Journal of Korean Association of Crystal Growth
Vol. 9, No. 5 (1999) 463-469

$K_3Li_2Nb_5O_{15}$ 단결정의 성장과 특성에 관한 연구

김진수, 김정남, 김태훈, 노지현, 진병문*

부산대학교 물리학과, 부산, 609-735
*동의대학교 물리학과, 부산, 614-714

(1999년 8월 2일 접수)

The growth and characteristics of $K_3Li_2Nb_5O_{15}$ single crystals

Jin Soo Kim, Jung-Nam Kim, Tae Hoon Kim, Ji Hyun Ro and B. M. Jin*

Department of Physics, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea
**Department of Physics, Dongeui University, Pusan 614-714, Korea*

(Received August 2, 1999)

요 약 $K_3Li_2Nb_5O_{15}$(KLN) 단결정을 $K_xLi_{(1-x)}NbO_3$의 조성에서 x = 0.4~0.6으로 Czochralski 결정성장방법으로 성장시켰다. 균열이 없는 양질의 결정성장을 위해 *c*-축 및 *a*-축 방향을 택하였고, 단결정 성장을 위한 최적의 조건에 대하여 연구하였다. 성장된 결정은 편광현미경 관찰을 통해 일축성 무늬를 볼수 있었고, X-선 회절실험에서 결정된 격자상수는 $a = b = 12.500$ Å, $c = 3.996$ Å이었으며, $1HF : 2HNO_3$ 용액의 부식에서 *c*-축 방향으로 정사각형 및 *a*-축 방향으로 직사각형의 부식상을 볼수 있었다. 광투과율 측정과 온도에 따른 유전상수 측정등을 통해 KLN 결정의 광학적 특성 및 다른 조성을 갖는 시료에서 유전특성을 조사하였다. 420°C에서 상전이 온도를 갖는 결정은 확산상전이(diffuse phase transition) 특성을 갖는 반면 493°C에서 상전이 온도를 보이는 결정은 날카로운(sharp) 유전특성을 나타내었다.

Abstract The potassium lithium niobate ($K_3Li_2Nb_5O_{15}$) single crystals were growing in $K_xLi_{(1-x)}NbO_3$ (x = 0.4~0.6) chemical formular by the Czochralski method. Crystal growth is studied in two orientations with growth along*a*-axis and *c*-axis. We have subjected this crystal to x-ray diffraction studies and found that they are single-crystalline and belong to tetragonal system with the lattice parameters $a = b = 12.577$ Å and $c = 3.997$ Å. The temperature dependence of dielectric constant was measured in the region of the phase transition. Curie temperature and diffuseness of phase transition are influenced by composition concentration. The composition and cation distribution of ferroelectric TB-type niobate crystals has a strong influence on the ferroelectric properties. Growth condition, optical transmittance, etching pattern and dielectric properties are presented and discussed.

1. 서 론

텅스텐 브론즈(tungsten bronze) 구조는 BO_6 팔면체가 각각의 귀퉁이를 나누어 갖는 구조적 특징을 가지고 있고 일반적인 자리점유 화학식은 $(A_1)_2(A_2)_4C_4(B_1)_2(B_2)_8O_{30}$로 표현된다. 이 구조는 A자리와 B자리에 여러가지 다른 양이온이 차지하여 넓은 고용체(solid solution) 영역을 나타내며, 강유전상과 상유전상을 갖는 여러 가지 물질들이 발견되었다[1-3]. 이러한 강유전체 가운데서 정방정계 또는 사방정계 텅스텐 브론즈 구조를 가지는 $Ba_2NaNb_5O_{15}$(BNN), $(Sr,Ba)Nb_5O_{15}$(SBN), $Ba_{2-x}Sr_xK_{1-y}Na_yNb_5O_{15}$(BSKNN), $(Pb,Ba)Nb_2O_6$(PBN), $PbKNb_5O_{15}$(BKN), $KSr_2Nb_5O_{15}$(KSN) 및 $K_3Li_2Nb_5O_{15}$(KLN) 등과 같은 niobate 물질은 뛰어난 전기광학(electro-optic), 비선형광학(nonlinear optic), 광굴절(photorefraction), 초전효과(pyroelectric effect)를 가지고 있으며 이와 함께 bulk wave와 SAW(Surface Acoustic Wave) 장치에 응용하기 위해 많은 연구자가 이들 복합물질과 혼합물질에 대한 연구를 하고 있다[4-9].

B자리에 Nb 이온을 갖는 niobate 계열은 강유전 특성을 보이고, B_1과 B_2자리는 각각 Nb^{5+} 이온으로 A_1, A_2와 C자리는 알카리토류 이온(alkaline earth ion) 또는 알카리 이온(alkali ion), 또는 두 이온 모두에 의해 채워진다. 모든 A_1, A_2와 C자리가 완전히 채워질 때 완전히 채워진 구조가 나타나는데 $K_3Li_2Nb_5O_{15}$(potassium lithium niobate,

이하 KLN이라 약칭)결정은 이와 같은 구조이다. 이 KLN 결정은 1967년 Van Uitert[10]에 의해 처음 연구된 것으로 점군(point group) 4 mm으로 A_1과 A_2자리가 이온 반경이 큰 K^+ 이온으로 채워지고 모든 C자리는 훨씬 작은 Li^+ 이온으로 채워져서 A, B, C자리가 완전히 채워진 전형적인 정방정계(tetragonal) 텅스텐 브론즈 구조의 강유전체 물질이다. K_2O-Li_2O-Nb_2O_5 삼원계에서 자세한 상평형 연구는 Scott 등[11]과 Ikeda 등[12, 13]에 의해 이루어졌고 강유전 텅스텐 브론즈 형태의 상(phase)은 Nb_2O_5의 구성성분이 0.51~0.55 mol%일 때 나타난다고 알려져 있다. 지금까지 여러 가지 다른 목적 때문에 여러 연구자들이 KLN 결정을 성장시켜왔다. 그러나 적합한 크기와 양질의 단결정 성장은 복합 화합물의 구성과 휘발성분 및 단결정의 성분조절의 어려움 때문에 일반적으로 어려워[14-18], 결정의 성장과 유전적, 전기적 및 광학적 성질등 기초적인 성질이 잘 알려져 있지 않다[19-22]. 그럼에도 불구하고 KLN 결정은 레이저 쪼임에 대해 특히 안정하고 제2 고조파 발생(SHG) 등 비선형 광학과 전자재료 분야에 응용될 가능성이 많기 때문에 많은 관심을 갖는 물질이다. 또한 이 물질은 전형적인 강유전체가 갖는 성질과 다른 diffuse 상전이 특성을 갖고 있다. 이와 같이 diffuse 상전이를 하는 강유전체와 완화형 강유전체(relaxor type ferroelectric)는 기술적인 중요성과 과학적인 흥미로 인해 많은 연구가 되어오고 있다.

따라서 본 실험에서는 x = 0.4~0.6에서 Czochralski 결정성장장치를 이용하여 $LiNbO_3$-$KNbO_3$의 2 성분계에 대하여 $K_xLi_{(1-x)}NbO_3$ 혼합결정을 성장시켰고, 편광현미경상의 관찰, 부식무늬 관찰, X-선 회절 실험, 격자상수 계산과 성분분석등을 통하여 성장된 단결정을 확인하고 KLN 결정의 성장 특성, 광투과, 상전이 온도의 변화 및 유전특성을 연구하였다.

2. 실 험

현재까지의 연구결과에 의하면 KLN 단결정의 성장은 어려운 것으로 알려져 있다. 이 결정은 텅스텐 브론즈 형의 복잡한 구조로 인해 성분조절이 어렵고, 결정을 성장시킨 후 온도를 내리는 중 강유전상전이 온도 부근에서 균열이 발생한다. 또한 고온의 결정성장에서 Li 이온 및 K 이온의 휘발에 따른 원료분말 성분과 성장된 결정의 성분에 차이가 있음이 알려져 있다[17, 23]. $K_xLi_{(1-x)}NbO_3$의 화학식에서 stoichiometric 성분은 x = 0.6에 해당하지만 이러한 원료분말 성분에서는 강유전특성을 갖는 KLN 단결정이 잘 성장되지 않는다. 따라서 본 실험에서는 x = 0.4~0.6의 범위에서 Nb_2O_5 양을 고정시키고 Li^+ 이온을 K^+ 이온으로 몰비에 따라 치환시켜 고주파 유도 가열로(rf-heater) 내에서 백금도가니를 피가열체로 하여 결정을 성장시켰다. $K_xLi_{(1-x)}NbO_3$ 혼합결정을 성장시키기 위한 원료분말은 Li_2CO_3(Aldrich Chem. Co. Inc., 99.99 %), K_2CO_3 (Aldrich Chem. Co. Inc., 99.999 %), Nb_2O_5(Aldrich Chem. Co. Inc., 99.99 %)를 사용하였으며,

$$(1-x)Li_2CO_3 + xK_2CO_3 + Nb_2O_5 \text{ ---> } 2Li_{(1-x)}K_xNbO_3 + 2CO_2$$

의 반응식에서 필요한 양으로 칭량하여 사용하였다. 칭량한 분말을 24시간 이상 잘 섞어서 소결용 백금도가니에 넣고 서서히 온도를 올려 600°C에서 1차 소결을 하였다. 1차 소결된 분말을 분쇄한 후 다시 5시간 동안 섞은 후 800°C에서 20시간 동안 2차 소결을 하였고, 같은 방법으로 900°C에서 3차 소결을 하여 결정성장용 분말을 만들었다. 각각의 온도에서 소결된 상태를 X-선 회절 실험으로 확인하였다. 이 분말을 직경 50 mm, 높이 30 mm인 백금도가니에 넣고 고주파 가열장치로 용융시켜 결정을 성장시켰다[24]. 용융액에 종자(seed)를 붙이는 온도는 1045°C이고, 공기분위기에서 성장하였다. 종자봉의 인상속도(pulling rate)는 1 mm/h이고 종자 회전속도는 10~30 rpm이다. 결정성장은 [100]와 [001] 방향으로 하였다.

정확한 c-축은 편광현미경의 간섭 무늬를 확인하여 결정하였다. 즉, c-축에 수직한 시편을 연마한 다음 편광현미경으로 conoscope 상을 관찰하면 Fig. 1과 같이 관측된 간섭무늬의 melatope 점이 하나인 일축성임을 알 수 있어 KLN 결정이 일축성 결정계에 속하는 물질임을 확인하였다. 또한 X-선 회절장치(Rigaku, GDX-1193A, JPN)를 사용하여 KLN 결정의 회절무늬임을 확인하였고, 면지수를 결정하여 격자상수(lattice parameter)를 계산하였다. X-선 회절실험은 Ni 필터를 끼운 Cu 타켓을 사용하였고 전압과 전류의 크기는 각각 30 kV와 20 mA이다. 측정각의 범위는 $2\theta = 10^\circ \sim 70^\circ$의 범위로 0.01° 간격으로 연속적으로

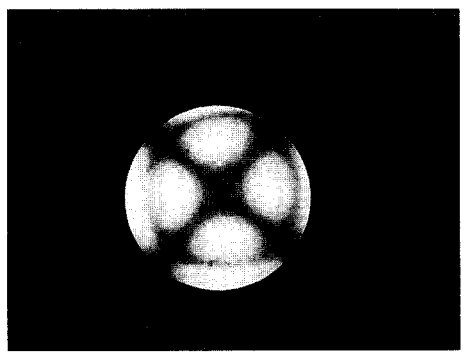


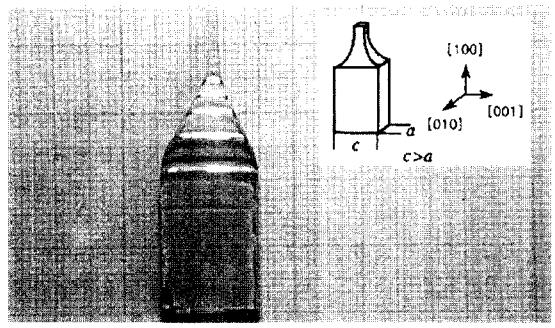
Fig. 1. Conoscope image of KLN crystal along c-axis.

측정하였다. UV-VIS 영역에서 광투과 스펙트럼은 분광광도계(Varian, Cary5E, Australia)를 이용하여 실온에서 측정하였으며, IR영역에서의 광투과 스펙트럼은 FT-IR 분광계(Mattson, 5000, USA)를 이용 측정하였다. 유전적 특성을 조사하기 위한 시료는 편광현미경으로 c-축을 확인하여 두께 0.5~1 mm 정도의 c-plate를 만들어 표면을 연마한 후 은전극판을 형성하였다. 형성된 전극판은 잔류 stress를 없애기 위해 400°C에서 2시간 정도 공기 중에서 가열하였다. 온도에 따른 유전상수는 Impedance-Gain/Phase Analyzer(Hewlett-Packard, 4194A, U.S.A)를 사용하여 10 kHz의 주파수에서 측정하였다. 측정온도는 실온에서 700°C까지이고 2°C씩 증가할 때 마다 측정값을 기록하였고 시간에 따른 온도상승율은 1°C/min 정도로 유지하였다. 온도를 올리기 위한 장치는 실리코니트를 발열체로 하는 전기로를 제작하여 실험에서 원하는 온도 상승률을 유지할 수 있었다.

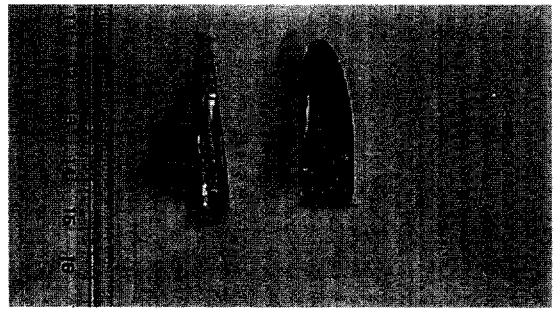
3. 결과 및 고찰

$LiNbO_3$의 성장시 인상속도가 3 mm/h에서도 잘 성장되었으나 $K_xLi_{(1-x)}NbO_3$ 혼합결정은 $LiNbO_3$ 단결정을 성장시킬 때와 비슷한 인상속도에서는 제대로 단결정이 형성되지 못하고 다결정 상태가 되거나 균열이 크게 형성되었다. KLN 단결정은 0.5~1.2 mm/h의 낮은 인상속도 및 10~30 rpm의 회전속도에서 양질의 결정을 얻을 수 있었다. KLN 결정을 성장시킬 때 나타나는 균열을 방지하기 위해 상전이 온도를 지날 때 아주 낮은 냉각속도를 유지해 주어야 한다. 이러한 균열은 성장 축 방향과도 밀접한 관계가 있으며 c-축 방향으로 성장이 잘되는 반면 이 방향으로 균열이 쉽게 생긴다. 따라서 많은 경우 성장 축의 방향을 바꾸어서 성장을 시키기도 한다. 본 실험에서도 c-축 방향의 성장 외에 a-축 방향으로도 성장시켰고 Fig. 2는 성장된 결정의 사진이다. 상대적으로 성장의 속도는 c-축에 비해 늦지만 균열을 많이 줄일 수 있었다. 성장된 결정의 모양도 축 방향에 따라 다르다. c-축으로 성장된 결정은 원통형 또는 사각형의 모양을 하고 있지만 a-축 방향으로 성장시킨 단결정은 판상을 하고 있다. c-축으로 성장된 결정은 직경 10~30 mm, 길이는 30~40 mm 정도이고, a-축으로 성장된 결정은 5×20×40 mm^3으로 엷은 노란색(pale yellow)을 띄고 있으며 투명하다. Fig. 2는 성장된 결정의 사진으로 a-축으로 성장된 판상의 결정은 c-축으로 성장된 원통형의 결정과 달리 (100), (001) 및 (110) 등의 뚜렷한 면 방향을 볼 수가 있다.

결정을 성장시키기 위하여 만든 원료분말(starting composition)과 실제로 성장된 여러 가지 결정에서 K와 Nb의 조성 변화를 알기 위해 성장된 결정을 SEM-EDX로 성분



(a)



(b)

Fig. 2. (a) KLN crystal growth along a-axis. (b) KLN crystal growth along c-axis.

분석을 하였고 이 결과를 Table 1에 Nb의 함량에 대한 K의 함량의 비로 나타내었다. K/Nb의 비를 조사한 이유는 KLN 결정에서 Nb와 K의 함량에 따라 물성의 변화가 크게 나타나고 있고 K/Nb의 비에 따른 성장된 결정의 물성과 비교하기 위해서이다. 이 K/Nb의 비는 각 시료에서 세 부분을 정하여 측정된 값의 평균으로 Nb의 함량을 100 %

Table 1
KLN crystals grown in $K_xLi_{(1-x)}NbO_3$(x = 0.4~0.6)

원료분말 조성의 K의 몰함량	성장된 결정의 일련번호	성장된 결정의 K/Nb의 비
0.4	Cz0501	0.000
	Cz0515(7차 성장)	0.363
	Cz0607(9차 성장)	0.423
0.5	Cz0710	0.431
	Cz0715	0.426
	Cz0730	0.491
0.6	Cz0922	0.495
	Cz0925	0.457
	Cz0929-1(상)	0.431
	Cz0929-2(중)	0.454
	Cz0929-5(하)	0.483
	Cz1007	0.523
	Cz1020	0.462

로 한 K의 몰함량비이다. Table 1의 결과에 의하면 x = 0.4의 조성에서 첫 번째 결정의 성장에서는 potassium이 거의 나타나지 않았다. 그러나 원료분말을 보충하면서 성장시키면 성장회수가 거듭될수록 K의 농도가 점차 증가하는 결정이 성장되었으며, 이 결과는 도가니에 남은 원료에서 K의 농도가 높아져 결국 $x > 0.4$의 상태에서 potassium이 포함된 결정이 성장되었고 7차 및 9차 성장에서는 K/Nb의 비가 각각 0.363 및 0.423으로 조사되었다. 그리고 $0.5 \leq x \leq 0.6$의 조성비에서는 potassium이 두드러지게 나타나고 있으며, 성장된 여러 결정에 따라 조금씩 차이를 보이고 있다. 원료분말 성분이 x = 0.5인 경우, 성장된 결정에서는 0.426에서 0.491 사이에 있으며, x = 0.6인 경우 0.431에서 0.523 사이에 있다. 특히, x = 0.6의 조성에서 성장된 결정의 길이가 약 35 mm인 Cz0929 결정에 대해 결정의 부위에 따른 조성 성분을 조사하였으며, 성장된 부위에 따라 성분의 비가 다름을 알 수 있다. 성장된 결정의 상단부인 경우 potassium 양이 상대적으로 적게 나타나지만 중간 또는 하단부로 갈수록 potassium 양이 증가하는 모습을 보이고 있다. 요약하면 $0.5 \leq x \leq 0.6$ 조성 내에서 K/Nb의 비가 0.426에서 0.523 사이의 값으로 나타났으며, 성장된 결정 부위에 따라서도 K/Nb의 비가 다르고 성장에 따라 K/Nb의 비가 증가하는 것으로 나타났다.

Fig. 3은 HF와 HNO_3를 1 : 2의 비로 혼합한 용액에서 부식시킨 KLN 단결정의 (100)면과 (001) 면의 모습을 나타낸 사진이다. 두 면에 뚜렷하게 다른 부식 모습을 볼 수 있다. (001) 면의 부식 무늬에서 정사각형의 뚜렷한 무늬를 볼 수 있는 반면, (100) 면은 직사각형의 무늬를 볼 수 있고 c-축 방향과 나란하게 배열되어 있음을 알 수 있다. 성장된 결정은 편광현미경의 일축성 무늬와 부식 무늬(etch pit)로부터 정방정계(tetragonal)임을 알 수 있다.

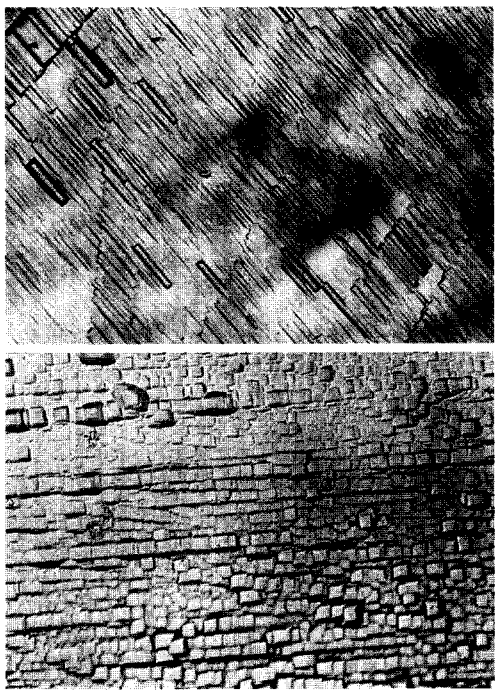


Fig. 3. The etching pattern of KLN crystal (100) (above) and (001). (a photograph 400 μm in width).

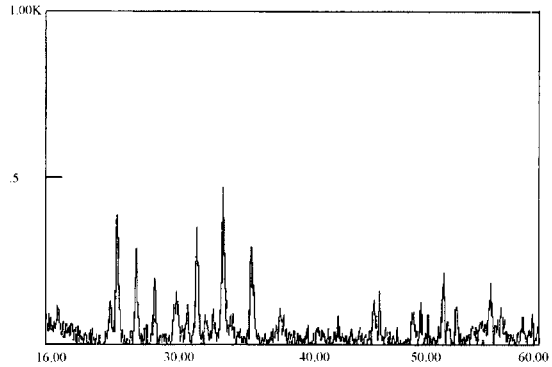


Fig. 4. The X-ray powder diffraction pattern of KLN crystal.

성장된 KLN 결정을 분말로 만든 후 X-선 회절무늬를 Fig. 4에 나타내었고 이 회절 무늬로 면지수를 결정하여

Table 2
The Miller Index of KLN crystal

2θ	h	k	l	I/I_0	d
17.10	2	1	0	21	5.181
22.47	3	1	0	58	3.951
23.95	0	0	1	30	3.710
24.19	1	1	1	46	3.676
25.65	3	2	0	64	3.468
27.62	2	1	1	54	3.225
28.62	4	0	0	22	3.116
29.42	4	1	0	65	3.033
30.19	3	3	0	22	2.957
31.04	3	0	1	24	2.878
31.76	3	1	1	100	2.815
32.49	4	2	0	30	2.753
34.22	3	2	1	70	2.618
36.81	4	0	1	27	2.439
37.16	4	1	1	19	2.416
42.04	5	3	0	19	2.146
45.75	6	2	0	19	1.981
48.63	6	3	0	30	1.870
50.02	2	2	2	18	1.821
51.47	7	1	0	43	1.773
52.70	3	2	2	27	1.735
54.09	6	3	1	17	1.693
54.84	4	1	2	26	1.672

격자상수를 계산하였다. Cohen의 최소자승법을 이용하여 정방정계에 대한 외삽함수에서 KLN 단결정의 격자상수를 구하였고, Bragg 법칙과 면간거리의 식을 조합하면 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\sin^2\theta = \lambda^2\frac{(h^2+k^2)}{4a^2} + \lambda^2\frac{l^2}{4c^2}$$

여기서 a와 c는 실제의 격자상수이고 λ는 X-선의 파장이다. 이 때 결정된 면지수 h, k, l은 모든 회절선에 대하여 실험으로부터 구한 $\sin^2\theta$(obs)와 이론적인 식으로부터 계산된 $\sin^2\theta$(calc)의 차이 $\Delta\sin^2\theta$를 최소화하여 결정한다[25]. 실온에서 결정된 KLN 단결정의 관측 가능한 회절각에 대한 면지수를 Table 2에 나타내었다. KLN 결정의 격자상수는 a = 12.500 Å, c = 3.996 Å, 단위세포의 부피 V = a^2c = 624 Å^{3}이며, 이미 알려진 결과와 잘 일치하고 있다[18, 21].

Fig. 5(a)는 KLN 단결정의 UV-VIS 영역에서 광 투과 스펙트럼을 나타낸 그림이다. 이 그림에서 보는 것 처럼 KLN 단결정은 가시광영역에서 높은 투과를 가지고 있다. 투과의 끝단은 370 nm 근처이고 약 400 nm의 파장에서 급격하게 증가하고 있고, 근 적외선 영역에서의 투과도는 약 75 % 정도이다[17, 20]. 그리고 Fig. 5(b)는 IR영역에서 광투과 스펙트럼의 경우 3,500 cm^{-1} 근처에서 변화를 보이는데 이것은 KLN 결정에 결정성장 도중 전하보상을 위해 수소 불순물이 포함되어 나타나는 O-H 신축진동이 있음을 의미하고 Kang 등의 결과[26]와 유사하다.

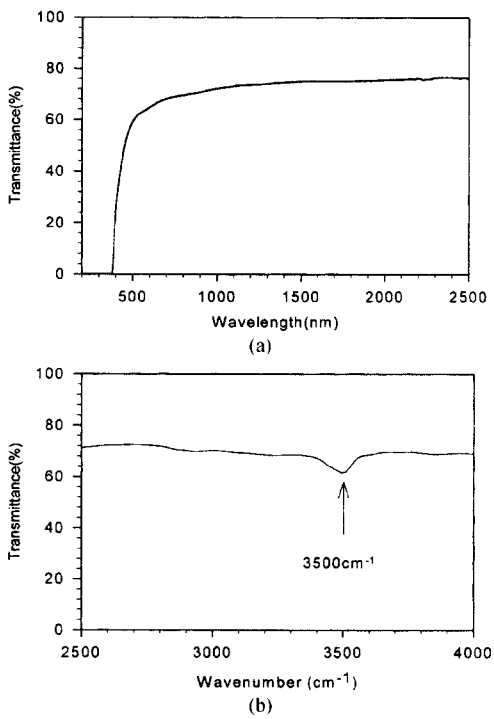


Fig. 5. (a) Transmittance spectrum of KLN crystal in UV-VIS region. (b) Transmittance spectrum of KLN crystal in IR region.

온도에 따른 유전완화 현상을 조사하기 위해 x = 0.4, 0.5와 0.6에서 성장된 단결정 중에서 Cz0607, Cz0710 및 Cz0929-2 시료를 선택하였고 각각 KLN(4), KLN(5)와 KLN(6)로 구분하였다. Fig. 6는 10 kHz의 주파수에서 실온 이상 700°C까지 측정한 KLN 결정의 유전상수 실수부를 각각 나타내었다. 성장된 결정은 몸체의 길이가 약 20 mm이며 몸체의 중간 부위를 사용하여 상전이 온도를 확인하였다. 상전이 온도는 KLN(5) 단결정은 420°C, KLN(6) 단결정은 493°C로 나타났으나 KLN(4) 결정은 뚜렷한 상전이 온도를 확인하기에 어렵다. KLN(5) 결정은 일반적으로 알려진 KLN 결정의 상전이 온도 420~430°C와 유사한 반면 KLN(6) 결정은 약간 높지만 최근의 보고에 의하면 화학량론적(stoichiometric) 성분 구성에 가까울 경우, 상전이 온도는 높고 상전이 온도 근처의 상전이 특성이 날카로운 피이크를 보인다는 결과와 잘 일치하고 있다[26]. 이러한 결과 즉 이 결정이 갖는 상전이 온도와 유전상수의 완만함(broadness) 정도가 서로 다른 것은 결정의 성분 변동(compositional fluctuation)과 확산 상전이(diffuse phase transition, DPT) 특성 때문이라고 알려져 있다[10, 11]. 즉, 상전이 온도가 낮은 KLN(5) 결정은 완만하게 나타나는 DPT 특성을 볼 수 있고, 유전상수의 최고점에서의 유전상수의 크기도 작다. 반면 KLN(6) 결정은 상전이 온도 부근에서 유전상수가 크고 뚜렷한 강유전 이상을 가지며

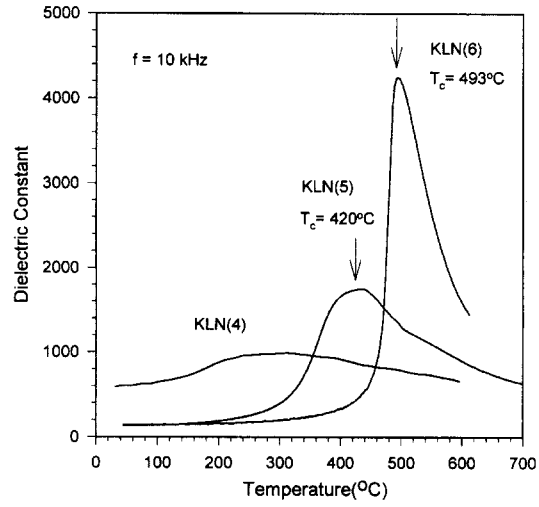


Fig. 6. Temperature dependence of relative dielectric constant along c-axis.

상전이 온도의 영역은 좁게 나타났다. 이와 같은 온도에 따른 유전 특성은 Scott 등[11]과 Nagai 등[12]의 결과와 유사한 결과를 보이고 있다.

현재까지 연구된 바에 의하면 KLN 결정은 Nb_2O_5의 함량에 따라 phase I, II와 III의 세부분으로 나눌 수 있다[11, 12]. Phase I은 Nb_2O_5양이 51~55 mol% 사이에 있고 강유전 특성을 가지며, 이 때 상전이 온도가 540°C~326°C로 바뀐다. Phase II는 Nb_2O_5의 양이 55~68 mol% 사이로 유사정방정계(pseudo tetragonal) - 실제로 사방정계(orthorhombic) - 인 구조를 가지고 강유전체가 아니며, K_2O의 양이 17~28 mol%이고 Nb_2O_5의 양이 63~73 mol% 이면 이 결정은 phase III에 속한다. 따라서 본 실험의 결과 Table 1과 Fig. 6의 상전이 온도를 Scott 등[11]과 Ikeda 등[12]의 Nb_2O_5의 함량에 따른 상전이 온도의 결과를 참조하면 493°C, 420°C의 상전이 온도를 갖는 KLN(6)와 KLN(5) 시료는 Nb_2O_5의 함량이 51~55 mol%인 범위에 있는 phase I에 해당하고 KLN(4) 결정은 Nb_2O_5의 함량이 55 mol% 보다 많은 phase II에 속하는 것으로 볼 수 있다. 또 강유전 특성을 갖는 KLN(5)와 KLN(6)은 실온 근처에서 130~140 정도의 유전상수를 갖지만 이에 비해 KLN(4)는 4배 이상 큰 값인 600에 해당하는 유전상수를 갖고 있어 뚜렷한 차이를 볼수 있다.

$0.4 \le x \le 0.6$의 조성에서 성장된 결정은 온도에 따른 유전상수 변화와 상전이 온도 부근에서 유전상수변화의 완만한 정도가 다른 등 조금씩 다른 특성을 나타내었다. 이러한 결과는 텅스텐 브론즈 구조를 갖는 물질은 구성성분의 변화에 따라 열적인 특성 뿐 아니라 여러 가지 물성에 변화가 나타나는 것으로 알려져 있다[4]. $0.4 \le x \le 0.6$의 조성비에서 성장된 결정은 구조적으로는 텅스텐 브론즈 형의 $K_3Li_2Nb_5O_{15}$ 결정이 성장되었으나, 결정성장의 조건에 따라서 자리를 채우는 K^+ 이온과 Nb^{5+} 이온의 양이 다르다. 따라서 A_1과 A_2 자리를 점유하고 있는 K^+ 이온과 B_1과 B_2의 자리를 점유하고 있는 Nb^{5+} 이온의 특성으로 인하여 상전이온도와 상전이온도 부근에서 유전상수변화의 완만한 정도가 다르게 나타났고, Nb_2O_5의 함량이 증가함에 따라 더 완만해지는 것으로 나타났다. 또한 온도에 따른 유전상수의 상전이가 완만한 특성을 보이는 것은 이 결정에서 K와 Nb의 배열이 부분에 따라 다른 질서를 가진 조성의 미소 변동 때문에 나타나는 결과로 해석될수 있다[27-29].

4. 결 론

KLN 단결정을 $K_xLi_{(1-x)}NbO_3$의 화학식의 $x = 0.4$~0.6에서 Czochralski 결정성장법으로 성장시켰다. 적절한 조건은 성장온도 1040°C, 인상속도 1 mm/h와 종자봉의 회전속도 10~30 rpm에서 양질의 결정을 성장시킬 수 있었다. 편광현미경상의 일축성 무늬와 (001) 면에서 정사각형의 뚜렷한 부식무늬를 확인할 수 있어 정방정계에 속함을 알 수 있었고 X-선 회절에서 격자상수는 $a = b =$ 12.500 Å, $c = 3.996$ Å로 계산되었다. 성장된 결정은 성분구성에서 차이가 있었지만 대체로 $x = 0.5$와 0.6 성장된 결정은 강유전 특성을 갖는 KLN 결정임을 유전상수 측정으로 확인 할 수 있었다. 420°C에서 상전이 온도를 갖는 KLN(5) 결정은 확산상전이(diffuse phase transition) 특성을 보이고 493°C의 높은 상전이 온도를 갖는 KLN(6) 결정은 날카로운 유전특성을 보였다.

감사의 글

본 연구는 부산대학교 유전체물성연구소를 통한 한국과학재단 우수연구센터 지원금과 한국학술진흥재단의 학술연구비(1998-15-D00103)에 의하여 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

[1] T. Mitsui, Landolt-Börnstein New Series ferroelectrics and related substances, K.-H. Hellwege, Ed., Group III/Vol. 16 (Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 1981) p. 170.
[2] E. Nakamura, Landolt-Börnstein New Series ferroelectrics and related substances, O. Madelung, Ed., Group III/Vol. 28 (Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York London Paris HongKong, 1990) p. 116.
[3] Tadashi Shiosaki, Masatoshi Adachi, Akira Kawabata, Thin Solid Films 96 (1982) 129.
[4] Yuhuan Xu, Ferroelectric Materials and their Application (North-Halland, 1991). Chap. 6.
[5] Hiroshi Takeuch, Kunio Yamashita, Appl. Phys. Lett. 37 (1980) 996.
[6] M. Adachi, A. Kawabata and F. Takeda, Jpn. J. Appl. Phys. 30 (1991) 2208.
[7] Yataka Uematsu, Shigenao Koide, Jpn. J. Appl. Phys. 9 (1970) 336.
[8] M. Adachi, T. Shiosaki and A. Kawabata, Ferroelectrics 27 (1980) 89.
[9] R.R. Neurganonkar and W.K. Coty, J. Opt. Soc. Am. 3 (1986) 274.
[10] L.G. Van Uitert, S. Singh, H.J. Levinstein, J.E. Geusic and W.A. Bonner, Appl. Phys. Lett. 11 (1967) 161.
[11] B.A. Scott, E.A. Giess, B.L. Olson, G. Burn, A.W. Smith and D.F. O'Kane, Mat. Res. Bull. 5 (1970) 47.

[12] T. Nagai and T. Ikeda, Jpn. J. Appl. Phys. 12 (1973) 199.
[13] T. Ikeda and K. Kiyohashi, Jpn. J. Appl. Phys. 9 (1970) 1541.
[14] R.R. Neurgaonkar, W.K. Cory, J.R. Oliver and L.E. Cross, Mat. Res. Bull. 24 (1989) 1025.
[15] Masatoshi Adachi, Minoru Hori, Tadashi Shiosaki and Akira Kawabata, Jpn. J. Appl. Phys. 17 (1978) 2053.
[16] Masathshi Adachi, Tadashi Sniosaki and Akira Kawabata, Jpn. J. Appl. Phys. 18 (1979) 193.
[17] S. Youting, Z. Daofan, L. Hongbin, Z. Tang, F. Feidi, Y. Changxi, Z. Yong and W. Xing, J. Crystal Growth 194 (1998) 379.
[18] H.R. Xia, L.J. Hu, J.Q. Wei, J.Y. Wang and Y.G. Liu, Cryst. Res. Technol., 32 (1997) 2.
[19] F.W. Ainger, J.A. Beswick, W.P. Bickley, R. Clarke and G.V. Smith, Ferroelectrics 2 (1971) 183.
[20] B.M. Jin, A.S. Bhalla and J.N. Kim, Ferroelectrics 157 (1994) 221.
[21] S.C. Abrahams, H.J. Levinstein and J.M. Reddy, J. Phys. Chem. Solids, 27 (1966) 1019.
[22] I.G. Ismailzade, V.I. Nesterenko and E.A. Il'Yasov, Sov. Phys. Crystallogr. 18 (1973) 114.
[23] T. Karaki, K. Miyashita, M. Nakatsuji and M. Adachi, Jpn. J. Appl. Phys. 37 (1998) 5277.
[24] Zhiming Chen, Masanobu Tago, Masatoshi Adachi and Akira Kawabata, Ferroelectrics 196 (1997) 265.
[25] B.D. Cullity, Elements of X-ray Diffraction (Addison Wesley, USA, 1978) Chap 10.
[26] G.Y. Kang and J.K. Yoon, J. Crystal Growth, 193 (1998) 615.
[27] 고재석, 김연중, 최성원, 신영호, 응용물리 5 (1992) 69.
[28] 주효석, 김유민, 박광서, 새물리 33 (1993) 374.
[29] 김진수, 백현호, 김정남, 새물리 36 (1996) 602.