

LiNbO₃ 단결정의 Congruent 조성에 관한 연구

이성국, 이상학, 윤의박*

삼성종합기술원, 경기도 용인군, 449-900

*한양대학교 재료공학과, 서울, 133-791

Congruent Compositon of LiNbO₃ Crystal

Seong-Kuk Lee, Sang-Hak Lee and Eui-Park Yoon*

Samsung Advanced Institute of Technology, Yongin-Gun, Kyung Ki-Do, 449-900

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

요 약

LiNbO₃ congruent 조성이 성장결정과 잔류용액의 Curie 온도(T_C)측정에 의해 조사되어졌다. 결정 성장시 원료의 조성은 48.45에서 48.60mole%Li₂O까지 변화되어졌다. LiNbO₃의 T_C는 조성에 따라 크게 변하였고 T_C=10.4184C²-962.996C+23342에 따름을 알 수 있었다. T_C측정에는 DSC-1500를 사용하였고, LiNbO₃내 Li₂O의 분배계수가 결정과 용액조성의 관계에 따라 구해졌다. LiNbO₃의 congruent조성은 48.52mole%Li₂O임이 밝혀졌고 그때의 T_C는 1145±1°C이었다.

ABSTRACT

The congruent composition of LiNbO₃ was determined by measuring Curie temperature(T_C) of crystals and residual melt grown from the range 48.45 to 48.60mole%Li₂O melts. The T_C of LiNbO₃ varied with compositon largely. The variation of T_C with composition was found to follow T_C=10.4184C²-962.996C+23342, where C is mole%Li₂O. DSC-1500 was used to measure T_C. Distribution coefficients for LiNbO₃ were determined by the relationship between crystal composition and melt composition. The congruent composition of LiNbO₃ contains 48.52mole%Li₂O and has a measured T_C of 1145±1°C

1. 서 론

LiNbO₃ 단결정은 우수한 압전 및 전기광학 특성으로 TV나 VTR의 SAW(Surface Acoustic Wave)filter, resonator로 널리 응용되며 장래의 광학소자재료로도 유망한 물질이다.

Czochralski법으로 성장되는 LiNbO₃ 단결정은 stoichiometric조성과 congruent 조성이 서로 같지 않아 congruent 조성에서 벗어난 조성의 원료를 사용하여 결정을 성장하면 결정내 성장 길이에 따라 조성 변동이 일어난다. 또한 LiNbO₃단결정은 타 결정과 다르게 도가니에

충진된 원료량의 전체를 단결정화할 수 없기 때문에 인상된 결정중량만큼 원료를 도가니에 채충진해서 다음의 결정을 인상하게 되므로 congruent조성이 아니면 결정내뿐만이 아니라 결정간에도 조성변동이 일어나며 인상회수가 증가함에 따라 그 변동폭도 커진다. 이러한 조성 변동은 결국 Curie온도(T_c), birefringence, phase matching 온도(T_{pm})등과 같은 물리적 특성치뿐만 아니라 SAW특성에도 영향을 미친다. 특히 SAW filter의 중심주파수와 SAW공진자의 공진주파수를 결정하는 SAW 속도가 사용하는 결정기판의 조성에 크게 의존한다는 사실이 최근 밝혀지면서 [1] 정확히 congruent 조성값을 결정하는 것이 중요관점이 되었다.

이 LiNbO_3 조성문제에 대해서는 1970년 전후 전기광학응용면에서 많은 연구가 있었고, 최근에는 SAW 응용과 결정의 대구경화에 많은 관심이 집중되고 있다. Reisman과 Holtzberg [2]가 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ 상태도를 처음 제시한 이래 Lerner [3]등이 LiNbO_3 의 넓은 고용영역과 최고 융점이 stoichiometric조성이 아니라 48-49mole% Li_2O 사이의 한 조성임을 보고하였고, Byer[4]와 Nash[5]등은 이 최고 융점인 congruent조성에서 양질의 결정을 성장시킬 수 있음을 보고하였다. Carruthers등은 NMR(Nuclear Magnetic Resonance)과 유전상수 측정을 통해 48.6mole% Li_2O 가 congruent조성이라 하였고[6] Chow등은 Phase matching 온도측정을 통하여 48.5-48.6mole% Li_2O 에 congruent조성이 존재한다고 보고하였다[7]. 최근에는 H.M.O'Bryan등이 DTA(Differential Thermal Analysis)로 T_c 를 측정하여 48.45mole% Li_2O 가 congruent 조성임을 보고하였다[8]. 이상과 같이 LiNbO_3 결정의 congruent 조성은 아직까지 정확하게 규명되지 못하였다.

따라서 본 연구에서는 Li_2O 조성변화에 따라 T_c 가 크게 변한다는 사실에 근거하여 원료의 조성을 변화시켜가며 DSC(Differential Scanning Calorimeter)로 T_c 를 측정하여 조성

과 T_c 간의 관계를 밝히고, 각 조성에서 성장된 결정들의 T_c 측정을 통해 LiNbO_3 내 Li_2O 의 분배계수를 도출하여 결정내 및 결정간에 균일한 조성을 얻을 수 있는 congruent조성을 찾고자 하였다.

2. 실험 방법

2.1. 시료준비

측정시료는 조성과 T_c 간의 관계식을 도출하고, 결정의 congruent 조성을 알기 위해 하소한 분말과 단결정으로 준비하였다. 분말 시료는 Li_2CO_3 와 Nb_2O_5 를 각각의 조성으로 칭량, 혼합한 후 LiNbO_3 상을 형성키위해 1200°C 에서 3시간 하소하였다. 시료의 조성은 47.5mole% Li_2O 에서 0.1mole%씩 49.1mole% Li_2O 까지 변화시켰다.

한편 결정시료의 준비는 합성된 LiNbO_3 원료를 백금도가니에 담아 유도 가열방법으로 용융·성장시키는 Czochralski법을 이용하였다. 성장된 결정의 크기는 $80\text{mm}\phi \times 150\text{mmL}$ 였고 출발원료조성은 48.45, 48.50, 48.52, 48.55, 48.60mole% Li_2O 였다. 성장된 결정중 T_c 측정용 결정시료는 성장된 결정의 top, tail 및 성장후 백금도가니내에 잔류응고된 결정, 3개부위에서 채취하였다. 한 조성에서 다른 조성으로 조성을 바꿔 성장할 때는 성장도가니를 HF와 HNO_3 의 혼합용액으로 세척한 후 새로운 결정을 성장하였다.

2.2. Curie 온도 측정

준비된 분말과 결정시료의 T_c 측정은 Stanton Redcroft사의 DSC-1500를 사용하였다. 결정시료는 DSC측정용 백금 cell의 크기에 맞게 절단한 후 한면을 경면으로 만들었고 시료의 무게는 측정 data의 오차를 줄이기 위해 $150 \pm 5\text{mg}$ 으로 하였다. 이후 분말과 결정시료를 백금 cell에 담아 furnace에 넣고, 승온속도 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 로 1230°C 까지 가열하고 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 로 1000

°C까지 냉각한 후 바로 상온까지 강제 냉각시켰다. 측정시 표준시료는 50mg의 α-Al₂O₃를 사용하였고 furnace내에는 질소를 50ml/min씩 흘려주었다. 측정 전 data의 정확성을 기하기 위해 empty pan과 sapphire로 base line 보정을 하고 Indium과 Tin으로 온도를 보정하였다.

3. 측정 결과 및 논의

3.1. LiNbO₃ 분말조성과 Curie온도와의 관계

LiNbO₃는 실온에서 작은 구조적변위로 인해 +전하와 -전하의 중심이 일치하지 않아 일정 방향으로 자발분극(spontaneous polarization)이 존재하는 강유전상태에 있다. 이 상태는 온도가 상승함에 따라 어느 한 온도에서 자발분극

이 사라지는 상유전 상태로 전이된다. 이 전이점을 T_c라 하며 Li/Nb의 비에 따라 변화한다.

Fig. 1은 본 실험에서 측정된 LiNbO₃의 전형적인 DSC 곡선으로 T_c부근에서 급작스런 열용량의 변화를 볼 수 있고 이러한 변화로부터 LiNbO₃의 상전이가 second order임을 알 수 있다. Fig. 1에서 T_c값은 가열과 냉각이 시작되는 측정곡선의 base line연장선과 변곡된 곡선 부분의 연장선이 만나는 점이다[9]. A가 가열곡선이고 B가 냉각곡선이다. LiNbO₃에서 이 T_c값은 congruent 조성 근방에서 mole%Li₂O가 증가함에 따라 거의 직선적으로 증가한다고 알려져 있다[1, 6, 8, 10]. Fig. 2에는 본 실험에서 측정된 분말조성과 T_c와의 상관관계를 지금까지 보고되어진 기존 연구자들의 측정값과 비교

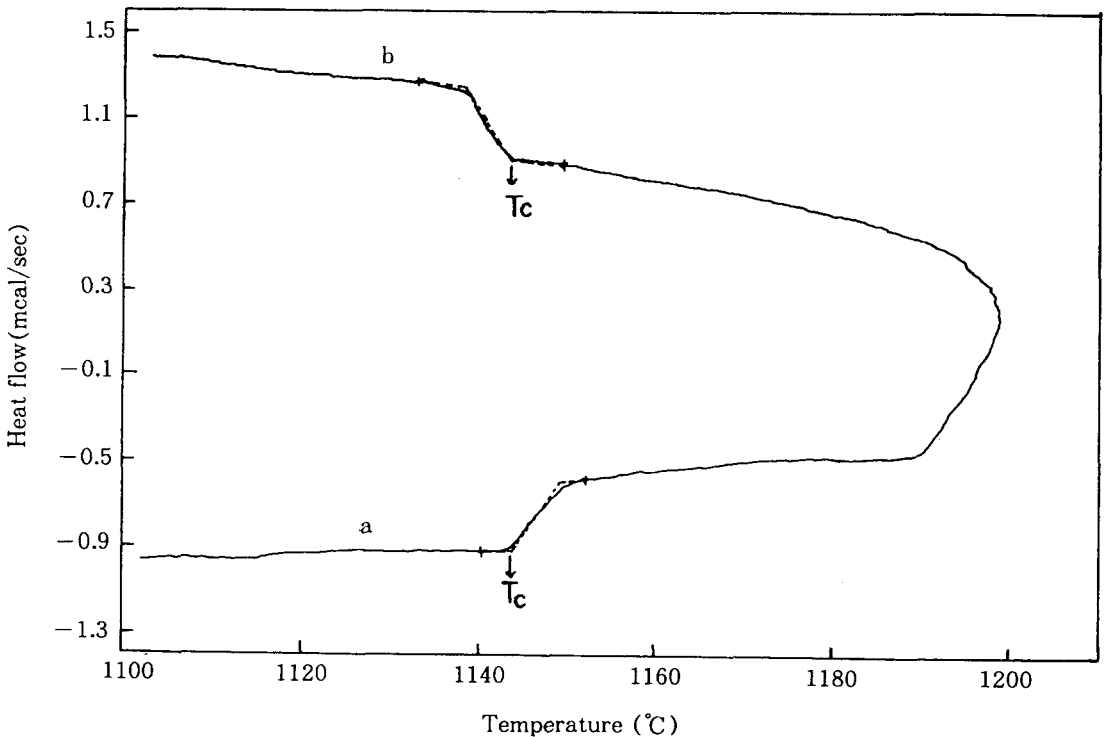


Fig. 1. Typical DSC curves for LiNbO₃ crystal.

(a) Heating curve (b) Cooling curve

하여 나타냈다. 각 측정값들의 경향은 같으나 T_c 의 차이가 존재하는 것은 측정시 사용된 시료, 측정방법의 차이와 기기보정에 따른 것이라 생각된다. O'Bryan의 data는 결정성장전 초기용액에서 채취한 시료로 측정한 것이고, 그의 연구가들의 data는 하소한 분말시료로 측정한 것이다. 측정방법에서도 Carruthers의 data는 NMR과 유전상수측정에 의한 것이고 본 실험의 data는 DSC, Guenais와 O'Bryan의 data는 DTA에 의한 것이다. DSC와 DTA결과의

차이는 기기보정시 온도보정차이에 의한 것이라 생각된다. Fig. 2의 본 실험에서 측정된 data를 이용하여 T_c 와 조성간의 관계를 구하기 위해 $T_c = a + bC + cC^2$ 의 식으로 least-square fitting시켰다. 여기서 T_c 는 Curie 온도($^{\circ}C$), C 는 조성(mole% Li_2O)이고 a, b, c 는 상수이다. 그 결과 T_c 와 조성간의 관계는 (1)식과 같았다.

$$T_c = 10.4184C^2 - 962.996C + 23342 \quad (1)$$

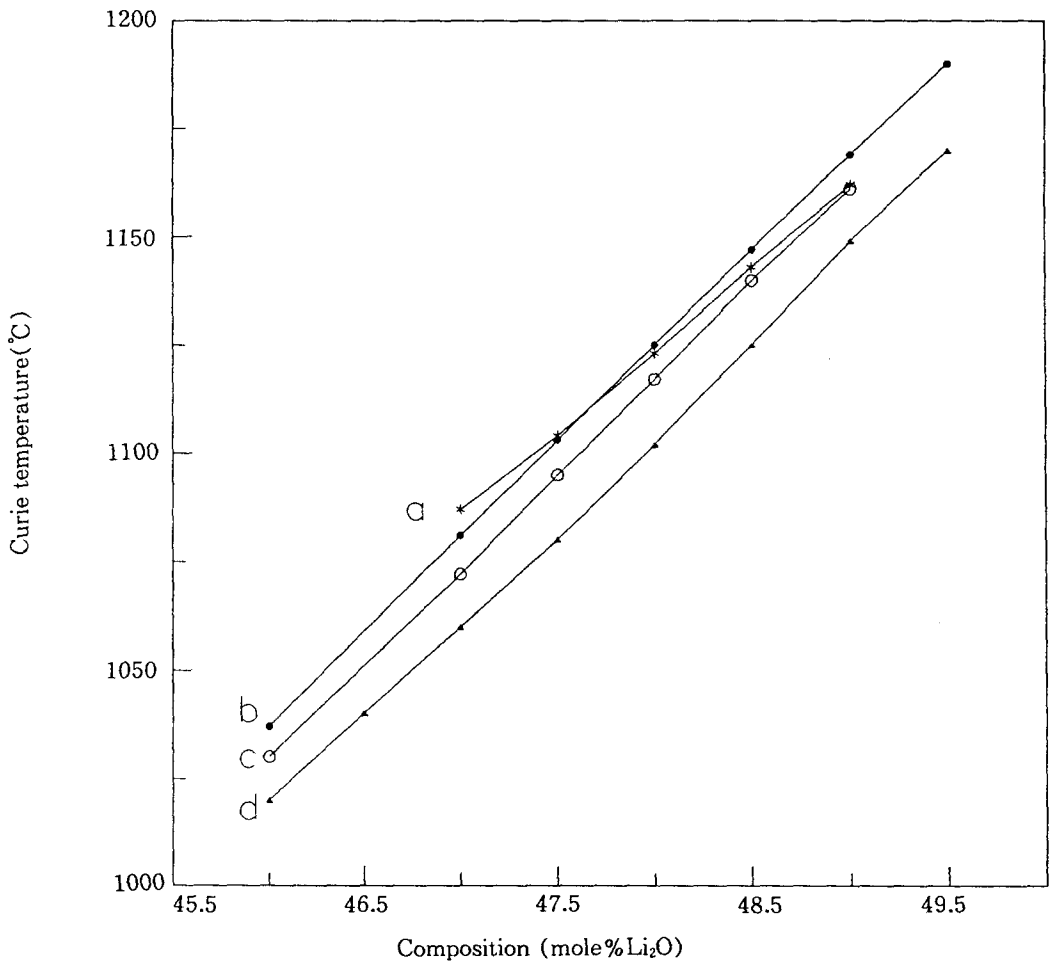


Fig. 2. Curie temperature vs. mole% Li_2O in $LiNbO_3$. (a) O'Bryan, (b) our work (c) Guenais, (d) Carruthers

T_c는 조성에 따라 거의 직선으로 변하며 1mole%Li₂O 조성변동에 따라 약 47°C 변화함을 보여준다.

한편 Nassau의 보고에 의하면 LiNbO₃에서 T_c는 Nb-O의 결합력과 Li 자리의 변화에 따르며 Li가 많아짐에 따라 T_c가 증가한다고 하였다[11]. 이것은 Nb초과 영역에서 T_c의 증가를 Nb-O 결합력의 감소로 보고 Li의 증가가 이 결합력을 감소시키는 것으로 생각된다.

3.2. LiNbO₃ 단결정의 Curie 온도측정 및 분배계수결정

Table 1에는 각 조성에서 성장된 결정과 용액의 측정된 T_c값을 나타냈고 Table 2에는 조성값을 나타냈다. Table 2의 조성값은 LiNbO₃ 분말의 T_c측정에서 구한 (1)식을 이용하여 Table 1의 T_c를 조성으로 환산한 값이다.

Table 1. Curie temperature of crystals and residual melt for growth from various ceramic composition.

mole%Li ₂ O\구분	Top(°C)	Tail(°C)	Melt(°C)
48.60	1145.0	1146.2	1151.1
48.55	1144.6	1144.7	1146.8
48.52	1145.0	1144.9	1145.6
48.50	1143.7	1143.2	1142.3
48.45	1143.1	1142.5	1140.5

Table 2. Calculated composition of crystals and residual melt for growth from various ceramic composition.

mole%Li ₂ O\구분	Top(mole%Li ₂ O)	Tail(mole%Li ₂ O)	Melt(mole%Li ₂ O)
48.60	48.53	48.56	48.66
48.55	48.53	48.53	48.57
48.52	48.53	48.53	48.54
48.50	48.51	48.50	48.48
48.45	48.50	48.48	48.44

한편 분배계수 k는 조성과 분배계수와의 관계에서 구할 수 있다. 즉 용액으로부터 성장된 결정의 조성은 (2)식과 같이 normal freezing equation으로 나타내어진다.

$$C_s = kC_L(1-g)^{k-1} \quad (2)$$

여기서 C_s는 결정의 조성, C_L은 용액의 조성, k는 분배계수, g는 성장된 결정과 용액의 체적비이다. (2)식은 용액의 혼합이 완전하고 결정 상태에서 확산이 일어나지 않는다면 (3)식과 같이 간략화된다.

$$C_s = kC_L \quad (3)$$

(3)식을 이용하여 각 조성에서 성장된 결정내 Li₂O의 분배계수 k를 구하였고, 그 결과를 Fig. 3에 나타냈다.

3.3. LiNbO₃ 단결정의 Congruent 조성

LiNbO₃ 단결정의 Congruent 조성은 분배계수 k와 상태도를 이용하여 결정하였다. Congruent 조성에서 LiNbO₃내 Li₂O의 분배계수값은 k=1로서 결정과 용액의 조성이 서로 같아 성장된 결정전체가 같은 조성으로 되는 점이다. (3)식으로부터 결정된 Fig. 3의 분배계수 k값중에서 k=1인 congruent 조성에 가장 근사한 점은 48.52mole%Li₂O였다.

한편 Fig. 4는 Li₂O-Nb₂O₅계 상태도로서 congruent 조성근방의 두 조성 X,Y에서 성장되는 결정의 조성변화를 도식화하여 나타냈다. Congruent 조성보다 작은 조성 X에서 성장된 결정은 처음 용액으로부터 응고되면서 경로 A를 따라 결정화된다. 즉 결정이 성장되어짐에 따라 결정내 Li₂O양이 점점 적어진다. 반대로 congruent 조성보다 큰 조성 Y에서 성장된 결정은 경로 B를 따라 결정화되어 결정내 Li₂O양이 점점 많아진다. 이를 근거로 Table 2의 출발시 분말조성 대 환산된 결정 및 용액의 조

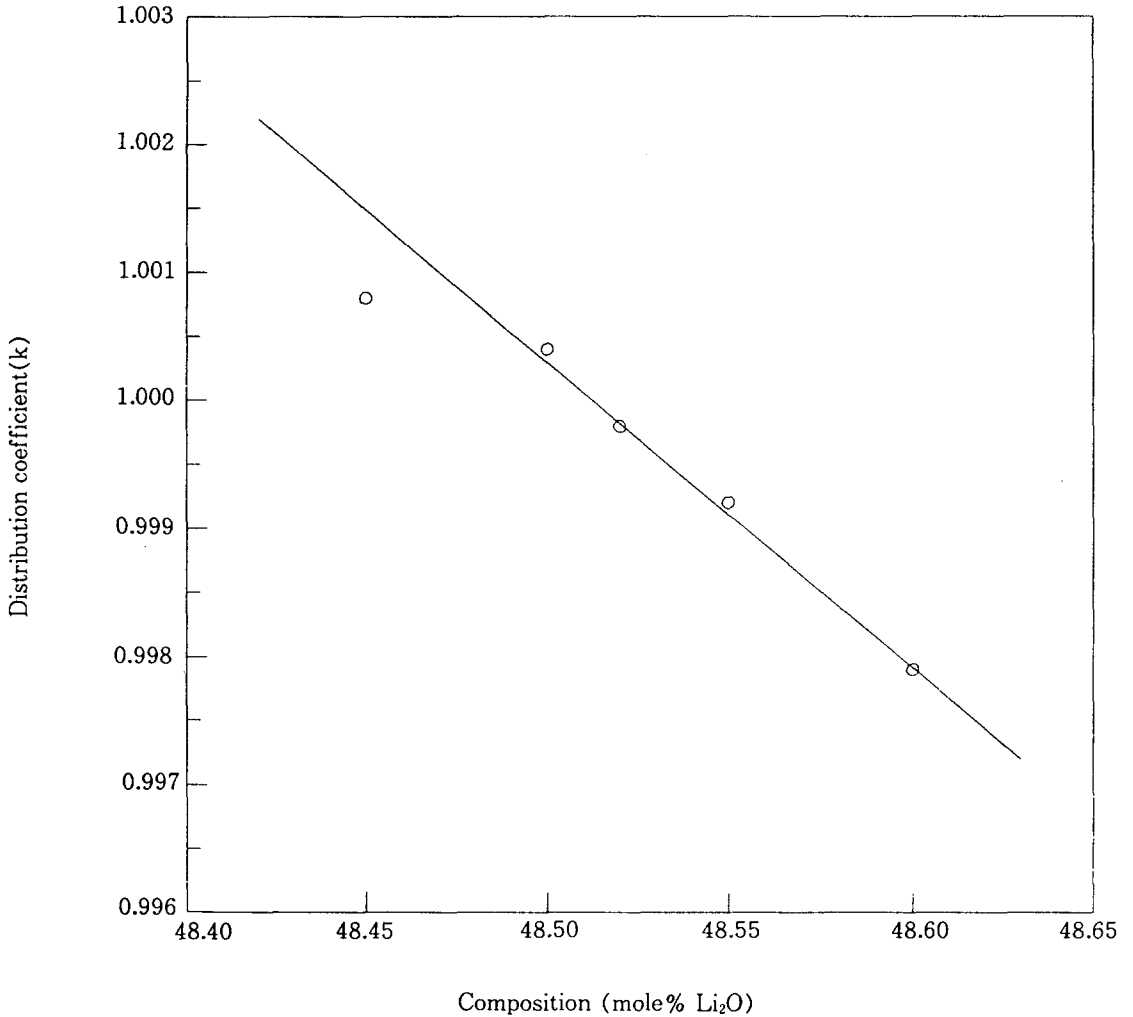


Fig. 3. Distribution coefficient vs. mole% Li₂O in LiNbO₃.

성값으로부터 congruent 조성을 결정할 수 있다. 즉, Table로 부터 48.45mole%Li₂O에서 48.52mole%Li₂O 부근까지는 각 부위의 조성이 Top>Tail>Melt 순이었다가 48.52mole%Li₂O에서 48.60mole%Li₂O까지 각 부위의 조성이 Melt>Tail>Top순위로 변화였다. 이로부터 congruent 조성이 48.45-48.60mole%Li₂O사이에 있음을 알 수 있고, 48.52mole%Li₂O에서 각 부위의 조성차가 가장 작음으로 congruent

조성은 48.52mole%Li₂O라 결론지을 수 있다. 이 조성에서 T_c는 부위별로 1145°C, 1144.9°C, 1145.6°C로 변하고 각 부위의 온도편차가 ±1°C 내에 있으므로 congruent 조성에서의 T_c는 1145±1°C이다.

4. 결 론

여러 조성으로부터 준비한 LiNbO₃분말과 결

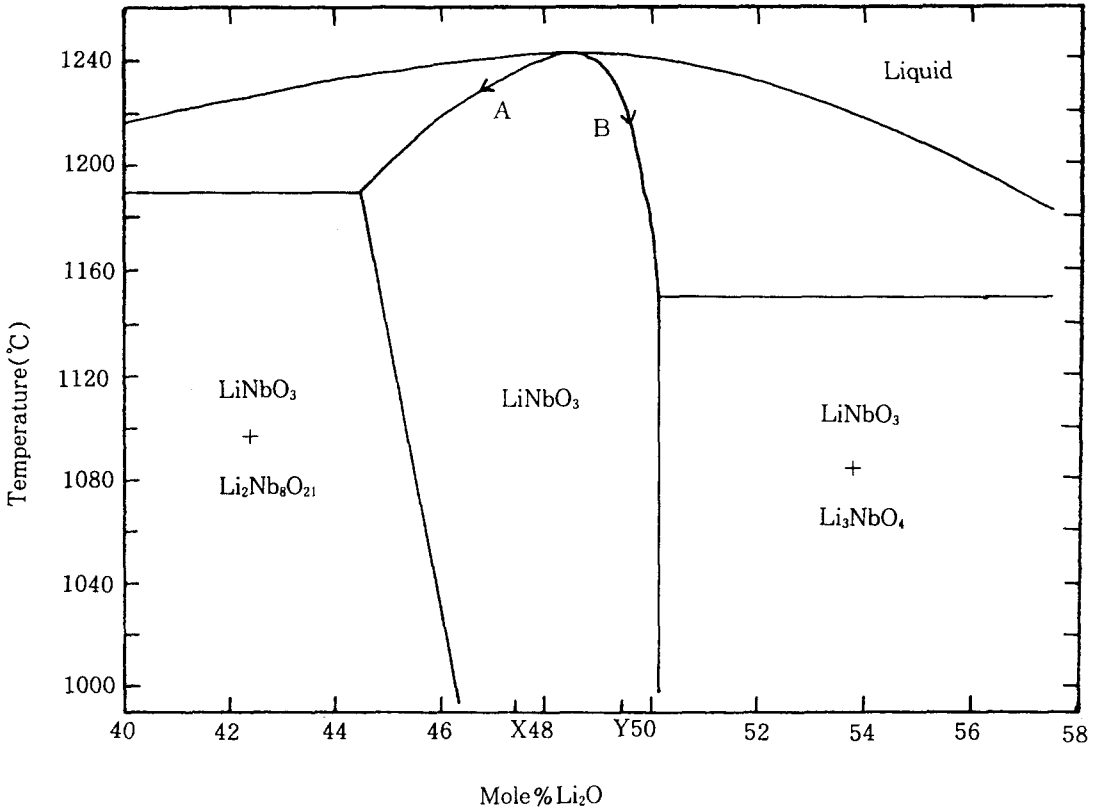


Fig. 4. Phase diagram of the Li₂O-Nb₂O₅ system for the range 40 to 58 mole% Li₂O.

정의 T_c를 DSC로 측정하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

첫째, DSC로 LiNbO₃분말의 T_c측정을 통해 얻어진 T_c와 조성간의 관계는 T_c=10.4184C²-962.996C+23342이었다.

둘째, T_c와 조성의 관계식에 따라 congruent 조성근방에서 조성이 1mole%Li₂O 변하면 T_c가 약 47°C변하였다.

셋째, 각 조성에서 성장된 결정과 잔류용액의 T_c측정과 Li₂O의 분배계수 k값을 통해 얻어진 LiNbO₃의 congruent 조성은 48.52mole%Li₂O이며 그때의 T_c는 1145±1°C이었다.

참고 문헌

- [1] K. Yamada, H. Takemura, Y. Inoue, T. Omi and S. Matsumura, Jpn. J. Appl. Phys., 26-2(1987) 219.
- [2] A. Reisman and F. Holtzberg, J. Am. Chem. Soc., 80(1958) 6503.
- [3] P. Lerner, C. Legras and J. P. Dumas, J. Cryst. Growth, 3/4(1968) 231.
- [4] R. L. Byer, J. F. Young and R. S. Feigelson, J. Appl. Phys., 41(1970) 2320.
- [5] F. R. Nash, G. D. Boyd, M. Sargent III and P.M.Bridenbaugh, J. Appl. Phys., 41

- (1970) 2564.
- [6] J. R. Carruthers, G. E. Peterson, M. Grasso and P. M. Bridenbaugh, *J. Appl. Phys.* 42(1971) 1846.
- [7] K. Chow, H. G. Mcknight and L. R. Rothrock, *Mat. Res. Bull.*, 9(1974) 1067.
- [8] H. M. O'Bryan, P. K. Gallagher and C. D. Brandle, *J. Am. Ceram. Soc.*, 68(1985) 493.
- [9] P. Chen and Y. Kirsh, "Analysis of thermally stimulated processes"(PERGAMON PRESS, 1981) 118.
- [10] B. Guenais, M. Baudet, M. Minier and M. Le Cun, *Mat. Res. Bull.*, 16(1981) 643.
- [11] K. Nassau and M. E. Lines, *J. Appl. Phys.* 41(1970) 533.