

LiNbO₃ 단결정의 가열현상에 따른 자발분극 변화 및 초전계수

김 갑 진 · 김 일 원
물 리 학 과
(1987. 4. 30 접수)

<要 略>

LiNbO₃ 단결정의 자발분극 변화량 ΔP_s 와 초전계수 $\frac{dP_s}{d\theta}$ 를 25°C ~ 300°C 온도 영역에서 측정하였다. 진극은 시료의 양극면에 silver paste를 사용하여 0.15cm² 되게 하였다. 일정한 stress상태에서 시료의 온도를 연속적으로 변화 시켰다.

온도변화에 따른 자발분극 변화량은 op amp를 이용하여 결정극면에 나타나는 전하를 콘덴서에 축적하여 측정 하였다. 결정극면에 전기장이 없을 때 자발분극 변화량은 연속적인 온도의 함수로 측정하였다.

측정한 초전계수와 계산한 secondary 초전계수를 비교한 결과 LiNbO₃ 단결정의 초전성은 primary 초전현상에 기인하였다.

온도영역 100°C ~ 150°C 사이에서 congruent한 c-plate 시료에 나타나는 초전성의 불규칙한 변화는 분역들의 재정돈에 기인함이 확인되었다.

25°C ~ 300°C 까지 LiNbO₃ 단결정의 자발분극 변화량은 $2,858 \times 10^{-7} \text{C/cm}^2$ 이었고 50°C에서 초전계수는 $6.32 \times 10^{-9} \text{C/cm}^2 \text{C}$ 이었다.

Heating Effects of Pyroelectric Coefficients and Spontaneous Polarization in Lithium Niobate Single Crystals

Kim, Karb-Jin · Kim, Ill-Won
Dept. of Physics
(Received April 30, 1987)

<Abstract>

Measurements of spontaneous polarization, P_s , and pyroelectric coefficient, $dP_s/d\theta$, of LiNbO₃ have been made over the temperature range from 25°C to 300°C.

Several crystals of typical surface area of 0.15cm² were electroded with silver paste on the faces normal to the polar axis. The crystals were mounted in an unclamped manner and the temperature was varied continuously from 25°C to 300°C.

The change of spontaneous polarization as a function of temperature was obtained by integration the charge which appear on the polar faces of the crystal with an operational amplifier. With this arrangement the field across the crystal is essentially zero at all times, and the spontaneous polarization change can be recorded continuously as a function of temperature.

After evaluating and comparing data, it becomes evident that the major pyroelectric properties of LiNbO_3 , particularly in the temperature range, 25°C - 300°C , belong to primary effect.

The anomalous change of pyroelectric effect in LiNbO_3 as grown crystal of congruent c-plate in the temperature region between 100°C - 150°C was due to the domain rearrangements.

The change of spontaneous polarization is found to be $2.858 \times 10^{-7} \text{C}/\text{cm}^2$ at 25°C - 300°C and pyroelectric coefficient for the LiNbO_3 is measure to be $6.32 \times 10^{-9} \text{C}/\text{cm}^2\text{C}$ at 50°C .

I. 서 론

결정의 전기분극은 외부 전기장에 의하여 유기되는 유도분극(induced polarization)과 외부 전기장이 없는 경우에도 존재하는 자발분극으로 구분된다. 초전 현상은 외부 전기장이 없는 상태에서 온도가 변화할 때 결정에 나타나는 자발분극 변화이다. 이 양은 온도 변화에 따른 결정의 primitive unit cell당 전기쌍극자 모멘트 vector \mathbf{P} 의 변화이다. 극축을 갖는 초전성결정(pyroelectric crystal)은 대칭중심을 갖는 결정에서는 존재할 수 없고 21개의 비대칭 결정군 중에서도 $\mathbf{P} \neq 0$ 인 10개의 결정군만 가능하다.⁽¹⁾

ABO_3 형 강유전체인 LiNbO_3 단결정의 연구는 1965년 Ballman⁽²⁾이 최초로 Czochralski법으로 양질의 단결정 육성방법을 보고한 후 시작되었고, 1966년 Nassau, Levinstein, Abrahams등을 중심으로 한 Bell Telephone Laboratory(B.T.L) 연구팀에 의하여 LiNbO_3 단결정의 성장, 구조, 유전상수, 열팽창, etching, X선 및 중성자 회절등에 관한 일련의 논문이 발표되었다.⁽³⁾⁽⁴⁾⁽⁵⁾⁽⁶⁾⁽⁷⁾ 그후 1978년 Räuber⁽⁸⁾는 그때까지의 LiNbO_3 단결정에 관한 연구를 종합 정리하여 발표하였고 지금까지도 이 결정에 대한 연구 결과가 계속 발표되고 있다. 국내에서는 1979년 부산대학교 물성연구소에서 LiNbO_3 단결정을 Czochralski법으로 성장시킨 후 유전율, 전기 전도도, etching, 경도, 압전성, 핵자기공명 등에 대한 연구를 발표하였다.

LiNbO_3 는 BaTiO_3 와 달리 상전이기가 하나만 존재하며 실온에서부터 Curie온도($\theta_c = 1210^\circ\text{C}$)까지는 점

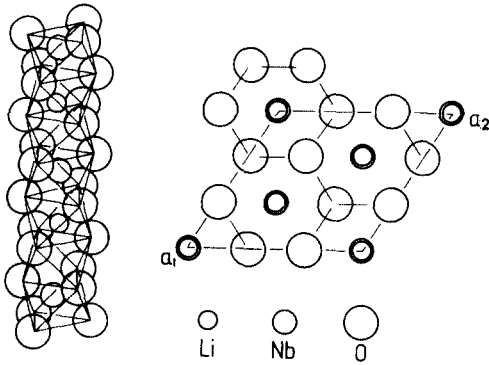
군 3m, 공간군R3C이며, C축을 결정축으로 가지는 강유전체로서, Curie온도 부근에서 2차 상전이(second order phase transition)를 한다.

LiNbO_3 의 구조는 ilmenite구조⁽⁹⁾와 다르고, hexagonal C축에 따른 양이온의 배열이 perovskite형 구조와 닮은 rhombohedrally distorted perovskite구조⁽⁹⁾로 해석되었다. 그러므로 LiNbO_3 의 구조는 perovskite구조보다 복잡하다. LiNbO_3 는 Curie온도보다 50°C 정도 높은 온도에 융점(1253°C)이 존재하며, Curie온도 근방에서 결정구조의 변화가 급격히 일어난다.

그림 1은 trigonal polar C축으로 각층(layer)에 연결된 찌그러진 산소 8면체가 연속적으로 쌓인 LiNbO_3 의 기본구조이다. 그림(a)에서 산소 8면체 내에 있는 양이온들은 C축을 따라서 $\dots\text{Nb}, \text{V}, \text{Li}, \text{Nb}, \text{V}, \text{Li}, \text{Nb}, \dots$ (V는 vacancy)의 순서로 되어 있고 결정을 C축에서 보았을 때, 양이온의 산소원자에 대한 상대 위치는 그림(b)와 같다. LiNbO_3 의 격자상수는 실온(23°C)에서 $a_H = 5.1483\text{Å}$ 이며, $c_H = 13.8631\text{Å}$ 이다.

Curie온도 이상에서 LiNbO_3 의 결정구조는 점군 3m이 $3\bar{m}$ 로, 공간군 R3C가 $R\bar{3}C$ 로 변하여 대칭중심을 갖는 상유전체가 된다. Curie온도에서 실온까지 천천히 냉각시키면 이온들의 전하분포 및 위치가 이동되어 큰 자발분극이 c축 방향으로 생기게 된다.

LiNbO_3 의 초전계수 및 자발분극 변화량은 1966년 B.T.L.의 Savage⁽⁹⁾가 dynamic 초전측정법으로 실온에서 450°C 까지 25°C 간격으로 측정하였고, Roitberg⁽¹⁰⁾등은 20°C ~ 250°C 까지 초전계수를 측정하였다. 1976년 Glass와 Lines⁽¹¹⁾가 저온에서 실온까지



a) polar c축을 따라 찌그러진 octahedra의 network
b) c축에서 본 unit cell당의 이상화한 원자배치
그림 1. LiNbO₃ 단결정의 결정구조

(4k~300k) 추정하여 이를 mean field theory와 soft mode 개념으로 설명 하였다. 그러나 현재까지 실온 이상에서 LiNbO₃의 초전현상에 관한 확립된 이론은 발표되지 않고 있다.⁽¹²⁾

본 연구에서는 전하축적방법으로 연속적인 온도 변화에 따라 시료의 전극면에 생기는 초전전류 및 전하를 실온에서 300°C까지 측정하였다. 불균등한 온도변화($\frac{d\theta}{dt} \neq \text{constant}$)는 결정에 thermal stress (tertiary pyroeffect)를 가하므로, 이것은 초전측정에 큰 오차로 나타난다. 이를 방지하고 균등한 가열 조건을 만족시키기 위한 온도조절용 power supply를 자체 제작하였다. 측정은 순수한 LiNbO₃ 단결정 및 congruent, stoichiometric 및 annealing한 단결정의 온도변화에 따른 자발분극 변화량 및 초전계수를 측정하였다.

II. 이론적 배경

초전현상은 평형상태에서 결정의 열역학적 이론으로부터 정의된다.⁽¹³⁾ 여기에 대응하는 변수들은 열역학적변수(stress T, strain S), 전기적변수(전기장 E, 전기변위 D), 열적변수(온도 θ , entropy σ)이다. 그림 2는 결정의 각 변수들 사이의 상호작용을 나타낸다.

그림 2에서 굵은 선은 직접효과를 나타내며, 가는 선은 간접효과를 나타낸다.

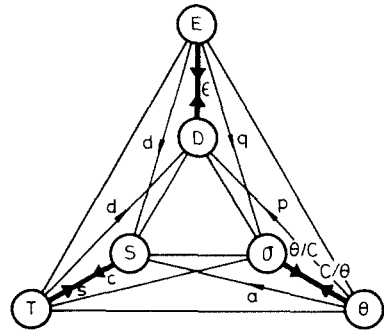


그림 2. 결정의 열적, 전기적, 역학적 상수의 기호 관련도

Stress T를 독립변수로 할 때 열역학 함수는 Gibbs 자유에너지가 되고 미분관계는 다음과 같이 된다.⁽¹³⁾

$$dS_{ij} = \left(\frac{\partial S_{ij}}{\partial T_{kl}} \right)_{E,\theta} dT_{kl} + \left(\frac{\partial S_{ij}}{\partial E_m} \right)_{T,\theta} dE_m + \left(\frac{\partial S_{ij}}{\partial \theta} \right)_{T,E} d\theta \quad (1)$$

$$dD_n = \left(\frac{\partial D_n}{\partial T_{jk}} \right)_{E,\theta} dT_{jk} + \left(\frac{\partial D_n}{\partial E_m} \right)_{T,\theta} dE_m + \left(\frac{\partial D_n}{\partial \theta} \right)_{T,E} d\theta \quad (2)$$

$$d\sigma = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T_{ij}} \right)_{E,\theta} dT_{ij} + \left(\frac{\partial \sigma}{\partial E_m} \right)_{T,\theta} dE_m + \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \theta} \right)_{T,E} d\theta \quad (3)$$

(1), (2), (3)식을 Maxwell 관계에서 정의된 계수로 나타내면

$$dS_i = S_{ij} E_j dT_i + d_{im}^{\theta} dE_m + \alpha_i^{\theta} d\theta \quad (4)$$

$$dD_n = d_{ni}^{\theta} c T_j + \epsilon_{nm}^{\theta} dE_m + P_n^{\theta} d\theta \quad (5)$$

$$d\sigma = \alpha_j^{\theta} E_j dT_j + P_m^{\theta} dE_m + (CT, E/\theta) d\theta \quad (6)$$

가 된다. (4), (5), (6)식에서 계수들의 아래 첨자는 summation convention에 따랐고, 위에 붙은 첨자는 편미분 개념으로 해당 변수를 일정하게 했음을 의미한다. 여기서 $m, n=1, 2, 3$ 이, $j=1, 2, 3, 4, 5, 6$ 이다.

미분 관계식에서 $dE=0$ (일정한 전기장)으로 하고 entropy항을 무시하면 (4), (5)식은

$$dS = s_{ij} dT_j + \alpha_i d\theta \quad (7)$$

$$dP_n = d_{nj} dT_j + P_n^{\theta} d\theta \quad (8)$$

으로 된다. 여기서 P_n^T 를 제외한 계수위의 첨자는 생략하였고, $D_n = \epsilon_0 E_n + P_n$ 을 사용하였다. 초전계수 P^T 는 (8)식에서 $P_n^T = \left(\frac{\partial P_n}{\partial \theta}\right)_{E,T}$ 로 정의된다. 독립변수를 T에서 S로 바꾸면 열역학 함수는 Gibbs elastic 자유에너지가 되고 상태 방정식은

$$dT_i = c_{ij}dS_j - e_{im}dE_m - \lambda_i d\theta \quad (9)$$

$$dP_n = e_{nj}dS_j + e_{nm}dE_m + P_n^s d\theta \quad (10)$$

가 된다. 상수위에 붙은 일정 조건을 나타내는 첨자는 P_n^s 를 제외하고는 소거하였다. stress free 조건에서 $dT_i = 0$ 이므로 (7)식은 $dS_i = \alpha_i d\theta$ 가 되고 이식을 (10)식에 대입하면

$$dP_n = e_{nj}\alpha_j d\theta + P_n^s d\theta \quad (11)$$

가 되고,

$$\left(\frac{dP_n}{d\theta}\right)_T = P_n^T = P_n^s + e_{nj}\alpha_j = P_n^s + d_{ni}c_{ij}\alpha_j \quad (12)$$

이 된다. 여기서

$$e_{ni} = d_{ni}c_{ij} = \left(\frac{\partial P_n}{\partial S_j}\right)_{\theta, E}, \quad \alpha = \left(\frac{\partial S_j}{\partial \theta}\right)_{T, E}$$

이다. 초전측정 효과는 두부분으로 나누어지는데 (12)식의 오른쪽 첫째항은 결정의 체적이나 형태가 온도 변화에 따라 고정되어 있을때 온도 변화에 따른 자발분극 변화량을 나타내는 primary 초전계수이며, 두번째항은 온도변화에 따라 결정이 자유롭게 변형될 수 있을때, 온도 변화에 따른 strain 변화를 수반하여 이것이 결정에 압전효과를 주어 나타나는 secondary 초전계수이다. LiNbO₃는 점군이 3m이므로 대칭성에 의해 dθ의 계수 일부는 0이 되어 tensor량을 matrix form으로 쓰면

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & e_{15} & -e_{22} \\ -e_{22} & e_{22} & 0 & e_{15} & 0 & 0 \\ e_{31} & e_{31} & e_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha_1 \\ \alpha_1 \\ \alpha_3 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 2\alpha_1 e_{31} + \alpha_3 e_{33} \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} - 2d_{22} \\ -d_{22} & d_{22} & 0 & d_{15} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & c_{14} & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{11} & c_{13} & -c_{14} & 0 & 0 \\ c_{13} & c_{13} & c_{33} & 0 & 0 & 0 \\ c_{14} & -c_{14} & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha_1 \\ \alpha_1 \\ \alpha_3 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 2d_{31}(c_{11}\alpha_1 + c_{12}\alpha_1 + c_{13}\alpha_3) + d_{33}(2c_{31}\alpha_1 + c_{33}\alpha_3) \end{pmatrix}$$

로 된다.

표 1은 Smith가 측정한 LiNbO₃의 압전상수, 탄성 stiffness 및 열팽창계수를 정리한 것이다.

표 1 LiNbO₃ 단결정의 물리적 성질(20°C)
(Smith)⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾

계 수	기 호	측정값	온도계수 (×10 ⁻⁴ /°C)
압전상수 (×10 ⁻¹¹ C/N)	d ₃₁	-0.085	19.1
	d ₃₃	0.60	11.3
	c ₁₁	2.030	-1.74
탄성 stiffness (×10 ¹¹ N.m ⁻²)	c ₁₂	0.573	-2.52
	c ₁₃	0.752	-1.59
	c ₃₃	2.424	-1.53
열팽창 계수 (×10 ⁻⁶ /°C)	α ₁	16.7	
	α ₃	2.0	

표 1의 값들을 사용하여 온도의 함수로 LiNbO₃ 단결정의 secondary 초전계수를 계산한 결과는 표 2에 나타내었다.

III. 실 험

초전결정의 자발분극은 온도에 의존한다. 초전결정을 오랜시간 동안 일정 온도로 유지하면 결정표면 주위의 공기로부터 자유전하를 얻거나, 혹은 외부회로에 의한 자유전하의 이동으로 결정은 전기적으로 중화된다. 결정의 온도가 조금 증가하면 자발분극이 감소하여(depolarization), 이에 대응하는 여분의 자유전하가 결정양면에서 전압, 전류, 전하로 측정된다.

초전계수는 초전전류를 온도의 함수로 측정하여

표2 LiNbO₃ 단결정의 secondary 초전계수 계산값10⁻⁹C/cm²C

TEMP.	PYRO. COEFF.	TEMP.	PYRO. COEFF.	TEMP.	PYRO. COEFF.	TEMP.	PYRO. COEFF.	TEMP.	PYRO. COEFF.	TEMP.	PYRO. COEFF.
20	.88316	70	.92582	120	.96771	170	1.0088	220	1.0491	270	1.0887
21	.88402	71	.92667	121	.96854	171	1.0096	221	1.0499	271	1.0880
22	.88488	72	.92751	122	.96937	172	1.0104	222	1.0507	272	1.0903
23	.88574	73	.92836	123	.97020	173	1.0112	223	1.0515	273	1.0911
25	.88746	75	.93005	125	.97186	175	1.0129	225	1.0531	275	1.0926
27	.88918	77	.93173	127	.97352	177	1.0145	227	1.0547	277	1.0942
28	.89004	78	.93258	128	.97434	178	1.0153	228	1.0555	278	1.0950
39	.89089	79	.93342	129	.97517	179	1.0161	229	1.0563	279	1.0957
30	.89175	80	.93426	130	.97600	180	1.0169	230	1.0571	280	1.0965
31	.89261	81	.93510	131	.97683	181	1.0177	231	1.0579	281	1.0973
32	.89347	82	.93595	132	.97765	182	1.01855	232	1.0587	282	1.0981
33	.89432	83	.93679	133	.97848	183	1.0194	233	1.0595	283	1.0989
34	.89518	84	.93763	134	.97930	184	1.0202	234	1.0603	284	1.0996
35	.89604	85	.93847	135	.98013	185	1.0210	235	1.0611	285	1.1004
36	.89689	86	.93931	136	.98096	186	1.0218	236	1.0619	286	1.1012
37	.89775	87	.94015	137	.98178	187	1.0226	237	1.0627	287	1.1020
38	.89861	88	.94099	138	.98260	188	1.0234	238	1.0635	288	1.1028
39	.89946	89	.94183	139	.98343	189	1.0242	239	1.0643	289	1.1035
40	.90032	90	.94267	140	.98425	190	1.0250	240	1.0651	290	1.1043
41	.90117	91	.94351	141	.98508	191	1.0258	241	1.0658	291	1.1051
42	.90202	92	.94435	142	.98590	192	1.0266	242	1.0666	292	1.1059
43	.90288	93	.94519	143	.98672	193	1.0274	243	1.0674	293	1.1066
44	.90373	94	.94603	144	.98755	194	1.0282	244	1.0682	294	1.1074
45	.90459	95	.94686	145	.98837	195	1.0291	245	1.0690	295	1.1082
46	.90544	96	.94770	146	.98919	196	1.0299	246	1.0698	296	1.1090
47	.90629	97	.94854	147	.99001	197	1.0307	247	1.0706	297	1.1097
48	.90714	98	.94938	148	.99083	198	1.0315	248	1.0714	298	1.1105
49	.90800	99	.95021	149	.99166	199	1.0323	249	1.0722	299	1.1113
50	.90885	100	.95105	150	.99248	200	1.0331	250	1.0730		
51	.90970	101	.95189	151	.99330	201	1.0339	251	1.0738		
52	.91055	102	.95272	152	.99412	202	1.0347	252	1.0745		
53	.91140	103	.95356	153	.99494	203	1.0355	253	1.0753		
54	.91225	104	.95439	154	.99576	204	1.0363	254	1.0761		
55	.91310	105	.95523	155	.99658	205	1.0371	255	1.0769		
56	.91395	106	.95606	156	.99740	206	1.0379	256	1.0777		
57	.91480	107	.95690	157	.99821	207	1.0387	257	1.0785		
58	.91565	108	.95773	158	.99903	208	1.0395	258	1.0793		
59	.91650	109	.95856	159	.99985	209	1.0403	259	1.0801		
60	.91735	110	.95940	160	1.0006	210	1.0411	260	1.0808		
61	.91820	111	.96023	161	1.0014	211	1.0419	261	1.0816		
62	.91905	112	.96106	162	1.0023	212	1.0427	262	1.0824		
63	.91990	113	.96190	163	1.0031	213	1.0435	263	1.0832		
64	.92074	114	.96273	164	1.0039	214	1.0443	264	1.0840		
65	.92159	115	.96356	165	1.0047	215	1.0451	265	1.0848		
66	.92244	116	.96439	166	1.0055	216	1.0459	266	1.0656		
67	.92328	117	.96522	167	1.0063	217	1.0467	267	1.0863		
68	.92413	118	.96605	168	1.0072	218	1.0475	268	1.0871		
69	.92498	119	.96688	169	1.0080	219	1.0483	269	1.0879		

$$P = \frac{dP_s}{d\theta} = \frac{i}{A} \frac{d\theta}{dt} \quad (13)$$

로 계산하여 구한다. 그림 3은 축적된 초전전하를 electrometer로 측정하는 장치의 개략도이다.

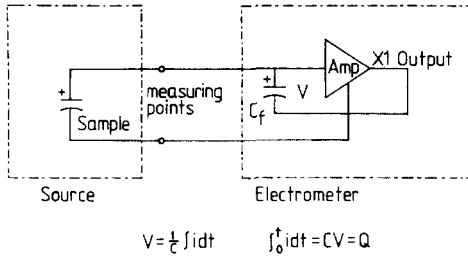


그림 3. electrometer 측정장치 개략도

1. 시료의 준비

본 실험에 사용한 시료는 고주파로 (가열주파수 250KHz, 출력 10KVA)를 사용하여 공기분위기에서 Czochralski 법으로 성장시킨 것이다. 결정성장애 쓰인 원료분말은 X-ray diffraction법에 의하여 완전히 LiNbO₃가 된 것을 확인하였다.⁽¹⁶⁾ C축 방향으로 성장시킨 단결정은 그림 4에서 보는바와 같이 3개의 ridge를 가진다. 이때 ridge와 ridge를 연결하고 C축과 나란하게 자르면 b-plate가 된다. 이것을 다시 b-plate와 수직되고 C축과 나란하게 자르면 a-plate를 얻는다.

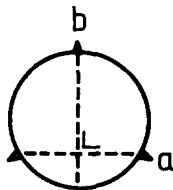


그림 4. LiNbO₃ 단결정의 c-plate에서 본 a 및 b축

앞에서 결정한 축을 기준으로 해서 필요한 시료를 diamond cutter(Isomet II-1180)로 두께 1mm, 면적 5×5mm²인 c-plate, a-plate 시료를 잘라내어 1000번 sand paper로 sanding한 후, polisher(Icomet-III, Buehr Ltd)에서 1micron, 3micron 알루미늄 powder의 순서로 최종연마 하였다. 준비된 시료는 벤젠, 알코올, 증류수의 순서로 세척하

고, 전극은 그림 5에서와 같이 silver paste(Dotite)를 바른 시료와 10⁻⁶torr의 진공도로 Au를 진공증착한 시료를 각각 준비하였다. 그림 5는 시료에 전극과 lead wire를 부착한 개략도이다.

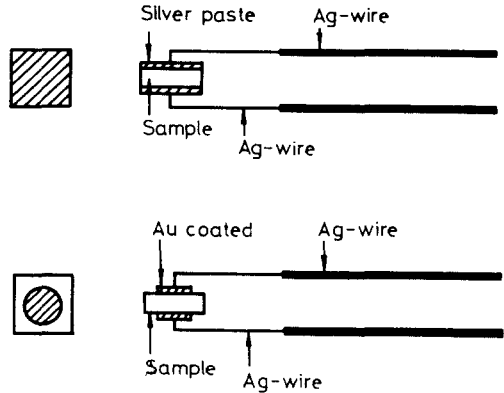


그림 5. 시료의 전극 및 lead wire부착 개략도

그림에서 처럼 lead선으로는 Ag-wire를 사용하였으며, 가는선(0.075mmϕ)과 굵은선(0.35mmϕ)으로 연결한 이유는 시료를 clamp시키지 않고 자유로이 팽창할 수 있게 하기 위해서였다.

2. 측정장치

시료에 온도변화를 주기 위한 전기로는 알루미늄관(20cm×2cmϕ)에 저항 7Ω인 칸탈선을 W-winding하여 만들었다. W-winding을 함으로서 전원을 단속할때 발생하는 유도기전력의 영향을 측정애 미치지 않게 하였다. 전기로 외벽은 정전차폐 시키고 접지 하였다. 그림 6은 전기로의 구조이다. 전기로는 thermal stress에 기인한 tertiary효과를 감소시키기 위하여 자체 제작한 온도 조절기로 온도변화율 (dθ/dt)이 일정하도록 하였다. 본 실험에서 온도가 중요한 변수이므로 온도계는 D.C.voltage current standard (YEW2553)를 사용하여 0.1℃의 정확도로 calibration하였다. 전기로에 공급되는 power는 온도 조절기로 2℃/min되도록 하였다.

그림 7은 초전계수 측정장치의 개략도이다. 초전전하는 시료를 전기로내에 가는 은선으로 자유롭게 매달아 외부의 역학적 stress을 일정하게 유지하여 측정하였다. 전류측정 range는 10⁻¹⁰A, 전하는

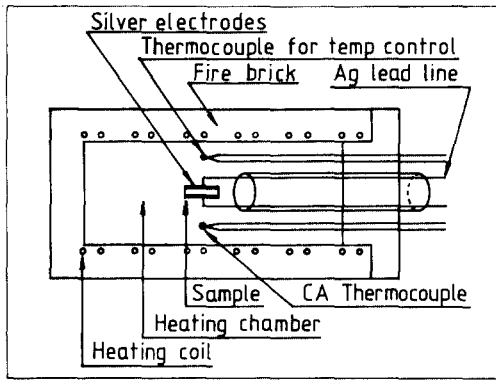


그림 6. 초전 측정용 전기로의 내부구조

feedback 회로의 10⁻⁷C range에서 측정하였다. Electrometer 출력단자의 record output(X₁, L)와 온도계의 출력단자를 자체제작한 A-D converter로 computer에 연결하여 연속적인 온도변화에 따른 초전전류 및 측정된 전하를 측정하였다.

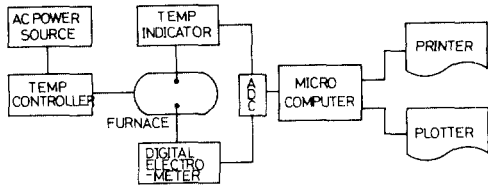


그림 7. 초전계수 측정장치의 개략도

IV. 결과 및 고찰

1. 예비실험

온도변화에 따른 자발분극 변화 및 초전계수를 측정하기 전에 전기로의 조건, lead line 및 전극의 종류가 측정에 영향을 미치는가를 알아보기 위하여 예비실험을 하였다. 그림 8은 은선에 달린 시료를 제거하고 은선만을 전기로속에 두었을때 온도변화에 따라 은선에 흐르는 전류를 측정하는 것이다. 300°C 이하의 온도에서는 전류가 거의 흐르지 않으나 300°C 이상에서는 가전류(초전효과 이외의 다른 영향으로 인한 전류)가 나타났다.

전기로 내에 있는 은선사이의 간격은 0.1cm, 1

cm, 5 cm, 7 cm로 하였다. 그림 8에서 보는 바와 같이 은선의 간격이 가까워질수록 가전류가 흐르는 온도는 저온쪽으로 이동하고 있다. 이 현상이 전기로의 가열장치에 의존되는지를 조사하기 위하여 전기로 밖에서 burner로 은선을 가열 하여도 같은 결과를 얻었다.

간격이 1 mm인 은선을 진공 chamber 속에 넣고, 진공도가 10⁻³torr일때 온도변화에 따라 흐르는 전류를 측정하는 결과도 300°C 이상에서 가전류가 흘렀다. 가전류의 원인이 시료의 전극 종류에 의해 발생하는 것인가를 조사하기 위하여 본 실험에 사용한 air drying type silver paste외에 10⁻⁶torr에서 500A 두께로 시료에 Au를 전극으로 증착하여 측정하는 결과도 같았다.

이것으로 전극에 의한 효과가 아닌 것이 확인되었다. Roitberg⁽¹⁰⁾ 등은 Au-Au, Au-Ge, Ag-Ag, Au-Sb를 전극으로 사용하여 LiNbO₃ 단결정의 자발분극 변화를 측정하는 결과 25°~250°C 영역에서는 전극물질에 무관한 것으로 발표하였다.

초전성이 존재하지 않는 Al₂O₃(alumina) plate에 전극을 silver paste로 하고 lead wire는 은선으로 하여 실온에서 300°C까지 온도변화에 따른 자발분극 변화 및 초전계수는 나타나지 않았다.

이상의 예비실험 결과 가전류가 측정에 오차를 크게 유발할 수 있는 온도는 300°C 이상인 것을 알았다. 따라서 본 실험의 측정온도 범위는 실온에서 300°C까지로 하였고 측정온도 간격은 1°C로 하여 LiNbO₃ 단결정의 자발분극 변화 및 초전계수를 측정하였다.

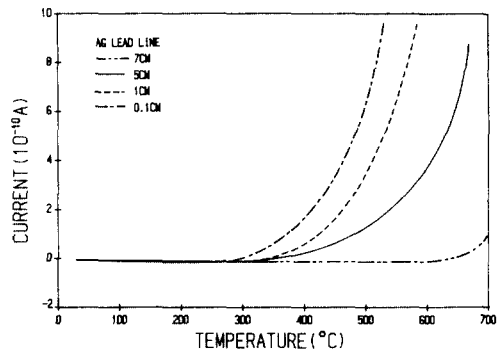


그림 8. 전기로내 은선간격 및 온도변화에 따른 가전류

2. 자발분극 변화량

열적 평형상태에서 자발분극은 자유전하(결정주위 공기분자의 이온들)에 의하여 보상되어 LiNbO_3 단결정은 중화된다. 온도가 증가하면 LiNbO_3 단결정의 자발분극은 감소되며 여기에 대응되는 여분의 자유전하들은 자발분극 변화량으로 측정된다.

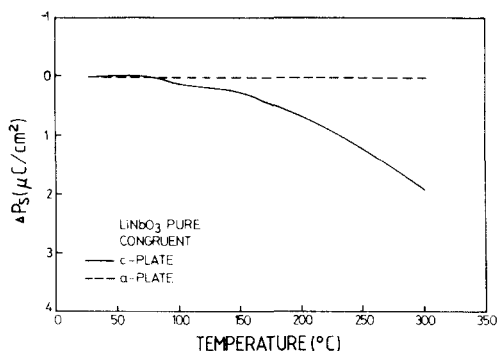


그림 9. congruent a 및 c-plate 시료의 온도변화에 따른 자발분극 변화량

그림 9는 Li/Nb 조성비가 48.6/51.4mole%인 congruent a 및 c-plate 시료의 온도변화에 따른 자발분극 변화량을 측정한 그림이다. 온도가 높아 질수록 결정내 dipole moment들의 depolarization 때문에 자발분극은 감소하고 25°C에서 300°C까지 자발분극 감소량은 $1.973 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 이다. 그림에서 c-plate 시료의 자발분극 변화량은 100°C~150°C 사이에서 불안정하다. 이것은 Li이온 결핍으로 인하여 형성된 불안정한 domain 배열이 이 온도에서 급격히 요동하는 현상으로 해석된다. a-plate 시료는 a축 방향으로 극축이 존재하지 않으므로 이론적으로 자발분극을 가질수 없다. 실험에서도 자발분극의 변화량은 측정되지 않았다.

그림 10은 Li/Nb 조성비가 50/50인 stoichiometric a 및 c-plate 시료의 온도변화에 따른 자발분극 변화량을 측정한 것이다. 온도변화 25°C~300°C 사이에서 c-plate 시료의 자발분극 감소량은 $1.380 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 이었다. 이 값은 이 온도범위에서 Savage⁹⁾가 측정한 자발분극 감소량 $1.5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 보다 조금 작은 값으로 나타났다. a-plate 시료의 온도변화에 따른 자발분극 변화량은 거의 나타나지 않았다.

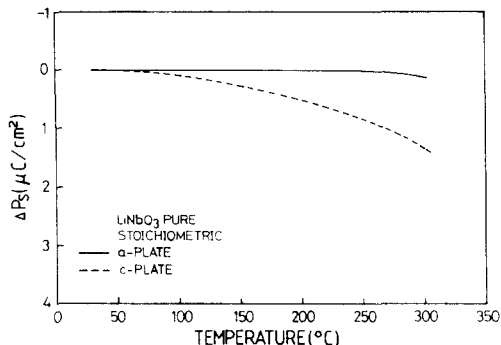


그림 10. stoichiometric a 및 c-plate 시료의 온도 변화에 따른 자발분극 변화량

그림 11은 congruent 단결정을 1050°C에서 100시간 동안 공기분위기 속에서 annealing한 a 및 c-plate 시료의 온도변화에 따른 자발분극 변화량을 나타낸 그림이다. 그림에서 보는바와 같이 100°C~150°C 온도 범위에서 congruent c-plate 시료에 나타났던 불안정한 현상은 나타나지 않았다.

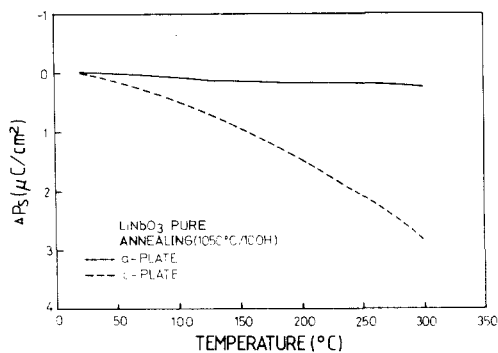


그림 11. 1050°C에서 100시간 annealing한 a 및 c-plate 시료의 온도변화에 따른 자발분극 변화량

이것은 고온에서 장시간동안 annealing 함으로써 결정구조가 매우 안정된 상태로 정돈 되었음을 나타내고 있다. a-plate 시료에서는 congruent 및 stoichiometric a-plate 시료에서 나타나지 않았던 자발분극 변화량이 고온에서 조금 나타났다.

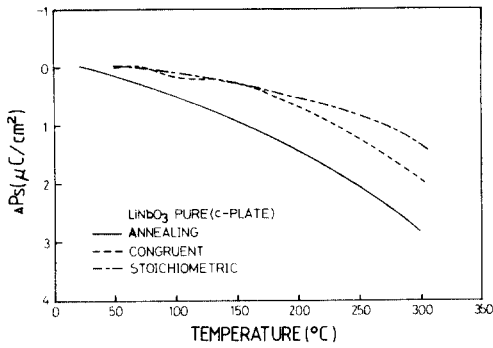


그림12. congruent, stoichiometric 및 annealing한 c-plate 시료의 온도변화에 따른 자발분극 변화량

그림12는 congruent, stoichiometric 및 annealing한 c-plate 시료들의 온도변화에 따른 자발분극 변화량을 비교한 것이다. 그림에서 annealing한 시료의 자발분극 변화량이 가장크며 안정하고, congruent 시료의 자발분극 변화량은 stoichiometric 시료의 자발분극 변화량 보다 크다.

3. 초전계수

초전계수는 자발분극의 온도 변화율을 나타낸다. LiNbO₃ 단결정의 초전계수는 온도변화에 따른 초전결정의 전극면에 나타나는 자유전하를 electrometer로 전류를 측정하여 $\frac{dPs}{d\theta} = \frac{i}{A \frac{d\theta}{dt}}$ 로 계산하여 구한다. 그림13에서 전하측정 방법으로 측정된 congruent c-plate 시료의 불안정한 자발분극 변화가 전류측정 방법으로 초전계수를 측정하였을 때 현저하게 나타난다.

그림13은 congruent a 및 c-plate 시료의 온도변화에 따른 초전계수를 측정된 결과를 나타낸 그림이다. 그림13에서와 같이 a-plate 시료의 초전계수는 실온에서 온도가 증가하여도 초전계수값의 변화는 측정오차 범위내에서 거의 나타나지 않는다. 그러나 c-plate 시료는 100°C ~ 150°C 온도영역에서 초전계수는 급격한 변화를 나타낸다. 1°C 간격으로 연속적인 온도변화에 따른 초전전류를 측정하여 얻은 초전계수는 100°C ~ 150°C 까지 음, 양의 값으로 심한 진동을 하고 있다. 자발분극 변화량을 온도로 미분하

여 구한 초전계수는 상대적으로 완만하게 나타나고 있다.

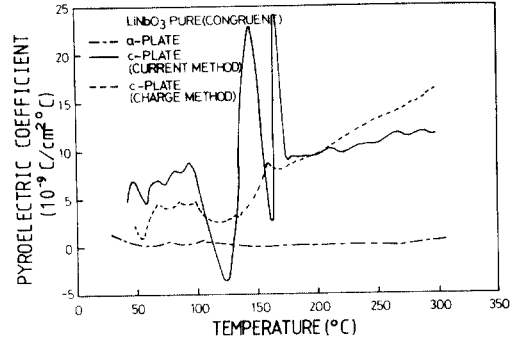


그림13. congruent a-plate 시료와 초전전류 및 측정된 전하로 구한 c-plate 시료의 온도변화에 따른 초전계수

Roitberg⁽¹⁰⁾ 등에 의해 불연속적인 온도에서 측정된 초전계수는 130°C ~ 150°C 온도영역에서 30% 정도 감소되는 anomaly가 발견되었는데 이것은 본 실험에서 측정된 자발분극 변화량을 온도로 미분하여 구한 초전계수와 유사하다. 그러나 Savage의 초전계수 측정에서는 이 현상이 나타나지 않았다.

Roitberg⁽¹⁰⁾ 등은 일정한 전기장(10V/cm)에서 LiNbO₃ 단결정의 전기 전도도를 측정했을 때 이 온도에서 anomaly가 나타나지 않는 것을 확인하고 이 현상은 결정의 전기 전도도와는 무관한 것으로 해석하였다. 이 현상은 LiNbO₃ 단결정의 antiparallel domain(180°) boundary 나 crystal imperfection(dislocation) 영역에 있는 electron이나 hole이 thermal energy를 받아서 emission되는 현상과 완전히 single domain으로 poling되지 않은 LiNbO₃ 단결정에서 single domain과 multidomain 사이에 존재하는 stress가 thermal energy를 받아서 없어지는 것의 복합적인 현상으로 해석된다. 왜냐하면 고온(1050°C)에서 annealing(stress를 없애주는 작업)을 한 c-plate 시료에서는 이러한 anomaly가 나타나지 않고 또한 anomaly가 나타날 때 불규칙하게 방출된 electron이나 hole은 coherent하지 못하기 때문에 측정과정에서 매우 불안정한 초전계수가 관측되었기 때문이다.

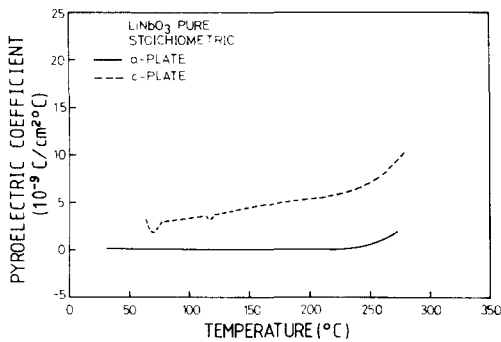


그림 14. stoichiometric a 및 c-plate 시료의 온도변화에 따른 초전계수에 따른 초전계수에 따른 초전계수

그림 14는 stoichiometric a 및 c-plate 시료의 온도 변화에 따른 초전계수를 측정 한 그림이다. 그림에서 a-plate 시료는 온도증가에 따른 초전계수값의 변화는 거의 나타나지 않으나 c-plate 시료는 온도증가에 따른 초전계수값의 증가를 나타낸다. 200°C에서 c-plate 시료의 초전계수는 $5.55 \times 10^{-9} \text{C/cm}^2\text{C}$ 이며 이 값은 Savage⁽⁹⁾가 200°C에서 측정 한 초전계수값 $7 \times 10^{-9} \text{C/cm}^2\text{C}$ 보다 조금 작은 값이다.

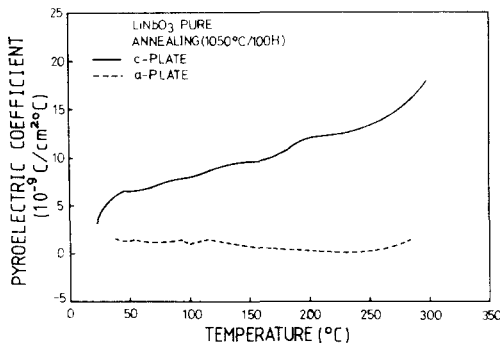


그림 15. 1050°C에서 100시간 동안 annealing 한 a 및 c-plate 시료의 온도변화에 따른 초전계수

그림 15는 1050°C에서 100시간 동안 annealing 한 a 및 c-plate 시료의 온도 변화에 따른 초전계수를 측정 한 그림이다. c-plate 시료는 온도가 증가함에 따라 거의 선형적으로 증가한다. a-plate 시료의 초전계수는 거의 나타나지 않는다.

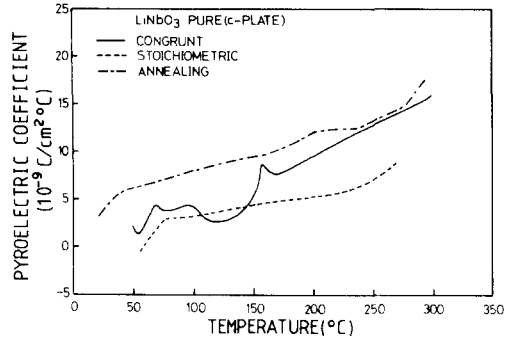


그림 16. congruent, stoichiometric 및 annealing 한 c-plate 시료의 온도변화에 따른 초전계수

그림 16은 congruent, stoichiometric 및 1050°C에서 100시간 동안 annealing 한 c-plate 시료의 온도 변화에 따른 초전계수를 비교한 그림이다. 그림에서 보는바와 같이 annealing 한 시료의 초전계수가 가장 크며 또한 안정하다. 실온에서 Savage가 측정 한 stoichiometric c-plate 시료의 초전계수는 $4 \times 10^{-9} \text{C/cm}^2\text{C}$, Lines가 측정 한 stoichiometric c-plate 시료의 초전계수는 $3 \times 10^{-9} \text{C/cm}^2\text{C}$, Glass가 측정 한 congruent c-plate 시료의 초전계수는 $5 \times 10^{-9} \text{C/cm}^2\text{C}$ 였고, 자발분극 변화량을 온도로 미분하여 구한 congruent c-plate 시료의 초전계수는 $8.3 \times 10^{-9} \text{C/cm}^2\text{C}$ 이었다.

본 실험의 결과에 의하면 50°C에서 stoichiometric c-plate 시료의 초전계수는 $2.74 \times 10^{-9} \text{C/cm}^2\text{C}$ 였고, annealing 한 c-plate 시료의 초전계수는 $6.32 \times 10^{-9} \text{C/cm}^2\text{C}$ 로 다른 연구자들의 측정값 보다 적다. 표 2에서 보는바와 같이 LiNbO₃ 단결정의 secondary 초전계수는 50°C에서 $9.09 \times 10^{-10} \text{C/cm}^2\text{C}$ 이다. 이 값을 위의 값과 비교하여 매우 적은 값이다. 그러므로 LiNbO₃의 초전계수는 온도변화에 따른 결정의 전하 분포에 기인하는 primary 초전계수의 기여가 지배적인 것으로 나타났다.

V. 결 론

LiNbO₃ 단결정의 자발분극 변화량 및 초전계수에 관한 본 연구에서 얻은 결과는 다음과 같다.

1. 300°C 이상에서 초전계수를 측정할 때는 lead

line에 의한 가전류가 발생하므로 이를 고려해야 함을 예비실험에서 알았고, 이 가전류는 시료의 전극 재료나 시료를 가열하는 방법에는 무관함을 확인 하였다.

2. 100°C ~ 150°C 온도 영역에서 as grown congruent c-plate 시료의 초전계수는 큰 anomaly를 보였다. 이 현상은 LiNbO₃ 단결정의 antiparallel domain (180°C) boundary 나 결정의 imperfection(dislocation) 영역에 있는 electron이나 hole이 thermal energy를 받아서 emission되는 현상과 완전히 single domain으로 poling되지 않은 LiNbO₃ 단결정에서 domain과 domain 사이에 존재하는 stress가 100°C ~ 150°C 온도영역에서 thermal energy를 받아서 없어지는 현상의 복합적 효과에 기인한다.

3. 1050°C에서 100시간동안 annealing한 시료의 자발분극 변화량 및 초전계수는 congruent c-plate 시료나 stoichiometric c-plate 시료보다 큰 값을 얻었으며 측정온도 범위내에서 가장 안정된 자발분극 및 초전계수 변화를 나타내고 있다.

4. LiNbO₃ 단결정의 secondary 초전계수를 tensor식 $d_{31}c_{11}\alpha_1$ 에 의하여 계산한 결과 실온에서 $8.88 \times 10^{-10} \text{C/cm}^2\text{C}$ 였으며 이 값은 annealing 한 시료의 초전계수 $5.6 \times 10^{-9} \text{C/cm}^2\text{C}$ 와 비교하여 매우 적은 값이다. 그러므로 LiNbO₃의 초전효과는 온도변화에 따른 결정내의 전하분포에 기인하는 primary 효과가 지배적이다.

참 고 문 헌

1. Armand Hadni, J. Phys. E. Sci. Instrum, **14**, 1233(1981).
2. A. Ballman, J. Am. Ceram. soc. **48**, 112(1965).
3. K. Nassau, H.J. Levinstein and G.M. Loiacono, J. Phys. Chem. Solids. **27**, 983(1966).
4. K. Nassau, H.J. Levinstein and G.M. Loiacono, J. Phys. Chem. Solids. **27**, 989(1966).
5. S.C. Abrahams, J.M. Reddy and J.L. Bernstein, J. Phys. Chem. Solids. **27**, 227(1966).
6. S.C. Abrahams, W.C. Hamilton and J.M. Reddy, J. Phys. Chem. Solids. **27**, 1013(1966).
7. S.C. Abrahams, H.J. Levinstein and J.M. Reddy, J. Phys. Chem. Solids. **27**, 1019(1966).
8. Armin Rauber, *Current Topics in Material Science* Vol 1, E. Kalids, edited by(North Holland, Amsterdam, 1978), p. 481.
9. A. Savage, J. Appl. Phys. **37**, 3071(1966).
10. M.B. Roitberg, V.K. Novik, N.D. Gavrilova, Sov. Phys-Crystallogr. **14**, 814(1970).
11. A.M. Glass and M.E. Lines, Phys Rev. B, **13**, 180(1976).
12. S. Boguslawski, Phys. z. **15**, 283(1914).
13. W.P. Mason, *Piezoelectric Crystals and Their Application to Ultrasonics* (D. Van Nostrand Press, 1950), p. 115.
14. R.T. Smith and Y.S. Kim, J. Appl. Phys. **40**, 4637(1969).
15. R.T. Smith and F.S. Welsh. J. Appl. Phys. **42**, 2219(1971).
16. 이재현, 장민수, 이수대, 새물리, **20**, 18(1980).