

Fe³⁺ 불순물이 첨가된 LiTaO₃ 단결정에서의 전자 상자성 공명 연구

민성기 · 염태호* · 이수형

청주대학교 응용과학부, 충북 청주시, 360-764

이명규 · 신현권

연세대학교 신소재공학부, 서울특별시, 120-749

유영문 · 김태훈

광주 광기술원, 광주 500-210

유성초

충북대학교 물리학과, 충북 청주시, 361-763

(2003년 6월 5일 받음, 2003년 8월 10일 최종수정본 받음)

Czochralski 방법으로 성장된 정비조성 LiTaO₃ 단결정내에 불순물로 첨가되어 있는 Fe³⁺ 이온에 대하여 상온에서 전자 상자성 공명(EPR: Electron Paramagnetic Resonance) 실험을 실행하였다. X-band(9.447 GHz) 스펙트로미터를 사용하여 Fe³⁺ 이온에 대한 공명 흡수선을 결정학적 주평면에서 시료를 돌려가면서 자기장을 가하여 각도의존 데이터를 얻었다. 이렇게 얻은 공명 자기장을 유효 스핀하밀토니안을 사용하여 분광학적 분리인자 g 및 영자기장 갈라지기(ZFS: Zero Field Splitting) 상수 $b_2^0 (=D)$ 를 계산하였다. 분석결과 정비조성으로 성장시킨 LiTaO₃ 단결정에서 얻은 Fe³⁺ 공명중심은 기존에 발표된 congruent 조성으로 성장시킨 단결정의 것과는 다른 것으로 밝혀졌다. 또한 Fe³⁺ 이온에 관한 온도의존 공명 흡수선을 분석한 결과 실험 온도 구간에서는 LiTaO₃ 단결정의 어떠한 상변화도 없는 것으로 나타났다.

주제어 : 강유전체, LiTaO₃ 단결정, 전자 상자성 공명, 영자기장 갈라지기

I. 서 론

LiTaO₃와 LiNbO₃ 결정은 강유전성, 압전성, 광전특성을 갖고 있기에 응용성에서 매우 흥미있는 물질들이다. 특히 비대칭성 특유의 성질인 압전성을 이용한 표면탄성파(SAW: Surface acoustic wave)필터는 1980년대에 LiTaO₃가 가정용 텔레비전에 쓰여짐으로써 실용화되었다[1]. 극히 일반화된 진동자로서 시계에 이용된 인공합성 수정이 이제까지는 유일하게 실용화된 결정이었지만 휴대용 전화 등의 고주파 부품으로서 강유전체인 LiNbO₃, LiTaO₃가 현재 가장 주목받고 있으며 또한 수요도 늘 것으로 전망된다.

결정에 강한 빛을 쬐이면 결정 내부에 전하 분포가 생겨서 굴절률이 변하는 현상을 포토리프랙티브(PR: Photorefractive)라고 한다. 이 현상은 1960년대에는 광손상(optical damage) [2]이라고 불렀는데 강유전체 전기광학결정인 LiNbO₃에서 처음으로 발견된 후 여러 가지 전기광학 결정이나 비선형광학 결정에서도 관측되었는데 이는 결정 응용에 매우 심각한 문제였다. 이 현상을 적극적으로 이용한 체적위상 홀로그래프의

형성이 보고되어 현상이 불필요한 실시간 홀로그래프 기록 매질로 관심을 끌었다[3-5]. 이런 체적위상 홀로그래프 저장 방법에서 사용하는 광굴절 효과는 천이 금속 같은 불순물의 존재와 상관관계를 갖고 있다[2]. LiTaO₃와 LiNbO₃에서 불순물의 위치에 관한 정보는 강유전체에서 비선형효과를 이해하는데 중요한 의미를 갖는다. 특히, Fe³⁺는 광굴절 효과에 대한 가장 큰 효과를 보이는 불순물이다[6-8]. 광굴절 효과에 대해 더 많은 이해를 하기위해 LiTaO₃와 LiNbO₃에서 불순물 Fe³⁺의 결함구조에 대한 정확한 지식이 필요하다. 미세구조에서 광굴절효과에서의 불순물의 작용에 대한 이해를 하기 위해 격자에서 불순물의 위치를 먼저 알아야 한다.

LiTaO₃는 열에 대한 응력이 크기 때문에 결정육성 도중에 깨지기 쉽고 열전도율이 금속에 비해 작기 때문에 잠열의 방사가 늦다. 따라서 성장도중 형상이 고르지 않은(나사형태) 상태로 육성되는 경우가 생긴다. 그리고 용액의 저성이 높으므로 열대류의 이동이 늦고 결정을 구성하고 있는 원소가 다원소이므로 육성도중 결정내부의 조성 균질화가 어렵다[9]는 점 때문에 LiNbO₃는 많은 연구가 실행되었음에도 불구하고 LiTaO₃는 상대적으로 연구가 미비한 상태이다. 본 연구그룹에서도 그 동안 LiNbO₃ 단결정 물질에 관한 자기공명 연구

*Tel: (043)229-8555, E-mail: thyeom@chongju.ac.kr

로 핵 자기 공명(NMR: nuclear magnetic resonance)[10] 및 EPR 연구[11-13]를 하여왔다. 또한 LiTaO₃ 단결정에 대해서는 핵 자기 공명(NMR: nuclear magnetic resonance) 연구 [10, 14-16]와 Cr³⁺ 이온에 관한 EPR 연구[17, 18] 그리고 영 자기장 갈라지기를 이론적으로 계산한 논문[19, 20]이 있다. 지금까지 LiTaO₃ 단결정 내의 Fe³⁺ 이온에 관한 전자 상자성 공명 연구는 congruent 단결정에 관한 논문[21]만이 H. Sothe 등에 의하여 한편 발표된 것으로 알고 있다.

본 연구에서는 정비(stoichiometric)조성으로 성장시킨 LiTaO₃ 단결정 내에 불순물로 첨가시킨 Fe³⁺ 이온에 관한 전자 상자성 공명 연구를 하였다. 이렇게 정비조성으로 성장시킨 LiTaO₃ 단결정 내의 Fe³⁺ 이온에 관한 실험은 본 연구에서 처음으로 다루어 지는 것으로 알고 있다. 본 실험에서 얻은 공명 자기장을 분석한 결과 정비조성 단결정 내의 Fe³⁺ 공명중심은 H. Sothe 등의 congruent LiTaO₃ 단결정 내의 Fe³⁺ 공명 중심과는 전혀 다른 것임을 알아내었고 이를 비교 설명하였다. 또한 Fe³⁺ 이온에 관한 온도의존 실험을 -160 °C에서부터 상온까지 온도의존 실험을 하였고, 이 온도 구간 내에서 단결정에 대한 상변화가 있는지를 알아보았다.

II. 결정구조 및 실험방법

LiTaO₃는 LiNbO₃와 같은 육방정계 구조를 갖고 있으며 유사한 물리적 특성을 갖고 있다. R3c 공간군(space group)에 속하며 점군(point group)은 3m[22-24]이다. 구조는 육방정계(hexagonal) 구조를 갖고 있으며 단위 세포당 6개의 분자를 갖고 있다. Li⁺ 이온과 Ta⁵⁺ 이온이 3-fold 대칭을 갖고 있는 c-축을 따라 놓여있다. 그리고 O²⁻ 이온은 c-축과 수직한 면에 놓여있다[25-27]. 격자상수는 a = 0.5154 nm, c = 1.3781 nm이다. 강유전체 위상변이는 620 °C이며 녹는점은 약 1560 °C이다[28].

LiTaO₃는 제조시에 정비조성과 congruent 조성 두 가지로 나뉘어 진다. 정비조성은 Li₂O : Ta₂O₅ = 1 : 1의 조성비를 뜻한다. 이 조성용액에서 육성한 결정의 큐리온도는 오래 된 문헌에서는 665 °C, 660 °C ± 10, 630 °C, 618 °C와 같이 일정하게 정해져 있지 않다. congruent 조성은 많은 경우에 다른 비율을 보이고 있지만 Li₂O : Ta₂O₅ = 48.6 : 51.4가 일반적인 물비로 받아들여지고 있다. 이처럼 LiTaO₃의 상세한 상태도의 보고는 아직 없다. 그것은 녹는점이 높기 때문으로 추정된다. LiTaO₃와 같은 결정 구조를 갖고 있는 LiNbO₃ 구조에서는 Li이온과 Nb이온이 산소 8면체 안에 있게 되는데 화학당량 조성인 경우 Li 이온이 1/3, Nb 이온이 1/2 그리고 나머지 1/3은 비어있다[29]. congruent 조성에서는 Li 자리의 94.1 %가 Li로 점유되고 5.9 %가 Nb로 점유되어 있지만 Nb

자리의 95.3 %가 Nb로 나머지 4.7 %는 빈자리로 되어 있으므로 비어있는 Li 사이트는 우선적으로 Nb가 들어가 있다고 알려져 있다[30]. Fe³⁺ 이온이 도핑되는 경우 Fe³⁺ 이온은 Li 자리나 Nb 자리를 더 선호한다[31, 32].

본 실험에서는 Czochralski 방법을 사용하여 정비조성으로 성장시킨 단결정을 사용하였다. 시료를 직육면체로 자른 후 Laue X-선 회절법을 이용하여 결정학적 a-축과 c-축에 수직하게 시료봉을 부착하였다. EPR 실험장치로는 Jeol사(JES-TE300)의 X-band(9.447 GHz) 스펙트로미터를 사용하였다. LiTaO₃ 단결정의 두 결정 주평면(ab, bc 평면)에 대하여 시료를 돌려가며 자기장을 0도에서 180도까지 가하여 상온에서의 공명 신호들을 얻었다. 단결정 시료에 대한 자기장의 방향은 1도 까지 읽을 수 있는 각도기를 장착하여 4도 간격으로 돌려가며 공명 흡수선을 얻었다. 또한 시료의 온도를 -160 °C부터 20 °C까지 변화시켜 가면서 공명 흡수선을 얻었다.

III. 결과 및 논의

Fig. 1은 외부 자기장이 결정학적 주축인 c-축으로 가해졌을 때 얻은 공명 흡수선의 모습이다. 그림에서 1-2, 3-4, 4-5, 5-6 전이는 각각 LiTaO₃ 단결정 내 Fe³⁺ 이온의 |±5/2> ↔ |±3/2>, |±1/2> ↔ |±1/2>, |±1/2> ↔ |±3/2>, |±3/2> ↔ |±5/2> 에너지 준위간의 전이를 나타낸다. 그 이외의 공명 흡수선들은 아직 규명되지 않은 상태이다.

Fe³⁺ (3d⁵, S=5/2) 이온은 S-상태 이온이고, 바닥 다중항이 ⁶S_{5/2}이다. 일반적으로 영자기장 갈라지기는 결정장, 스핀-궤

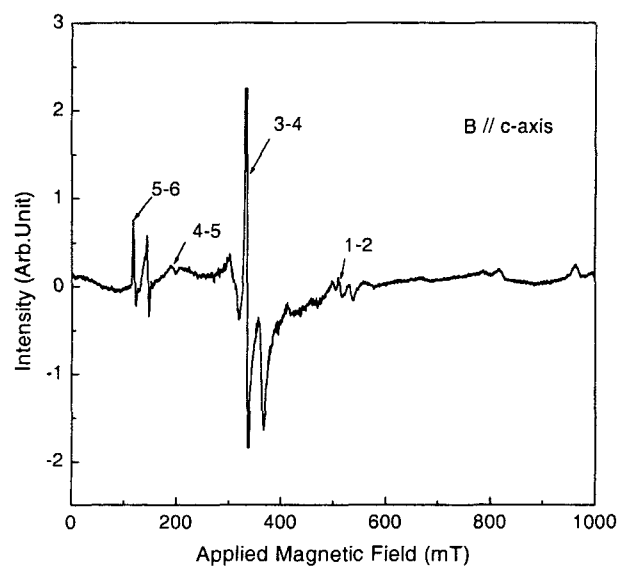


Fig. 1. Typical EPR spectra of Fe³⁺ ion in stoichiometric LiTaO₃ single crystal at room temperature with magnetic field applied to the crystallographic c-axis. The resonance frequency is 9.447 GHz.

도 상호작용, 스핀-스핀 상호작용으로부터 생겨난다. Fe³⁺ 이온의 공명 자기장은 다음의 스핀 하밀토니안으로 계산할 수 있다[33, 34].

$$H = H_Z + H_{ZFS} = \mu_B \mathbf{B} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{S} + \sum B_k^q O_k^q \quad (1)$$

여기서 H_Z 는 Zeeman 상호작용 항, H_{ZFS} 는 영자기장 갈라지기 항을 나타낸다. \mathbf{B} 는 외부자기장이고, μ_B 는 보어 마그네톤 (Bohr magneton), \mathbf{g} 는 분광학적 분리인자, \mathbf{S} 는 전자스핀, B_k^q 는 영자기장 갈라지기 상수(k-rank, q-component), O_k^q 는 스핀 연산자(extended Stevens operators) 이다[35].

스핀하밀토니안 행렬식을 컴퓨터 프로그램[36]을 이용하여 정비조성 LiTaO₃ 단결정 내 Fe³⁺ 이온에 대한 g-값 및 영자기장 갈라지기 상수 D 를 계산하였다. 여기서 $D = 3 B_2^0$ 의 관계를 갖고 있고, 이들 값들은 $g_{xx} = g_{yy} = 1.99$, $g_{zz} = 2.55$, $D = 684 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ 이다. 이 값들은 H. Söthe 등이 발표한 congruent LiTaO₃ 단결정내 Fe³⁺ 이온의 $g = 1.995$ 및 $D = 3300 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ [21]와는 상당히 다른 것을 알 수 있다. 이렇게 차이가 나는 주된 이유로 우리 시료는 정비조성으로 성장시킨 LiTaO₃ 단결정인데 반하여 H. Söthe 등이 실험한 시료는 congruent 조성으로 성장시킨 시료이기 때문이다. congruent 조성 단결정내의 Fe³⁺ 공명 흡수선은 잡음들과 섞여서 구별이 깨끗하지 않았다. 이는 congruent하게 성장시킨 LiTaO₃ 단결정에서 대부분의 Fe³⁺ 이온이 defects 때문에 국소적으로 상당히 불완전하게 위치해 있기 때문으로 설명하였다. 또한 불완전한 결정 구성 때문에 많은 양이온 빈자리가 생겨나게 되어 전하보상 문제가 생기기 때문으로 설명된다. 이에 반하여 본 실험에서 사용한 정비조성으로 성장시킨 단결정에서 얻은 Fe³⁺ 공명 흡수선은 잡음에 비하여 공명선이 날카롭고 명확히 구별이 잘 되었다(Fig. 1 참조). 이는 상대적으로 양이온 빈자리가 적은 결정구조로 결정성이 좋아졌기 때문으로 판단된다.

정비조성 LiTaO₃ 단결정 내의 Fe³⁺ 이온에 관한 온도의존 실험을 -160 °C부터 +20 °C까지 하였다. 그 중에서 $| -3/2 \rangle \leftrightarrow | -5/2 \rangle$ 전이에서 얻은 공명 흡수선에 대한 peak-to-peak 공명 흡수선의 세기를 Fig. 2에 나타내었다. 그림에서 보여주듯이 온도가 내려감에 따라서 공명 흡수선의 세기가 증가하는 것을 볼 수 있는데, 이는 일반적인 현상으로 온도가 내려감에 따라 전이 확률이 증가하기 때문이다. 또한 온도에 따른 공명흡수선의 공명 자기장을 분석한 결과 분광학적 분리인자 g-값 및 영자기장 갈라지기 D-값은 온도에 따라 전혀 변화가 없는 것으로 나타났다. 이는 Fe³⁺ 이온이 들어가 있는 LiTaO₃ 단결정이 실험구간 내의 온도에서 전혀 상변화가 없다는 것을 말해준다. 또한 Fe³⁺ 주변 이온들이 Fe³⁺ 이온에 주는 결정장에도 전혀 변화가 없다는 것을 나타내는데 이는

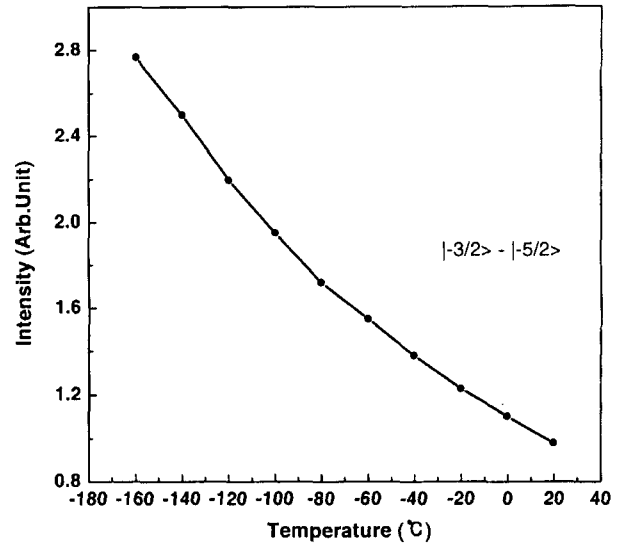


Fig. 2. The variation of relative intensity of EPR spectra for Fe³⁺ ion in stoichiometric LiTaO₃ single crystal as a function of temperature.

온도에 따라 이온들 사이의 거리, 각도 등에 변화가 없다는 것을 말하여 준다. 즉 LiTaO₃ 단결정은 실험한 온도 범위에서는 상당히 안정된 단결정이라는 것을 보여주고 있다.

지금까지의 연구 내용을 종합하면, 정비조성으로 성장시킨 LiTaO₃ 단결정 내의 Fe³⁺ 이온에 대한 전자 상자성 공명 실험을 국내외적으로 처음 실시하여 분광학적 분리인자 g 및 영자기장 갈라지기 상수 $D (= 3B_2^0)$ 를 구하였다. 여기서 얻은 값들은 이 전에 보고된 congruent 조성으로 성장시킨 단결정에서 얻은 상수들과 전혀 다름을 알 수 있다. 이는 정비조성으로 성장시킨 LiTaO₃ 단결정내의 Fe³⁺ 이온 주변의 미세구조가 congruent 조성으로 성장시킨 단결정 내의 Fe³⁺ 이온 주변과는 전혀 다르다는 것을 말하여 준다. 즉 정비조성에서 성장시킨 본 시료의 Fe³⁺ 이온의 공명중심은 congruent 조성으로 성장시킨 시료의 Fe³⁺ 이온과는 다른 공명 중심이라는 것이고, 따라서 시료를 정비조성으로 성장하는 것과 congruent 조성으로 성장시킨 경우에 Fe³⁺ 이온의 광굴절 효과에 미치는 영향이 서로 다르다는 것을 의미한다. 본 연구에서 얻은 Fe³⁺ 이온의 공명 중심에 관한 치환자리 등에 관한 추가적인 연구가 현재 진행 중에 있다. 또한 Fe³⁺ 이온에 관한 온도의존 실험결과 LiTaO₃ 단결정은 실험한 온도 범위 내에서 어떠한 상변화도 없으면 미시적 결정구조의 변화도 없는 것으로 나타났다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 특정기초연구(R01-2002-000-00476-0) 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- [1] 미야자와 신타로, 광학결정, 한국경제신문(1999), 30-31.
- [2] A. Ashkin, et. al. Appl. Phys. Lett. **9**, 72(1966).
- [3] A. P. Pechney, Sov. Phys.-Solid State, **27**, 923(1985).
- [4] D. H. Auston, A. M. Glass, A. A. Ballman, Phys. Rev. Lett. **28**, 897(1972).
- [5] E. J. Lim, M. M. Fejer, R. L. Byer, Electron. Lett. **25**, 174 (1989).
- [6] E. Kratzig, R. Orlovski, Appl. Phys. **15**, 133(1978).
- [7] H. Tsuya, Y. Fujimo, Jpn. J. Appl. Phys. **12**, 1896(1973).
- [8] E. Kratzig, R. Orlovski, Opt. Quant. Elect. **12**, 495(1980).
- [9] 정대식, 노용래, 박병학, 김유성, RIST 연구논문, **8**(1), 137 (1994).
- [10] H. W. Shin, S. H. Choh, T. H. Yeom, and K. S. Hong, J. Korean Phys. Soc., **32**, S662(1998).
- [11] T. H. Yeom, Y. M. Chang, C. Rudowicz and S. H. Choh, Solid State Commun. **87**, 245(1993).
- [12] T. H. Yeom, S. H. Choh, Y. M. Chang and C. Rudowicz, Phys. Stat. Sol. (b), **185**, 409(1994).
- [13] T. H. Yeom, S. H. Choh, Y. M. Chang and C. Rudowicz, Phys. Stat. Sol. (b), **185**, 417(1994).
- [14] 염태호, 조성호, 새물리, 31, 610(1991).
- [15] T. H. Yeom, S. H. Choh, and K. S. Hong, J. Korean Phys. Soc., **25**, 62(1992).
- [16] T. H. Yeom, K. T. Han, S. H. Choh and K. S. Hong, J. Korean Phys. Soc. **28**, 113(1995).
- [17] S. W. Ahn, J. S. Kim, S. H. Choh and T. H. Yeom, J. Korean Phys. Soc. **27**, 535(1994).
- [18] S. H. Choh, T. H. Yeom, and S. W. Ahn, Bull. Mag. Resonance, **17**, 198(1995).
- [19] T. H. Yeom, S. W. Ahn, and S. H. Choh, J. Korean Phys. Soc. **29**, 107(1996).
- [20] T. H. Yeom J. Phys.: Condens. Matter, **13**, 10471(2001).
- [21] H. Sothe, L. G. Rowan, and J-M. Spaeth, J. Phys.: Condens. Matter, **1**, 3591(1989).
- [22] R. L. Barns and J. R. Carruthers, J. Appl. Cryst. **3**, 395(1970).
- [23] S. C. Abrahams, J. M. Reddy, J. L. Bernstein, J. Phys. Chem. Solids **27**, 997(1966).
- [24] A. M. Glass, J. Chem. Phys. **50**, 1501(1969).
- [25] S. C. Abrahams, W. C. Hamilton, J. M. Reddy, J. Phys. Chem. Solids **27**, 1019(1966).
- [26] S. C. Abrahams, P. Marsh, Acta cryst. **B48**, 61(1986).
- [27] S. C. Abrahams, E. Buehler, C. Hmilton and S. J. Laplaca, J. Phys. Chem. Solids **34**, 521(1984).
- [28] C. Y. Chen, K. L. Sweeney and L. E. Hillburton, Phys. Stat. Sol. **81**, 253(1984).
- [29] W. A. Bonner, W. H. Grodbiewicz and L. G. van Uiter, J. Cryst. Growth **1**, 318(1967).
- [30] B. A. Scott, E. A. Giess and D. F. O'kane, Mat. Res. Bull. **4**, 107(1969).
- [31] J. J. Towner, Y. M. Kim, H. S. Story, J. Chem. Phys. **56**(7), 3676 (1972).
- [32] T. Takeda, A. Watanabe, K. Sugihara, Phys. Lett. **27A**, 114 (1968).
- [33] A. Abragam, and B. Bleaney, Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions, Oxford University Press, Oxford, 1970, chs 3 and 7.
- [34] S. Altschuler, and B. M. Kozyrev, Electron Paramagnetic Resonance in Compounds of Transition Elements, Wiley, New York, 1974, ch 3.
- [35] C. Rudowicz, Mag. Reson. Rev., **13**, 1(1987).
- [36] M. J. Mombourquette, J. A. Weil, and D. G. McGavin, Operating Instruction for Computer Program EPR-NMR ver. 6.0, Univ. of Saskatchewan, Canada, 1995.

Electron Paramagnetic Resonance Study of impurity Fe³⁺ ion in LiTaO₃ single crystal

S. G. Min, T. H. Yeom*, and S. H. Lee

Department of Physics, Chongju 360-764, Korea

M. K. Lee and H. K. Shin

Department of Materials Science and Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

Y. M. Yu and T. H. Kim

Korea Photonics Technology Institute, Gwangju 500-210, Korea

S. C. Yu

Department of Physics, Chungbuk National University, Chongju 361-763, Korea

(Received 5 June 2003, in form final 10 August 2003)

Electron paramagnetic resonance (EPR) of Fe³⁺ in LiTaO₃ single crystal, grown by Czochralski method, has been studied by employing an X-band spectrometer. Resonance spectra of Fe³⁺ ion on the crystallographic principal axes were obtained with 9.447 GHz at room temperature. The spectroscopic splitting parameter g and zero-field splitting (ZFS) parameter $D (= 3 B_2^0)$ are calculated with effective spin Hamiltonian. Fe³⁺ center in stoichiometric single crystal turns out to be different with that in congruent single crystal reported previously. From the analysis of temperature dependence of resonance fields for Fe³⁺ ion, there is no any phase transition at the temperature range (from -160 °C to 20 °C).

Keywords : ferroelectrics, LiTaO₃ single crystal, electron paramagnetic resonance, zero field splitting