

LiNbO₃ 단결정 성장 및 온도에 따른 압전 특성 평가

정화구, 김병국, 강길영, 윤종규

서울대학교 금속공학과, 서울, 151-742

Growth of LiNbO₃ single crystals and evaluation of the dependence of its piezoelectric properties on temperature

H.G. Jeong, B.K. Kim, G.Y. Kang and J.K. Yoon

Department of Metallurgical Engineering, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea

요 약 Czochralski법을 이용하여 LiNbO₃ 단결정을 Z축 및 X축 방향으로 성장하였다. 성장된 결정으로부터 제작한 막대형 공진 소자의 길이 방향 진동 모드를 이용하여 상온에서 1000°C의 온도 영역에서 LiNbO₃ 단결정의 압전 계수, 탄성 계수를 구하였다. 또한 판상 시편의 커패시턴스 측정을 통하여 LiNbO₃의 2개의 유전 상수를 상온으로부터 1000°C 이상의 온도 영역까지 구하였다. 측정된 계수로는 압전계수 : d_{15} , d_{22} , d_{31} , d_{33} , 탄성 계수 : s_{11}^E , s_{33}^E , $2s_{13}^E + 2s_{44}^E$, s_{14}^E 및 유전 상수 : K_{11}^T , K_{33}^T 이다. 탄성계수는 온도가 증가하여도 큰 변화를 보이지 않았으나 압전 계수 및 유전 상수 K_{33}^T 는 온도가 증가함에 따라 증가하였다. 그러나 전기기계 결합계수는 $zyw(45^\circ)$ -bar의 경우 상온에서 0.51 정도의 높은 값을 나타냈으며, 1000°C까지 거의 일정하였다. 따라서 압전 계수의 증가는 유전율의 증가에 의한 것임을 알 수 있었다.

Abstract Growth of LiNbO₃ single crystal by Czochralski method was carried out to study the piezoelectric effects. Piezoelectric coefficients and elastic compliances of the LiNbO₃ single crystal were determined by the resonance method of length-extensional mode of bar resonator from the room temperature up to 1000°C. Two dielectric constants of LiNbO₃ were also determined by measuring the capacitance of the plate specimen. Measured constants were piezoelectric coefficients d_{15} , d_{22} , d_{31} , d_{33} , elastic compliances s_{11}^E , s_{33}^E , $2s_{13}^E + 2s_{44}^E$, s_{14}^E and dielectric constants K_{11}^T , K_{33}^T . As temperature increased, elastic compliances changed very slowly while piezoelectric coefficients and dielectric constant K_{33}^T changed very rapidly. Electromechanical coupling constant of $zyw(45^\circ)$ -bar was as high as 0.51 in room temperature and nearly con-

stant up to 1000°C. The increase of piezoelectric coefficients was mainly due to the increase of dielectric permittivity.

1. 서 론

LiNbO₃ 단결정은 1964년 Ballman[1]이 Czochralski법에 의하여 결정 성장이 성공한 이래 현재까지 결정 성장 및 물성 평가에 관하여 많은 연구가 수행되어 왔다. LiNbO₃ 단결정은 결정의 성장이 비교적 용이함에도 불구하고 우수한 광학적 성질과 압전 성질을 나타내는 소재이므로 학문적 중요성과 함께 공업적 관심이 집중되고 있다. LiNbO₃ 단결정의 우수한 압전 특성은 탄성표면과 소자용 기관 재료로 응용되어 이미 Color TV, VTR, 무선통신기기 등에 널리 사용되고 있다. LiNbO₃ 단결정의 Curie 온도는 약 1140°C로서 현재 알려진 강유전 압전체 중에서 가장 높은 값이다. 이는 대부분의 압전체의 Curie 온도가 500°C 이하인 것과 비교된다. 따라서 LiNbO₃는 고온 압전 재료로서 매우 유망한 재료라 할 수 있으며 실제 응용에로서 Fraser등[2]은 LiNbO₃ 결정을 압전 트랜스 듀스에 이용하여 α -Al₂O₃의 탄성적 성질을 1050°C까지 조사한 바도 있다. 또한 500~800°C 정도의 온도에서 원자로 내벽의 변형을 탐지하기 위해서는 압전 변위 센서가 필요하며 이때에는 고온에서 강한 압전 효과를 나타낼 수 있는 재료가 필요로 하게 된다. 따라서 LiNbO₃ 단결정은 고온 압전체로서의 응용가능성이 매우 높은 재료라고 할 수 있다.

압전 소자에 있어서 압전 효과 또는 기기 성능은 일반적으로 사용된 압전체의 기하학적 형상 및 결정 방위의 함수로서 주어진다. 임의의 결정 방위와 형상의 압전체에 있어서

압전 특성을 예측하기 위해서 필요한 주요 재료 상수로는 압전 계수(piezoelectric coefficient), 탄성 계수(elastic coefficient) 및 유전율 등을 들 수 있다. 따라서 LiNbO₃ 단결정을 고온 압전 소자에 응용하기 위해서는 이러한 기초 자료에 대한 지식이 선행되어야 하나 현재까지 제시된 압전 및 탄성 계수로는 Smith등[3]이 음속 측정법을 통해 100°C까지 측정된 것과 Iwasaki등[4]이 200°C까지 측정된 연구 결과만이 존재하고 있는 실정이다. 따라서 본 연구에서는 Czochralski법을 이용하여 양질의 LiNbO₃ 단결정을 성장시키고 성장된 결정으로부터 막대형 공진 소자를 제작하여 공진법(resonance method)을 이용함으로써 상온으로부터 1000°C까지의 영역에서 압전 계수, 탄성 계수 및 유전율 등의 온도변화를 고찰하고 고온 영역에서 압전 특성을 예측할 수 있는 기초 자료를 제시하고자 한다.

2. 이론적 배경

압전성(piezoelectricity)이란 기계적 에너지와 전기적 에너지의 상호 변환 현상으로서 재료가 기계적 힘 즉 응력을 받을 경우 재료의 표면에 전하가 생성되거나 또는 그 역으로 외부에서 전장(electric field)을 인가할 경우 재료내에 기계적 변형이 생기는 성질을 말한다. 이러한 압전 효과는 압전상태방정식[5]으로 잘 설명된다. 압전상태방정식은 기계적 변수인 응력, 변형율과 전기적 변수인 전장, 변위(electric displacement) 사이의 선

형관계를 나타낸 것으로서 독립변수를 선택하는 방법에 따라 4가지로 표현할 수 있다. 여기서 만일 응력 T 와 전장 E 를 독립변수로 선택할 경우 압전 상태 방정식은 다음과 같이 주어진다.

$$\begin{aligned} S_i &= s_{ij}^E T_j + d_{in} E_n \\ D_m &= d_m T_j + \epsilon_{mn}^T E_n \\ (i, j &= 1, 2, \dots, 6, \quad m, n = 1, 2, 3) \end{aligned} \quad (1)$$

S^E : elastic compliance under constant electric field

d : piezoelectric strain constant

ϵ^T : permittivity at constant stress

S : strain

D : electric displacement

LiNbO₃는 점군 3 m에 속하므로 식(1)에서 $[s_{ij}^E]$, $[d_m]$, $[\epsilon_{mn}^T]$ 은 다음의 성분을 갖는다.

s_{11}	s_{12}	s_{13}	s_{14}	0	0	0	$-d_{22}$	d_{31}
s_{12}	s_{11}	s_{13}	$-s_{14}$	0	0	0	d_{22}	d_{31}
s_{13}	s_{13}	s_{33}	0	0	0	0	0	d_{33}
s_{14}	$-s_{14}$	0	s_{44}	0	0	0	d_{15}	0
0	0	0	0	s_{44}	$2s_{14}$	d_{15}	0	0
0	0	0	0	$2s_{14}$	s_{66}	$-2d_{22}$	0	0
0	0	0	0	d_{15}	$-2d_{22}$	ϵ_{11}	0	0
$-d_{22}$	d_{22}	0	d_{15}	0	0	0	ϵ_{11}	0
d_{31}	d_{31}	d_{33}	0	0	0	0	0	ϵ_{33}

단, $s_{66} = 2(s_{11} - s_{12})$.

본 연구에서는 막대형 공진 소자의 길이 방향 진동 모드를 이용하였으므로 탄성 계수의 경우 s_{22}^E , s_{33}^E , $2s_{13}^E + 2s_{44}^E$, s_{14}^E 를 구할 수 있게 되며 압전 계수 및 유전율의 경우 모든

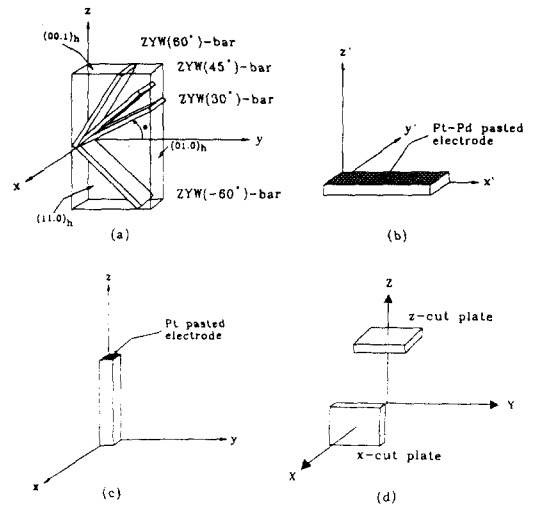


Fig. 1. Schematic diagrams of sample preparation. (a) Shapes and orientations of the zyw-bars, (b) Specimen axis system of each zyw-bars, (c) Shapes and orientation of the z-bars and (d) Shapes and orientation of the specimens for dielectric constant measurements.

계수를 구할 수 있다.

본 연구에서는 Fig. 1 (a)에 나타낸 것과 같이 결정의 +Y축으로부터 +Z축 방향으로 각각 30°, 45°, 60° 및 -60° 회전한 결정 방위와 Fig. 1 (c)에 나타낸 것과 같은 방위의 막대형 공진소자의 길이 방향 진동 모드를 이용하였다. 이 시편들은 I.R.E. Standards[6]에 의하여 결정의 회전각 θ 에 대하여 $zyw(\theta)$ -bar로 명명하였다. $Zyw(\theta)$ -bar에 Fig. 1 (b)과 같이 z' 방향으로 교류 전장을 인가하면 x' 방향으로의 진동이 형성된다. 인가되는 교류 전장의 주파수에 따라 각 시편은 공진 및 반공진 상태가 형성되며 이때 공진 주파수 f_r 및 반공진 주파수 f_a 와 물리량들과의 관계는 다음과 같이 주어진다 [7].

$$\frac{k_{31}'^2}{1 - k_{31}'^2} = -\left(\frac{\pi f_a}{2 f_r}\right) \cot\left(\frac{\pi f_a}{2 f_r}\right)$$

$$f_r = \frac{1}{2l\sqrt{\rho s_{11}^E}}$$

여기서 k_{31}' 는 전기기계결합계수, ρ 는 밀도, 그리고 l 은 시편길이를 나타내며 각 상수에 붙인 prime 기호는 Fig. 1 (b)의 시편 좌표계에 기초한 값을 의미하며 압전재료의 효율을 평가할 때 가장 중요한 척도가 되는 전기기계 결합계수는 압전 및 탄성 계수와 유전율의 함수로써 아래와 같이 정의된다.

$$k_{31}'^2 = \frac{d_{31}'^2}{s_{11}^E \epsilon_{33}^E} \quad (2)$$

Fig. 1 (a)의 각 시편에 대하여 공진 주파수 및 반공진 주파수를 측정하면 각 결정 방위에 대하여 전기기계결합 계수, 압전 계수, 탄성 계수를 결정하게 되고 결정 좌표계에 기초한 계수를 변수로하는 연립방정식을 풀게되면 탄성 계수로 s_{11}^E , s_{33}^E , $2s_{13}^E + 2s_{44}^E$, s_{14}^E 를 결정할 수 있고 압전 계수로 d_{22} , d_{31} , $d_{33} - d_{15}$ 를 결정할 수 있다. 이 때 d_{33} 와 d_{15} 의 분리는 Fig. 1 (c)의 시편에 대한 공진 주파수와 반공진 주파수의 측정을 통하여 이루어진다. Fig. 1 (c)의 시편에 대해서는 다음의 관계식이 성립한다[7].

$$\frac{\pi f_r}{2 f_a} \cot \frac{\pi f_r}{2 f_a} = k_{33}^2$$

$$f_a = \frac{1}{2l\sqrt{\rho s_3^D}}$$

$$k_{33}^2 = \frac{d_{33}^2}{s_{33}^E \epsilon_{33}^T} = \frac{\epsilon_{33}^T g_{33}^2}{s_{33}^E}$$

$$s_{33}^D = s_{33}^E (1 - k_{33}^2) \quad (3)$$

따라서 임의의 온도에서 Fig. 1의 (a)와 (c)에 나타난 공진 소자에 대하여 공진 주파수와 반공진 주파수를 측정함으로써 압전 계수, 탄성 계수를 구할 수 있다. 한편 유전율은 Fig. 1 (d)에 나타난 것과 같이 Z-cut plate와 X-cut plate의 capacitance를 직접 측정하고 다음 관계식을 이용하여 결정하였다.

$$K = \frac{C A}{\epsilon_0 d} \quad (4)$$

여기서 K는 유전 상수, C는 capacitance, A는 시편 면적, 그리고 d는 시편 두께를 나타낸다.

3. 실험 방법

3.1. LiNbO₃ 단결정 성장 및 poling

LiNbO₃ 단결정의 성장은 Czochralski법을 이용하였으며 성장방향은 Z축 및 X축으로 선택하였다. 원료 분말은 Johnson Matthey사의 Lithium Niobate 99.9995 % sintered lump를 사용하였다. 8개의 siliconit 발열체를 이용하여 용량 80 cc의 백금 도가니에 담긴 시료를 충분히 용융시킨 후 종자정을 담고 shouldering을 통하여 직경 약 1'의 결정을 생성시킨 후 body growing을 통하여 길이 2~3 cm의 결정을 성장시켰다. 결정 회전 속도, 인상 속도 및 노내 온도분포를 변화시켜 가면서 직경이 균일하고 투명하며 결함이 없는 결정을 성장시키도록 하였다.

성장된 결정은 결정의 Z면의 양쪽에 Pt-paste를 도포하고 Curie온도 이상의 충분히 높은 온도로 승온한 후 전류밀도의 크기와 전류를 인가하는 온도 영역 및 냉각속도를 변화시켜 가면서 poling을 행하였다.

3.2. 공진 주파수 및 반공진 주파수의 측정

Poling을 행한 결정에 대하여 XRD를 통하여 X, Y, Z면을 확인한 후 화학적 에칭을 통하여 +Y 방향과 +Z 방향을 결정함으로써 결정축을 정확하게 선택하였으며, 이에 기초하여 Fig. 1 (a)와 (c)에 나타난 방위의 막대형 공진소자를 제작하였다. 각 공진소자의 크기는 Table 1과 같다.

시편의 모든 면은 #2000 emery paper를 이용하여 연마하였다. 시편에 전극을 형성시키기 위하여 $zyw(\theta)$ -bar에 대해서는 Fig. 1 (b)와 같이 z' 면에 Pt-Pd을 sputtering 하였으며 z -bar에 대해서는 Fig. 1 (c)에 나타난 바와 같이 시편의 길이 방향 양쪽 면에 Pt-paste를 얇게 도포하였다. 또한 각 시편의 전극면에는 lead선과의 연결을 위하여 직경 0.12 mm의 Pt 선을 Pt-paste를 이용하여 부착하였다.

Dimensions of the specimens in Fig. 1, 2

Specimen	Dimensions(mm) ($l \times w \times t$)
$zyw(30^\circ)$ -bar	$11.00 \times 1.21 \times 0.50$
$zyw(45^\circ)$ -bar	$13.26 \times 1.21 \times 0.56$
$zyw(60^\circ)$ -bar	$12.44 \times 1.20 \times 0.51$
$zyw(-60^\circ)$ -bar	$12.23 \times 1.21 \times 0.54$
z -bar	$15.28 \times 1.25 \times 1.30$

각 공진 소자의 공진 주파수 및 반공진 주파수를 측정하기 위한 장치의 개략도를 Fig. 2에 나타내었다. 교류 전원으로는 0.1 μ Hz~20 MHz 범위의 정현파를 발생시킬 수 있는 Hewlett-Packard 3325B Function Generator를 사용하였으며 주파수 카운터로서는

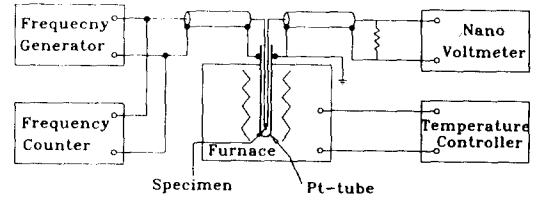


Fig. 2. Schematic diagram of the piezoelectric measurement.

Phillips사의 PM 6665 timer/counter를 사용하였다. 또한 전압 측정은 Datron 1271 multimeter를 사용하였다. Fig. 2에 나타난 바와 같이 노 내의 열원에 흐르는 교류에 의하여 lead선과 시편의 전극면에 유도되는 유도전류와 stray capacitance를 억제시키기 위하여 접지된 직경 13 mm, 길이 250 mm의 Pt tube를 이용하여 차폐시켰으며 모든 lead선은 접지된 금속관을 이용하여 차폐시킴으로써 2중 차폐를 하였다. 따라서 모든 시편에 있어서 기생 용량의 크기를 시편의 전기적 용량의 수 % 이하로 억제시켰다.

또한 온도에 따른 시편 길이와 밀도의 변화를 보정하기 위하여 다음의 열팽창계수[8]를 이용하였으며 각각의 $zyw(\theta)$ -bar에 대하여 d_{31}' 의 부호는 공진시험을 통하여 결정하였다.

$$\frac{\Delta l}{l_0} = \alpha_{ii}(T - T_0) + \beta_{ii}(T - T_0)^2$$

$$\alpha_{33} = 7.5 \times 10^{-6}, \quad \beta_{33} = -7.7 \times 10^{-9}$$

$$\alpha_{11} = 15.0 \times 10^{-6}, \quad \beta_{11} = 5.5 \times 10^{-9}$$

4. 결과 및 고찰

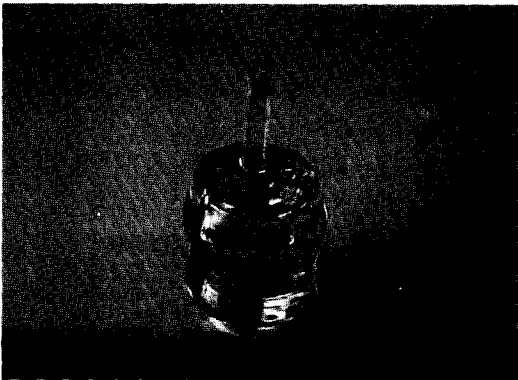
Fig. 3에 Z축 방향(a) 및 X축 방향(b)으로 안정적으로 성장시킨 결정의 사진을 나타

내었다. 또한 각 결정에 대하여 결정 웨이퍼의 Laue 회절 사진을 Fig. 4에 나타내었다. Z축 방향으로의 성장시에는 결정회전속도 16 rpm, 인상속도 3~4 mm/h의 조건에서 성장되는 결정이 투명하고, 평활계면형상을 나타내었으며 계면 바로 위, 아래의 1 cm 구간에서의 온도구배가 10°C/cm 이상이 되어야 직경 제어가 잘 되고 표면이 매끄러운 결정이 성장되었다. X축 방향으로의 성장시에는 결정회전속도 14 rpm, 인상속도 4~5 mm/h에서 양질의 결정이 성장되어 Z축 방향으로의 성장시 보다 성장속도가 보다 빠른

것으로 나타났다. 또한 25°C/cm 이상의 계면온도구배가 유지되어야만 결정의 성장이 비교적 용이하게 진행될 수 있었다. 따라서 X축 방향의 성장이 성장속도가 더 크며 직경제어가 원활하고 결정 표면에 facet 등의 거시적 결함이 존재하지 않는 결정을 성장시키기 위해서는 X축 방향으로의 성장이 보다 더 큰 계면온도구배가 필요한 것으로 결론지을 수 있다. 성장된 결정에 나타난 ridge의 수는 Z축 결정의 경우 shoulder 부위에 6개가 형성되었다가 body 부위에서는 3개로 나타났다으며 X축 결정의 경우에는 shoulder 부

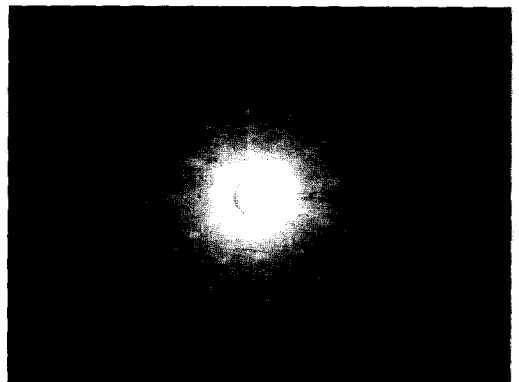


(a)

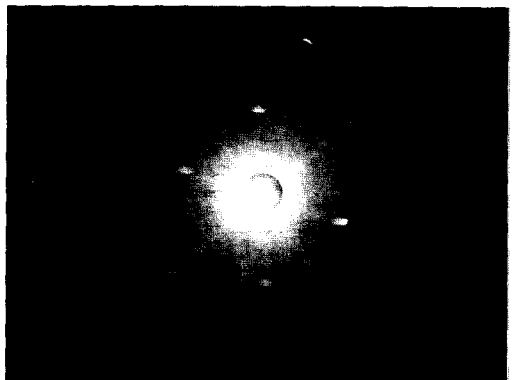


(b)

Fig. 3. Photographs of the grown crystals pulled parallel to (a) Z-crystal and (b) X-crystal.



(a)



(b)

Fig. 4. Back reflection Laue pattern of the grown crystals. (a) Z-crystal and (b) X-crystal.

위에 4개가 형성되었다가 body 부위에는 2개로 감소하였다. 이는 결정의 성장 방향으로의 축 대칭요소가 Z축 결정의 경우 3-fold, X축 결정의 경우 2-fold임을 감안한다면 결정에 형성되는 ridge의 수가 축대칭요소를 잘 반영하고 있음을 알 수 있다.

한편, 압전 특성 및 유전율의 측정을 위하여 성장된 결정에 대하여 poling작업을 행하였다. Poling조건으로 전류밀도 2 mA/cm², 인가 온도구간 1190~1100°C, 전류인가시 냉각속도 1.5°C/min 및 상온으로의 냉각속도 80°C/h의 실험을 행한 결과, Poling을 거치지 않은 시편에 나타난 multi-domain 구조가 Poling 이후 모두 single domain 구조로 변화됨을 미세조작사진을 통하여 확인하였다.

Fig. 5는 유전 상수의 온도변화를 나타낸 것으로 K_{11}^T 의 경우 온도에 따른 변화가 완만한 반면에 K_{33}^T 의 경우 온도가 증가함에 따라서 크게 변화함을 보여준다. 유전 상수의 이러한 온도거동은 LiNbO₃의 결정구조에서 유래된 것으로 생각된다. 즉 K_{33}^T 의 값이 온도가 증가함에 따라 매우 급격하게 증가하는 반면에 K_{11}^T 는 큰 변화가 없는 것은 결정의 c축 방향으로는 Li 양이온과 Nb 양이온의 이

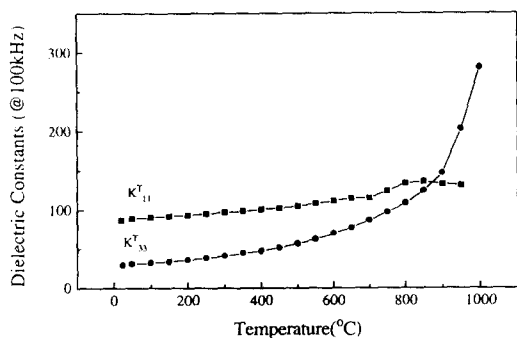


Fig. 5. Temperature dependence of the dielectric constants.

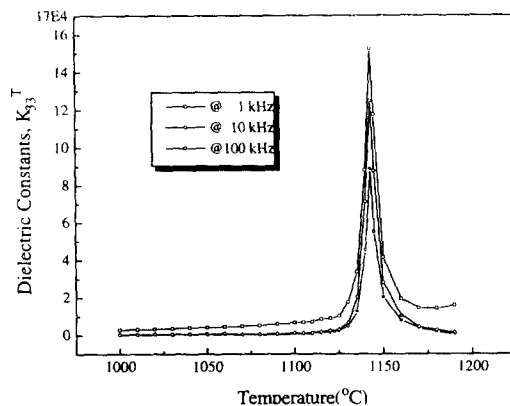


Fig. 6. Discontinuity in temperature dependence of K_{33}^T .

동이 온도 변화에 대하여 매우 민감하게 일어나는 반면에 a축 방향으로는 양이온의 이동이 거의 없기 때문에 일어나는 현상으로 생각된다. Fig. 6은 c축 방향으로의 유전 상수(K_{33}^T)의 값이 결정의 Curie 온도에 해당하는 1140°C 정도에서 급격한 변화를 나타내어 예리한 불연속점이 형성됨을 보여주는 결과로 양이온의 c축 방향으로의 이동이 유전 상수와 직접적인 연관이 있다는 위의 이론을 더욱 뒷받침한다고 할 수 있다. 측정 결과 상온에서의 유전 상수값은 $K_{11}^T = 87.7$, $K_{33}^T = 29.7$ 로 나타났다.

Fig. 1의 (a)와 (c)의 막대형 공진소자에 대하여 공진 주파수와 반공진 주파수를 측정함으로써 결정된 상온에서의 유전 상수, 탄성 계수, 압전 계수의 값을 Table 2에 나타내었다.

Fig. 7은 각 시편의 온도에 따른 탄성 계수 s_{11}^{E1} 의 변화를 나타낸 것으로서 전체적으로 증가하고 있으나 1000°C의 온도변화에 대하여 1.0×10^{-12} m²/N 범위내의 아주 작은 변화를 나타내고 있다. 또한 Fig. 8은 본 실험에 사용된 zyw(θ)-bar의 온도에 따른 전기기계결합계수(k_{31}')의 변화를 나타낸 결과

Table 2
Obtained piezoelectric, elastic and dielectric constants of LiNbO₃

Physical constants		Smith et al. [3]	This study
Dielectric constants	K_{11}^T	85.2	87.7
	K_{33}^T	28.5	29.7
Elastic compliance ($\times 10^{-12}$ m ² /N)	s_{11}^E	5.831	6.335
	s_{33}^E	5.026	4.749
	$2s_{13}^E + s_{44}^E$	14.196	18.765
	s_{14}^E	-1.000	-1.027
Piezoelectric constants ($\times 10^{-12}$ C/N)	d_{15}	69.2	77.0
	d_{22}	20.8	15.0
	d_{33}	6.0	6.3
	d_{31}	-0.85	-1.06

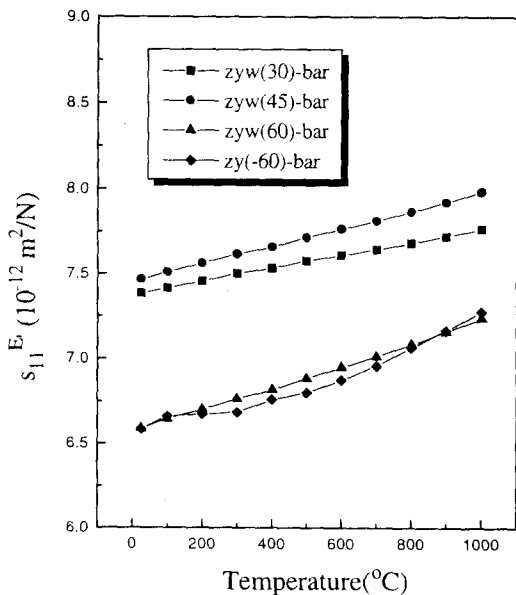


Fig. 7. Temperature dependence of the elastic compliance s_{11}^E of each zyw-bar.

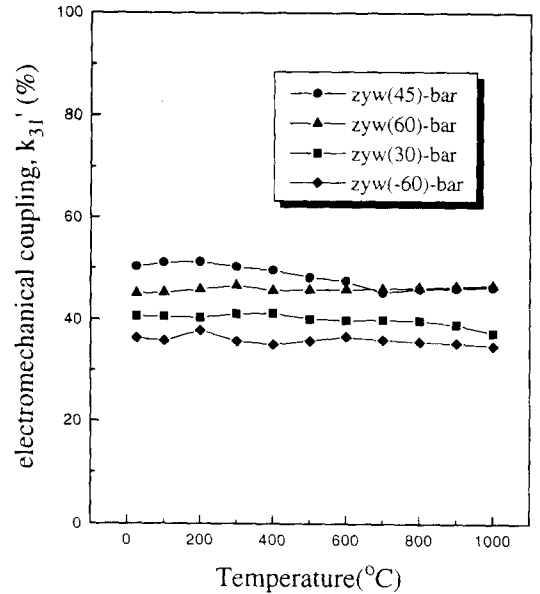


Fig. 8. Temperature dependence of the electromechanical coupling constant k_{31}' of each zyw-bar.

로 측정온도 범위에서 일정한 값을 가지는 반면에 압전 계수 d_{31}' 의 변화는 Fig. 9에 나타낸 바와 같이 크게 증가하고 있다. 한편 각 시편의 유전율의 변화는 Fig. 10에 나타낸 바와 같이 온도가 증가함에 따라 급격하게 증가하고 있으며 각 시편의 유전율의 증가 양상과 Fig. 9의 d_{31}' 의 변화 양상이 거의 동일하다. 따라서 압전 계수가 온도에 따라 급격히 변화하는 데는 유전율의 변화가 가장 직접적인 원인이 된다고 볼 수 있으며, 각 시편의 온도에 따른 압전 계수의 증가효과는 유전율의 증가로 인하여 상쇄되어서 압전 재료의 효율에는 큰 영향을 미치지 않음을 확인하였다.

임의의 온도에서 구한 s_{11}^E , k_{31}' 및 d_{31}' 으로부터 결정된 LiNbO₃ 단결정의 온도에 따른 탄성 계수와 압전 계수의 변화를 각각 Fig. 11에 나타내었다. Fig. 7과 Fig. 9의 결

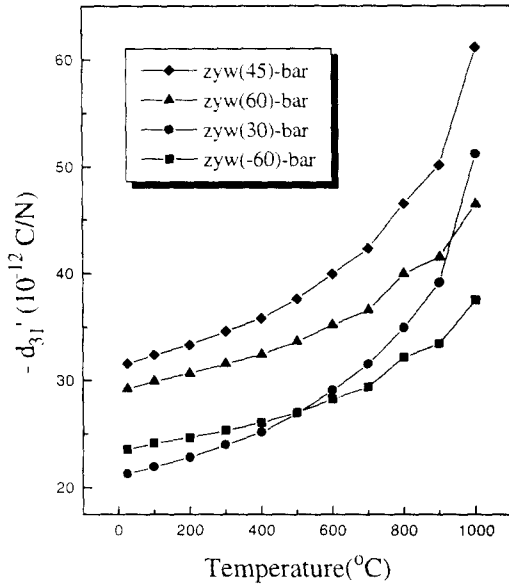


Fig. 9. Temperature dependence of the piezoelectric coefficient d_{31}' of each zyw-bar.

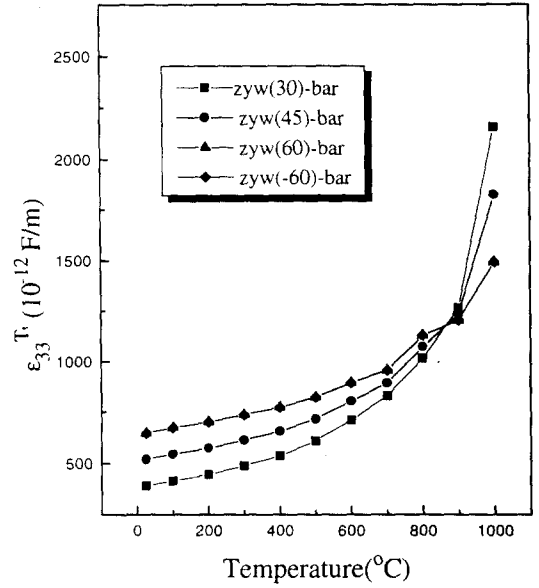


Fig. 10. Temperature dependence of the dielectric permittivity ϵ_{33}^T of each zyw-bar.

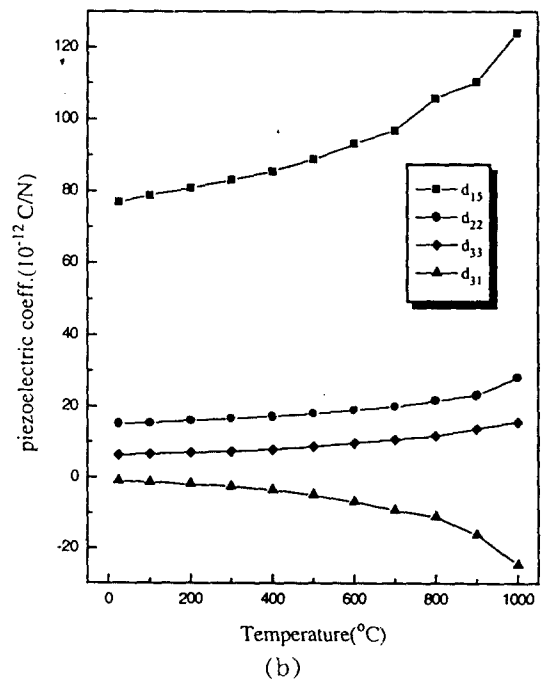
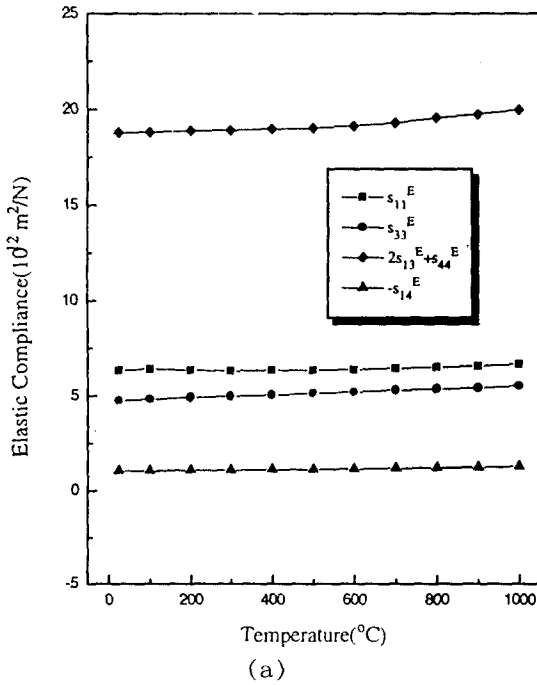


Fig. 11. Temperature dependence of LiNbO₃. (a) Elastic compliance and (b) piezoelectric coefficients.

과와 마찬가지로 탄성 계수의 값은 약간씩 증가하고 있으나 크게 변화하지 않는 반면에 압전 계수들은 온도에 따라 점차 크게 증가하는 경향을 보이고 있다. 특히 d_{15} 및 d_{31} 값은 매우 급격하게 변화하고 있다. 그러나 앞서 언급했듯이 유전율의 변화가 압전 계수의 변화의 직접적인 원인이 되기 때문에 압전 재료의 효율을 나타내는 전기 기계결합계수의 온도에 따른 변화는 거의 없다. 전기기계결합계수가 상온의 높은 값을 그대로 유지한다는 결과로부터 1000°C 정도의 고온 영역에서도 LiNbO₃ 단결정은 일반적인 강유전 압전체에서는 기대할 수 없는 우수한 압전 특성을 가진다고 생각된다.

상온에서 막대형 공진소자의 횡효과 전기기계결합계수(k_{31}')와 종효과 전기기계결합계수(k_{33}')의 결정 방위에 대한 변화를 구한 결과를 Fig. 12에 나타내었다. 결정 방위는 결정의 +Y축으로부터 +Z축 방향으로의 회전각을 θ 로 하고 유전율, 탄성 계수 및 압전 계수를 θ 의 함수로 구한 후 k_{31}' 의 경우 식(2)의 관계식을 이용하여 구하였다. k_{33}' 를 계산할 시에는 시편의 길이 방향이 결정의 +Z축과 일치하지 않는 경우에는 식(3)의 관계식을 그대로 적용할 수 없으며, 전극면 이외의 면에서 발생하는 표면전하에 의한 효과를 고려하여야 한다. 이러한 표면 전하 발

생은 두 가지 원인에 의하여 발생된다. 만일 종효과 공진소자의 길이방향을 x_2' 축으로 하고 두께 방향을 x_3' 축으로 설정한다면 표면전하의 첫째 원인은 압전 효과 $d_{32}'T_2'$ 에 의한 전하 발생이며 두 번째 원인은 결정 내의 변위벡터가 인가되는 전장 벡터와 방향이 일치하지 않기 때문에 형성되는 전하 발생이다. 이러한 효과는 유전율에 이방성이 있는 결정에서 시편의 길이 방향이 결정 축 방향과 일치하지 않을 경우에 반드시 존재하게 된다. 따라서 이러한 효과를 보정한다면 식(3)의 관계는 다음과 같이 된다[9].

$$k_{22}'^2 = \frac{d_{22}'^2 - \epsilon_{23}'^T d_{32}' / \epsilon_{33}'^T}{(\epsilon_{22}'^T - \epsilon_{23}'^T / \epsilon_{33}'^T) S_{22}'^E (1 - k_{32}'^2)}$$

$$k_{32}'^2 = \frac{d_{32}'^2}{S_{22}'^E \epsilon_{33}'^T} \quad (5)$$

k_{31}' 의 경우 +46° Y 방위에서 약 51%의 높은 값을 나타내고 있으며 또한 -57° Y 방위에서도 32.6%의 비교적 높은 값을 나타내고 있다. k_{33}' 의 경우 +25° Y 방위에서 약 50%의 높은 값을 나타내고 있다. 따라서 이러한 방위의 결정은 높은 전기기계결합계수의 압전체가 요구되는 소자 응용에 매우 적합하리라 생각된다.

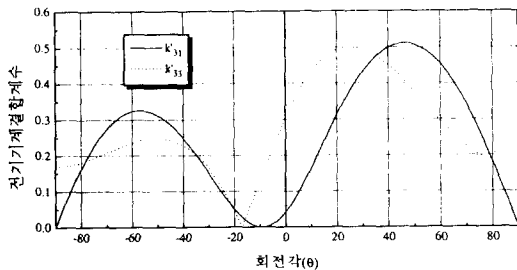


Fig. 12. Orientation dependence of the electromechanical coupling constants.

5. 결론

본 연구에서는 Czochralski법을 이용하여 직경 약 1인치의 LiNbO₃ 단결정을 성장하였으며 성장된 결정에 대하여 압전 계수, 탄성 계수 및 유전 상수를 상온에서 1000°C의 온도영역에서 측정함으로써 고온 영역에서의 압전 특성을 평가하였으며 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) Czochralski법을 이용하여 LiNbO₃ 단결정을 성장할 경우 Z축 방향으로의 성장은 결정회전속도 16 rpm, 인상속도 3~4 mm/h의 조건에서 그리고 X축 방향으로의 성장은 결정회전속도 14 rpm, 인상속도 4~5 mm/h의 조건에서 잘 성장하여 X축 방향의 성장이 성장속도는 보다 높게 나타났으나 계면에서의 온도구배가 같은 경우 Z축 방향의 결정 성장이 보다 용이하였다. 성장된 단결정은 1190~1100°C의 온도 구간에서 2 mA/cm²의 전류밀도 및 1.5°C/min의 냉각 속도를 유지할 경우 poling이 잘 되었다.

2) 유전 상수는 온도가 증가함에 따라 결정의 c축 방향으로의 성분(K_{33})의 경우 매우 급격하게 증가하여 1140°C에서 예리한 불연속 거동을 보인 반면 a축 방향으로의 성분(K_{11})의 경우에는 변화가 완만하였다.

3) 상온에서 결정 방위에 따른 전기기계결합계수의 변화는 k_{31} '의 경우 +46° rot. Y 방위에서 최대치를 보여 약 0.51의 높은 값을 나타내었으며 k_{33} '의 경우 +25° rot. Y 방위에서 0.50의 최대치를 나타내었다.

4) LiNbO₃ 단결정의 탄성계수는 온도가 증가하여도 크게 변화하지 않았으나 압전 계수는 온도가 증가함에 따라 증가하는 경향을 보였으며 특히 d_{15} 및 d_{33} 는 급격하게 증가하였다. 그러나 압전 계수의 증가에도 불구하고 전기기계결합계수의 온도에 따른 변화는 거의 없었으며 따라서 압전 계수의 증가는 유전율의 증가가 직접적인 원인이라 할 수 있다.

감사의 글

본 연구는 한국 원자력 연구소의 연구지원에 의하여 수행되었기에, 이에 깊은 감사드립니다.

참고 문헌

- [1] A.A. Ballman, J. Am. Ceram. Soc. 48 (1965) 112.
- [2] D.B. Fraser and A.W. Warner, J. Appl. Phys. 37 (1966) 3853.
- [3] R.T. Smith and F.S. Welsh, J. Appl. Phys. 42 (1971) 2219.
- [4] H. Iwasaki, T. Yamada, N. Niizeki and H. Toyoda, Rev. Elec. Comm. Lab. 16 (1968) 385.
- [5] IRE Standards on Piezoelectric Crystals, Proc. I.R.E. 45 (1957) 353.
- [6] IRE Standards on Piezoelectric Crystals, Proc. IRE. 37 (1949) 1378.
- [7] IRE Standards on Piezoelectric Crystals, Proc. I.R.E. 49 (1961) 1161.
- [8] Y.S. Kim and R.T. Smith, J. Appl. Phys. 40 (1969) 4637.
- [9] T. Yamada, H. Iwasaki and N. Niizeki, Jpn. J. Appl. Phys. 8 (1969) 1127.