

## Li<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 삼성분계에 있어 LiTaO<sub>3</sub> 고용체의 구조 및 특성에 관한 연구

김정돈 · 홍국선\* · 주기태

한국과학기술연구원 세라믹스 연구실

\*서울대학교 무기재료공학과

(1995년 3월 31일 접수)

### Structure and Properties of LiTaO<sub>3</sub> Type Solid Solutions in Li<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Ternary System

Chong-Don Kim, Kug-Sun Hong\* and Gi-Tae Joo

Ceramics Division, KIST

\*Dept. of Inorg. Mater. Eng., Seoul Nat. Univ.

(Received March 31, 1995)

#### 요 약

Dopant로서 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>을 LiTaO<sub>3</sub>에 일부 치환하면 유전특성이 변화되고 특히 용융점을 낮춤으로써 단결정 재료를 용이하게 한다. Li<sup>+</sup> 또는 Ta<sup>5+</sup> 양이온을 Al<sup>3+</sup>로 일부 치환한 LiTaO<sub>3</sub> 고용체 시편의 격자상수 변화와 Raman band broadening을 측정된 결과 LiTaO<sub>3</sub> 고용체 범위가 cationic excess에서는 Li<sub>1.15</sub>Al<sub>0.45</sub>Ta<sub>0.7</sub>O<sub>3</sub>, stoichiometry에서는 Li<sub>0.75</sub>Al<sub>0.5</sub>Ta<sub>0.75</sub>O<sub>3</sub> 그리고 cationic deficit에서는 Li<sub>0.85</sub>Al<sub>0.05</sub>TaO<sub>3</sub>였으며, 고용한계 이상에서는 이차상이 관찰되었다. Curie temperature는 cationic deficit 영역에서 치환된 한계고용체 Li<sub>0.85</sub>Al<sub>0.05</sub>TaO<sub>3</sub>가 610°C로 가장 감소하였으며(T<sub>C</sub>=690°C, for LiTaO<sub>3</sub>), 용융온도도 1520°C로 다른 영역에서 치환된 조성보다 가장 낮았다(T<sub>MP</sub>=1650°C for LiTaO<sub>3</sub>).

#### ABSTRACT

The partial substitution of LiTaO<sub>3</sub> with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> caused the variation of dielectric properties, and a lower melting temperature yielding an easier growth of single crystal. The lattice constants and Raman band broadening were measured for the LiTaO<sub>3</sub> solid solution in which the cations of Li<sup>+</sup> and Ta<sup>5+</sup> were partially substituted by Al<sup>3+</sup> cation. The LiTaO<sub>3</sub> type limit phases were obtained; Li<sub>1.15</sub>Al<sub>0.45</sub>Ta<sub>0.7</sub>O<sub>3</sub> for cationic excess, Li<sub>0.75</sub>Al<sub>0.5</sub>Ta<sub>0.75</sub>O<sub>3</sub> for stoichiometry, Li<sub>0.85</sub>Al<sub>0.05</sub>TaO<sub>3</sub> for cationic deficit. The second phase was formed beyond the solubility limit. The limit phase (Li<sub>0.85</sub>Al<sub>0.05</sub>TaO<sub>3</sub>) in the region of cationic deficit showed the lowest Curie temperature of 610°C and melting point of 1520°C compared to the solid solutions in other regions (T<sub>MP</sub>=1650°C, T<sub>C</sub>=690°C for LiTaO<sub>3</sub>).

**Key words:** LiTaO<sub>3</sub>, Solid solution, Ferroelectrics

#### I. 서 론

LiTaO<sub>3</sub>는 강유전체 재료로서 압전, 초전 및 전기광학 특성이 우수하여 SAW(surface acoustic wave) filter, IR sensor 등의 소자응용에 많은 기대가 되고 있다<sup>1-3)</sup>. 그러나 LiTaO<sub>3</sub> 단결정 성장온도는 용융온도(T<sub>MP(LiTaO<sub>3</sub>)</sub>=1650°C)가 매우 높아 단결정 성장시 Ir 도가니를 사용하여야 하며 분위기 조절 또한 요구되고 있다. 그러므로 이러한 용융온도를 낮추고 물성특성을 조절하기 위하여 비화학

양론성 LiTaO<sub>3</sub> 고용체에 관한 연구가 많이 진행되고 있다<sup>4-6)</sup>.

LiTaO<sub>3</sub>의 구조는 Abrahams 등<sup>7)</sup>에 의해 조사되었으며, space group은 R3c이며, Li와 Ta 이온은 육방정계 구조를 형성하고 있는 산소이온에 있어 c-축 방향으로 면을 공유하는 팔면체 자리의 2/3을 채우고 있으며, 1/3은 빈 공간자리로 존재하고 있다. 이러한 구조는 corundum(α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)의 superstructure로 볼 수 있다. LiTaO<sub>3</sub>의 비화학 양론성 영역은 Barns 등<sup>8)</sup>의 격자상수, Curie 온도, 및

밀도 측정결과 상온에서 46.0~50.4 mol%  $\text{Li}_2\text{O}$  고용체 범위를 형성하며, 완전용융 조성은 49.0 mol%  $\text{Li}_2\text{O}$ 로 보고하였다. 또한 Scott 등<sup>9)</sup>은  $\text{LiTaO}_3$ 의 이성분계 고용체 범위를 양이온인 Li과 Ta의 비에 따라 spectral band 중 Raman active mode의 broadening을 이용하여  $\text{LiTaO}_3$ 의 화학양론성 변화를 조사하였으며, 이러한 결과는 Barns 등<sup>8)</sup>과 Yamada 등<sup>10)</sup>의 XRD의 격자상수 변화에 의한 고용체 범위와 잘 일치하고 있다.

양이온 치환에 따른 비화학양론성  $\text{LiTaO}_3$  고용체 연구에서 Torii 등<sup>11)</sup>은 2가 양이온으로 Li<sup>+</sup>을 일부 치환할 경우(cationic deficit region) 육방정계 격자의 axial ratio ( $c/a$ ) 변화가 Curie 온도의 변화와 같은 경향을 나타냄을 보고하였다. 그러나 4가 양이온으로(Ti<sup>4+</sup>) 치환한 Elouadi 등<sup>12)</sup>의 보고에 의하면 axial ratio는 증가하나 Curie 온도는 감소하고 있는 경향을 보여주고 있다. 이러한 상반된 결과는  $\text{LiTaO}_3$ 에 양이온을 치환할 경우 치환하는 양이온의 원자가, 이온 반경 및 양이온이 들어가는 위치에 따라 서로 다른 경향을 나타내는 것으로 생각된다.

따라서 본 실험에서는 Li과 Ta의 이온반경보다 작고 결정구조가 유사한  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 로 치환하여  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Ta}_2\text{O}_5$  삼성분계에서 비화학양론성  $\text{LiTaO}_3$  고용체 영역을 조사하였으며, 또한  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 치환 영역에 따른 구조변화와 물성변화(Curie 온도, 용융온도)를 함께 조사하여 이들 상호간의 관계를 조사하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 시편 준비

$\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Ta}_2\text{O}_5$  삼성분계에서 조사된  $\text{LiTaO}_3$  고용체 영역은 Fig. 1에서 보여주고 있으며 여기서 line A [ $\text{LiTaO}_3-\text{Li}_2\text{O}$ ]와 line E [ $\text{LiTaO}_3-\text{Ta}_2\text{O}_5$ ]는 이미 Barns 등<sup>8)</sup>에 의해 조사되었다. 본 실험에서는  $\text{LiTaO}_3-\text{Li}_3\text{TaO}_4-\text{LiAlO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 양이온 과잉영역에서 line B [ $\text{LiTaO}_3-\text{LiAlO}_2$ ;  $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ta}_{1-2x}\text{O}_3$ ], 화학양론조성으로 line C [ $\text{LiTaO}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ (stoichiometry Line);  $\text{Li}_{1-x}\text{Al}_x\text{Ta}_{1-x}\text{O}_3$ ] 그리고  $\text{LiTaO}_3-\text{Ta}_2\text{O}_5-\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 양이온 결핍 영역에서 line D [ $\text{LiTaO}_3-\text{AlTa}_3\text{O}_9$ ];  $\text{Li}_{1-x}\text{Al}_{x/3}\text{TaO}_3$ ]을 선택하여 치환량을 변화시키며 고용체 영역을 조사해 보았다. 출발원료는 reagent grade  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ (Merck Inc.)와, 99.9%의  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 와,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (High purity Inc.)를 사용하였다.  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 는 상온에서 대기의 수분을 흡수하므로 150°C에서 15시간 동안 충분히 건조한 후  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 와 함께 ball mill jar에서 혼합하였다. 혼합된 분말은 원판형으로 성

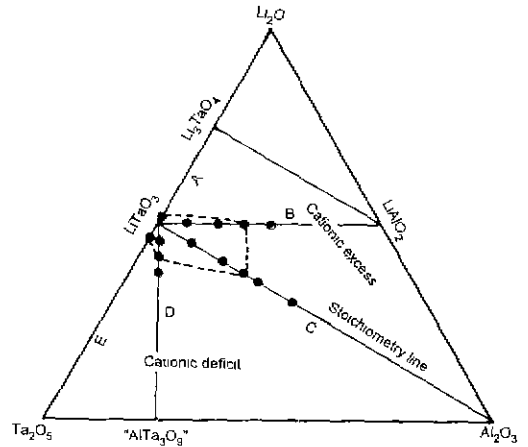


Fig. 1. The various solid solution obtained from  $\text{LiTaO}_3$  in the ternary diagram  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Ta}_2\text{O}_5-\text{Al}_2\text{O}_3$ .

형한 후 DT/TGA 분석결과를 토대로 700°C, 15시간 하소하였으며, 하소 후 XRD 분석결과 carbonate는 완전히 분해되었고  $\text{LiTaO}_3$  상을 형성하였다. 하소된 시편은 분쇄하여 원판형으로 다시 성형한 후  $\text{Li}_2\text{O}$ 의 휘발을 억제하기 위하여 Pt capsule 속에서 1200°C, 10시간 동안 소성하였다. 이때  $\text{Li}_2\text{O}$ 의 무게감량은 0.5 wt%를 넘지 않았다.

소성된 시편은 X-선 회절분석을 이용하여 육방정계의 격자상수  $a_H$ 와  $c_H$ 를 최소자승법으로 계산하였다. 이때 internal standard 로는 silicon 분말을 사용하였으며 scan speed는 0.025° 2 $\theta$ /sec로 행하였다. 또한 각 고용한계 조성의 용융온도를 측정하기 위하여 소결된 시편은 B-type 열전대위에 얹어 고온 현미경(Alison instrument Inc.)으로 관찰하였다.

### 2.2. 유전율 및 라만 분광법

소성된 원판형 시편은 양면을 연마한 후 gold coating 하였으며, 그후 표면을 silver paste(ESL Inc. type 9901)로 screen print하여 800°C, 10분간 열처리하였다. 시편의 유전율과 유전손실은 automatic capacitance bridge(Wayne-Kerr Inc. Model B905)를 사용하여 상온에서 부터 750°C까지 1 KHz 주파수에서 측정하였다.

$\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 치환 량에 따른  $\text{LiTaO}_3$ 의 구조변화를 조사하기 위하여 Raman active mode의 band width는 microprobe Raman(Spex comp. Model 1403)을 사용하여 back scattering으로 측정하였다. 이때 실험조건은 wave number는 100~700  $\text{cm}^{-1}$  범위에서, slit width는 80-100-80  $\mu\text{m}$ 로 고정시켰고 1  $\text{cm}^{-1}$ 의 분해능으로 측정하였다.

scan speed는 1 cm<sup>-1</sup>/sec로 5번 행하여 평균하였으며, recording scale은 2 cm<sup>-1</sup>/cm로 기록하여 spectral band의 broadening을 측정하였다. LiTaO<sub>3</sub> Raman active mode중 spectral band의 broadening은 595 cm<sup>-1</sup> 부근에서 peak가 형성되는 A<sub>1</sub>(4TO) mode을 사용하였다. 이 A<sub>1</sub>(4TO) mode는 높은 scattering 효율 때문에 조성의 변화에 민감하고 다른 LiTaO<sub>3</sub> spectral band로부터 고립되어 있기 때문에 다른 spectral band에 의한 영향이 적다. 그러나 spectral band의 broadening 효과는 grain size에 의해서도 영향을 받기 때문에 이들 grain size에 의한 영향도 고려하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 구조 분석

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 치환된 각 LiTaO<sub>3</sub> 고용체의 X-선 회절분석은 순수한 LiTaO<sub>3</sub>의 2θ에 있어 이동을 야기하였으며, 육방정계의 단위포를 기초로 index 되었다. 이 때 observed reflection은 rhombohedral 소멸 규칙 absence rule, -h+k+l=3n을 따른다. Fig. 2는 각 LiTaO<sub>3</sub> 고용체 영역에서 치환된 시편의 격자상수 a<sub>H</sub>와 c<sub>H</sub>의 변화를 보여주고 있다. 조사된 각 조성의 고용체 조성은 양이온 과잉 조성에서는 X=0.30(Li<sub>1.15</sub>Al<sub>0.45</sub>Ta<sub>0.7</sub>O<sub>3</sub>), 화학양론 조성에서는 X=0.25(Li<sub>0.75</sub>Al<sub>0.5</sub>Ta<sub>0.75</sub>O<sub>3</sub>) 그리고 양이온 결핍 조성에서는 X=0.15(Li<sub>0.85</sub>Al<sub>0.05</sub>TaO<sub>3</sub>)로 얻어졌으며 고용체 조성 이상에서는 LiTaO<sub>3</sub>의 회절 peak 이외에 이차상이 생성하였다. 양이온 결핍 조성과 화학양론 조성 영역에서 치환된 고용체의 격자상수 변화는 치환 양이온 증가함에 따라 c<sub>H</sub>는 증가하며 a<sub>H</sub>는 감소하고 있다. 양이온 결핍 조성 영역에서 이러한 결과는 이온반경이 Li<sup>+</sup> (r<sub>Li+</sub> = 0.68 Å)보다 작은 Ti<sup>4+</sup> (r<sub>Ti4+</sub> = 0.65 Å)로 치환한 경우와 같은 경향을 보여주고 있으나<sup>12)</sup> 이온반경이 큰 Zn<sup>2+</sup> (r<sub>Zn2+</sub> = 0.83 Å) 및 Ca<sup>2+</sup> (r<sub>Ca2+</sub> = 1.06 Å) 경우와는 다른 경향성을 보여주고 있다[Al<sup>3+</sup> (r<sub>Al3+</sub> = 0.53 Å)]<sup>11)</sup>. 그러나 양이온 과잉 조성 영역에서의 격자상수 c<sub>H</sub>와 a<sub>H</sub>의 변화는 모두 감소하고 있다. Zrioul 등<sup>13)</sup>이 Li<sub>1+5x</sub>Ta<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub> 조성식 (양이온 과잉 조성)에서 NMR로 분석한 결과 과잉으로 존재하는 양이온(Li<sup>+</sup>)들 중 일부는 Ta<sup>5+</sup> 양이온의 빈 자리를 형성하는 팔면체와 변을 공유하는 6개의 산소 사면체 구조에 interstitial로 들어가서 Li<sup>+</sup>-ion cluster로 작용하여 그때 결정구조와 Curie 온도가 거의 변화하지 않는다고 보고하였다. 그러므로 양이온 결핍조성과 화학양론 조성 영역에서 Al<sup>3+</sup>은 Li<sup>+</sup>과 Ta<sup>5+</sup> 양이온들이 있는 산소 팔면체 자리에 들어가지만, 양이온 과잉 조성

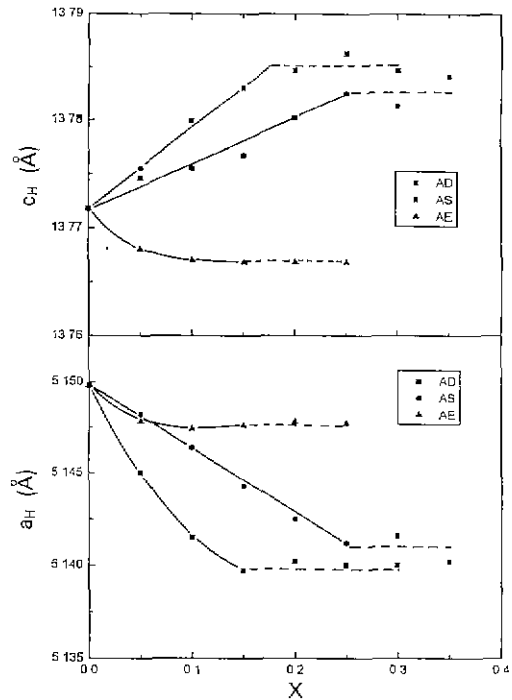


Fig. 2. Variation of the lattice constants a<sub>H</sub> and c<sub>H</sub> with X in the Li<sub>1+x</sub>Al<sub>x</sub>Ta<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub> (AE), Li<sub>1-x</sub>Al<sub>x/3</sub>TaO<sub>3</sub> (AD) and Li<sub>1-x</sub>Al<sub>2x</sub>Ta<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub> (AS) solid solution system.

영역에서는 Al<sup>3+</sup>와 과잉의 Li<sup>+</sup>의 일부가 산소 팔면체 자리에 들어가지 않고 산소 사면체 자리의 interstitial로 들어가 화학양론 조성과 양이온 결핍 조성의 영역에서 보여준 결과와는 결정격자 및 유전특성에 있어 다른 경향을 나타낸 것으로 생각된다. 특히 Al<sup>3+</sup>은 이온 반경이 작은 뿐만 아니라, 치환 양이온 결핍 조성 보다 훨씬 많음에도 불구하고 결정격자의 변화는 작으므로 산소 사면체 자리의 interstitial 침입성은 아주 높으리라 생각된다. 이러한 결과는 위에서 Curie 온도와 Raman band broadening에서 다시 논의될 것이다.

Al<sup>3+</sup> 치환 량에 따른 axial ratio(c<sub>H</sub>/a<sub>H</sub>)와 단위포의 부피 변화는 Fig. 3에 보여주고 있다. 치환 양이 증가함에 따라 단위포의 부피는 모든 영역에서 감소하고 있으며, axial ratio는 양이온 결핍 조성과 화학 양론 조성 영역에서는 증가하고 있으나 양이온 과잉 조성 영역에서는 거의 변화가 일어나지 않고 있다. 특히 axial ratio의 변화는 ferroelectric의 기본 특성인 Curie 온도의 변화와 같은 경향을 나타내는 Torii 등<sup>11)</sup>의 실험결과보다는 다른 경향을 나타내는 Elouadi 등<sup>12)</sup>의 결과와 같은 것으로

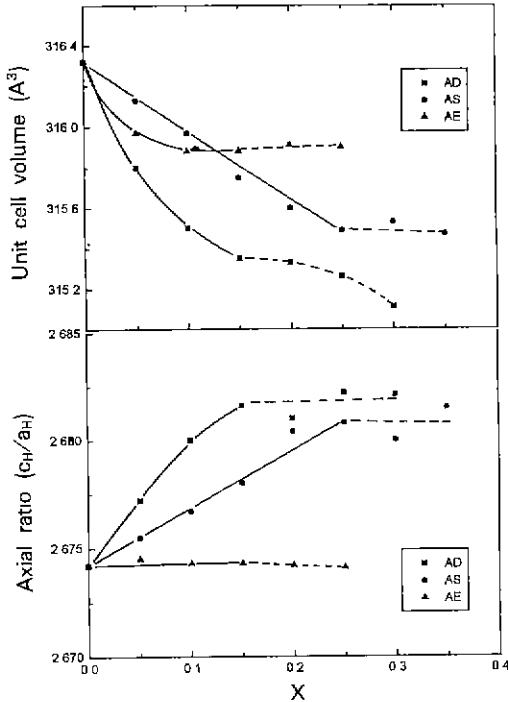


Fig. 3. Axial ratio and unit cell volume as a function of X in the  $\text{Li}_{1-x}\text{Al}_{x/3}\text{Ta}_{1-2x}\text{O}_3$  (AE),  $\text{Li}_{1-x}\text{Al}_{x/3}\text{TaO}_3$  (AD) and  $\text{Li}_{1-x}\text{Al}_{2x}\text{Ta}_{1-x}\text{O}_3$  (AS) solid solution system.

나타났다.

Fig. 4는  $\text{LiTaO}_3$ (LT)와  $\text{Li}_{0.9}\text{Al}_{0.033}\text{TaO}_3$ (cationic deficit : AD) 조성의 Raman spectroscopy 측정결과를 나타내고 있다. band broadening이 측정된  $595\text{ cm}^{-1}$  부근의  $A_1(4\text{TO})$  mode는 순수한  $\text{LiTaO}_3$ 와 비교하여  $\text{LiTaO}_3$ 에  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 가 치환함에 따라 translational symmetry가 감소하여 half-maximum intensity의 line width( $\Delta a$ )가 넓어지며 peak의 상대강도도 감소함을 알 수 있다.

$\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 치환 양에 따른 각 고용체 조성의 band widths 변화를 Fig. 5에 나타냈다. Raman spectroscopy의 band widths 측정 결과 각 고용체의 고용한계 조성은 XRD 분석에 의한 결과와 일치하고 있다. 여기서 특이한 결과는 치환 양에 따른 band widths의 변화와 axial ratio 변화가 같은 경향을 나타내고 있는 것이다. 특히 양이온 과잉조성 영역에서의 이들의 변화가 작은 것은 치환하는  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 양에 관계없이 구조 변화가 적으며 (XRD),  $\text{LiTaO}_3$ 의 결정상이 약간만 disorder(Raman spectroscopy) 되었음을 알 수 있다. 이러한 결과는 앞에서 이미 언급한 것처럼 과잉으로 존재하는  $\text{Li}^+$ 과  $\text{Al}^{3+}$  양이온들의 일부가 산소 사면체 구조의 interstitial로 들어가기

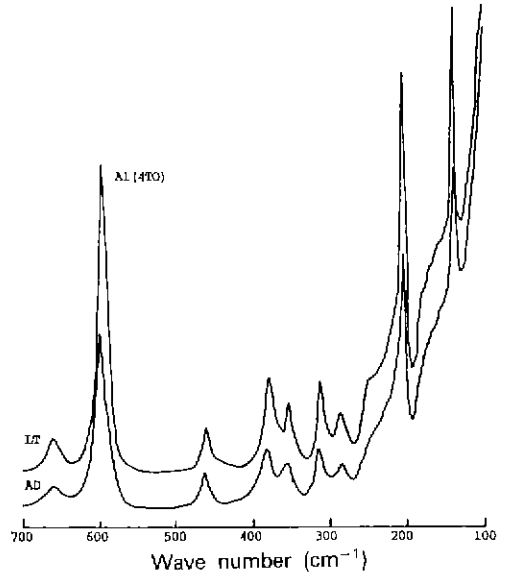


Fig. 4. Raman spectra of  $\text{LiTaO}_3$  (LT) and  $\text{Li}_{0.9}\text{Al}_{0.033}\text{TaO}_3$  (AD).

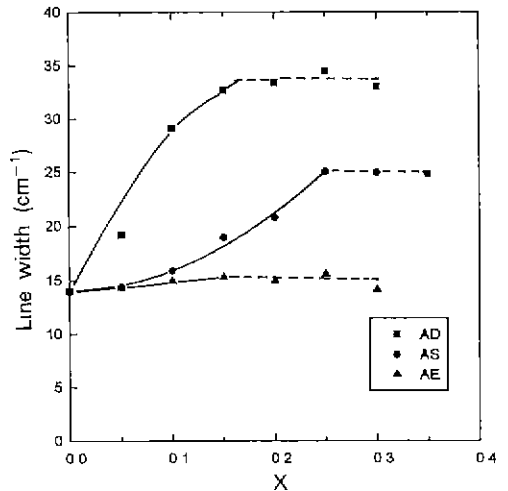


Fig. 5. Raman line width at half-maximum intensity as a function of X in the  $\text{Li}_{1-x}\text{Al}_{x/3}\text{Ta}_{1-2x}\text{O}_3$  (AE),  $\text{Li}_{1-x}\text{Al}_{x/3}\text{TaO}_3$  (AD) and  $\text{Li}_{1-x}\text{Al}_{2x}\text{Ta}_{1-x}\text{O}_3$  (AS) solid solution system.

때문인 것으로 생각된다. Grain size에 의한 band broadening의 영향은  $\text{LiTaO}_3$ 의 single crystal과 소결체 시편의 spectral band의 wave number(a)와 band width ( $\Delta a$ )을 비교함으로써 알 수 있다. Flux method로 제조된  $\text{LiTaO}_3$ 의 단결정과 소결체의 spectral band broadening을 비교분석한 결과는 이미 보고하였다<sup>14)</sup>. 단결정과 소결체로부터 측정된  $A_1(4\text{TO})$  mode의 spectral line에

있어 wave number와 band broadening의 차이는 2 cm<sup>-1</sup>로 소결체가 증가하고 있으나 grain size에 의한 영향은 크지 않았다. 또한, 치환하는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 고용체 영역의 grain size에 따른 band broadening의 영향을 조사하기 위하여 소결체의 미세구조를 관찰한 결과 평균 grain size가 1~2 μm로 비슷하였다<sup>16)</sup>. 이러한 결과들을 볼 때 LiTaO<sub>3</sub>에 있어 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 치환에 의한 band broadening은 grain size에 의한 영향보다는 LiTaO<sub>3</sub> 결정상의 disorder에 기인한 것으로 여겨진다.

### 3.2. 유전 상수 및 용융온도

Fig. 6은 각 고용체 영역에서 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 치환 양에 따른 Curie 온도의 변화를 보여주고 있다. 양이온 결핍 조성과

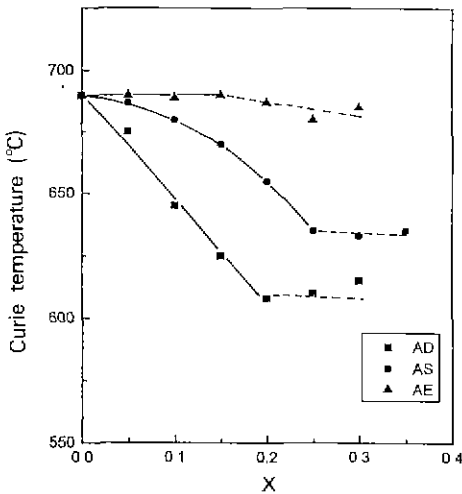


Fig. 6. Variation of the Curie temperature as a function of X in the Li<sub>1+x</sub>Al<sub>3x</sub>Ta<sub>1-2x</sub>O<sub>3</sub> (AE), Li<sub>1-x</sub>Al<sub>x/3</sub>TaO<sub>3</sub> (AD) and Li<sub>1-x</sub>Al<sub>2x</sub>Ta<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub> (AS) solid solution system.

화학 양론조성 영역에서 치환된 LiTaO<sub>3</sub> 고용체의 Curie 온도는 치환 양이 증가함에 따라 감소하고 있으며 순수한 LiTaO<sub>3</sub>의 c<sub>H</sub>/a<sub>H</sub>와 비교하여 차이가 클수록 더욱 감소하고 있다. 이러한 결과는 이미 Abrahams 등<sup>16)</sup>에 의해서 LiTaO<sub>3</sub>은 c-축으로 평행하게 자발분극이 야기되며, 육방정계 결정격자인 c<sub>H</sub>/a<sub>H</sub>가 ferroelectricity의 중요한 원인이 되는 양이온들이 함께 이동하기 때문에 야기된 것으로 보고하였다. 또한 Moreau 등<sup>17)</sup>은 LiTaO<sub>3</sub>가 이상적인 육방정계 구조에서 c-축을 중심으로 7° 각도로 tilt 되어 있으며, c-축으로 평행하게 야기되는 자발분극의 작은 성분을 갖고 있다고 발표하였다. 따라서 이러한 모든 결과들로 볼 때 axial ratio의 변화가 Curie 온도의 변화에 중요한 요인으로 작용하리라 생각된다.

그러나 Torii 등<sup>18)</sup>이 2가 양이온으로 Li<sup>+</sup>을 치환한 경우(양이온 결핍조성 영역)에는 c<sub>H</sub>/a<sub>H</sub>의 변화(증가 혹은 감소)와 Curie 온도의 변화(증가 혹은 감소)는 거의 같은 경향을 보여주고 있지만, 본 실험에서 조사된 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 경우에는 c<sub>H</sub>/a<sub>H</sub>가 증가하는 양이온 결핍조성과 화학 양론성 조성 영역에서는 오히려 감소하고 있다. 이것은 TiO<sub>2</sub>로 치환한 Elouadi 등<sup>19)</sup>의 경우에도 같은 결과를 나타내고 있다. 따라서 이러한 Curie 온도 변화는 순수한 LiTaO<sub>3</sub>의 c<sub>H</sub>/a<sub>H</sub>와 비교하여 차이가 클수록 크게 변화하지만 Curie 온도의 증가와 감소에는 영향이 별로 없는 것으로 생각된다. 특히 구조변화가 적은 양이온 과잉조성의 경우에는 c<sub>H</sub>/a<sub>H</sub>의 변화가 적을 뿐만 아니라 결정상의 disorder가 작아 Curie 온도가 거의 변화하지 않고 있다.

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 치환된 각 고용체의 고용한계 조성은 단결정 성장의 가능성을 조사하기 위하여 용융온도를 측정하였다(Fig 7). 우선 실험적 오차를 고려하여 순수한 LiTaO<sub>3</sub>의 용융온도를 측정된 결과 1640°C로 지금까지 알려진

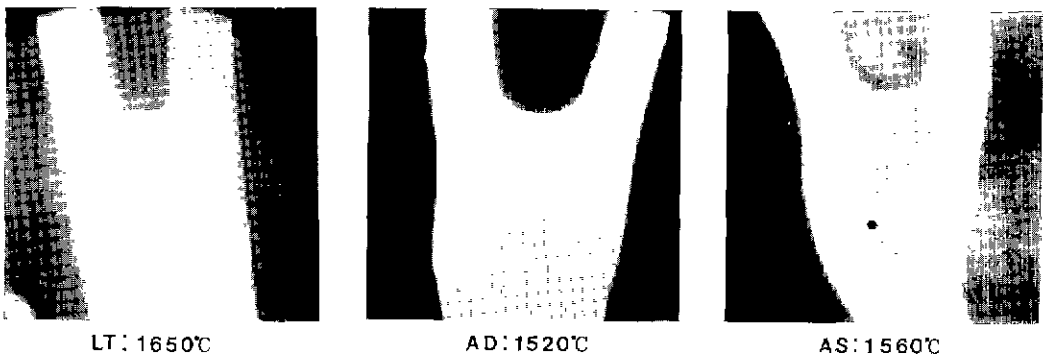


Fig. 7. High temperature optical micrographs of LiTaO<sub>3</sub> (LT), Li<sub>0.85</sub>Al<sub>0.05</sub>TaO<sub>3</sub> (AD) and Li<sub>0.75</sub>Al<sub>0.5</sub>Ta<sub>0.75</sub>O<sub>3</sub> (AS) solid solution at melting point.

1650°C와 잘 일치하고 있다. 또한 양이온 결핍 조성의 고용한계 조성인  $\text{Li}_{0.85}\text{Al}_{0.05}\text{TaO}_3$ 은 용융온도가 1520°C로 순수한  $\text{LiTaO}_3$ 보다 약 100°C 낮아졌으며, 화학 양론 조성의 고용한계 조성인  $\text{Li}_{0.75}\text{Al}_{0.25}\text{Ta}_{0.75}\text{O}_3$ 은 1560°C, 양이온 과잉 조성의 고용한계 조성인  $\text{Li}_{1.15}\text{Al}_{0.45}\text{Ta}_{0.7}\text{O}_3$ 은 1620°C로 얻어졌으며 이러한 결과는 순수한  $\text{LiTaO}_3$  결정구조에  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 가 치환하여 disorder phase가 증가됨에 따라 용융온도는 더욱 감소하는 경향을 나타내고 있다.

#### 4. 결 론

$\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Ta}_2\text{O}_5$  삼성분계에서 각 고용체영역의 고용한계 조성은 양이온 과잉조성 영역( $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_{x/2}\text{Ta}_{1-x}\text{O}_3$ )에서는  $\text{Li}_{1.15}\text{Al}_{0.45}\text{Ta}_{0.7}\text{O}_3$ , 화학양론 조성 영역  $\text{Li}_{0.75}\text{Al}_{0.5}\text{Ta}_{0.75}\text{O}_3$ , 양이온 결핍 조성 영역( $\text{Li}_{1-x}\text{Al}_{x/3}\text{TaO}_3$ )에서는  $\text{Li}_{0.85}\text{Al}_{0.05}\text{TaO}_3$ 로 얻어졌으며, 이러한 결과는 XRD 분석에 의한 결정 격자상수 변화, Raman 분석에 의한 band broadening 변화 그리고 유전상수의 Curie 온도 변화에 있어 잘 일치하고 있다. 특히 이들 고용체의 특성변화는  $\text{LiTaO}_3$ 의 결정구조가 disorder phase가 증가함에 따라 Curie 온도와 용융온도는 감소하고 있으며, 격자상수는 크게 변하고 있다. 또한 격자상수 변화가 적은 양이온 과잉조성 영역 고용체는 양이온 과잉으로 존재하는  $\text{Li}^+$ 와  $\text{Al}^{3+}$ 의 일부가 산소 팔면체 구조 주위의 사면체 구조로 들어가 cluster를 형성하는 것으로 여겨지며 모든 측정결과에서  $\text{LiTaO}_3$ 와 유사한 구조와 특성을 나타내고 있다. 또한 양이온 결핍 조성 영역의 고용한계 조성인  $\text{Li}_{0.85}\text{Al}_{0.05}\text{TaO}_3$ 은 용융온도가 1520°C로  $\text{LiTaO}_3$ 보다 약 100°C 낮아 단결정 성장에 Pt crucible도 사용 가능하리라 예상된다.

#### REFERENCES

1. H Hirano, "SAW Devices Utilizing  $\text{LiTaO}_3$  Single Crystal," *Ferroelectrics*, **42**, 203-214 (1982).
2. K. Shibata, K. Takeuchi, T. Tanaka, T. Yokoo, S. Nakano and Y. Kuwano, "Modulation Type Pyroelectric Infrared Sensor Using  $\text{LiTaO}_3$  Single Crystal," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **24**, Supplement 24-3, 181-183 (1985).
3. K. Ito, S. Helmfrid and K. Tatsuno, "Experimental study on a Second-Harmonic Intensity Modulator with Quasi-Phase-Matched Optical Waveguides," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33**, 3929-3933 (1994).
4. J. Ravez, R.V. Muhl, B. Elouadi and M. Zriouil, "Crystallographic and Dielectric Properties of a New Non-Stoichiometric Phase with a  $\text{LiTaO}_3$ -Related Structure," *Mat. Res. Bull.*, **15**, 483-487 (1980).

5. M. Zriouil, B. Elouadi, J. Ravez and P. Hagenmuller, "Effect of Zirconium Substitution on the Crystallographic and Dielectric Properties of  $\text{LiTaO}_3$ ," *J. Solid State Chem.*, **51**, 53-58 (1984).
6. B. Elouadi and M. Zriouil, "Investigation of the Crystal Chemical and Ferroelectric Properties in the Vicinity of  $\text{LiNbO}_3$  and  $\text{LiTaO}_3$  Inside the Ternary System  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-(\text{TiO}_2)_2$  and  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Ta}_2\text{O}_5-(\text{SnO}_2)_2$ ," *J. Solid State Chem.*, **64**, 22-29 (1986).
7. S.C. Abrahams and J.L. Bernstein, "Ferroelectric Lithium Tantalate-1. Single Crystal X-ray Diffraction Study at 24°C," *J. Phys. Chem. Solids*, **28**, 1685-1692 (1967).
8. R.L. Barns and J.R. Carruthers, "Lithium Tantalate Single Crystal Stoichiometry," *J. Appl. Cryst.*, **3**, 395-398 (1970).
9. B.A. Scott and G. Burns, "Determination of Stoichiometry Variation in  $\text{LiNbO}_3$  and  $\text{LiTaO}_3$  by Raman Powder Spectroscopy," *J. Am. Ceram. Soc.*, **55**(5), 225-230 (1972).
10. T. Yamada, N. Niizeki and H. Toyoda, "Curie Point and Lattice Constants of Lithium Tantalate," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **7**, 298-299 (1968).
11. Y. Torii, T. Sekiya and T. Yamamoto, "Preparation and Properties of  $\text{LiTaO}_3$ -based Solid Solutions with Cation Vacancies," *Mat. Res. Bull.*, **18**, 1569-1574 (1983).
12. B. Elouadi, M. Zriouil, J. Ravez and P. Hagenmuller, "Some New Nonstoichiometric Ferroelectric Phases Appearing Close to  $\text{LiTaO}_3$  in the Ternary System  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Ta}_2\text{O}_5-(\text{TiO}_2)_2$ ," *Mat. Res. Bull.*, **16**, 1099-1106 (1981).
13. M. Zriouil, J. Sencgas, B. Elouadi and J.B. Goode-nough, "NMR Study of the Cation Distribution in the Systems  $\text{Li}_{1+5x}\text{Ta}_{1-x}\text{O}_3$  and  $\text{Li}_{1-x}\text{Ta}_{1-x}\text{TiO}_3$ ," *Mat. Res. Bull.*, **20**, 679-686 (1985).
14. 김정돈, 홍국선, 주기태, "Raman 분광법을 이용한  $\text{Li}_{1-x}\text{Al}_x\text{Ta}_{1-x}\text{O}_3$  고용한계분석," 분석과학회지, **5**(1), 115-120 (1992).
15. 주기태, 홍국선, 김정돈, 김종삼, " $\text{LiTaO}_3$ 계 산화물의 합성 및 유전 특성에 관한 연구(III)," 과학기술처 연구보고서, UCN760(9)-4249-1 1991.
16. S.C. Abrahams, S.K. Kurtz and P.B. Jamieson, "Atomic Displacement Relationship to Curie Temperature and Spontaneous Polarization in Displacive Ferroelectrics," *Phys. Rev.*, **172**, 551 (1968).
17. J.M. Moreau, C. Michel, R. Gerson and W.J. James, "Atomic Displacement Relationship to Rhombohedral Deformation in Some Perovskite-Type Compounds," *Acta Cryst.*, **B26**, 1425 (1970).