으로 성장을 하였음을 확인하였다.

성장된 단결정의 상 확인을 위하여 결정의 고화분율에 따라 결정을 자른 후 이를 분쇄하여, 분말 XRD를 사용하여 성장된 상을 성장길이 방향으로 확인하였다. 확인 결과 모두에서 Langasite 단일상을 나타내었고, peak pattern에서 2차상은 발견되지 않았다. (Fig. 5) 최소자승법을 사용하여 분말 XRD를 바탕으로 구한 성장된 결정의 격자상수는 $a = 8.1993 \text{ \AA}$, $c = 5.0926 \text{ \AA}$ 이었다.

또한, 성장된 결정의 길이 방향에 따른 조성 변동을 확인하기 위하여 WDS(wavelength dispersive spectroscopy)를 통하여 조성의 변동을 확인하였다. Fig. 6에서

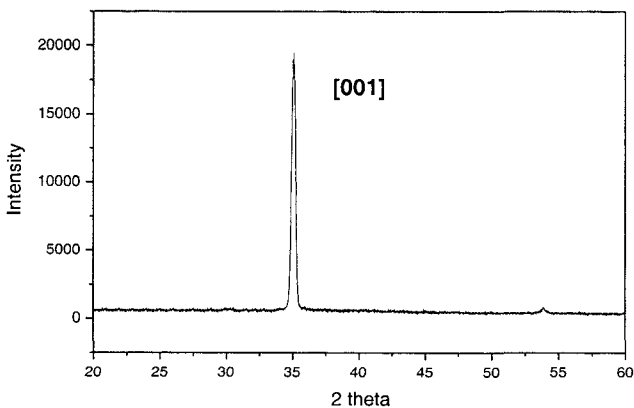


Fig. 3. XRD results of the grown crystal cut perpendicular to the grown direction.

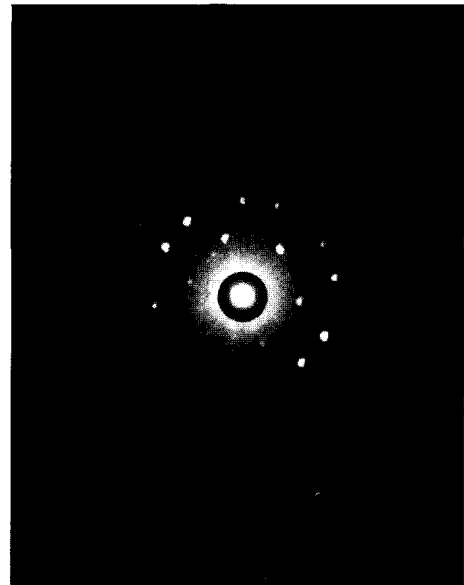


Fig. 4. Laue Back reflection photograph of the grown langasite crystal.

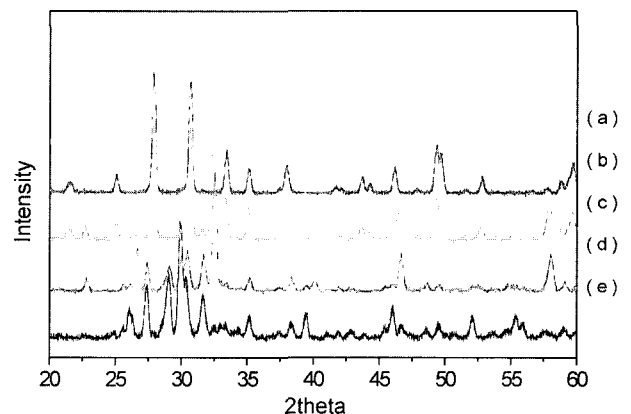


Fig. 5. XRD results of synthesized $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ (a) 1400°C 5 h, (b) 1350°C 5 h, (c) 1300°C 5 h, (d) 1250°C 5 h, (e) 1200°C 5 h.

성장된 결정의 조성을 고화분율에 따라 도시하였다. 길이 방향에 따른 조성의 변화를 확인한 결과 조성 변동이 없음을 확인하였다. 하지만, WDS 분석결과 나온 조성을 14개의 산소 원자를 포함하는 단위포에서의 각 원자의 개수로 환원시킨 값을 계산해보면, 성장된 결정은 평균적으로 $\text{La}_{3.10}\text{Ga}_{4.73}\text{Si}_{1.17}\text{O}_{14}$ 의 화학식으로 표현되고, 이 값이 각 결정에서 거의 일정하게 유지되었다. 이는 용액 중의 휘발 성분인 Gallium의 휘발에 의한 것으로 사료되며 $\text{La}_{3.10}\text{Ga}_{4.73}\text{Si}_{1.17}\text{O}_{14}$ 의 조성의 결정이 성장된 것은, 우선 Ga_2O_3 가 휘발하면서 결정 내의 Fig. 1의 1a 자리의 Ga^{3+} 이온의 자리의 일부를 La^{3+} 이온이 차지하고 2d 자리에서 Si^{4+} 이온이 Ga^{3+} 의 자리의 일부를 차지하여 생긴 현상으로 사료된다. 하지만 길이 방향으로 조성차가 거의 일치하는 것은 부유대역법의 경우 원료의 일부만이 녹아서 결정 성장이 되므로 길이 방향을 따른 조성이 일

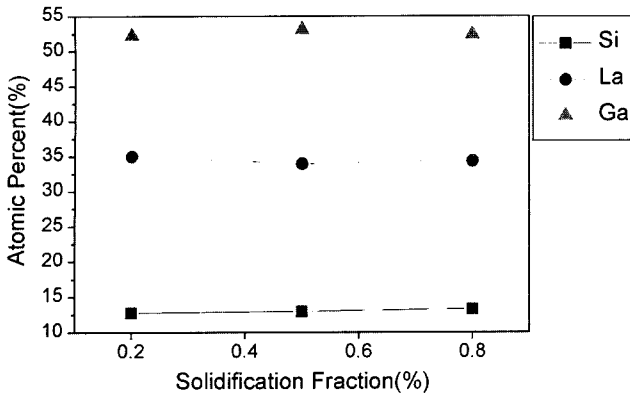


Fig. 6. WDS analysis of the grown crystal along the grown direction.

정한 것이라고 생각할 수 있다.

3.3. 유전율

성장된 결정을 성장 방향에 수직으로 cutting을 하여 z-disk의 온도와 측정주파수의 변화에 따른 유전율을 측정하였다. Fig. 7에는 온도를 상온에서 900°C까지 상승시키며, 주파수의 변화에 따라 얻은 유전율값을 도시하였다. 1 MHz 이상의 경우 고온 영역에서 주파수가 증가할수록 유전율이 약간 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 주파수 상승에 따른 완화시간의 증가와 이에 따른 입자당 평균 분극률의 감소에 의한 영향으로 사료된다. 또한, 측정 온도가 상승할수록 유전율이 증가하는 경향을 보이고 있는데, 이는 고온에서의 이온의 이동성과 결정의 결합이동성으로 인한 기여의 증가에 의한 것으로 사료되며, 특히 저주파수 영역에서 이온 전도, 캐리어 농도 증가 및 공간전하 효과에 따른 겉보기 유전상수의 급격한 증가에서 확인할 수 있다.

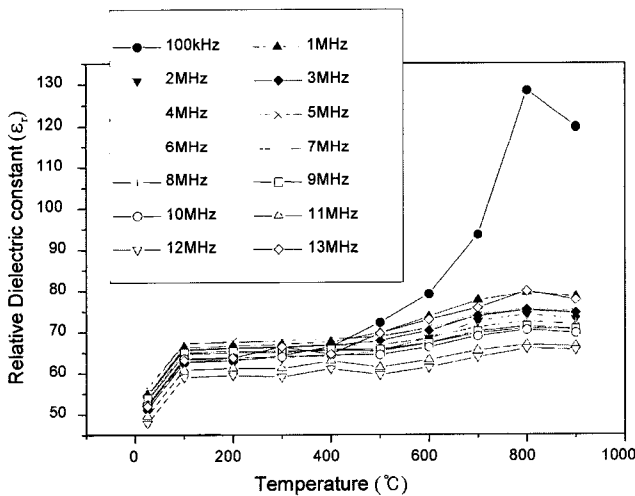


Fig. 7. Dielectric constants of grown langasite crystal with different temperature and frequency.

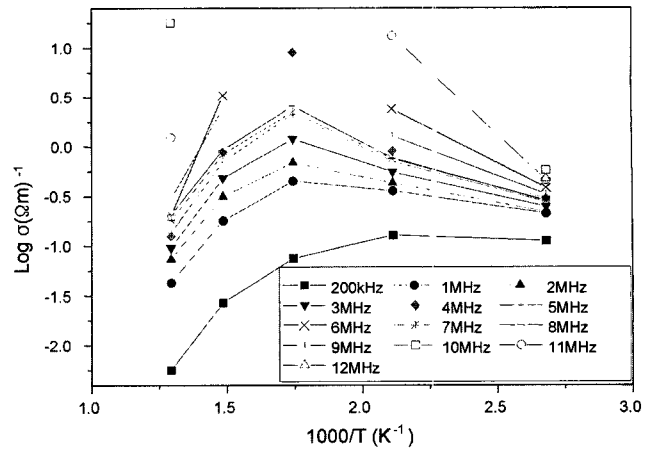


Fig. 8. AC conductivity of grown langasite crystal with different temperature and frequency.

3.4. 전기전도도

상온에서부터 600°C까지 온도를 상승시키며 주파수의 변화에 대한 AC 전기전도도(conductivity)와 DC 전기전도도 (conductivity)을 측정하였다. 구하여진 AC, DC 전기전도도를 Arrhenius plot하여 Fig. 8과 Fig. 9에 각각 나타내었다. Fig. 8을 보면 측정 주파수가 증가할수록 전도도가 증가하는 것을 확인할 수 있었으며, 이는 앞 절의 유전율의 감소와도 연관된 것으로 사료된다. 여기서 한가지 특기할 점은 300°C 이상의 온도의 경우 전기전도도가 온도가 증가할수록 감소하는 점이다. 다시 말하면 온도가 증가할수록 저항이 증가하는 특성을 보이고 있다. 즉, 일종의 PTC(positive temperature coefficient)-resistor의 경향을 보이고 있다.

Fig. 9에서는 DC 전기전도도에 대한 logσ와 절대온도의 역수(1/T)를 각각 y축과 x축으로 하여 plot 한 그래프를 보이고 있으며, 이 그래프에서 기울기를 구한 후

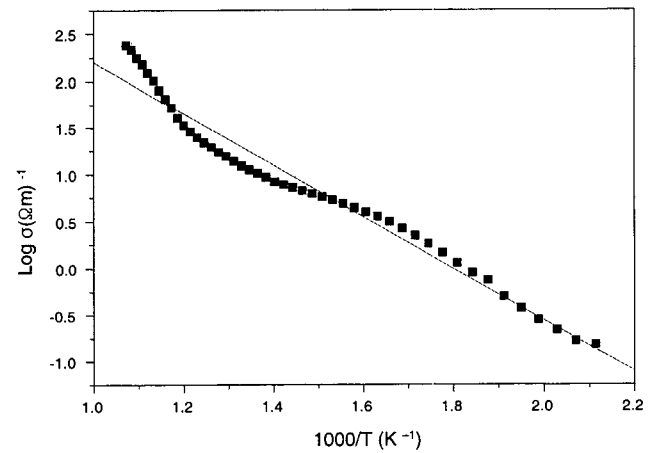


Fig. 9. DC conductivity of grown langasite crystal with different temperature and frequency.

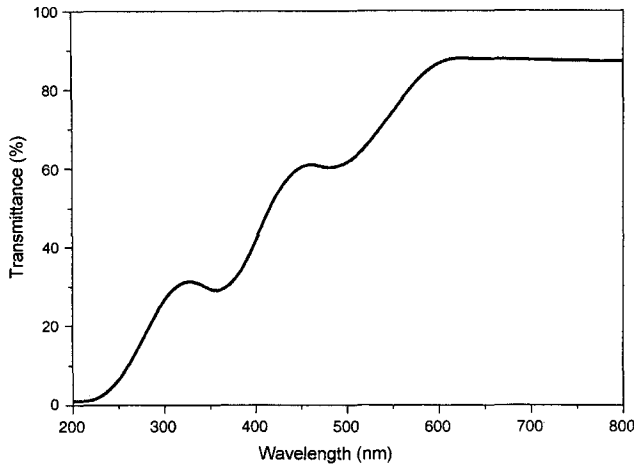


Fig. 10. Transmittance of grown Langasite crystal.

활성화 에너지(EA)를 계산하였다. 계산된 Langasite 결정의 활성화 에너지는 0.23 eV이었다.

3.5. 투과율

Fig. 10에서는 multichannel spectrophotometer를 이용하여 200 nm의 자외선 영역에서 800 nm의 적외선 영역까지의 파장 범위에서 측정 성장된 결정의 투과스펙트럼을 나타내고 있다. 242 nm의 자외선 영역에서 absorption edge를 나타내고 있다. Langasite의 경우 결정이 성장된 분위기에 따라 산소가 많은 분위기일수록 진한 오렌지빛의 결정으로 성장하는 것으로 알려져 있다. 이는 350 nm와 500 nm의 두 개의 흡수피크의 흡수율에 의한 것으로 사료된다.

4. 결 론

부유대역법을 사용하여 Langasite 단결정을 육성하였고, 성장의 최적 조건과 원료봉 제조의 최적 조건을 확립하였다. 성장된 결정에 대한 물성분석을 통하여 Langasite 특유의 전기적, 광학적 특성을 도출할 수 있었다. 성장된 결정은 [001] 방향으로 성장되었으며, 길이 방향의 조성변동이 없이 성장한 것을 확인할 수 있었고, 성장된 결정은 $\text{La}_{3.10}\text{Ga}_{4.73}\text{Si}_{1.17}\text{O}_{14}$ 의 조성을 가지고 있었다. 500 nm 부근의 흡수는 성장된 결정의 오렌지빛과 관계가 있는 것을 확인할 수 있었다. 또한 계산된 Langasite의 활성화에너지는 0.23 eV 이었고, 300°C 이상의 온도

에서 PTC의 특성을 나타내는 것을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

- [1] A.A. Kaminskii, E.L. Belokoneva, B.V. Mill, Y.V. Pisarevskii, S.E. Sarkosov, I.M. Silvestrova, A.V. Burashin and G.G. Khodzhabyan, "Pure and Nd^{3+} - doped $\text{Ga}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ and $\text{Sr}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ single crystals, their structure, optical, spectral luminescence, electromechanical properties and stimulated emission", *Phys. Stat. Sol. (a)* 86 (1984) 345.
- [2] J. Bohm, R.B. Heimann, M. Hengst, R. Roewer and J. Schindler, "Czochralski growth and characterization of piezoelectric single crystals with langasite structure : $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ (LGS), $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{14}$ (LGN) and $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}$ (LGT) part I", *J. Crys. Growth* 204 (1999) 128.
- [3] A.A. Kaminskii, B.V. Mill, G.G. Khodzhabyan, A.F. Konstantinova, A.I. Okorochkov and I.M. Silvestrova, "Investigation of trigonal $(\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x)_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$, crystals I. growth and optical properties", *Phys. Stat. Sol. (a)* 80 (1983) 387.
- [4] I.M. Silvestrova, P.A. Senushenkov, V. Bezdelkin and Yu. V. Pisarevsky, "Present stage of $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ research", *IEEE Int. Freq. Cont. Symp.* (1993) 348.
- [5] C. Dam-Hansen and P.M. Johansen, "Photorefractive grating formation in piezoelectric $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$: Pr^{3+} crystals", *Appl. Phys. Lett.* 69(14) (1996) 2003.
- [6] R. Komatsu, T. Sugawara and S. Uda, "Nonlinear optical properties of langasite crystal", *Jpn. J. Appl. Phys.* 36 (1997) 6159.
- [7] H. Fritze, H. She, H.L. Tuller and G. Borchardt, "Operation limits of langasite high temperature nanobalance", *J. Europ. Ceram. Soc.* 21 (2001) 1473.
- [8] M.F. Dubovik, I.A. Andreyev and Yu. S. Shmaly, "Langasite ($\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$) and optical piezoelectric : growth and properties", *IEEE Int. Freq. Cont. Symp.* (1994) 43.
- [9] K. Shimamura, H. Takeda, T. Kohno and T. Fukuda, "Growth and characterization of lanthanum gallium silicate $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ single crystals for piezoelectric applications", *J. Crys. Growth* 163 (1996) 388.
- [10] J. Sato, H. Takeda, H. Morikoshi, K. Shimamura, P. Rodolph and T. Fukuda, "Czochralski growth of $\text{RE}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ (RE = La, Pr, Nd) single crystals for the analysis of the influence of rare earth substitution on piezoelectricity", *J. of Crystal Growth* 191 (1998) 746.
- [11] Shou-Qi Wang, Jiro Harada and S. Uda, "Study of congruent-melting composition of langasite and its effects on crystal quality", *J. Crys. Growth* 219 (2000) 263.
- [12] J. Hornsteiner, E. Born and E. Riha, "Langasite for high temperature surface acoustic wave applications", *Phys. Stat. Sol. (a)* R3 (1997) 163.
- [13] H. Takeda, K. Shimamura, V.I. Chani and T. Fukuda, "Effect of starting melt composition on crystal growth of $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ ", *J. Crys. Growth* 197 (1999) 204.