

Electrooptic 물질 KTiOPO_4 (KTP)의 핵자기공명 연구

한정관 · 오동근 · 이창훈 · 이철의*

고려대학교 물리학과, 서울 136-701

김정남 · 김성철

부산대학교 유전체물성연구소, 부산 609-735

(1996년 6월 14일 받음, 1996년 10월 14일 최종수정본 받음)

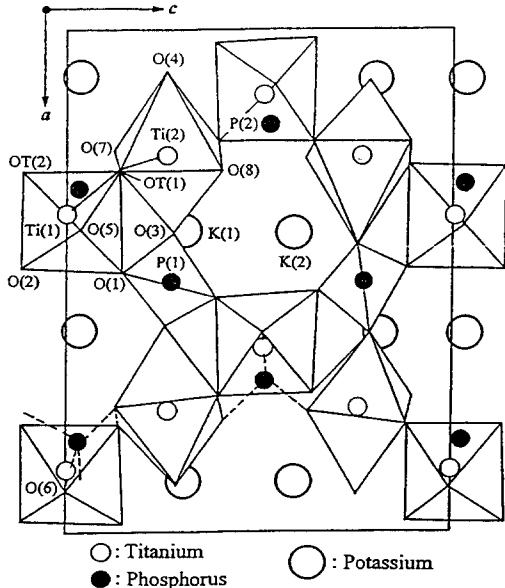
Electrooptic 물질 KTiOPO_4 (KTP)에 대하여 ^{31}P 핵자기공명을 수행하였다. 17.9 MHz의 공명 주파수에서 77-390 K 온도 범위에서의 스핀-격자 완화 시간(T_1) 측정으로부터 전도 기구의 변화에 따른 두 개의 상전이를 관측하였으며, 이에 따른 각 상에서의 활성화 에너지를 구할 수 있었다.

I. 서 론

KTiOPO_4 (KTP)는 1951년 Ouvard에 의해 최초로 보고되었고[1], 그 후 x-선 실험[2]과 Raman 산란 실험[3] 등을 이용한 물질 구조 연구가 수행되었으며, 그 결과 Fig. (1)과 같은 구조를 가짐이 알려지게 되었다[4]. 이 물질에 대한 특성으로서 1.06 μm 의 파장영역에서 2차 조

/ cm^2)가 밝혀졌다[5, 6]. 또한 Bierlein 등에 의해 1-10 MHz 영역에서 압전 공명 현상이 관측되었고[7], 1 kHz 이하 영역에서 Debye 형의 완화 현상이 보일 것이라는 주장이 제기되었다. Shaldin 등은 200 K 이하에서 초전 효과(pyroelectric effect)를 관측하였으며[8], 특히 80 K 근처에서 자발 분극량 ΔP_s ($1.8 \times 10^{-2} \text{ C/cm}^2$)가 최대값을 갖고, 200 K에서는 초전 효과가 급속히 감소하며 off-pyroelectric 전류가 흐름을 관측하여 이 온도에서 KTP의 초이온 상전이를 제안하였다. 순수한 결정 KTP에 대한 상온과 저온에서의 Raman 산란과 적외선 반사도 측정에서는 특별한 사슬인 Ti-O 결합이 강력한 광학 비선형성에 기여함이 알려지게 되었다. 그리고 열-전기 실험을 통하여는 200 K 이하의 온도에서는 전자가, 200에서 300 K 사이에서는 K^+ 이온이, 그리고 300 K 이상에서는 큰 폴라론이 전하 운반자로 알려져 있다[9, 10].

위와 같이 KTP의 여러가지 물리적인 성질에 대하여 많은 연구가 진행되어 왔으나, 특히 물질의 미시적 특성을 밝힐 수 있는 핵자기공명(NMR)을 통한 상전이나 전도 기구(conduction mechanism) 등에 대한 연구는 아직까지도 거의 이루어지지 않고 있다. 이에 본 연구에서는 KTP계의 ^{31}P 원자핵에 대하여 넓은 온도 범위에서 핵자기공명 측정을 통하여 스핀-격자 완화시간에 반영되는 전하 운반자들의 동력학을 조사함으로써 이 물질의 미시적 환경과 전도 기구를 연구하고자 한다.



a-c 평면에서 본 KTP의 구조

Fig. 1. KTiOPO_4 의 결정 구조.

화파가 발생하는 우수한 비선형광학 특성과 빛의 에너지 손실이 적은 높은 광손상 문턱 에너지(약 150 MW

II. 실험방법

실험실에서 자체 제작한 펄스 핵자기공명장치와 Varian 전자석을 이용하여 17.9 MHz의 ^{31}P 핵자기공명 주파수에서 KTP(KTiOPO_4) 시료의 스핀-격자 완화 시간

(T_1)을 반복되는 90도 펄스들 간의 간격을 변화시키며 정상상태(steady-state) 방법으로 측정하였다. 온도 조절을 위하여는 77 K로부터의 저온 영역에서는 Air Product사 제품인 Heli-tran 프로브에 액체질소를 흘려주며 실험을 수행하였으며 상온에서 390 K까지의 고온 영역에서는 실험실에서 제작한 고온 프로브를 사용하였는데, 컴퓨터 interface를 이용하여 온도를 자동으로 조절할 수 있도록 하였다. 이 실험에서 사용된 KTP 시료는 flux법으로 다결정 형태로 성장시켰으며, 측정 주파수 영역에서의 압전 신호를 제거하기 위해 분말형태로 만들어 사용하였다.

III. 이 론

일반적인 핵자기공명 이론에 따르면 스핀-격자 완화비율 $1/T_1$ 은 분광 밀도 $J^{(1)}, J^{(2)}$ 에 의하여

$$\frac{1}{T_1} = C[J^{(1)}(\omega) + J^{(2)}(2\omega)] \quad (1)$$

로 표시되는데 여기서 C 는 대상 핵에 의존하는 상수값이다. 분광밀도 $J^{(q)}$ 는 자기적인 쌍극자-쌍극자 상호 작용의 상관 함수 $G^{(q)}(t)$ 의 푸리에 변환으로 주어진다. 이러한 스핀-격자 완화 시간 (T_1)은 갑작스런 섭동이 일어난 후 평형 상태에 도달하기 위한 핵 스핀 계에서의 세로 완화 시간(longitudinal relaxation time)이며, 분자의 열적 에너지로부터 발생하는 자기 쌍극자들의 상호 작용에 의해 주어진다. 이 때 분자 운동에 대한 상관 시간을 τ 라 하면 ^{31}P 의 NMR 스핀-격자 완화율 $1/T_1$ 은

$$\begin{aligned} \frac{1}{T_1} = & \frac{6}{20} \left(\frac{\mu_0}{4\pi}\right)^2 \frac{\gamma_1^2 \gamma_2^2 \hbar^2}{b^6} \\ & \times \left[\frac{\tau}{1 + (\omega_1 - \omega_2)^2 \tau^2} + \frac{3\tau}{1 + \omega_1^2 \tau^2} \right. \\ & \left. \frac{6\tau}{1 + (\omega_1 + \omega_2)^2 \tau^2} \right] \quad (3) \end{aligned}$$

로 표시된다. 여기서 γ_1 는 자기 회전 비율이고, μ_0 는 진공 중의 투자율, $\omega_i = \gamma_i H$ (H 는 외부 자기장)는 Larmor 주파수이며, $\tau_c = \tau_x \exp(E_a/k_B T)$ 로 표시된다(E_a 는 활성화 에너지). 이로부터 공명주파수와 상관 시간 τ_c 에 따르는 두 극한에서의 스핀-격자 완화 비율은

$$\begin{aligned} \frac{1}{T_1}(\omega, T) \sim & e^{E_a/k_B T}, \quad \omega \tau_c \ll 1 \\ & \omega^{-2} e^{-E_a/k_B T}, \quad \omega \tau_c \gg 1 \quad (4) \end{aligned}$$

로 주어진다.

IV. 결과 및 논의

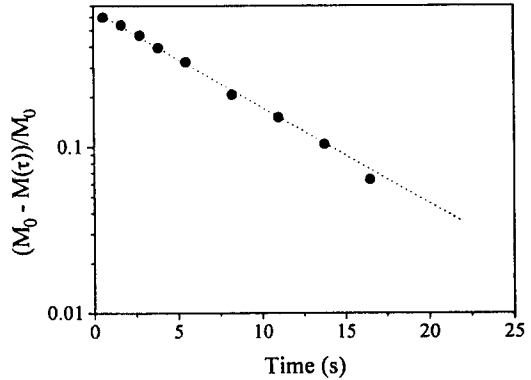


Fig. 2. 상온에서의 시간에 따른 자화값 회복 모양.

Fig. (2)는 상온에서의 시간에 따른 자화값 회복 모양을 보여준다. 이로부터 이 계의 스핀-격자 완화는 통상적인 단일지수함수 형태인 $M(t) = M_0(t)[1 - \exp(-t/T_1)]$ 로 잘 기술됨을 알 수 있으며, 전 측정 온도구간에

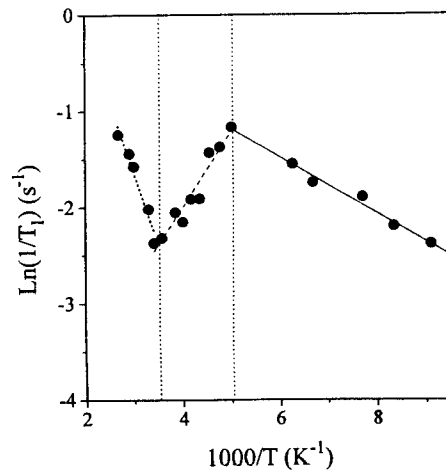


Fig. 3. 온도의 역수($1/T$)에 따른 스핀-격자 완화비율 ($1/T_1$)

서 이에 따라 스핀-격자 완화시간 T_1 을 구할 수 있었다. Fig. (3)에서는 온도의 역수 ($1/T$)의 함수로서의 $1/T_1$ 측정값을 보이고 있다. 이로부터 200 K와 300 K 부근에서 스핀-격자 완화 비율의 기울기의 부호가 바뀌는 것을 볼 수 있으며, 각 온도 구간에서 $\ln(1/T_1)$ 이 직선을 이루고 있음을 볼 수 있다. 이는 각 구간에서 식 (4)의 극한 조건들이 만족됨을 의미한다. 이에 따르면 200 K 이하와 300 K 이상의 온도 구간에서는 $\omega\tau_c \gg 1$, 200-300 K 사이의 온도 구간에서는 $\omega\tau_c \ll 1$ 의 극한 조건이 만족됨을 알 수 있다. 식 (4)에서의 극한 조건의 변화는 각 온도 구간에서의 전도 기구의 변화에 따른 상관시간의 변화에 기인하는 것으로 해석된다.

200 K 이하에서는 전자가 전도기구로 작용하기 때문에 P-P간의 쌍극자 상호 작용에 의한 상관함수만이 T_1 에 기여하게 된다. 또 초이온(superionic) 상전이가 일어나는 200 K와 300 K 사이에서는 K^+ 이온이 전하운반자로 작용하는 것으로 알려졌다으므로 K^+ 이온의 상관시간이 $\omega\tau_c \ll 1$ 의 극한조건을 만족하며, 이 이온들의 운동이 주요 스핀-격자 완화기구로 작용한다고 볼 수 있다. 아울러 300 K 이상의 온도 구간에서는 주요 전하 운반자이며 아울러 주요 스핀-격자 완화 기구인 큰 폴라론이 다시 $\omega\tau_c \gg 1$ 의 조건을 만족함을 의미한다.

식 (4)에 따르면 각 온도 구간에서의 $1/T_1$ 의 기울기로부터 활성화 에너지 E_a 의 값들을 구할 수 있다. 이에 따라 구한 활성화 에너지는 200 K 이하 온도에서 25 meV였고, 200-300 K에서는 70 meV, 그리고 300 K 이상에서는 116 meV로 나타났다. 이는 각 온도 구간, 즉 각 상에서의 주요 전하 운반자들의 유효질량의 변화에 따른 것으로서, 들뜨는 데 필요한 열적 에너지의 크기의 변화를 보여준다.

V. 요 약

본 논문에서는 새로운 electrooptic 물질인 KTP에 대하여 17.9 MHz에서 수행한 ^{31}P 핵자기공명 실험 결과를 논의하였다. 이 물질에 대한 첫 핵자기공명 연구 중의 하나인 본 연구에서는 스핀-격자 완화비율($1/T_1$) 및 상관

시간의 변화로부터 전도 기구 변화에 따른 두 개의 상전이, 즉 200 K 부근에서의 초이온 상전이 및 300 K 부근에서의 큰 폴라론 형성 상전이를 확인할 수 있었다. 그리고 각 상에서의 활성화 에너지로서 저온상으로부터 고온상까지 각각 25 meV, 70 meV, 그리고 116 meV의 값들을 얻을 수 있었다.

감사의 글

이 연구는 1995년도 교육부 신소재 분야 연구 지원에 의해 이루어졌으며 이에 감사 드립니다.

*Corresponding author.

참 고 문 헌

- [1] L. Ouvard, Gmelin Handbook, 41 (1951).
- [2] R. Masse and J. C. Grenier, Bull. Soc. Mineral. Crystallogr. **94**, 437 (1971).
- [3] G. A. Massey, T. M. Loehr, L. J. Willis, and J. C. Johnson, Appl. Opt. **19**, 4136 (1980).
- [4] B. Mohamadou, G. E. Kugel, F. Brehat, B. Wyncke, G. Marnier, and P. Simon, J. Phys. Condens. Matter **3**, 9489 (1989).
- [5] F. C. Zumsteg, J. D. Bierlein, and T. E. Gier, J. Appl. Phys. **47**, 4980 (1976).
- [6] D. K. T. Chu and H. Hsiung, Appl. Phys. Lett. **61**, 1766 (1992).
- [7] J. D. Bierlein and C. B. Arweiler, Appl. Phys. Lett. **49**, 917 (1986).
- [8] Yu. V. Shaldin and R. Poprawski, J. Phys. Chem. Solids **51**, 101 (1990).
- [9] V. D. Antsignin, V. A. Gusev, V. N. Semenenko, and A. M. Yurkin, Ferroelectrics **143**, 223 (1993).
- [10] B. C. Choi, J. B. Kim, and J. N. Kim, Ferroelectrics **155**, 183 (1994).

NMR Study of the Electrooptic Material KTiOPO_4 (KTP)

J. K. Han, D. K. Oh, C. H. Lee, and Cheol Eui Lee*

Department of Physics, Korea University, Seoul 136-701

J. N. Kim and S. C. Kim

Research Center for Dielectric and Advanced Matter Physics,

Pusan National University, Pusan 609-735

(Received 14 June 1996, in final form 14 October 1996)

We have carried out a ^{31}P nuclear magnetic resonance (NMR) study on the electrooptic material KTiOPO_4 (KTP). From the spin-lattice relaxation time (T_1) measurements at 17.9 MHz in the temperature range 77-390 K, two phase transitions associated with the change of the dominant charge carriers were observed and the activation energies were obtained in each phase.

*Corresponding author.