

LiTaO₃ 단결정 성장과 용기 및 분위기의 영향

박승익 · 채승욱* · 김정돈** · 주기태** · 정수진

서울대학교 무기재료공학과

*(주) 대우전자부품 기술관리실

**한국과학기술연구원 세라믹스부

(1993년 10월 13일 접수)

Crystal Growth of LiTaO₃ and the Effect of Crucible Type and Atmosphere

Seung-Eek Park, Seung-Uk Chae*, Chong-Don Kim**,
Gi-Tae Joo** and Su-Jin Chung

Department of Inorganic Materials Engineering, Seoul National University

*Technical Planning Lab., Daewoo Electronic Components Co. Limited

**Ceramics Division, KIST

(Received October 13, 1993)

요 약

균열이 없는 LiTaO₃ 단결정을 Pt-Rh 합금 도가니와 Ir 도가니로부터 각각 성장시켰다. 합치용융조성은 결정 성장전의 예비실험을 통하여 고정된 성장공정에 따라 실험적으로 결정하였다. Pt-Rh 합금 도가니로부터 불활성 분위기에서 성장된 단결정내에는 혼입된 Rh의 양이 검출한계 미만이었고 결정의 색은 약한 노란색이었으며 공기중 열처리에 의해 탈색되었다. 도가니의 모양이 동일하더라도 성장 및 직경제어를 위한 변수의 최적치가 도가니의 재질에 따라 달랐으며 직경 1"의 단결정을 직경 5 cm의 도가니에서 성장시킬때 최적회전속도는 45 rpm이었다.

ABSTRACT

LiTaO₃ single crystals were grown without cracking using Pt-Rh crucible and Ir crucible. The starting composition to get the melt of congruent melting composition, which has been dependent upon the experimental procedure, was taken after fixing the total growing process by the result of preliminary experiments. The Rh contamination from the Pt-Rh crucible was to be neglected if the crystal had been grown under inert atmosphere, which resulted in the crystal color being slightly yellow. This color was decolorized after 24 hour's annealing at 1200°C under air atmosphere. The optimum conditions for the crystal growing and the diameter control were so dependent upon the crucible material in spite of using the crucible of the same size. The liquid-solid interface of LiTaO₃ crystal of 1" diameter has been flat if the rotation speed was 45rpm.

1. 서 론

LiTaO₃는 압전성 및 전기광학적 특성이 우수하여 표면 탄성파(SAW) 필터용 기판으로 가장 많이 쓰이고 있고 광소자로도 응용되는 강유전성 재료이다. LiTaO₃는 주로 단결정의 형태로 실제소자에 응용되고 있으므로 이 물질의 단결정 성장과 단결정 가공의 문제점 및 개선에 대하여 많은 연구가 진행되고 있다¹⁻⁵⁾.

LiTaO₃는 합치용융을 하므로 단결정은 주로 Czochralski법으로 성장된다. LiTaO₃ 단결정 성장에 있어서 가장 중요한 문제는 단결정의 조성 불균일 때문에 발생하는 물성변질과 성장중이나 성장후 발생하는 균열이다. 즉, LiTaO₃의 물성은 Li/Ta 조성비에 따라 매우 민감하게 변하므로⁶⁾ 용액의 조성이 화학양론적 조성이 아닌 합치용융조성이어야만 결정의 조성 및 물성의 균일성이 보장된다. 그러나 상평형도에 보고¹⁰⁾되어 있는 합치용융조

성을 출발조성으로 하더라도 결정의 조성이 균일하지 않은 경우가 있는데 이것은 합치용융조성의 용액을 얻기 위한 시료의 출발조성이 공정에 따라 결정되는 실험적인 조성이기 때문이다. 따라서, 균일한 조성의 LiTaO_3 결정을 얻기 위해서는 공정에 적합한 합치용융조성을 찾아야 한다. 후자의 경우는 결정내부의 결함에 관한 문제로서 다음 논문기에 상세히 기술하도록 하겠다.

LiTaO_3 단결정을 성장시킬때는 주로 Ir 도가니 혹은 Pt-Rh 합금 도가니¹⁻³⁾를 사용하며 도가니의 종류에 따라 적당한 분위기를 제공해야 한다. 이것은 성장분위기에 따라 도가니와 용액의 반응정도가 변하므로 분위기가 적합하지 않을 경우 결정내부로 도가니 물질이 혼입되어 광학특성이 변질되고 광소자로의 응용이 불가능해지기 때문이다. 그러므로 단결정 성장에 있어서 도가니의 종류 및 분위기의 영향과 이물질의 혼입경로 등에 관한 체계적인 연구가 필요하다.

본 연구에서는 Pt-Rh 합금 도가니와 Ir 도가니를 사용하여 조성이 균일한 LiTaO_3 단결정을 성장시키고 도가니의 종류와 분위기의 영향을 고찰해보고자 하였다. 결정 성장을 위한 원료준비공정을 예비실험을 통해 결정 함으로써 합치용융조성은 공정에 따라 결정되어야 할 실험적 조성임을 확인하였으며, 성장분위기에 따른 도가니로부터의 이물질 혼입과 성장후 산소처리효과에 대하여 조사하였다. 특히 LiTaO_3 는 비틀린 산소 평면체 자리의 2/3만이 양이온으로 채워져 있는 구조를 가지며⁴⁾ 고용영역내에서 조성의 변동에 따라 더 많은 양이온 자리의 결함을 허용하여 다른 물질과의 고용이 잘 이루어지고 고용영역도 넓으므로, 성장 분위기와 산소처리의 영향을 이러한 LiTaO_3 의 구조적 특성과 연관시켜 고찰하였다.

2. 실험방법

2.1. 결정성장장치

본 성장실험에서는 영국 CRYSTALOX사의 단결정 성장장치를 사용하였다. 인상장치는 동사의 모델 DPH 4000으로서 회전속도는 0.001~99.999 rpm, 인상속도는 0.001~999.9 mm/h까지 조절가능하고 안정성이 매우 우수하였다. 결정은 진공이나 가압하에서 성장이 가능한 chamber 내부에서 성장되었고 성장분위기를 효과적으로 조절할 수 있었다. 자동직경제어장치를 이용하여 성장중 결정의 직경을 제어하였으며 특히 성장중 도가니 모양과 용액 하강을 고려하여 인상속도를 조절함으로써 인상속도의 절대값이 일정하도록 하였다.

2.2. 원료 분말 합성

일본 고순도 화학의 3N Li_2CO_3 , Ta_2O_5 를 원하는 조성으로 칭량한 후 에탄올 용매와 알루미나 불을 이용하여 20시간 혼합한 후 교반하면서 건조하였다. 이렇게 준비된 분말을 각각 직경 1cm의 pellet으로 성형하여 건조로에서 하루이상 건조시킨 후 무게를 측정하고 이 시편들을 1000°C에서 1500°C까지 100°C 간격으로 5시간 열처리한 후 각 시편의 직경 및 무게를 측정하여 수축률 및 Li_2O 의 휘발량을 계산하였다. 이러한 방법으로 적합한 하소조건을 얻은 후 위와 같은 방법으로 원하는 조성의 원료 분말을 만들어 1000°C에서 5시간 하소하여 LiTaO_3 를 합성하였으며 X-선 회절분석으로 합성된 LiTaO_3 원료 분말의 상을 확인하였다.

2.3. 단결정 성장

준비된 시료를 Ir 혹은 Pt-Rh 합금 도가니에 채운 후 온도를 용융점 이상으로 올려서 시료를 녹이는 것을 반복하여 용액이 도가니 부피의 약 70%가 되도록 하였다. 용액으로 채워진 도가니를 유도코일의 중심부에 위치시킨 후 인상장치의 중심축과 도가니의 중심을 일치시키고 도가니 주변을 알루미늄 내화물과 bubble을 이용하여 단열시켰으며 알루미늄 튜브와 알루미늄 도가니를 이용하여 성장된 결정이 열충격에 의해 깨지지 않도록 도가니 상부를 단열시켰다. 특히, 이 성장장치는 자동직경제어를 위한 무게감지부(load cell)가 아랫부분에 존재하여 감지되는 도가니 및 시료의 무게가 유도전류에 의해 발생하는 자기장에 영향을 받아 실제 무게와 달라지게 되므로 자기부상보정(magnetic levitation compensation)을 하여 자기장의 세기에 영향을 받지 않은 도가니 및 용액의 실중량 변화를 알 수 있도록 하였다. 도가니내의 시료가 완전히 용융된 후 종자점을 용액표면 가까이에 위치시켜 2시간 이상 유지하여 종자점과 용액간의 온도 차이를 줄인후에 종자점을 용액에 접촉시키고 necking을 한 후 cylinder의 길이가 5cm 이상이 될 때까지 단결정을 성장시켰다. LiTaO_3 를 표면탄성과 filter 소자로 사용하는 경우에 주로 X-cut 기판을 사용하므로 육방축계의 X-축 방향으로 결정을 성장시켰다. 인상속도는 모든 성장에서 6 mm/h⁵⁾로 고정하였고 회전속도는 25~55 rpm까지 변희시켜서 회전속도의 변화에 따른 고액체면의 형상변화를 관찰하였다. Fig. 1에 본실험에서의 결정 성장 순서도를 대략적으로 나타내었다.

2.4. 단결정의 열처리 (annealing) 및 단일분역화 (poiling)

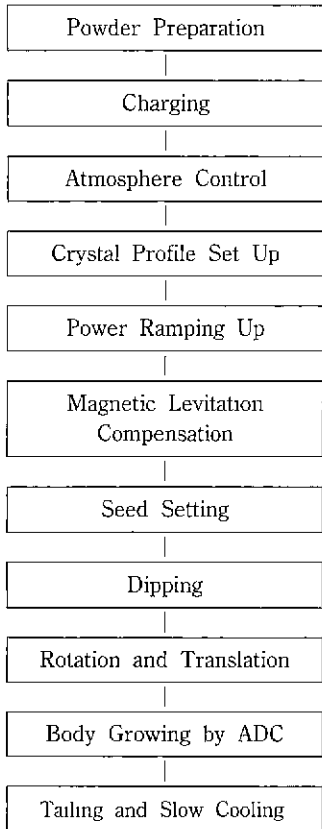


Fig. 1. Experimental procedure to grow LiTaO₃ single crystal.

단결정의 절단등과 같은 후공정에서 결정의 열응력과 기계적 강도를 높이고 열처리 때 따른 단결정의 변화를 관찰하기 위해 성장된 모든 단결정을 1200°C에서 24시간 동안 공기분위기에서 열처리하였다. 또한 결정의 압전 특성을 측정하기 위하여 상전이온도 이상인 700°C까지 가열한후 육방축계의 Z-축 방향으로 3V/cm의 전압을 가한 상태에서 서서히 냉각하여 결정을 단일분역화하였다.

2.5. 단결정 분석

성장된 단결정을 미분해하여 Phillips 사의 Bragg-Brentano Diffractometer PW1800을 사용하여 X-선 회절분석을 행하였다. 또한 성장된 결정의 상부와 하부를 절단하여 각각의 시편에 대하여 온도에 따른 상대 유전율의 변화로부터 상유전상 ↔ 강유전상 간의 상전이 온도(T_c)를 측정된 후 이를 비교함으로써 성장된 단결정의 조성균일성을 조사하였다. 또한 단결정을 습식분석하여

도가니와 용액과의 반응에 의해 혼합된 불순물의 양을 측정하였으며, Poling된 단결정은 d₃₁ meter를 이용하여 압전상수 d₃₁를 측정하였다

3. 결과 및 고찰

3.1. 합치용융 조성

LiTaO₃와 이와 비슷한 물성을 나타내는 LiNbO₃의 합치용융조성은 화학양론적 조성이 아닌 Li₂O가 약 48.6 mole%인 조성¹⁰⁾으로 이미 잘 알려져 있으나 아직도 정확한 합치용융조성을 찾고자 하는 연구가 계속되고 있다.¹¹⁾ 이것은 원료분말의 하소공정과 원료를 도가니에 채우는 공정 등 성장전 준비공정에 따라 Li₂O 휘발량에 차이가 생기고 그에 따라 용액의 조성이 출발조성과 달라지기 때문이다. 따라서 LiTaO₃ 단결정을 성장시키고자 할 때에는 성장전 공정을 고정시켜야 하며 합치용융조성의 용액을 얻을 수 있는 출발조성을 고정된 공정에 따라 먼저 결정할 수 있도록 예비실험을 선행해야 한다.

본 실험에서는 먼저 성장전 하소공정에서 발생할 수 있는 Li₂O의 휘발량 변화를 관찰하기 위하여 서로 다른 압력으로 성형된 화학양론적 조성의 시편을 각각 1100°C에서 1500°C까지 100°C 간격으로 5시간 동안 열처리하여 각각의 시편에 대하여 수축률과 휘발무게를 측정하였다. 휘발로 인한 무게감소가 주로 Li₂O의 휘발에 의한 것이라고 가정하고 각각의 시편에 대해 계산된 Li₂O의 mole%를 Fig. 2에 나타내었다. LiTaO₃는 조성에 따라 T_c 등의 물성이 민감하게 변하므로⁶⁾ 휘발된 것이 주로 Li₂O임을 확인하기 위해 각 시편들의 T_c를 측정하였으며 Fig. 3에 각 계산된 Li₂O의 mole%와 측정된 T_c의 관계를 나타내었다. Fig. 2와 Fig. 3에서 볼수있는 바와같이 휘발량이 증가할수록 T_c가 낮아지는 것으로부터 열처리중 휘발된 것이 주로 Li₂O라는 것을 확인할 수 있었다. Fig. 2에서 1100°C에서 5시간 열처리된 시편은 Li₂O의 휘발이 거의 없었으므로 하소조건을 1000°C, 5시간으로 하였다. 동 조건으로 열처리한 시료의 분말 X-선 회절도를 Fig. 4(b)에 나타내었다. Fig. 4(a)의 LiTaO₃ 단결정 분말회절도와 비교하여 하소된 분말은 LiTaO₃ 단일상이었으므로 이후 모든 실험에서는 하소조건을 1000°C, 5시간으로 고정하였다.

먼저, 예비성장실험으로 Roth¹⁰⁾ 등이 보고한 합치용융조성보다 Li₂O가 많은 Li/Ta=49/51을 출발조성으로 하여 단결정을 성장시켰다. 예비실험의 결정성장조건을 Table 1에 나타내었다. 성장결정의 원추반각(half cone

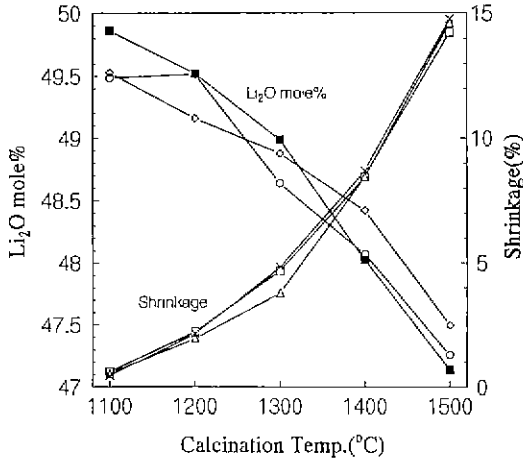


Fig. 2. Composition variation due to the calcination temperature.

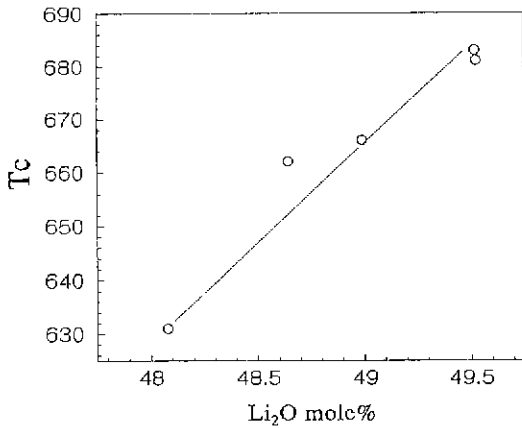


Fig. 3. T_c variation due to the Li content.

angle)은 25°로 고정하였으며 Pt-Rh10% 합금 도가니를 사용하였고 chamber내에 gas를 흘리지 않고 Ar을 채운 상태로 결정을 성장시켰다. 예비성장실험에서 성장된 결정의 외형을 Fig. 5에 나타내었다. 성장된 결정은 dipping 온도 등 성장조건이 적합하지 못하여 결정의 질이 떨어지고 성장후 균열이 발생하였으나 Fig. 5(b)의 결정은 성장조건이 개선되어 균열이 많이 감소하였음을 볼 수 있다. 성장된 단결정의 조성균일성을 알아보기 위해 결정상부와 하부의 T_c를 측정된 결과 결정상부의 상전이 온도가 약 4°C 더 높았으며 이로부터 출발조성의 Li 함량이 합치용융조성보다 많음을 확인할 수 있었다. 본 성장실험으로 Li/Ta=48.6/51.4를 출발조성으로 하

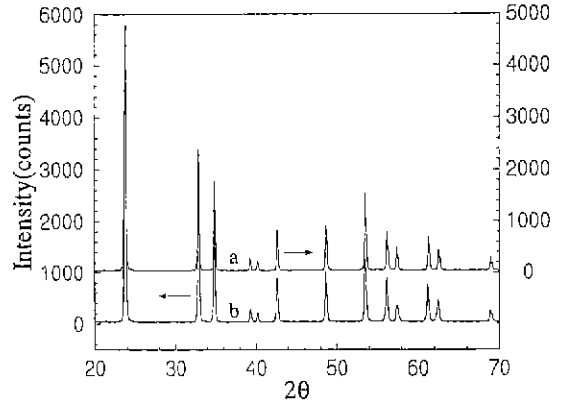


Fig. 4. XRD patterns of LiTaO₃ (a) of single crystal (b) of powder calcined at 1000°C, 5 hr.

Table 1. Growth Conditions for the Growing of LiTaO₃ Crystals

	Preliminary Experiment	Main Experiment
Li/Ta (molar ratio)	49 : 51	48.6 : 51.4
Growth Speed (mm/h)	6	6
Rotation Speed (rpm)	25	25-55
Half Cone Angle	25°	30°
Crystal Diameter (mm)	20	25
Crucible	Pt-Rh10%	Pt-Rh20%, Ir
Crucible Diameter (mm)	45	50
Atmosphere	Ar in Chamber	Steady Ar, Air, N ₂ Flow



Fig. 5. LiTaO₃ crystals grown from the melt of composition of Li/Ta=49/51.

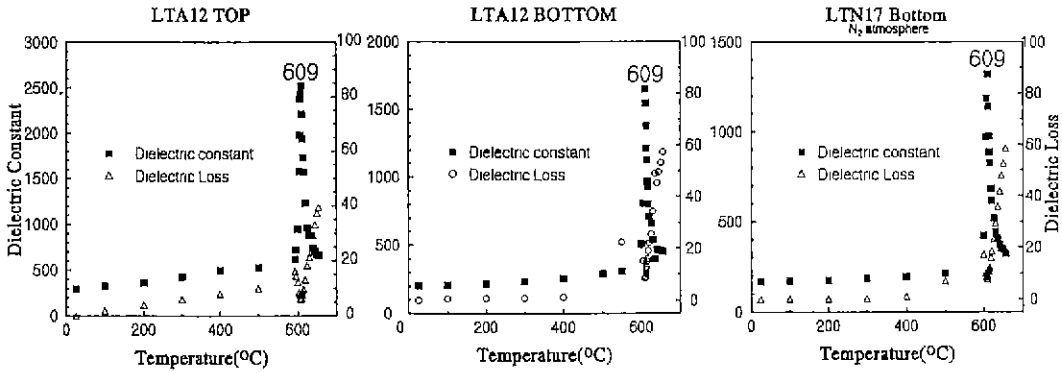


Fig. 6. Variation of dielectric constant and loss showing the curie temperature.

여 단결정을 성장시켰으며 성장조건을 역시 Table 1에 나타내었다. 원추반각을 30°로 고정하고 Pt-Rh20% 합금 도가니나 Ir 도가니를 사용하였으며 질소를 흘리거나 Ar을 채운 상태의 불활성분위기, 혹은 경우에 따라 공기분위기에서 결정을 성장시켰다. 단결정 성장후 남은 용액에 다시 시료를 보충하여 3회 이상 반복하여 성장시킨 LiTaO₃ 결정의 유전상수 및 유전손실의 온도에 따른 변화를 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6에서 볼 수 있는 바와 같이 LTA12의 상부와 하부, 그리고 그이후 성장된 LTN17 결정의 하부가 모두 같은 T_c를 나타내는 것으로부터 결정의 조성이 모두 일치함을 알 수 있었다.

이상의 결과로부터 본 실험의 성장공정을 따르는 경우에 Li₂O 48.6 mole%의 조성이 합치용융조성의 용액으로부터 균일한 조성의 LiTaO₃ 단결정을 성장시킬 수 있는 출발조성임을 알 수 있었다.

3.2. 도가니의 종류와 성장분위기에 따른 결정의 변화

LiTaO₃ 단결정 성장에는 Ir과 Pt-Rh 합금 도가니를 사용한다. Ir 도가니는 용점이 높아서 안전성이 높지만 가공이 어려워 Pt-Rh 합금 도가니가 소구경의 단결정 성장에 많이 사용되는데 도가니의 종류에 따라 성장조건 및 분위기가 달라져야 한다.

본 실험에서는 먼저 구입이 용이하고 가격이 낮은 Pt-Rh 합금 도가니를 사용하여 단결정 성장시켰다. Ar, N₂, 그리고 공기분위기에서 각각 성장된 단결정을 Fig. 7에 나타내었고, 성장 분위기와 성장된 단결정의 색을 Table 2에 나타내었다. Fukuda 등³⁰⁾은 LiTaO₃ 단결정을 성장시킬 때 산소분압이 높으면 도가니의 Rh과 용액이 반응하여 결정내로 혼입되는 Rh의 양이 많아지고 Rh의 혼입량에 따라 결정의 색은 노란색으로부터 진한 갈색이

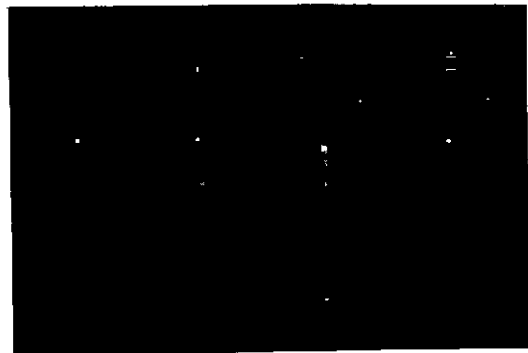


Fig. 7. Unannealed LiTaO₃ crystals grown from Pt-Rh crucible under the atmosphere of (a) Steady Ar (b) (c) N₂ flow (d) Ar.

되며, 열처리후에도 탈색되지 않는다고 하였다. 본 실험에서도 Fig. 7에서 볼 수 있는 바와 같이 질소를 흘리거나 Ar을 채운 상태에서 성장된 단결정의 색은 약한 노란 빛이었으나 공기분위기에서 성장된 단결정의 색은 진한 갈색이었다. Table 2에 나타낸 바와 같이 불활성분위기에서 성장된 결정내에는 혼입된 Rh의 양이 검출한도 미만이었으나, 공기중에서 성장된 결정내에는 Rh이 100 ppm 이상 존재하였다. 이것은 Fukuda의 보고³⁰⁾와 일치하는 결과로서 이로부터 Rh과 용액의 반응이 성장분위기에 크게 좌우됨을 알 수 있었다.

Ir 도가니는 고온에서 쉽게 산화되는 성질이 있으므로 공기분위기에서는 사용할 수 없다. 불활성분위기에서 Ir 도가니로부터 성장된 단결정은 무색 투명하였고 이것은 Pt-Rh 합금 도가니에서 성장시킨 결정의 색이 혼입된 Rh에 기인한다는 앞서의 설명을 뒷받침하고 있다. Ir 도가니로 단결정을 성장시키면 이물질의 혼입이 적고 결정의 질도 향상되었지만 결정직경제어 측면에서 보면

Table 2. Color of Crystals Grown from Pt-Rh Crucible Under Various Atmosphere Before and After Annealing

	LTA12	LTN17	LTN18	LTR19
Atmosphere	Steady Ar	N ₂ flowing	N ₂ flowing	Air
Color	Yellow	Yellow	Yellow	Brown
After Annealing	Decolor	Decolor	Decolor	No Change
Rh Concentration	—	—	—	>100 ppm

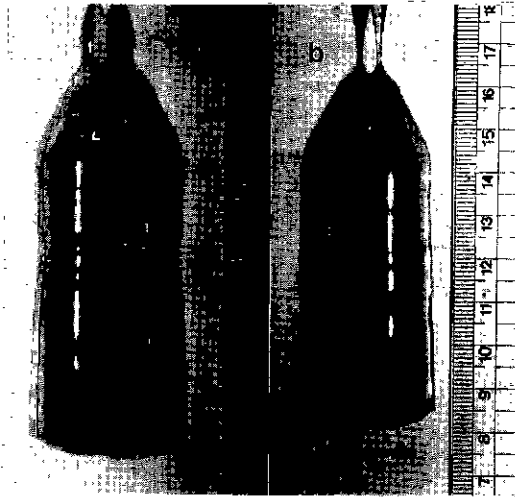


Fig. 8. Crystals grown from the Ir crucible (a) under the same condition as that using Pt-Rh crucible (b) under the different condition showing good diameter control.

Pt-Rh 도가니를 사용하는 것이 유리하였다. 직경제어변수를 Pt-Rh 도가니를 사용하였을 때와 같은 값으로 하여 Ir 도가니로부터 성장된 결정은 Fig. 8(a)에서와 같이 결정직경제어가 용이하지 않았으며 성장후에도 균열이 발생하였다. Fig. 8(b)의 결정은 PG(Proportional Gain)과 IG(Integral Gain). 성장중 무게감지부로부터 정보를 받아서 MF 출력을 변화시키는 시간간격(sample time)등의 변수들을 변화시켜서 직경이 바르게 제어되고 질이 향상된 결정이다. 그러나 도가니나 분위기의 차이와는 상관없이 모든 결정이 동일한 압전상수값($d_{33}=11 \times 10^{-12}$ C/N)을 나타내었는데 이것은 압전 물성이 도가니와 성장분위기에 크게 영향 받지 않는다는 앞서의 보고³¹⁾와 일치하는 결과이다.

3.3. 열처리 후 단결정의 변화

3.2에서 언급한 바와 같이 Pt-Rh 합금 도가니를 사용

하여 LiTaO₃ 단결정을 성장시킬 경우 성장분위기에 따른 Rh 혼입량의 차이에 의해 단결정의 색이 달라지며 공기중의 열처리에 의해서도 탈색되지 않는다고 보고³²⁾되어 있다. 그러나 본 실험에서는 Pt-Rh 합금 도가니에서 성장된 LiTaO₃ 단결정을 공기중에서 1200°C로 20시간 열처리한 결과 이전의 보고³²⁾와는 다르게 Fig. 9와 같이 공기분위기에 성장되어 Rh의 혼입량이 많은 갈색의 결정을 제외하고 모두 현저하게 색이 없어지는 것을 관찰할 수 있었다. 단결정 wafer의 경우에는 Fig. 10에서와 같이 탈색되어 무색투명해졌다. 그러나, Fig. 10의 화살표로 표시된 작은 박편은 외국에서 수입된 Rh이 혼입된 LiTaO₃ 단결정 기관으로서 같은 열처리에 의해서도 탈색되지 않았다.

불활성분위기에서 성장된 결정이 산소처리에 의해 탈색된다는 것은 결정내부로 산소가 출입하고 있다는 것을 의미한다. 일반적으로 단결정이 무색투명하지 않은 것은 성장분위기가 불활성분위기이기 때문에 생긴 결정내부의 산소 vacancy가 원인인 경우가 많다. 산소 vacancy를 결정발색의 원인으로 제시하면 열처리에 의한 결정의 탈색은 쉽게 설명될 수 있다. 그러나 LiTaO₃에서 산소 vacancy에 의한 색은 어두운 회색이므로 비록 Rh의 혼입량이 검출한계 미만이었다하더라도 불활성분위기에서 성장된 결정의 발색을 산소 vacancy의 존재 만으로는 설명할 수 없다. 또한 결정의 발색이 단지 혼입된 Rh에 의한 것이라고 가정하면, Rh의 혼입에 의한 발색이 열처리에 의해서 탈색되지 않는다는 Fukuda³³⁾의 보고가 본 실험의 Rh 혼입량이 많은 결정이 열처리에 의해서도 탈색되지 않는 것은 설명할 수 있으나, Rh의 혼입량이 적은 결정이 열처리에 의해 탈색되는 것은 설명할 수 없다. 따라서 본 실험에서 약한 노란색의 결정이 산소 처리후에 탈색된 것은 산소 vacancy와 Rh의 혼입을 동시에 고려하여야만 설명될 수 있다. 결정의 발색과 열처리에 의한 탈색을 설명하려면 먼저 결정내부로의 산소출입기구를 명확히 하여야 한다. 결정내부로 산소가 출입하기 위해서는 산소의 출입에 따른 전기적 상태의



Fig. 9. Annealed LiTaO₃ crystals grown from Pt-Rh crucible under atmosphere of (a) Steady Ar (b) (c) N₂ flow (d) Air.

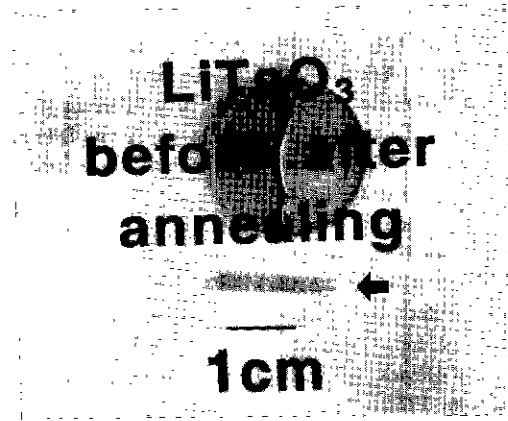


Fig. 10. Decoloration of LiTaO₃ crystal grown from Pt-Rh crucible after annealing in 1200°C, 24 hr (arrowed one is LiTaO₃ wafer fragment with Rh contamination which has been imported and annealed under the same condition).

변화를 보상하기 위하여 결정내에서 그에 상응하는 전기적 상태의 변화가 있어야 한다. 산소의 출입에 따른 전기적 변화를 상쇄할 수 있으려면 결정내 양이온의 원자가가 가변적이든지 결정내 양이온의 자리에 vacancy가 비교적 쉽게 생기거나 없어져야 한다. LiTaO₃의 경우에는 다음과 같은 이유에서 후자의 경우가 더욱 타당성이 있는 것으로 생각된다.

첫째, Li와 Ta 그리고 Rh은 원자가가 쉽게 변할 수 없는 원소들이므로, 산소 출입에 의한 전기적 상태 변화를 양이온의 원자가 변화로 보상하기 어렵다. 둘째, LiTaO₃는 산소 팔면체 자리 3개에 하나씩 비어있는 팔면체 자리를 가지고 있으며, 존재하는 주격자결합이 양이온 과잉이거나 양이온 결핍이므로¹²⁾ Li_{1-x}Ta_{1-x}O₃(x=

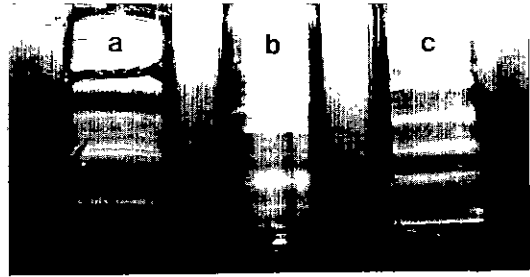


Fig. 11. Configuration of liquid-solid interface according to the rotation speed (a) 25 rpm (b) 35 rpm (c) 45 rpm.

0.009)로 표시되는 합치용융조성의 LiTaO₃는 Li 자리에 추가의 양이온 vacancy가 형성되어 있고 이러한 양이온 격자결합의 상태는 쉽게 변할 수 있다. 따라서, 산소처리에 의한 결정의 탈색은 LiTaO₃의 격자결합 상태변화와 그에 따른 Rh의 격자내 위치변화에 기인한다고 생각할 수 있다. 그러나, 결정내 혼입된 Rh(혹은 다른 원소)의 상태와 열처리에 따른 변화에 대하여는 앞으로 더 체계적인 연구가 필요하다고 생각된다.

공기중에서 성장되어 Rh 혼입량이 많은 결정의 경우에는 Table 2에서와 같이 Rh 혼입량이 100 ppm 이상이므로 Rh의 결정내 혼입양태가 불활성분위기에서 성장된 결정과는 다름을 쉽게 추측할 수 있다. 즉, Rh의 혼입량이 많은 경우에는 혼입된 Rh이 결정내부에 포유물의 형태로 존재하여 산소처리에 의해서도 상태가 변하지 않기 때문에 결정이 탈색되지 않는다고 판단된다.

3.4. 회전속도에 따른 고액계면의 형상

용액내에 적당한 온도구배가 보장되고 종자정의 결합이 결정으로 전파되는 것을 방지하기 위한 necking이 효과적으로 이루어졌다면 결정과 용액간 계면에서의 안정성 여부가 성장결정의 질을 결정하는 가장 중요한 요인이 된다. 고액계면은 결정을 중심으로 오목하거나 볼록하지 않고 평평한 것이 결정결합역제의 측면에서 가장 바람직하며 이러한 고액계면의 형상은 인상속도와 회전속도에 따라 변한다. 본 실험에서는 직경 1"의 단결정을 직경 2"의 Ir 도가니에서 성장시킬 경우 인상속도를 6 mm/h로 고정하였을 때, 가장 바람직한 회전속도를 실험적으로 결정하고자 하였다. Fig. 11에 회전속도에 따른 고액계면의 형상변화를 나타내었으며 가장 바람직한 회전속도는 45 rpm으로 고액계면이 완전히 평탄하여 점음을 알 수 있다.

4. 결 론

1. Pt-Rh 합금 도가니와 Ir 도가니를 사용하여 균열이 없는 균일한 조성의 LiTaO_3 단결정을 성장시켰다.
2. 합치용융조성의 용액을 얻기위한 출발조성을 각 실험자의 원료준비공정에 따라 달라질 수 있으며 본 실험에서의 시료준비공정을 따른다면 출발원료조성이 $\text{Li}/\text{Ta}=48.6/51.4$ 인 경우에 균일한 조성의 LiTaO_3 단결정을 성장시킬 수 있었다.
3. Ir 도가니에서 성장시킨 LiTaO_3 단결정은 무색 투명하였으나 Pt-Rh 합금 도가니에서 성장시킨 단결정의 색은 성장분위기가 불활성분위기인 경우에는 노란색, 공기 분위기인 경우에는 갈색이었다.
4. Pt-Rh 합금 도가니에서 성장된 단결정의 발색은 용액과 도가니의 반응에 의한 Rh의 혼입때문이며 성장시 산소분압이 높을수록 Rh이 용액과 더욱 많이 반응하여 결정내부로 더 많은 양이 혼입되었다.
5. Pt-Rh 합금 도가니에서 성장된 단결정은 공기중에서의 열처리하였을 때, 혼입된 Rh의 양에 따라 탈색되는 양태가 달랐다. 즉, 불활성분위기에서 성장되어 혼입된 Rh의 농도가 작은 결정은 공기중의 열처리로 현저히 탈색되었지만 Rh의 농도가 많은 경우에는 탈색되지 않았다.
6. 직경 1" 단결정을 직경 2" 도가니에서 성장시키는 경우 가장 바람직한 회전속도는 인상속도 6 mm/h의 경우 45 rpm이었다.

감사의 글

본 연구는 과학기술처 지원 선도기술개발사업의 연구비로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. A.A. Ballman, "Growth of Piezoelectric and Ferroelectric Materials by the Czochralski Technique," *Journal of American Ceramic Society-Discuss. and Notes*, **48** (2), 112-113 (1965).

2. C.D. Brandle and D.C. Miller, "Czochralski Growth of Large Diameter LiTaO_3 Crystals," *Journal of Crystal Growth*, **24**, 432-436 (1974).
3. T. Fukuda, S. Matsumura, H. Hirano, and T. Ito, "Growth of LiTaO_3 Crystal for SAW Device Application," *Journal of Crystal Growth*, **46**, 179-184 (1979).
4. H. Hirano, "LiTaO₃ Crystals for Commercial SAW TV, IF Filters," *Ferroelectrics*, **27**, 151-156 (1980).
5. S. Matsumura, "Growth Conditions for Large Diameter X-axis LiTaO_3 Crystals," *Journal of Crystal Growth*, **51**, 41-46 (1981).
6. R.L. Barns, J.R. Carruthers, "Lithium Tantalate Single Crystal Stoichiometry," *Journal of Applied Crystallography*, **3**, 395-399 (1970).
7. 김한균, 박승익, 박현민, 정수진, "LiTaO₃ 단결정의 결합연구," 한국요업학회지, To be published.
8. S.C. Abrahams and J.L. Bernstein, "Ferroelectric Lithium Tantalate-1. Single Crystal X-ray Diffraction Study at 24°C," *Journal of Physical Chemistry in Solids*, **28**, 1685-1692 (1967).
9. K. Yamada, T. Omi, and S. Matsumura, "Characterization of 4-inch LiTaO_3 Single Crystals for SAW Device Application," *IEEE*, 243-248 (1984).
10. R.S. Roth, H.S. Parker, W.S. Brower, and J.L. Waning, "Fast Ion Transport in Solids, Solid State Batteries and Devices," p222, North Holland Pub. Co., Amsterdam, 1973.
11. 이성국, 이상학, 윤의박, "LiNbO₃의 Congruent 조성에 관한 연구," 한국결정성장학회지, **11**(2), 71-78 (1991).
12. B. Elouadi and M. Zriouil, "Some New Nonstoichiometric Ferroelectric Phase Appearing Close to LiTaO_3 in the Ternary System $\text{Li}_2\text{O}-\text{Ta}_2\text{O}_5-(\text{TiO}_2)_x$," *Material Research Bulletin*, **16**, 1099-1106 (1981).