

Growth of new piezoelectric single crystals by the czochralski method

Jin Ho An, Kyung Joo*, Yong Sun Jung* and Keun Ho Auh

Ceramic Processing Research Center, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

*Ceramic Materials Research Institute, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

(Received October 2, 2000)

Abstract Langasite (LGS) is a material hoped to meet needs required of new base materials for future communication devices (e.g. SAW filters). In this study, synthesis of new materials was pursued by developing new compounds with the host structure of Langasite in hopes to obtain materials with improved characteristics; compounds including $\text{La}_3\text{Ta}_{0.5}\text{Ga}_{5.5}\text{O}_{14}$ (LTG) and $\text{La}_3\text{Nb}_{0.25}\text{Ta}_{0.25}\text{Ga}_{5.5}\text{O}_{14}$ (LNTG) were synthesized by solid state reactions. Characteristics of the compound synthesized in question were determined. The single crystals of Langasite-type were grown using the Czochralski method. The growth conditions for LTG and LNTG were studied and were found to be similar to those of LGS. The growth characteristics of LNTG were observed by studying etch pit formation density along the crystal length.

Czochralski법에 의한 신압전단결정의 성장

안진호, 주 경*, 정용선*, 오근호

세라믹공정연구센터, 한양대학교, 서울, 133-791

*세라믹소재연구소, 한양대학교, 서울, 133-791

(2000년 10월 2일 접수)

요 약 새로운 통신소자의 기판재료로 연구가 진행되고있는 Langasite(LGS) 단결정의 특성을 향상시키고자 본 연구에서는 LGS의 모 구조에 다른 양이온을 치환시켜 $\text{La}_3\text{Ta}_{0.5}\text{Ga}_{5.5}\text{O}_{14}$ (LTG)와 $\text{La}_3\text{Nb}_{0.25}\text{Ta}_{0.25}\text{Ga}_{5.5}\text{O}_{14}$ (LNTG)의 조성을 고상반응을 통해 합성하였다. XRD분석을 통해 고상합성된 재료의 상을 분석하였으며, XRD 분석을 토대로 격자상수를 계산하였다. 아울러 Czochralski 법으로 단결정을 육성하였으며, LTG와 LNTG의 결정성장 조건은 LGS와 비슷한 것으로 확인되었고, LNTG 결정의 경우 etch pit의 관찰로 단결정의 결정질을 분석하였다.

1. 서 론

최근 전자통신 산업의 발전은 MHz부터 GHz 영역까지의 전자통신장치를 요구 하게 되었다. 무선통신을 통한 정보전달의 양적 증가와 GHz 영역의 장치의 필요성은 SAW filter와 같은 전자통신장치 소자의 압전기판재료에 대해서도 관심을 증가시켰다.

지금까지 주파수 필터나 공진기에는 Quartz와 LiNbO_3 결정이 주로 이용되었다. 하지만 Quartz는 높은 주파수 온도 안정성을 가진 반면 좁은 주파수대역을 가지는 문제점을 보였다. 또한 LiNbO_3 는 넓은 주파수대역을 가지고 있지만 낮은 주파수 온도 안정성으로 제약을 받게 되었다. 이외에도 고려되었던 물질로 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ [1]과 AlPO_4 [2]가 있었지만 결정성장의 어려움과 조해성 때문에 역시 취약점

을 갖고 있었다. 낮은 생산비, 큰 전기기계결합계수, 광대역 주파수 및 높은 온도 안정성을 갖는 Langasite는 이러한 물질들의 단점을 극복할 수 있는 중간적 성질을 갖고 있다.

Langasite는 최초로 1980년대 초반 비선형 광학 특성을 이용하여 러시아에서 군사적인 목적인 레이저 발진소자로 응용하기 위해 처음 개발되었다[3-5]. 하지만 1990년대 일본에서 그 압전적 특성이 기존의 물질들에 비해 우수성이 증명되면서 압전소자로의 응용이 제시되었다[6-10].

본 연구에서는 Langasite 합성의 출발원료에서 산화물의 치환을 통하여 고상반응에 의해 새로운 조성을 합성하였다. 합성 후 XRD를 통하여 상을 확인하여 이 결과를 토대로 결정성장이 이루어졌으며, 또한 결정성장을 위한 적합한 성장조건을 얻었다.

2. 실험 과정

2.1. 고상합성

$\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ 는 $\text{A}_3\text{BC}_3\text{D}_2\text{O}_{14}$ 의 구조를 가지며, 이 각각의 자리에 다른 이온의 치환을 통하여 모구조인 $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ 보다 우수한 특성을 가지는 여러 보고[11-12] 들을 토대로 새로운 Langasite계 물질을 합성하고자 각각의 성분에 이온반경과 전하를 고려한 타 이온을 치환, 새로운 조성을 합성하고자 하였다. Table 1에서 보여지듯이 B site Ga^{3+} 의 자리에 Ta^{5+} 와 $\text{Ta}^{5+}/\text{Nb}^{5+}$ 치환을 통해 $\text{La}_3\text{Ta}_{0.5}\text{Ga}_{5.5}\text{O}_{14}$ 와 $\text{La}_3\text{Nb}_{0.25}\text{Ta}_{0.25}\text{Ga}_{5.5}\text{O}_{14}$ 합성물을 얻었다.

각각의 분말들은 몰비에 의해 혼합이 이루어졌고, 이 혼합된 분말은 1.5 ton의 압력으로 단일축 프레스에 의해 직경 5 mm mold 내에 넣고 pellet 형태로 만들었다. 이것은 다시 1200°C 에서 1450°C 까지의 온도 영역에서 열처리가 이루어졌다. 열처리를 끝낸 시편의 합성상을 확인하기 위하여 Rigaku D/max-II C XRD를 사용하였으며 40 KV/30 mA의 조건으로 2 θ 의 값을 20°에서 60°까지 변화를 주며 분석하였다. Scan 속도는 2°/min 으로 하였고 step은 0.014°로 하였다. d 값을 JCPDS 데이터와 비교하여 상 확인을 하였다. 이 데이터를 바탕으로, least squares method를 사용하여 재료의 격자상수를 계산하였으며, 정확한 결과를 얻기 위하여 Origin program의 linearly fit 기능을 사용하여 결정하였다. 이 결과로부터 격자이방성이 계산되어졌으며, 결정의 압전특성을 예측할 수 있었다.

2.2. 결정성장

결정성장은 Fig. 1에서 보듯이 일반적인 초크랄스키 방법에 의해 수행되어졌다. 이 방법의 열원은 교류전류의 유도열을 사용하였으며, 온도의 안정성을 기하기 위하여 이중 세라믹 벽과 도가니 위에 platinum foil passive after heater를 사용하였다. 도가니로는 Ir 도가니를 사용하였으며, 크기는 50 mm×50 mm×1 mm이었다. 또한 이 초크랄스키 장치는 generator, 수냉식 chamber, computer, controller, load cell 등의 보조장치로 나누어져 있다.

결정 성장은 전술하였듯이 최근 Langasite 보다 더 우수한 압전 특성을 갖는다고 보도된 $\text{La}_3\text{Ta}_{0.5}\text{Ga}_{5.5}\text{O}_{14}$ [12]와

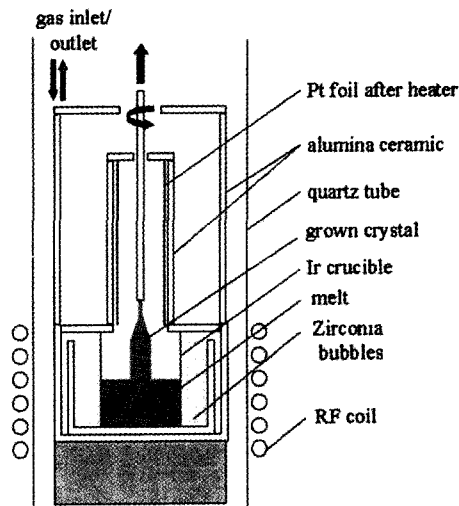


Fig. 1. Setup of the insulating ceramics and the growth system.

아직은 결정 육성이 보도되지 않은 $\text{La}_3\text{Nb}_{0.25}\text{Ta}_{0.25}\text{Ga}_{5.5}\text{O}_{14}$ 조성의 결정을 육성하였다.

용융상태의 Ga_2O_3 휘발을 억제하기 위해서는 O_2 분위기를 사용해야하나, Ir 도가니의 산화성을 고려하여 Ar+2 volume % O_2 분위기를 결정 성장 chamber 내로 flow시켰다.

2.3. Etching

LNTG 단결정의 Z-cut 표면을 Polisher(Buehler Co.)에 의해 polishing을 하였으며, SiC powder와 0.25 μm 의 콜리이드 silica에서 90분 동안 polishing 하였다. Etch pit을 관찰하기 위해서는 결정을 산용액에 etching을 해야하나, 아직 LNTG의 etching에 관한 보고는 없었기 때문에 polishing이 끝난 시편은 알맞은 etchant를 찾기 위해 불산, 질산, 인산에 온도와 etching 시간 변화를 주며 관찰, 에칭하였으며, 에칭이 끝난 시편은 증류수와 알코올로 세척하였다. 그리고 대기중에서 건조 후 SEM(TOPCON)으로 etch pit 들의 분포를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Solid State Synthesis

LTG를 얻기 위해 고순도 산화물 La_2O_3 , Ta_2O_5 , Ga_2O_3 를 6 : 1 : 11의 몰비로 혼합하였으며, 이 물질에 대해 1400°C 에서 15시간 동안 하소 하였을 때 Fig. 2에서 보여지듯이 5시간의 하소에는 보이던 GaTaO_4 2차상이 없는 단일상을

Table 1
Comparison of the ionic radius of substituted ions

Site	Component	Coordination type	Ionic radius (pm)
B site	$\text{Ga}(3+)$	6 coordination	76
	$\text{Nb}(5+)$	6 coordination	78
	$\text{Ta}(5+)$	6 coordination	78

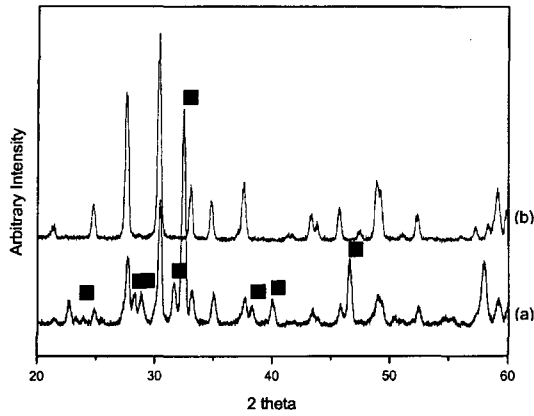


Fig. 2. XRD pattern of single $\text{La}_3\text{Ta}_{0.5}\text{Ga}_{5.5}\text{O}_{14}$ phase after calcining for (a) 5 hours and (b) 15 hours at 1400°C . ■: Secondary GaTaO_4 phase.

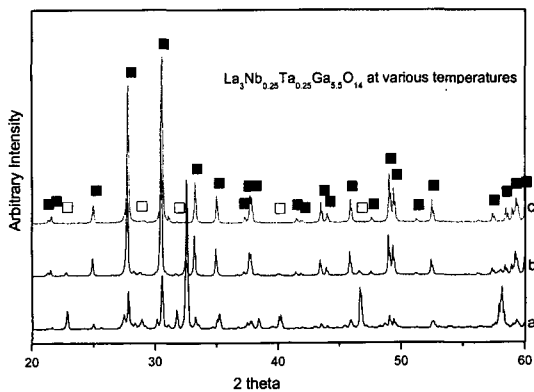
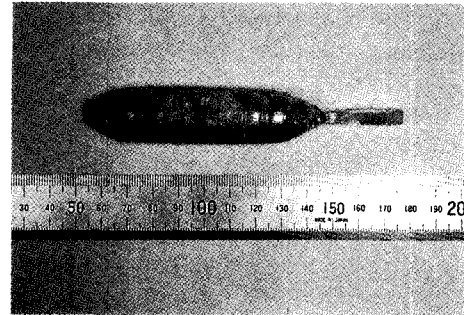


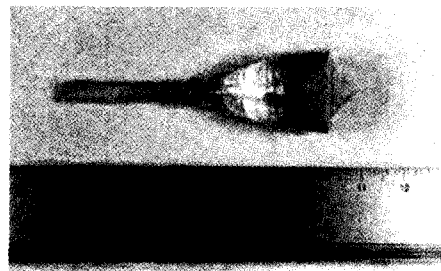
Fig. 3. XRD peaks indicating a formation of a homogeneous $\text{La}_3\text{Ta}_{0.25}\text{Nb}_{0.25}\text{Ga}_{5.5}\text{O}_{14}$ after calcination at various temperatures. ■: $\text{La}_3\text{Ta}_{0.25}\text{Nb}_{0.25}\text{Ga}_{5.5}\text{O}_{14}$, □: $\text{GaTaO}_4/\text{GaNbO}_4$. (a) 1300°C for 15 hours, (b) 1400°C for 15 hours, (c) 1450°C for 15 hours.

얻을 수가 있었다.

$\text{La}_3\text{Nb}_{0.5}\text{Ga}_{5.5}\text{O}_{14}$ 와 $\text{La}_3\text{Ta}_{0.5}\text{Ga}_{5.5}\text{O}_{14}$ 의 혼합 생성물인 $\text{La}_3\text{Nb}_{0.25}\text{Ta}_{0.25}\text{Ga}_{5.5}\text{O}_{14}$ 를 합성하기 위해 La_2O_3 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , Ga_2O_3 를 12 : 1 : 1 : 22의 몰비로 혼합하였다. 이 sample은 15시간 동안 1300°C , 1400°C , 1450°C 에서 하소하였으며 Fig. 3와 같은 XRD 분석을 통해 2차상으로 존재하던 $\text{GaTaO}_4/\text{GaNbO}_4$ 가 1450°C 에서는 없어지는 것을 확인하였다. 계산된 LNTG의 격자상수는 $a = 8.222 \text{ \AA}$, 그리고 $c = 5.122 \text{ \AA}$ 였다. 이방성(a/c)은 1.605로 계산되었고, 이는 LGS의 이방성인 1.604 보다 높은 값이다. Langasite-type 재료에서 높은 이방성이 높은 압전특성의 관련성을 봤을 때 [11] LNTG는 LGS 보다 높은 압전성을 보일 수 있을 것으로 기대된다.



(a)



(b)

Fig. 4. $\text{La}_3\text{Ta}_{0.5}\text{Ga}_{5.5}\text{O}_{14}$ single crystals grown by CZ method. (a) LTG1, (b) LTG2.

3.2. $\text{La}_3\text{Ta}_{0.5}\text{Ga}_{5.5}\text{O}_{14}$ 의 결정성장

LTG 결정의 육성을 위해서는 stoichiometric powder batch로부터 고상반응을 통하여 기합성한 재료로부터 시작하여 용융 후, LTG[001] seed를 이용하여 회전속도는 10 rpm, 인상 속도는 1.0 mm/h의 조건하에서 결정 성장을 하였고, Ar과 2%의 O_2 로 Ga_2O_3 의 휘발을 억제하였다.

처음 성장된 결정은(LTG1) 직경 22 mm에 길이 90 mm 였으나 Fig. 4(a)에 보여지듯이 결정의 상단부와 하단부 전역에 Crack이 심하게 나타났으며, 이는 결정 성장 초기 높은 열구배에 기인하는 것으로 고려되어진다.

두 번째 결정 성장실험에는 도가니의 위치를 단열 세라믹의 중상단부에서 중앙부로 위치를 바꾸어 낮은 열구배를 구현시켜 결정을 성장시켰으며 Fig. 4(b)에서 보는 바와 같이 이전보다 작은 22 mm 직경에 40 mm 길이의 결정을 성장시켰다(LTG2). 낮은 열구배에서 성장된 결정은 전체적으로 투명하고 무색 단결정으로 보였으며, 이 성장 조건을 다음 LNTG 결정에 적용하였다.

3.3. $\text{La}_3\text{Nb}_{0.25}\text{Ta}_{0.25}\text{Ga}_{5.5}\text{O}_{14}$ 의 결정성장

LNTG 결정의 육성을 위해서는 stoichiometric powder batch로부터 고상반응을 통하여 기합성한 재료로부터 시

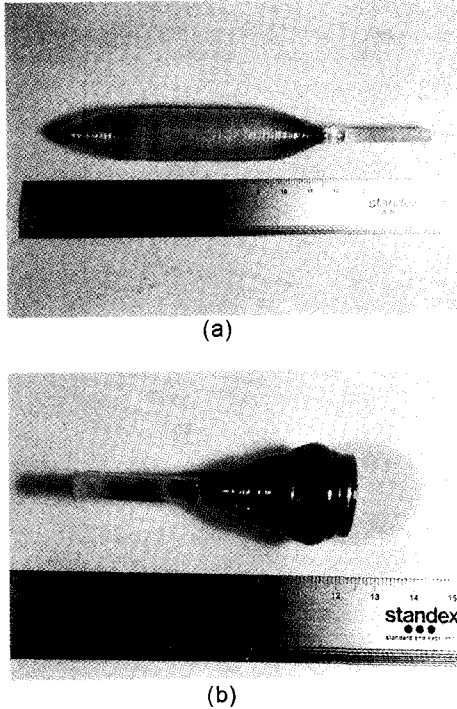


Fig. 5. $\text{La}_3\text{Nb}_{0.25}\text{Ta}_{0.25}\text{Ga}_{5.5}\text{O}_{14}$ single crystals grown by CZ method. (a) LNTG1, (b) LNTG2.

작하여 용융 후 LTG 결정의 육성에서와 같이 LTG[001] seed를 이용하여 회전속도는 10 rpm, pulling 속도는 1.0 mm/h의 조건하에서 성장이 이루어졌고 Ar과 2%의 O_2 로 Ga_2O_3 의 휘발성을 억제하였다.

이렇게 성장된 결정은 길이 110 mm, 직경 20 mm를 나타냈으며, 용융부의 37.91%가 결정화되었다 (LNTG1). 결정내에는 어떠한 crack도 존재하지 않았으며, 결정의 색은 Fig. 5(a)에 보여지듯이 밝은 오렌지색을 나타냈다. 결정 전체에 대한 XRD 분석 결과 2차상들은 없는 LNTG 단일상이었음을 확인하였다(Fig. 6). 그러나 Fig. 7은 결정의 격자상수가 결정의 성장 거리에 따라 감소됨을 보이고 있으며, 이는 결정내 Nb^{5+} 와 Ta^{5+} 의 불균질한 분포에 의한 것이라고 추정된다. 본 실험에서 계산된 LNTG 단결정과 poly의 격자상수와 기존 LTG와 LNG의 격자상수[13]가 Table 2에 표시되었다. 또한 결정의 불투명함도 육안 관찰로 가능하였는데 결정의 하단부로 내려갈수록 불투명성이 증가한다는 것을 알 수 있었다. 2차상들이나 결정 내의 크랙이 존재하지 않는 결과로 보아, 비록 Nb^{5+} 와 Ta^{5+} 가 Langasite-type 물질에서 구조적인 안정성을 보이나, 같은 octahedral site에 Nb^{5+} 와 Ta^{5+} 두 cation과 또 Ga^{3+} 이 차지하면서, Langasite 구조에서 두 가지 이상의 cation이 한 자리에 들어가면 불안정한 결정성장이 이루어질 가능성

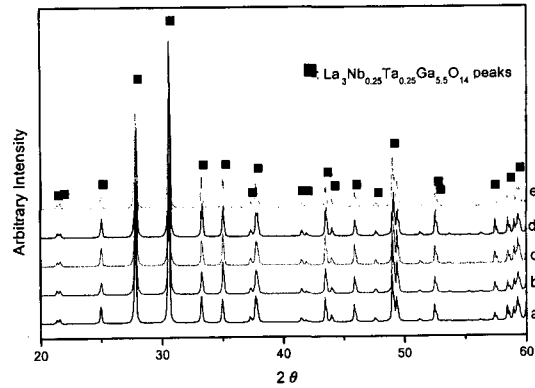


Fig. 6. XRD analysis of LNTG1. No secondary phases were observed. a : Crystal 1/5 the distance from seed, b : Crystal 2/5 the distance from seed, c : Crystal 3/5 the distance from seed, d : Crystal 4/5 the distance from seed, e : Crystal 5/5 the distance from seed.

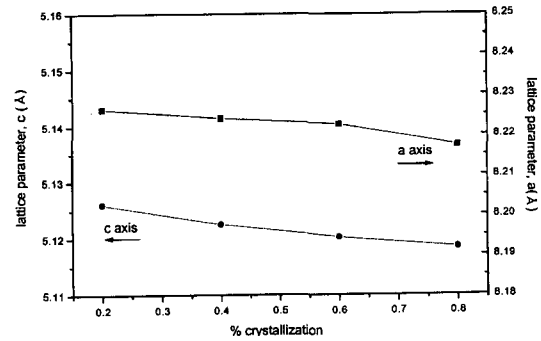


Fig. 7. A decrease in the lattice parameters of $\text{La}_3\text{Nb}_{0.25}\text{Ta}_{0.25}\text{Ga}_{5.5}\text{O}_{14}$ along the growth length is observed.

Table 2
Lattice parameter comparison of LNTG with reported LTG and LNG [13] (unit : Å)

Material	a	c
LNG	8.218	5.122
LTG	8.225	5.123
LNTG single crystal	8.217~8.226	5.120~5.126
poly	8.222	5.122

이 높다는 보고[13]처럼 결정성장이 불안정성을 보였을 것으로 추리된다.

두 번째 결정 성장 실험은 melt가 4성분계인 점을 고려하여 안정된 성장을 위해 기타 조건은 동일하게 설정하되 성장 속도를 기존 1.0 mm/hr에서 0.5 mm/hr로 하향 조정하였다. 성장된 결정은 직경 22 mm에 길이가 45 mm인 결정으로 초기 melt의 16.3%만 결정화 시켰다 (LNTG2). 두 번째 결정은 첫 LNTG 결정보다는 짙은 오렌지색을

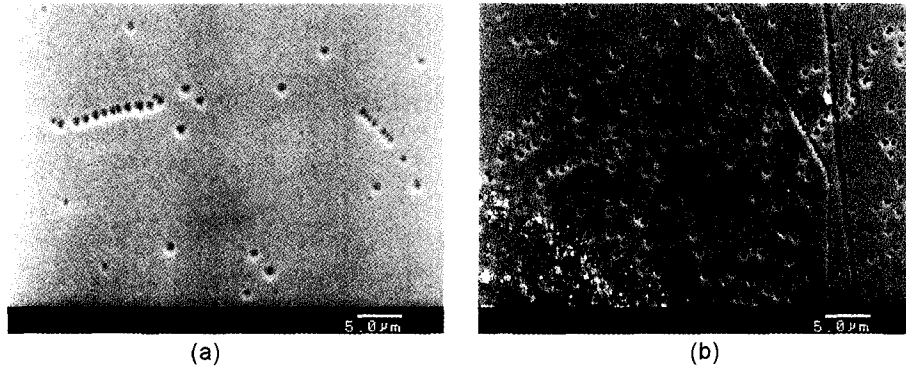


Fig. 8. SEM images of the (a) upper LNTG1 crystal and (b) lower LNTG1 crystal after etching.

띄웠으나 하단부로 갈수록 불투명성이 증가하는 동일한 양상(Fig. 5(b))을 보였다. 이는 더 낮은 인상속도로도 불안정한 LNTG 결정성장을 극복 못 한다는 것을 보여준다.

3.4. Etching 및 etch pit 관찰

LNTG의 결정의 에칭에는 불산, 질산, 인산 등의 etchant를 희석해서 시간과 온도의 변화를 주면서 관찰하였다. 아직 LTG나 LNTG에 대한 etching의 보고가 없어 다양한 방법으로 실험해 본 결과, 인산이 상대적으로 좋은 etching 결과를 보여줌을 확인하였다. 인산 용액을 사용하여 hot plate에서 약 1분간 etching 후 광학 현미경과 SEM을 통해 에칭면을 관찰하였다.

SEM으로 에칭된 결정을 관찰 한 결과, LNTG의 결정의 경우 성장된 결정의 하단면에 더 많은 etch pit이 생성됨을 확인할 수 있었다. LNTG1의 상단부와 하단부를 에칭후 관찰한 결과, 상단부(Fig. 8(a))의 etch pit density는 약 $2 \times 10^6/\text{cm}^2$ 정도로 계산되었고, 하단부(Fig. 8(b))의 etch pit density는 약 $10 \times 10^6/\text{cm}^2$ 정도로 계산되었다. Etch pit 관찰과 결정 내에는 어떠한 크랙이나 2차상들의 inclusion이 관찰 안된 것으로 보아, 결정성장 진행 방향에 따라 수 배로 증가하는 결정의 결함이 결국 결정의 하단부에 불투명성을 가져온 것으로 보여진다. Etch pit은 다소 underdeveloped되어 정확한 모양은 관찰되지 않았으나 확대해서 본 etch pit은 삼각형 모양인 것으로 추정되며 관찰된 etch pit의 직경은 약 0.8~1.0 μm 정도였다.

4. 결 론

1) 새로운 화합물인 $\text{La}_3\text{Ta}_{0.5}\text{Ga}_{5.5}\text{O}_{14}$ 와 $\text{La}_3\text{Nb}_{0.25}\text{Ta}_{0.25}\text{Ga}_{5.5}\text{O}_{14}$ 가 1400°C에서 1450°C의 영역에서 고상반응을 통하여 합성이 이루어졌다. $\text{La}_3\text{Nb}_{0.25}\text{Ta}_{0.25}\text{Ga}_{5.5}\text{O}_{14}$ 은 $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$

에 비해 더욱 더 큰 격자이방성을 가졌으며, 이는 고품질 LNTG 단결정이 LGS 보다 높은 압전성을 갖을 수 있을 가능성을 보여줬다.

2) 결정성장 조건을 최적화하기 위해 초크랄스키 방법에 의해 $\text{La}_3\text{Ta}_{0.5}\text{Ga}_{5.5}\text{O}_{14}$ 와 $\text{La}_3\text{Nb}_{0.25}\text{Ta}_{0.25}\text{Ga}_{5.5}\text{O}_{14}$ 의 결정 성장에 성공하였다. 또한 이 결정들은 0.5 mm/hr-1.0 mm/hr 범위의 인상 속도, 10 rpm의 회전속도 조건에서 성장이 이루어졌다.

3) 성장된 단결정의 경우 inclusion이 없는 단결정이 얻어졌으며, 결정의 XRD 분석 결과 2차상이 결정 내에 존재하지 않음을 확인하였다.

4) LNTG의 etchant로는 인산이 가장 효과적인 결과를 보였다. Etching된 면을 관찰한 결과 LNTG의 경우 결정 성장의 방향에 따라 etch pit density가 몇 배 증가하였으며, 이는 결정의 거리에 따른 불투명성의 증가의 원인이 되었을 것이라고 생각된다.

감사의 글

본 연구는 1998년도 한국학술진흥재단의 과학기술기초중점연구지원(신소재사업 : 017)에 의해 연구되었습니다. 이에 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

- [1] E. Philippot and A. Ibanez, Proc. IEEE Inter. Freq. Con. Symposium (1992) 744.
- [2] K. Fukuda, et al., Japanese J. of Applied Physics 22 (1983) 140.
- [3] A.A. Kaminskii, B.V. Mill, E.L. Belonkoneva and G.G. Khodzhabyan, Inorg. Mater. 19 (1981) 1559.
- [4] A.A. Kaminskii, B.V. Mill, G.G. Khodzhabyan, A.F.

- Konstantinova, A.I. Okorochkov and I.M. Silvestrova, Phys. Stat. Sol. (a) 80 (1983) 387.
- [5] A.A. Kaminskii, E.L. Belokoneva, B.V. Mill, Yu. V. Pisarevskii, S.E. Sarkisov, I.M. Silvestrova, A.V. Butashin and G.G. Khodhabagyan, Phys. Stat. Sol. (a) 86 (1984) 345.
- [6] Tsuguo Fukuda, K. Shimamura, T. Kohno, H. Takeda and M. Sato, 日本結晶成長學會誌 Vol. 22 No. 5 (1995) 324.
- [7] K. Shimamura, H. Takeda, T. Kohno and T. Fukuda, J. of Crystal Growth 163 (1996) 388.
- [8] H. Takeda, K. Shimamura, T. Kohno and T. Fukuda, J. of Crystal Growth 5284 (1996) 75.
- [9] K. Inoue and K. Sato, Japanese Journal of Applied Physics 37 (1998) 2909.
- [10] V.V. Kochurikhin, M. Kumatoriya, K. Shimamura, H. Takagi and T. Fukuda, Journal of Crystal Growth 181 (1997) 452.
- [11] H. Takeda, A Study of the Growth, Structure and Properties of $A_3BC_3D_2O_{14}$ -type Complex Oxide Crystals, PhD. thesis, Tohoku Univ. (1997).
- [12] T. Kato, A Study on the Structure, Piezoelectric and Substitution of Cations in the $A_3BC_3D_2O_{14}$ -type Complex Oxide Crystals, M.S. thesis, Tohoku Univ. (1998).
- [13] V.I. Chani, K. Shimamura, Y.M. Yu and T. Fukuda, Design of New Oxide Crystals with Improved Structural Stability, Materials Science and Engineering R20 (1997) 281.