

## Floating zone법에 의한 $\text{LiNbO}_3$ 단결정 성장을 위한 최적 원료분말 합성 및 소결 조건

조 현, 심광보, 오근호

한양대학교 무기재료공학과, 서울 133-791

## The optimum condition of the powder synthesis and sintering for the floating zone crystal growth of $\text{LiNbO}_3$

Hyun Cho, Kwang Bo Shim and Keun Ho Auh

*Department of Inorganic Materials Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea*

요 약 Floating zone법으로  $\text{LiNbO}_3$  단결정을 육성하는데 있어서 원료분말 합성과 원료봉 소결 과정의 최적의 조건을 실험적으로 조사하였다. 원료분말 합성시 낮은 고상반응 온도(700, 800°C)에서는 미량의  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 와  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 가 미반응상태로 남아있고, 고상반응 온도가 높을 때(1000°C)에는 입자성장이 일어나 후속공정인 원료봉 소결에 악영향을 미침이 확인되었다. 950°C에서 12시간 고상반응시킨 원료분말이  $\text{LiNbO}_3$ 의 결정상을 가지면서 미세한 결정립 크기와 균일한 크기분포를 보여 950°C, 12시간이 최적의 원료분말 합성조건이었다. 원료봉 소결시 소결온도가 높아질수록, 또 소결시간이 늘어날수록 치밀도가 증가하고 입자성장 양상이 급격히 증가함을 알 수 있었다. 1100°C에서 2시간 동안 소결한 원료봉이 치밀하고, 작은 결정립 크기와 균일한 크기분포를 나타내어 floating zone법에 의한  $\text{LiNbO}_3$  단결정 성장에 가장 적합한 최적의 소결 조건은 1100°C, 2시간임이 확인되었다.

Abstract The optimum conditons were experimentally established for the powder synthesis and sintering of the feed-rods for  $\text{LiNbO}_3$  crystal growth by a floating zone method. At the lower synthesis temperatures (700, 800°C) the minor amounts of  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  and  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  were present in the synthesized  $\text{LiNbO}_3$  powder and at the higher temperature the particle size increased which is not favorable for the sintering process for the feed-rods.  $\text{LiNbO}_3$  powder synthesized at 950°C for 12 hours was found to be the best because it contains only the  $\text{LiNbO}_3$  phase with the

small particle size and uniform particle size distribution. As the sintering temperature and the soaking time increase, the sintered feed-rods exhibited the higher sintered density and grain growth phenomena. The  $\text{LiNbO}_3$  feed rods sintering at  $1100^\circ\text{C}$  for 2 hours were found to have the best microstructure for the precursor feed-rods of the floating zone crystal growth because of their higher density, small grain size and uniform grain size distribution.

## 1. 서 론

$\text{LiNbO}_3$  단결정은 전기-광학효과(electro-optic effect) 및 저손실 도파능(low loss waveguide capability) 등의 우수한 광학적 특성으로 표면탄성과 필터(SAW filter)로의 사용외에도, 최근에는 optical modulator, optical waveguide 등 광소자로서의 응용이 연구되고 있다[1-3]. 이러한  $\text{LiNbO}_3$  단결정 wafer는 주로 상업적으로 Czochralski법에 의하여 육성되고 있으나, 도가니 사용에 따른 불순물 함유이나 장시간 동안 도가니내에 용액을 유지함에 따른 조성변동 등의 문제점들이 있어, 이를 극복하여 정밀한 소자로의 응용에 대한 제안으로 최근 floating zone (FZ)법을  $\text{LiNbO}_3$  결정육성에 도입하는 연구가 진행되고 있다[4-7].

FZ법은 도가니를 사용하지 않고 원료봉(feed-rod)과 종자결정(seed crystal) 사이의 용융대가 표면장력에 의해 유지되므로, 도가니로부터의 오염문제를 방지할 수 있을 뿐 아니라, 결정성장시 zone melting에 의한 정제(refining) 효과를 얻을 수 있기 때문에 얻어진 단결정이 조성적으로 매우 균일한 장점을 갖고 있다. 최근 FZ법에 의한 단결정성장시 원료봉의 미세구조가 결정성장시 용융대의 안정 및 원료봉-용액간의 고액계면의 형상에 미치는 영향에 관한 연구[8,9]가 계속적으로 진행되고 있는데, 이 연구결과는 적절한 소결밀도와 특히 가능한 적고 균일한

결정립 크기의 유지가 용융대의 안정 및 고액계면의 형상에 중요한 인자임을 보고하고 있다. 이러한 원료봉의 소결시 미세구조는 출발원료의 입도와 형상에 의해 좌우되므로, 본 연구에서는 FZ법에 의한  $\text{LiNbO}_3$  단결정 성장과 관련하여 원료분말 합성 및 결정성장 과정에서 직접 용액을 공급해 주는 원료봉 소결에 있어서 최적의 조건을 확립하고자 하였다.

## 2. $\text{LiNbO}_3$ 분말합성 및 원료봉 소결

$\text{LiNbO}_3$  분말합성은 4N 순도의  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 와  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  분말을 출발물질로 하여 조화 용융 조성(48.6 mol%  $\text{Li}_2\text{O}$  : 51.4 mol%  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ )으로 칭량한 후 플라스틱 용기에 담고, 에틸알콜을 용매로 하여 습식으로 24시간 동안 ball milling하여 균일한 혼합이 되도록 하였다. 혼합물을 건조 오븐에서 충분히 건조시킨 후 알루미나 도가니에 담아  $700$ ,  $800$ ,  $900$ ,  $1000^\circ\text{C}$ 에서 각각 12시간 동안 고상반응을 시켰다. 각 온도에서 고상반응시킨 분말은 미분쇄한 후 X선 회절분석기를 이용하여 상 분석을 행하였으며, 결정립의 크기와 형상은 주사전자현미경(SEM)을 이용하여 관찰하였다. SEM 분석을 위한 시편은 합성된 분말 일정량을 취한 후 응집(agglomeration) 현상을 피하기 위하여 에틸알콜을 분산용매로 사용하여 초음파로 20분간 분산시켜 스포이드

로 미량을 취한 후 SEM sample holder 위에 떨어뜨리고 이를 건조시켜 준비하였다. 그리고 난 후 evaporator에서 Au막을 coating하여 관찰하였다.

고상반응 조건중에서 최적의 원료분말 합성조건으로 준비된 LiNbO<sub>3</sub> 원료분말을 택하여 직경 11~12 mm의 고무튜브에 밀충진한 다음, 한쪽 끝을 진공 pump에 연결하여 튜브내의 공기를 빼내고 밀봉하였다. 밀봉물을 cold isostatic press(CIP)에서 1800 kg/cm<sup>2</sup>의 압력으로 1분간 가압성형한 후 가압한 성형물을 고무튜브에서 꺼내고, 한쪽 끝부분에 드릴날로 구멍을 뚫고 백금선을 이용하여 수직관상로에 매달아 hot zone에서 상하로 왕복운동을 시키면서 소결하였다. 원료봉 소결시 소결온도를 1050, 1100, 1150, 1200°C로 변화시키면서 소결하였으며, 각 온도에서 유지시간은 2시간으로 일정하게 유지하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 원료분말의 최적 합성조건

Fig. 1은 각 고상반응 온도에 따른 고상반응된 원료분말의 X선 회절분석 결과를 보여 준다. 분석조건은 40 kV, 40 mA, scan speed는 1°/min이었다. 그림에서 보면 700, 800, 900°C에서 12시간 동안 고상반응시킨 분말에서는 미반응된 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>와 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 peaks가 나타남을 보이고 있는데, 이는 이들 고상반응 온도가 완전한 LiNbO<sub>3</sub> 합성을 위해서는 충분히 높지 않은 온도임을 알려준다. 특히, 30° 근방에서 나타나는 peak는 LiNbO<sub>3</sub>의 주 peak와도 일치하였는데, 700°C에서부터 고상반응 온도가 증가함에 따라 peak intensity가 감소하는 경향을 나타내는 것으로 보

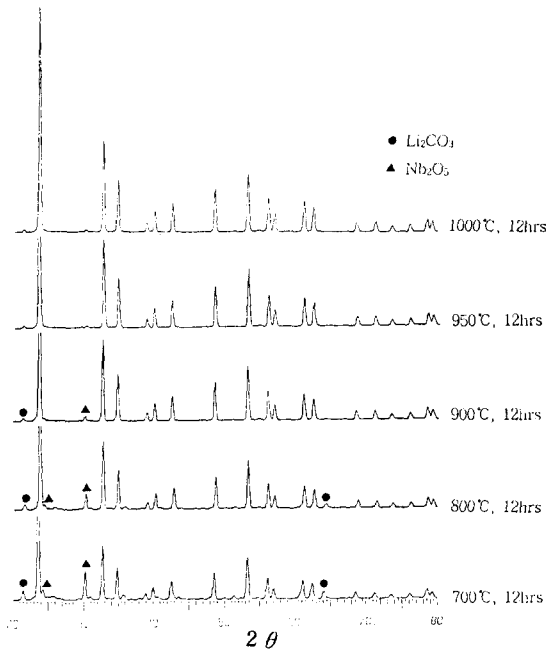


Fig. 1. XRD patterns of the LiNbO<sub>3</sub> powders synthesized at the different reaction temperatures.

아 LiNbO<sub>3</sub>의 peak가 아니라 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 peak임을 알 수 있었다. 이에 반해 1000°C에서 12시간동안 고상반응시킨 분말은 미반응된 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>와 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 peaks가 전혀 없는 완전한 LiNbO<sub>3</sub> 결정상을 가짐을 알 수 있었다. 따라서, 고상반응이 완결되는 온도가 900°C에서 1000°C 사이에서 존재함을 알게 되었고, 이를 확인하기 위하여 950°C에서 12시간 동안 고상반응시킨 분말 또한 미반응의 양상 없이 1000°C에서 고상반응시킨 분말과 동일한 결과를 얻을 수 있었다. 일반적으로 고상반응과 관련한 변수는 온도와 시간인데, 700°C에서 12시간동안 고상반응시킨 분말의 결정상과 48시간으로 유지시간을 연장하여 고상반응시킨 분말의 결정상간에는 미반응한 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>와 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 것으로 보이는 peak intensity의 감소에 따른 변화가 전혀 없는 것으

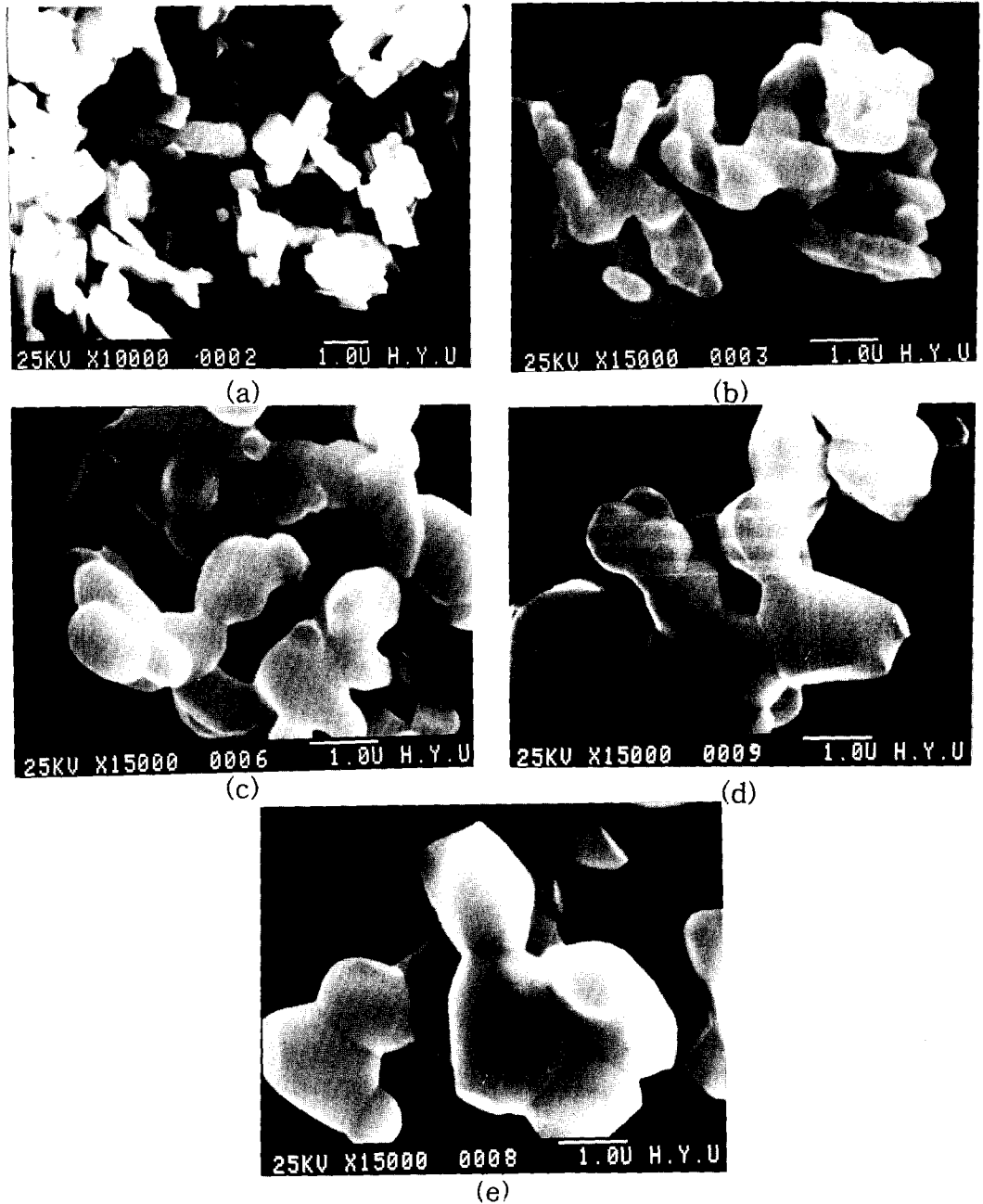


Fig. 2. SEM micrographs of the  $\text{LiNbO}_3$  powders synthesized at the different reaction temperatures. (a) 700°C, 12hrs, (b) 800°C, 12 hrs, (c) 900°C, 12 hrs, (d) 950°C, 12 hrs and (e) 1000°C, 12 hrs.

로 보아 유지시간보다는 온도가 더 지배적인 인자인 것으로 사료된다.

고상반응 온도는 합성된 원료분말의 결정상에 영향을 주지만 또한, 결정립의 크기와 형상에도 변화를 주는 것으로 확인되었다. Fig. 2는 고상반응 온도에 따라 합성된 분말의 형상과 크기를 보여주는 SEM 사진이다. 700°C에서 고상반응시킨 분말은 그 크기가 1 μm 이하의 매우 작은 결정립들로 이루어져 있으며, 가늘고 긴 막대모양의 형상을 가짐을 알 수 있다. 이러한 작은 입자는(sub-micrometer-sized) 분말상의 SEM 시편제작 시 서로 뭉치는 응집양상이 가장 심하였다. 800°C에서 고상반응시킨 분말은 700°C에서 반응시킨 분말과 비교할 때 결정립들의 크기도 좀 더 커졌고, 결정립들의 모양도 가늘고 긴 막대모양에서(700°C 시편) 가장자리 부분이 점점 둥근 형상으로 변화하는 것으로 관찰되었다. 900°C에서 반응시킨 분말은 800°C에서 반응시킨 분말에 비해 좀 더 큰 결정립 크기를 가졌으며, 긴 타원체에 가까운 형상의 결정립들이 나타남을 알 수 있다. 또한, 700, 800°C에서 반응시킨 분말과는 달리 응집현상이 두드러지지 않음을 확인하였다. 반면에 950, 1000°C에서 반응시킨 분말들은 이보다 낮은 온도에서 반응시킨 분말과는 달리 구형에 더 가까운 팔면체(octahedron) 형상을 띄어 일정한 형태로 자리잡혀 있음을 알 수 있었고, 반응온도가 높아질수록 결정립들의 크기가 계속적으로 증가하여 이전과 동일한 경향성을 나타내었다.

위의 결과들을 통하여 반응온도가 높아질수록 결정립들의 크기가 증가하고, 결정립들의 형상도 가늘고 긴 막대모양에서 구형에 가까운 팔면체 형상으로 변하여감을 확인하였다. 따라서, 최적의 LiNbO<sub>3</sub> 원료분말의 합성조건은 950°C, 12시간으로, 이 조건에 의

해 합성된 LiNbO<sub>3</sub> 분말은 미반응된 분말의 결정상이 없이 LiNbO<sub>3</sub>의 결정상만을 갖고 작은 결정립 크기와 소결에 이상적인 입자모양을 가져 FZ법에 의한 LiNbO<sub>3</sub> 단결정 성장에서 원료봉 소결에 가장 적합함을 알 수 있었다.

### 3.2. 원료봉의 최적 소결 조건

앞절에서 설명한 최적 고상반응 조건인 950°C에서 12시간 동안 고상반응시킨 LiNbO<sub>3</sub> 원료분말을 사용하여 소결온도를 변화시키면서 원료봉을 소결하였다. 소결된 원료봉의 파단면을 SEM으로 관찰하여 미세구조를 조사하였다. Fig. 3은 소결온도를 변화시키면서 소결한 소결봉의 파단면의 주사전자현미경 사진이고 Fig. 4는 각 온도에서 소결한 원료봉의 평균결정립 크기와 밀도를 나타낸 것이다. 평균결정립 크기는 linear intercept method, 밀도는 알키메데스법으로 측정하였다. 우선, 1050°C에서 소결한 원료봉은 소결이 많이 진행되지 않아서 치밀하지 못하고 내부에 많은 기공이 존재하고 있음을 알 수 있다. 결정립의 크기도 원료분말과 비교해 볼 때 거의 변화가 없으므로 보아 입자성장은 일어나지 않았음을 확인할 수 있었다. 1100°C에서 소결한 원료봉은 1050°C에서 소결한 원료봉에 비해 소결이 더 진행됨에 따라 더 치밀한 미세구조를 가지며 밀도도 증가하였다. 결정립의 크기도 약간 커지기는 했지만 입자성장이 거의 일어나지 않았음을 알 수 있었다. 이는 입자성장은 일어나지 않고 치밀화가 지배적으로 일어났음을 의미한다. 1150°C에서 소결한 원료봉은 매우 치밀하고 결정립들의 크기도 이전의 온도에서 소결한 원료봉에 비해서 상당히 증가하였고, 부분적으로 이상입자성장 양상(abnormal grain growth)이 나타났음을 관찰할 수 있었다. 1200°C에

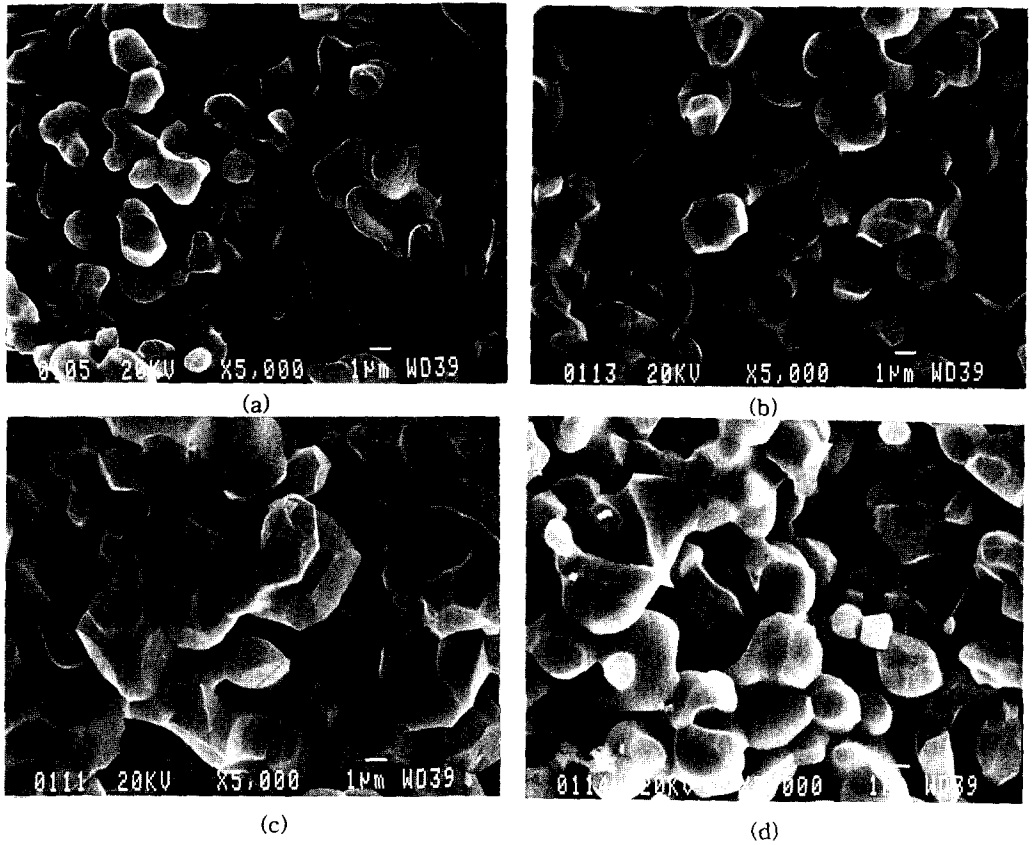


Fig. 3. SEM micrographs of the fractured surface of the feed-rods sintered at the different temperatures. (a) 1050°C, 2 hrs, (b) 1100°C, 2 hrs, (c) 1150°C, 2 hrs and (d) 1050°C, 10 hrs.

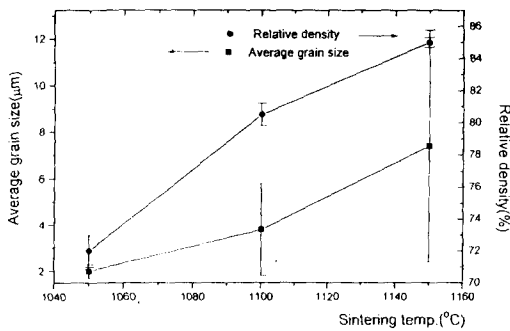


Fig. 4. Average grain sizes and relative densities of the feed-rods with the variation of the sintering temperature.

서 소결한 원료봉은 이상입자성장 양상이 현저하게 증가하였고, 단단한 외형을 유지하지 못하고 입계가 쉽게 분리되어 바스러지는 양상을 보여 주었고, 소결봉의 바깥쪽에서는 부분적인 용융양상까지도 보여 소결과정에서 이상입자성장이 동반되어 치밀화를 저해하였음을 알 수 있었다. 또한, 소결봉이 쉽게 바스러져 입계가 분리되는 현상 때문에 밀도측정이 불가능하였고, 이러한 현상은 이 온도에서의  $Li_2O$  휘발이 극심해져 결정립계의 결합력이 약해진 것으로 사료된다[10].

소결온도외에 소결시간의 영향을 조사하기

위하여 가장 낮은 온도인 1050°C에서 10시간동안 소결한 원료봉의 미세구조를 관찰한 결과, 같은 온도에서 2시간동안 소결한 원료봉에 비해서 10시간동안 소결한 원료봉은 치밀화가 더 진행되어 기공이 적게 존재하였고 결정립들의 크기도 약간 커져 있음을 알 수 있었다. 따라서, 같은 소결온도일 때도 소결 시간이 늘어남에 따라 입자성장이 일어나고 밀도가 증가하였지만, 소결온도가 더 지배적인 인자임을 확인하였다.

위의 결과를 통해서 LiNbO<sub>3</sub> 원료봉은 소결온도를 고온쪽으로 조금만 증가시켜도 치밀도나 결정립 크기가 급격히 변하는등 소결이 빨리 진행되고, 1100°C에서 1150°C 사이의 구간에서 입자성장이 시작되며 1150°C 이상의 온도에서는 이상입자성장이 가속적으로 일어남을 알 수 있다. FZ법에 의한 결정 성장시 안정한 용융대를 유지하기 위해서는 원료봉과 용액간의 균일한 고액계면을 확보하는 것이 필수적이다. 치밀하며 입자성장이 일어나지 않고 결정립 크기분포가 균일한 미세구조를 갖는 원료봉은 각 결정립들의 표면 에너지(surface energy)가 거의 동일하여 결정성장시 열원으로부터 전달되는 열에너지에 의해 결정립들이 고루 용융되어 원료봉의 균일한 용융이 가능하고 또 안정한 형상의 용융대를 얻을 수 있는 것이다. 각 소결온도별로 소결한 원료봉의 미세구조들을 고려해 볼 때, 1100°C에서 2시간동안 소결한 원료봉은 치밀화는 상당히 진행되어 있지만 입자성장은 일어나지 않은 미세구조를 가지므로 FZ법에 의한 LiNbO<sub>3</sub> 단결정 성장에 가장 적합한 원료봉 소결조건이었음을 확인하였다.

#### 4. 결 론

FZ법에 의한 LiNbO<sub>3</sub> 단결정 성장을 위한 원료분말의 최적 합성조건 및 원료봉의 최적 소결조건을 조사한 결과, 950°C에서 12시간 동안 고상반응시킨 원료분말이 LiNbO<sub>3</sub>의 결정상만을 가짐과 동시에 미세한 결정립 크기와 구형에 가까운 입자형상을 가져 950°C, 12시간이 최적 원료분말 합성조건이었다. 이 최적 고상반응 조건에 의해 얻어진 LiNbO<sub>3</sub> 원료분말을 사용하여 1100°C에서 2시간동안 소결하였을 때 원료봉이 치밀화가 상당히 진행되고, 입자성장 양상없이 작고 균일한 크기의 결정립들로 이루어진 미세조직을 가져, FZ법에 의한 LiNbO<sub>3</sub> 단결정 성장에 가장 적합한 최적의 원료봉이라고 결론지을 수 있다.

#### 참 고 문 헌

- [ 1 ] P.M. Bridenbaugh, J. Crystal Growth 19 (1973) 45.
- [ 2 ] T.Y. Fan, A. Cordova-Plaza, M.J.F. Dignnet, R.L. Byer and H.J. Shaw, Optical Society of America B3 (1986) 141.
- [ 3 ] Y. Furukawa, M. Sato, F. Nitanda and K. Ito, J. Crystal Growth 99 (1990) 832.
- [ 4 ] S. Kawakami, E. Ishii, A. Tsuzuki, T. Sekiya and Y. Torii, Mat. Res. Bull. 21 (1986) 463.
- [ 5 ] J.K. Yamamoto, K. Kitamura, N. Iti and S. Kimura, J. Crystal Growth 121 (1992) 522.
- [ 6 ] J.K. Yamamoto, K. Kitamura, N. Iti and S. Kimura, J. Crystal Growth 128 (1993) 920.

- [ 7 ] 고정민, 조 현, 김세훈, 최종건, 오근호, 한국결정성장학회지 5 (1995) 18.
- [ 8 ] 신재혁, 오근호, 한국결정성장학회지 5 (1995) 250.
- [ 9 ] 조 현, 심광보, 오근호, 한국결정성장학회지 인쇄중 (1996).
- [10] J.R. Carruthers, G.E. Peterson and M. Grasso, J. Appl. Phys. 42 (1971) 1846.