

LiTaO₃ 및 LiNbO₃ 단결정 내의 상자성 불순물에 관한 전자 자기공명 연구

염태호*

청주대학교 이공대학 응용과학부

(2003년 8월 13일 받음, 2003년 9월 24일 최종수정본 받음)

강유전체 물질인 LiNbO₃ 및 LiTaO₃ 단결정 내에 불순물로 첨가되어 있는 상자성 전이원소인 Cr³⁺, Mn²⁺, Fe³⁺ 이온에 관한 전자 자기공명 연구를 하였다. 이들 두 단결정 내에 들어있는 불순물 이온에 대하여 중첩모델을 써서 계산한 영자기장 갈라지기 상수의 값을 실험에서 얻은 영자기장 갈라지기 값 및 기존에 보고된 많은 연구 논문과 비교 분석하여 상자성 불순물이 결정 내의 어느 자리를 치환하고 들어가는지를 연구하였다. LiNbO₃ 단결정 내의 Cr³⁺ 이온이 불순물로 들어 갈 경우에는 두 가지 공명 중심이 가능하며, Li⁺ 및 Nb⁵⁺ 이온 자리를 각각 치환하고 들어간다. 또한 LiNbO₃ 결정 내의 Mn²⁺ 및 Fe³⁺ 이온의 경우에는 두 이온 모두 Nb⁵⁺ 이온 자리를 치환하고 들어간다. LiTaO₃ 단결정 내에 불순물로 들어가 있는 Cr³⁺ 및 Fe³⁺ 이온은 모두 Li⁺ 이온 자리를 치환하고있는 것으로 나타났다.

주제어 : LiTaO₃ 단결정, LiNbO₃ 단결정, 전자 자기공명, 불순물 이온

I. 서 론

최근에 압전체 단결정으로써 LiTaO₃ 단결정 및 LiNbO₃ 단결정은 TV, VTR 또는 이동 통신용 기기 등에 사용되는 표면 탄성파(SAW: surface acoustic wave) 소자[1]의 기판 및 광학 소자 부품으로 이용되고 있다. LiTaO₃ 단결정은 1965년 광전(electro-optic) 및 압전(piezoelectric) 소자 응용을 위하여 Czochralski 방법으로 처음 육성되었다[2]. 그 후 많은 연구자들에 의하여 성장과 물성에 관한 보고가 진행되어 왔다[3-5].

강유전체 LiTaO₃ 단결정 및 LiNbO₃ 단결정은 좋은 광학적 성질을 가지고 있기 때문에 광학적으로 질이 좋고 크기가 큰 단결정을 성장하기 위한 많은 연구가 이루어졌고, 그들의 여러 가지 물리적 성질에 대한 연구가 있어왔다. 단결정을 성장할 때 단결정 내의 불필요한 불순물(원료 시료에 미량으로 포함되어 있는 불순물, 도가니로부터 오염되어 들어간 불순물) 및 여러 종류의 결함 등에 관한 제어는 필수적인데 이들 결함 및 극 미량의 불순물을 감지하는데 전자 자기공명만큼 좋은 방법은 없을 것이다. 단결정을 성장할 때 여러 종류의 활성이온들을 도핑하여 단결정을 응용하는데, 단결정 내 이온들의 이온 상태, 국소 대칭성, 에너지 준위 및 첨가 불순물들이 어느 자리를 치환하고 들어가는지는 매우 중요한 정보이다. 이들에 관한 정보를 전자 자기공명(electron magnetic resonance)을 통하여 알아냄으로써 이들을 효과적으로 응용할 수 있다.

단결정 내에 불순물로 첨가된 천이 원소 및 희토류 원소들은 단결정의 응용에 많은 중요한 역할을 하기 때문에, 최근까지 상자성 불순물들이 강유전성 LiNbO₃ 단결정 내의 어떤

한 자리를 치환하고 들어가는지에 관한 많은 연구가 있어왔다[6-9]. 그러나 LiNbO₃ 단결정과 결정구조가 같은 LiTaO₃ 단결정의 경우에는 단결정 내에 첨가된 상자성 불순물에 관한 전자 자기공명 연구가 아주 미미하다. 따라서 이 단결정 물질에 대한 지금까지의 연구를 비교분석하고, 이들 물질내의 치환자리를 정확하게 알아내어 단결정 성장 분야 및 분석분야, 산업분야에 응용이 될 수 있는 기초정보를 제공하는 것은 중요하다고 생각한다.

본 연구에서는 이미 보고된 LiNbO₃ 단결정 내 상자성 불순물에 관한 전자 자기공명 실험값과 ⁷Li 원자핵의 온도 의존 실험[10] 및 단결정 내 상자성 이온에 관한 전자 자기공명 실험값 등을 바탕으로 이들 불순물 이온들의 치환자리를 연구하였다. Newman의 중첩 모델(superposition model)[11]을 이용하여 LiNbO₃ 및 LiTaO₃ 단결정 내에 상자성 불순물 이온들이 Li⁺ 이온을 치환하고 들어갔을 경우와, Nb⁵⁺ 이온을 치환하고 들어갔을 각각의 경우에 대하여 상자성 이온들의 영자기장 갈라지기 값을 확대 계산하였다. 또한 기존에 발표된 보고들이 영자기장 갈라지기 상수를 서로 다른 기호를 썼기 때문에 직접 비교하기가 어려웠는데, 본 논문에서는 이를 한가지 상수로 모두 변환하여 논문간의 그리고 불순물 이온간의 영자기장 갈라지기 값을 쉽게 비교할 수 있게 하였다. 이들 결과를 종합적으로 비교 분석하여 LiNbO₃ 및 LiTaO₃ 단결정 내의 상자성 불순물 이온들의 실제 치환자리를 제시하였다.

II. 결정 구조 및 실험 결과

Lithium niobate(LiNbO₃) 단결정은 자연에는 존재하지 않으며, Matthias 등[12]에 의해 LiF의 용액에서 처음으로 성장시

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

킨 LiNbO₃ 단결정이 강유전성을 갖고 있음이 밝혀졌다. 그 이후에 LiTaO₃ 단결정도 성장되었고, LiNbO₃ 단결정과 같은 결정구조를 갖고있으며, 강유전성을 나타내는 것을 알았다.

LiNbO₃ 및 LiTaO₃ 단결정은 공간군 R3c에 속하는 hexagonal 구조를 갖고 있으며, 단위 세포 당 6개의 분자로 이루어져 있다. LiNbO₃와 LiTaO₃ 단결정의 격자 상수는 각각 a=0.514829 nm, c=1.38631 nm 및 a=0.515428 nm, c=1.378351 nm이다 [13-15]. 두 단결정 내의 Li⁺와 Nb⁵⁺(또는 Ta⁵⁺) 이온은 모두 C₃ 국소 대칭성을 갖고 있으며, 결정학적 c-축을 따라서 약간 왜곡된 산소 8면체 내에 위치하고 있다. 이 양이온들은 [111] 방향으로 Nb(또는 Ta), vacancy, Li, Nb(또는 Ta), vacancy, Li, ... 등의 순서로 배열하고 있다. 강유전 상전이 온도는 LiNbO₃ 단결정이 T_c=1470 K이고, LiTaO₃ 단결정은 T_c=893 K로 T_c 이하에서는 강유전성을 나타내고, T_c 이상에서는 상유전성을 나타낸다. 또한 녹는 온도는 LiNbO₃ 단결정의 경우 1533 K이고, LiTaO₃ 단결정의 경우는 1833 K이다[16]. LiNbO₃ 및 LiTaO₃ 단결정의 물리적 성질 또한 매우 비슷하다.

강유전체 LiNbO₃ 단결정은 보통 congruent하게 성장이 되는데, 이 경우 단결정의 조성비는 [Li]/[Nb]=0.942이다[17]. 따라서 congruent LiNbO₃ 단결정의 경우에는 상당한 정도의 태내결함(intrinsic defect)을 갖는다. 즉 Li 빈자리(V_{Li}), Nb 빈자리(V_{Nb}) 그리고 Li 자리를 치환하고 들어가 있는 Nb (antisite Nb: Nb_{Li}) 이온들이 있다. 이러한 배내 결함들과 배의 추가 불순물(extrinsic dopant)들은 광손상과 밀접한 관련이 있다. 또한 철족 불순물들과 그 외의 결함들이 단결정 내에 존재하게 되면 광학적, 전기적 특성들이 크게 영향을 받는다고 알려져 있다[18].

LiNbO₃ 단결정 내의 철족 상자성 이온이 불순물로 들어가 있을 때 치환자리를 결정하기 위한 많은 시도가 있어왔다. 이렇게 많은 논란이 있어온 이유는 Li⁺ 이온과 Nb⁵⁺ 이온의 주변환경이 매우 비슷하기 때문에 생긴 것이다. Li⁺ 이온과 Nb⁵⁺ 이온의 전기음성도는 각각 0.95, 1.7이고, 이온 반경은 0.068와 0.069 nm로 매우 비슷하다. 단결정 내에 들어가 있는 상자성 이온인 Cr³⁺, Mn²⁺, Fe³⁺의 이온 반경은 각각 0.063, 0.067, 0.064 nm이다. LiTaO₃ 단결정의 Ta⁵⁺의 이온 반경은 0.064 nm로 Nb⁵⁺ 이온 반경보다는 약간 작다.

Table I. The proposal of transition metal ion impurity sites in LiNbO₃.

Year Ions	'68	'69	'70	'72	'75	'82	'83	'85	'90	'93	'94	'98
Cr ³⁺		Nb [20]	Nb or Li[24]			Nb[21]	Li[22]			Li[25] Li & Nb[26]		Li[23]
Mn ²⁺	Li[27]	Nb[28]					Nb[22]	Li[6]			Nb[29]	Nb[23]
Fe ³⁺			Li or Nb [30,31]	Nb[34]				Nb[6]	Li & Nb[32] Li & Nb[33]		Nb [35,36]	Nb[23]

III. 분석 및 논의

2.1. 스핀하밀토니안

단결정 내의 상자성 이온들에 대한 전자 자기공명 신호들을 분석하기 위한 유효스핀하밀토니안은 다음과 같다[19].

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

여기서 H_Z는 Zeeman 상호작용을 나타내고, H_{ZFS}는 미세구조 또는 영자기장 갈라지기(ZFS: zero field splitting) 항을 나타낸다. 또한 β는 보아마그네톤, g는 분광학적 분리인자, S는 유효 전자스핀을 나타낸다. B_k^q는 영자기장 갈라지기 상수, O_k^q는 extended Stevens operator를 나타낸다. LiNbO₃ 및 LiTaO₃ 단결정은 C₃ 대칭성을 갖고 있으므로 유효 전자 스핀 5/2인 경우에 영자기장 갈라지기 스핀하밀토니안은 다음과 같이 자세히 나타낼 수 있다.

$$H_{ZFS}=B_2^0 O_2^0+B_4^0 O_4^0+B_4^3 O_4^3+B_4^{-3} O_4^{-3} \quad (2)$$

실험실 좌표계(x, y, z)를 결정학적 주축좌표계(a, b, c)와 나란하게 잡고 분석을 하였다. 영자기장 갈라지기 상수는 사용하는 연산자에 따라서 여러 가지 기호를 사용하는데, 그들 사이의 관계는 B₂⁰ = D/3 = b₂⁰/3이다.

2.2. 치환자리

지금까지 보고된 논문 중에서 LiNbO₃ 단결정 내에 상자성 이온인 Cr³⁺, Mn²⁺, Fe³⁺ 이온이 불순물로 첨가되어있을 때 모결정 내의 어느 자리를 치환하고 들어가는지에 관한 내용을 표 I에 정리하였다. 먼저 LiNbO₃ 단결정 내의 Cr³⁺ 이온의 치환자리에 관하여 논하자. Cr³⁺ 불순물 및 모단결정 내의 Li⁺, Nb⁵⁺ 이온의 전기음성도 및 점전하모델(point charge model)로 계산한 D_q(결정장)의 논의에 의하면, Cr³⁺ 이온은 Nb⁵⁺ 자리를 치환한다고 제안하였다[20]. 또한 Racah B 상수 등을 고려하여 Nb⁵⁺ 자리를 치환한다는 발표도 있다[21]. 그러나 Malovichko 등은 영자기장 갈라지기 B₂⁰의 온도 의존성이 불순물에 의하여 점유된 격자 자리에서의 내부 결정장의 변화를 나타내므로, 온도에 따라서 B₂⁰가 증가한다는 사실로부터 Cr³⁺ 이온이 Li⁺ 이온을 치환한다고 보고하였다[22]. 또한 ⁷Li

원자핵의 e^2qQ/h 의 온도의존성과 Cr^{3+} 이온의 b_2^0 에 대한 온도의존 실험으로부터 Yeom 등은 Cr^{3+} 이온이 Li^+ 이온을 치환한다고 보고하였다[23]. 한편 $LiNbO_3$ 단결정에는 두 개의 Cr^{3+} 이온 공명중심이 있어서 Li^+ 또는 Nb^{5+} 자리를 동시에 치환한다는 발표도 있다[24-26].

$LiNbO_3$ 단결정 내의 Mn^{2+} 이온의 치환자리에 대하여 다음과 같은 보고가 있다. Nb^{5+} 이온이 주로 공유결합성을 갖고 있고 반면에, $Mn-O$ 사이의 결합은 이온 결합성이므로 Mn^{2+} 이온은 Li^+ 자리를 치환하고 있다고 발표하였고[27], 핵사중극 상호작용으로부터 계산한 전기장 기울기(electric field gradient) 값을 비교하여 Mn^{2+} 이온이 Li^+ 이온을 치환한다고 보고하였다[6]. 그러나 영자기장 갈라지기 상수 B_2^0 와 결정장의 온도의존성을 비교하여 Mn^{2+} 이온이 Nb^{5+} 자리를 치환한다는 보고도 있다[22, 28]. 또한 영자기장 갈라지기 상수의 실험 및 계산 값으로부터 Mn^{2+} 이온이 Nb^{5+} 자리를 치환한다는 논문도 있다[29]. 그러나 Mn^{2+} 이온의 경우에는 Li^+ 및 Nb^{5+} 자리를 모두 동시에 치환한다는 보고는 아직 없는 것으로 나타났다.

$LiNbO_3$ 단결정 내의 Fe^{3+} 불순물 이온에 대한 치환자리는 다음과 같다. Fe^{3+} 이온이 Li^+ 또는(그리고) Nb^{5+} 자리를 치환한다고 보고한 논문은이다[30-33]. Keune 등은 전기음성도 및 Mössbauer 연구 등을 통하여 Fe^{3+} 이온이 Nb^{5+} 이온 자리를 선호한다고 제안하였고[34], nuclear gamma resonance 연구로부터 Fe^{3+} 이온이 Nb^{5+} 이온 자리를 치환한다고 설명하였다[6]. 또한 영자기장 갈라지기 값을 비교하여 Fe^{3+} 이온이 Nb^{5+} 이온 자리를 치환한다고 보고하였다[35]. 또한 Zhao 등은 일반화된 결정장 이론을 사용하여 Fe^{3+} 이온이 Nb^{5+} 이온 자리를 치환한다고 설명하였다[36]. 이렇게 Table I에서 보여 주었듯이 상자성 이온들이 불순물로 $LiNbO_3$ 단결정 내에 들어가 있을 때 어느 자리에 들어가는지에 관한 많은 논의가 있어왔음에도 불구하고 아직도 정확한 치환자리에 대하여는 많은 논쟁이 있다.

2.3. 중첩 모델

스핀 Hamiltonian의 영자기장 갈라지기 상수는 중첩 모델에서 아래의 식과 같이 최인점에 위치하고 있는 리간드 이온들의 선형 결합으로 나타낼 수 있다[11].

$$b_k^q = \sum_i K_k^q(\theta_i, \phi_i) \bar{b}_k(R_i) \tag{3}$$

여기서 $K_k^q(\theta_i, \phi_i)$ 는 상자성 이온으로부터 거리 R_i 만큼 떨어진 모든 최인점 이온들의 각도 위치를 나타내는 좌표 요소이고, i 는 1에서 6까지 단결정 내에 들어가 있는 상자성 불순물 이온 주변에 있는 산소로부터의 기여를 나타낸다. \bar{b}_k 는

고유 맺음 변수(intrinsic parameters)로서 리간드의 성질 및 공유 결합성에 의존하는데 다음의 수식으로 나타낼 수 있다. 즉,

$$\bar{b}_k(R_i) = \bar{b}_k(R_0) \left(\frac{R_0}{R_i} \right)^{t_k} \tag{4}$$

여기서 t_k 는 특정한 이온/리간드의 멱지수(power-law exponents)로 경험적 실험을 바탕으로 해서 얻는 상수이다. R_0 는 기준 거리이고, R_i 는 i -번째 리간드까지의 거리를 나타낸다.

2.4. 영자기장 갈라지기 상수의 계산 및 논의

중첩 모델을 사용하여 $LiNbO_3$ 및 $LiTaO_3$ 단결정내에 불순물로 들어가 있는 상자성 전이원소들에 대한 영자기장 갈라지기 상수를 계산할 때 사용한 모단결정의 결정구조에 관한 데이터를 Table II에 정리하였다. 기존의 많은 연구 논문이 $LiNbO_3$ 및 $LiTaO_3$ 단결정에서 Li , Nb 및 Ta 의 국소 대칭성을 C_{3v} 로 근사하여 계산하였으나, 본 계산에서는 근사가 아닌 실제의 대칭성인 C_3 를 이용하여 계산하였다. Table II에서 주어졌듯이 $LiNbO_3$ 단결정의 경우에는 Li 8-면체에 대하여는 Li 아래에 있는 산소 층과 Li 위에 있는 산소층 사이의 틀어진 각도가 $3^\circ 82'$ 이고, Nb 8-면체의 경우에는 Nb 위아래 산소층 사이의 틀어진 각도가 $0^\circ 68'$ 이다[37]. 또한 $LiTaO_3$ 단결정의 경우에는 Li 8-면체에 대하여는 Li 아래에 있는 산소 층과 Li 위에 있는 산소층 사이의 틀어진 각도가 $3^\circ 56'$ 이고, Ta 8-면체의 경우에는 Ta 위아래 산소층 사이의 틀어진 각도가 $0^\circ 38'$ 이다.

영자기장 갈라지기를 계산할 때 좌표축은 참고 문헌[29]의 Fig. 1과 같게 선택하였는데, 즉 Li 자리의 경우에는 (x, y, z) 축을, Nb 및 Ta 자리의 경우에는 (x', y', z') 축을 선택하여 계산하였다. 각 좌표축에서 계산한 영자기장 갈라지기 값을 비교하기 위하여 실험실 좌표축 (X, Y, Z) 으로 모두 좌표 변환하였다. z -축에 관하여 임의의 각도 ϕ 만큼 회전하였을 때의 영자기장 갈라지기 값의 일반적인 공식은 다음과 같다[38].

$$[b_k^q] = \sin(q\phi) \langle b_k^{-q} \rangle + \cos(q\phi) \langle b_k^q \rangle \tag{5}$$

중첩 모델을 이용하여 $LiNbO_3$ 및 $LiTaO_3$ 단결정 내의 전

Table II. Crystal structural data for $LiNbO_3$ and $LiTaO_3$ single crystals.

Crystals	$LiNbO_3$		$LiTaO_3$	
	Li	Nb	Li	Ta
R_1	2.274 Å	1.8787 Å	2.3110 Å	1.9082 Å
R_2	2.053 Å	2.1264 Å	2.0455 Å	2.0740 Å
θ_1	43.96°	61.887°	42.87°	60.25°
θ_2	109.16°	132.11°	107.15°	130.61°
α	$3^\circ 82'$	$0^\circ 68'$	$3^\circ 56'$	$0^\circ 38'$

이원소 이온(Cr³⁺, Mn²⁺, Fe³⁺)의 영자기장 갈라지기 상수를 계산할 때 사용한 Li⁺-O²⁻ 결합, Nb⁵⁺-O²⁻ 결합, Ta⁵⁺-O²⁻ 결합 사이의 기준거리 R₀를 Table III에 각각 나타내었다. LiNbO₃ 및 LiTaO₃ 단결정 내의 Cr³⁺ 이온에 대한 중첩 모델 고유 맺음 변수와 이온/리간드의 먹지수는 발표되지 않았기 때문에, 산소 8-면체 내의 Cr³⁺ 이온의 Cr³⁺-O²⁻ 결합과 상당히 유사한 국소 대칭성을 나타내는 다른 단결정 내의 Cr³⁺-O²⁻ 결합의 고유 맺음 변수와 이온/리간드의 먹지수를 사용하였다. LiNbO₃ 및 LiTaO₃ 단결정 내의 Cr³⁺ 이온의 영자기장 갈라지기의 제 2-차항 D(=b₂⁰) 계산 시 사용된 고유 맺음 변수와 먹지수 값들은 SrTiO₃:Cr³⁺ 및 MgO:Cr³⁺ 단결정에 대한 값인 $\bar{b}_2 = -0.359 \sim -0.411 \text{ cm}^{-1}$, $t_2 = -0.12 \sim -0.36$, R₀ = 0.1952 nm[39]를 사용하였다. 여기서 계산한 영자기장 갈라지기 상수의 제 2-차항 |D|를 Table III에 정리하였다. 영자기장 갈라지기 2차항의 상수는 기존의 논문에서 여러 가지 다른 기호로 표현이 되어 비교하기가 어려웠는데, 본 논문에서는 예로부터 주로 많이 사용해진 D로 변환 사용하여 값을 쉽게 비교할 수 있게 하였다.

식 (3)을 이용하여 LiNbO₃ 단결정 내의 Cr³⁺ 이온의 영자기장 갈라지기 값 D는 Li⁺ 자리에서 0.359~0.411 cm⁻¹이고, Nb⁵⁺ 자리에서는 0.071~0.109 cm⁻¹이다. 실험에서는 두 종류의 공명 흡수선을 얻었는데[26], 이를 이론적으로 계산한 값과 비교하여 보면 실험에서 얻은 0.100 cm⁻¹은 Nb⁵⁺ 자리를 치환하는 공명중심이고, 0.393 cm⁻¹은 Li⁺ 자리를 치환하는 공명중심이라고 설명 할 수 있다. LiTaO₃ 단결정 내의 Cr³⁺ 이온의 영자기장 갈라지기 값 D는 Li⁺ 자리에서 0.358~0.422 cm⁻¹이고, Nb⁵⁺ 자리에서는 0.0436~0.0634 cm⁻¹이다. 실험에서 얻은 0.441 cm⁻¹[40]은 이론적으로 계산된 Li⁺ 자리의 값과 매우 가깝기 때문에 LiTaO₃ 단결정 내의 Cr³⁺ 이온은 Li⁺ 이온을 치환한다고 볼 수 있다.

위와 유사하게, LiNbO₃ 및 LiTaO₃ 단결정 내의 Mn²⁺ 이온의 경우에도 영자기장 갈라지기 D 계산 시 사용된 고유 맺음 변수와 먹지수 값들은 $\bar{b}_2 = -0.0637 \sim -0.0996 \text{ cm}^{-1}$, $t_2 = 7 \sim 8$, R₀ = 0.2164와 0.203 nm[41, 42]를 사용하였다. Table III에서 보여주듯이 계산된 LiNbO₃ 단결정 내의 Mn²⁺ 이온의 영자기장 갈라지기 상수 D는 Li⁺ 자리에서 0.0718 ~0.0876 cm⁻¹이고 Nb⁵⁺ 자리에서는 0.0438~0.0690 cm⁻¹이다. 여기서 Mn²⁺ 이온의 실험 값 0.07245 cm⁻¹[29]는 Li⁺ 자리에서의 계산값 범위에 포함되어 있으나, Nb⁵⁺ 자리의 계산 값과도 거의 근접해 있어서 어느 자리를 치환하고 들어간다고 단정하기가 어렵다. 또한 LiTaO₃ 단결정 내의 Mn²⁺ 이온의 경우에 계산된 영자기장 갈라지기 값은 Li⁺ 자리에서는 0.0804~0.1111 cm⁻¹이고 Ta⁵⁺ 자리에서는 0.0164~0.0221 cm⁻¹이다. 그러나 이 단결정의 경우에는 실험 값이 아직 보고되어 있지 않다.

LiNbO₃ 및 LiTaO₃ 단결정 내의 Fe³⁺ 이온의 경우에도 산소 8-면체 내의 Fe³⁺의 Fe³⁺-O²⁻ 결합과 상당히 유사한 국소 대칭성을 나타내는 다른 단결정 내의 Fe³⁺-O²⁻ 결합의 고유 맺음 변수와 이온/리간드의 먹지수를 사용하였다. LiNbO₃ 단결정 내의 Fe³⁺ 이온의 영자기장 갈라지기 상수 D 계산 시 사용된 고유 맺음 변수와 먹지수 값들은 MgO 단결정 내의 Fe³⁺ 이온에 대한 값인 $\bar{b}_2 = -0.412 \text{ cm}^{-1}$, $t_2 = 8$ [43]를 사용하였고, LiTaO₃ 단결정 내의 Fe³⁺ 이온의 D 계산 시 사용된 고유 맺음 변수와 먹지수 값들은 MgO 단결정 내의 Fe³⁺ 이온에 대한 값인 $\bar{b}_2 = -0.4120 \text{ cm}^{-1}$, $t_2 = 8$, R₀ = 0.2101 nm[43]과

Table III. The 2nd-order ZFS parameters D (=b₂⁰) calculated using the superposition model for transition metal ions at each cation-sites in LiNbO₃ and LiTaO₃ crystal. All units of bar b₂ and D are in cm⁻¹.

cation-sites in crystal		D of impurities			
		Cr ³⁺ ion	Mn ²⁺ ion	Fe ³⁺ ion	
LiNbO ₃	calculation	SPM parameter	$\bar{b}_2 = 2.34 \sim 2.37$ $t_2 = -0.12 \sim -0.36$ R ₀ = 0.1952 nm	$\bar{b}_2 = -0.0637 \sim -0.0996$ $t_2 = 7 \sim 8$ R ₀ = 0.2164 nm for Li & 0.2003 nm for Nb	$\bar{b}_2 = -0.412$ $t_2 = 8$ R ₀ = 0.2153 nm for Li & 0.2001 nm for Nb
		Li-site	0.359~0.411	0.0718~0.0876	0.3907
		Nb-site	0.071~0.109	0.0438~0.0690	0.2091
	experimental values	0.100~0.393	0.07245	0.1640	
LiTaO ₃	calculation	SPM parameter	$\bar{b}_2 = 2.34 \sim 2.37$ $t_2 = -0.12 \sim -0.36$ R ₀ = 0.1952 nm	$\bar{b}_2 = -0.0637 \sim -0.0996$ $t_2 = 7 \sim 8$ R ₀ = 0.21783 nm for Li & 0.19911 nm for Ta	$\bar{b}_2 = -0.4120 \sim -0.5400$ $t_2 = 7 \sim 8$ R ₀ = 0.2101~0.2019 nm
		Li-site	0.358~0.422	0.0804~0.1111	0.3541~0.3896
		Ta-site	0.0436~0.0634	0.0164~0.0221	0.1323~0.1630
	experimental values	0.441	no data	0.3302	

$\bar{b}_2 = -0.5400 \text{ cm}^{-1}$, $t_2 = 7\sim 8$, $R_0 = 0.2019 \text{ nm}$ [44]를 사용하였다. 여기서 계산한 영자기장 갈라지기 상수의 D 값들을 Table III에 정리하였다.

LiNbO₃ 단결정 내의 Fe³⁺ 이온의 영자기장 갈라지기 값은 Li⁺ 자리에서 0.3907 cm⁻¹이고, Nb⁵⁺ 자리에서는 0.2091 cm⁻¹이다. 따라서 실험값 0.1640 cm⁻¹[35]은 Li⁺ 및 Nb⁵⁺ 자리로부터 모두 벗어나 있는 것을 알 수 있다. 그러나 LiTaO₃ 단결정 내 Fe³⁺ 이온에 대하여 계산된 영자기장 갈라지기 값은 Li⁺ 자리에서 0.3541~0.3896 cm⁻¹이고, Ta⁵⁺ 자리에서는 0.1323~0.1630 cm⁻¹이다. 따라서 실험 값 0.3302 cm⁻¹[45]은 Li⁺ 자리를 치환한다고 설명할 수 있다. 이는 보고된 ENDOR(electron nuclear double resonance) 실험결과[45]와 잘 일치하고 있다.

LiNbO₃ 및 LiTaO₃ 단결정 내의 Mn²⁺ 및 Fe³⁺ 이온의 경우에는 영자기장 갈라지기 상수의 제 4차항이 있게 되는데, 여기서 사용한 고유 땀을 변수와 멱지수 값들[46]은 각각 Table IV에 나타내었다. b_4^q 항의 크기의 일반적인 측정법은 벡터의 길이인 $|v_4^3| = [(b_4^3)^2 + (b_4^{-3})^2]^{1/2}$ [47]로 주어지고, 두 이온에 대하여 계산된 값을 Table IV에 함께 나타내었다. LiNbO₃ 단결정 내의 Mn²⁺ 이온 경우에 실험 값 $684.1 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ [29]는 Nb⁵⁺ 자리에서의 계산 값($657.0 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$)과 유사하므로 Mn²⁺ 이온이 Nb⁵⁺ 이온을 치환하고 들어간다고 볼 수 있다. 또한 LiNbO₃ 단결정 내의 Fe³⁺ 이온의 경우에 실험 값 $2024 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ [35]는 Nb⁵⁺ 자리에서의 계산 값($1801.8\sim 2745.4 \text{ cm}^{-1}$)과 유사하므로 Fe³⁺ 이온도 Nb⁵⁺ 이온을 치환하고 들어간다고 설명할 수 있다. LiTaO₃ 단결정 내의 Mn²⁺ 이온의 경우에 Li⁺ 자리에서의 계산 값은 $219.9 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ 이고, Ta⁵⁺ 자리에서의 계산 값은 205.4 cm^{-1} 이다. 또한

LiTaO₃ 단결정 내의 Fe³⁺ 이온의 경우에 Li⁺ 자리에서의 계산 값은 $2178.0 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ 이고, Ta⁵⁺ 자리에서의 계산 값은 2290.3 cm^{-1} 이다. 그러나 이 두 이온에 대한 LiTaO₃ 단결정 내에서의 실험값은 아직 보고되어 있지 않다.

IV. 총 합

이와 같이 중첩 모델로 LiNbO₃ 및 LiTaO₃ 단결정 내에 상자성 불순물 이온에 관한 제 2차 및 제 4차 영자기장 갈라지기 상수값들을 계산하여 전자 자기공명 실험으로부터 얻은 영자기장 갈라지기 값들과 비교 분석하였다. 이들 불순물들이 모 단결정 내의 어느 자리를 치환하고 들어가는지에 대한 기초 정보는 단결정 응용에 매우 중요하다.

이상의 연구 결과를 종합하여 기술하면, LiNbO₃ 단결정 내의 Cr³⁺ 이온은 두 가지 공명 중심을 갖고 있으며, 이 중에서 작은 영자기장 갈라지기 값을 갖는 공명 중심은 Nb⁵⁺ 이온 자리를 치환하고, 큰 영자기장 갈라지기를 갖는 공명 중심은 Li⁺ 이온 자리를 치환하는 것으로 설명할 수 있다. LiNbO₃ 단결정 내의 Mn²⁺ 및 Fe³⁺ 이온의 경우에는 영자기장 갈라지기 2차항으로는 어느 자리를 치환하고 들어가는지를 주장하기가 어렵고, 영자기장 갈라지기의 4차항까지를 고려 할 경우에는 두 이온 모두 Nb⁵⁺ 이온 자리를 치환하고 들어간다고 설명할 수 있다. LiTaO₃ 단결정 내의 Cr³⁺ 및 Fe³⁺ 불순물 이온의 경우에 영자기장 갈라지기 2차항의 계산 값과 실험 값을 비교 분석한 결과 Cr³⁺ 및 Fe³⁺ 이온 모두 Li⁺ 이온 자리를 치환하고있는 것으로 나타났다. 그러나 LiTaO₃ 단결정 내의 Mn²⁺ 이온의 경우에는 보고된 실험 값이 아직 없기 때문에 계산 값 만을 나타내었다.

Table IV The $|v_4^3|$ calculated using the superposition model for transition metal ions at each Li- and Ta-sites in LiNbO₃ and LiTaO₃ crystals. All units of \bar{b}_4 and $|v_4^3|$ are in 10^{-4} cm^{-1} .

SPM parameters		ZFS Parameter $ v_4^3 $	
		Mn ²⁺ ion	Fe ³⁺ ion
LiNbO ₃	calculation	SPM parameter	$\bar{b}_4 = 19.1\sim 29.1$ $t_4 = 14$ $R_0 = 0.2153 \text{ nm}$ for Li & 0.2001 nm for Nb
		Li-site	169.0
	Nb-site	657.0	
	experimental values	684.1	2024
LiTaO ₃	calculation	SPM parameter	$\bar{b}_4 = 29.1$ $t_4 = 14$ $R_0 = 0.2178 \text{ nm}$ for Li & 0.119911 nm for Ta
		Li-site	219.9
	Ta-site	205.4	
	experimental values	no data	no data

감사의 글

본 연구는 2003학년도 청주대학교의 학술연구조성비(일반 과제)에 의하여 연구되었으므로 이에 감사 드립니다.

참 고 문 헌

- [1] D. W. Rudd and A. A. Ballman, *Solid State Technology*, January, 52 (1974).
- [2] A. A. Ballman, *J. Am. Ceram. Soc.* **48**, 112 (1965).
- [3] S. C. Abrahams and J. L. Bernstein, *J. Phys. Chem. Solids*, **28**, 1685 (1967).
- [4] S. Matsumura, *J. Crystal Growth*, **51**, 41 (1981).
- [5] H. Chen, H. Xia, J. Wang, J. Zhang, J. Xu, and S. Fan, *J. Crystal Growth*, **256**, 219 (2003).
- [6] G. I. Malovichko and V. G. Grachev, *Soviet Phys. Solid State* **27**, 1678 (1985).
- [7] M. D. Glinchuk, G. I. Malovichko, I. P. Bykov, and V. G. Grachev, *Ferroelectrics* **92**, 477 (1989).
- [8] C. R. A. Catlow, A. V. Chadwick, M. Cole, and S.M. Tomlinson, *Radiat. Eff. and Defects in Solids* **119**, 565 (1991).
- [9] C. Prieto and C. Zaldo, *Solid State Commun.* **83**, 819 (1992).
- [10] S. H. Choh, E. K. Kim, S. S. Park, and J. N. Kim, *Chinese J. Phys.* **23**, 193 (1985).
- [11] D. J. Newman and B. Ng, *Rep. Progr. Phys.* **52**, 699 (1989).
- [12] B. T. Matthias and J. P. Remeika, *Phys. Rev.* **76**, 1886 (1947).
- [13] S. C. Abrahams and J. L. Bernstein, *J. Phys. Chem. Solids* **28**, 1985 (1967).
- [14] S. C. Abrahams, E. Buehler, C. Hamilton and S. J. Laplaca, *J. Phys. Chem. Solids* **34**, 521 (1973).
- [15] S. C. Abrahams, J. M. Reddy and J.L. Bernstein, *J. Chem. Phys. Solids* **27**, 997 (1966).
- [16] C. Y. Chen, K. L. Sweeney and L.E. Halliburton, *Phys. Stat. Sol.* **81**, 253 (1984).
- [17] S. C. Abrahams and P. Marsh, *Acta Crystallogr. B* **42**, 1 (1986).
- [18] E. Kratzig and O. F. Schimer, in *Photo-refractive Materials and Their Applications* (Edited by P. Gunter and J. P. Huignard), *Topics in Applied Physics*, 61, Springer, Berlin (1988), P. 131.
- [19] C. Rudowicz, *Magn. Reson. Rev.* **13**, 1 (1987); Erratum, *ibidem* **13**, 355 (1988).
- [20] A. M. Glass, *J. Chem. Phys.* **50**, 1501 (1969).
- [21] J. N. Kim and H. L. Park, *J. Korean Phys. Soc.* **15**, 122 (1982).
- [22] G. I. Malovichko, A.A. Karmazin, I. P. Bykov, V. V. Laguta and V. P. Yarunichev, *Sov. Phys. Solid State*, **25**, 2038 (1983).
- [23] T. H. Yeom and S. H. Choh, *J. Korean Phys. Soc.* **32**, S67 (1998).
- [24] D. G. Rexford, Y. M. Kim, and H. S. Story, *J. Chem. Phys.* **52**, 860 (1970).
- [25] Y. M. Chang, T. H. Yeom, Y. Y. Yeung, and C. Rudowicz, *J. Phys.: Condens. Matter* **5**, 6221 (1993).
- [26] T. H. Yeom, Y. M. Chang, and C. Rudowicz, and S. H. Choh, *Solid State Commun.* **87**, 245 (1993).
- [27] T. Takeda, A. Watanabe, and K. Sugihara, *Phys. Lett.* **27A**, 11 (1968).
- [28] M. P. Petrov, *Sov. Phys. Solid State*, **10**, 2574 (1969).
- [29] T. H. Yeom, S.H. Choh, Y.M. Chang, and C. Rudowicz, *phys. stat. sol. (b)* **185**, 417 (1994).
- [30] J. B. Herrington, B. Dischler, and J. Schneider, *Solid State Comm.* **10**, 509 (1972).
- [31] D. G. Rexford and Y.M. Kim, *J. Chem. Phys.* **57**, 3094 (1972).
- [32] H. Feng, J. Wen, H. Wang, and H. Wang, *Appl. Phys. A* **51**, 394 (1990).
- [33] A. Boker, H. Donnerberg, O. F. Schimer, and F. Xiqi, *J. Phys.: Condens. Matter* **2**, 6865 (1990).
- [34] W. Keune, S. K. Date, I. Dezsi, and U. Gonser, *J. Appl. Phys.* **46**, 3914 (1975).
- [35] T. H. Yeom, Y. M. Chang, S. H. Choh, and C. Rudowicz, *phys. stat. sol. (b)* **185**, 409 (1994).
- [36] M. G. Zhao and M. Chiu, *Phys. Rev. B* **49**, 12556 (1994).
- [37] S. C. Abraham and P. Marsh, *Acta Crystallogr. B* **42**, 6 (1986).
- [38] C. Rudowicz, *J. Magnetic Resonance* **63**, 95 (1985).
- [39] K. A. Muller and W. Berlinger, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **16**, 6861 (1983).
- [40] S. W. Ahn, J. S. Kim, S. H. Choh, and T. H. Yeom, *J. Korean Phys. Soc.* **27**, 535 (1994).
- [41] Y. Y. Zhao, *Phys. Rev. B* **43**, 11374 (1991).
- [42] V. K. Jain, *Solid State Commun.* **84**, 669 (1992).
- [43] E. Siegel and K.A. Müller, *Phys. Rev. B* **19**, 109 (1979).
- [44] M. Heming and G. Lehmann, *Electron Magnetic Resonance of the Solid State* ed J.A. Weil (Canadian Society for Chemistry, 1987) pp. 163-74.
- [45] H. Sothe, L. G. Rowan, and J.-W. Spaeth, *J. Phys.: Condens. Matter* **1**, 3591 (1989).
- [46] J. O. Rubio, H. S. Murrieta, and G. S. Aguilar, *J. Chem. Phys.* **71**, 4112 (1979).
- [47] C. Rudowicz, *Chem. Phys.* **102**, 437 (1986).

Electron Magnetic Resonance Study of Paramagnetic Impurities in LiTaO₃ and LiNbO₃ Single Crystals

Tae Ho Yeom*

Department of Physics, Chongju 360-764, Korea

(Received 13 August 2003, in final form 24 September 2003)

Electron magnetic resonance (EMR) of paramagnetic Cr³⁺, Mn²⁺, and Fe³⁺ impurity ions in ferroelectric LiNbO₃ and LiTaO₃ single crystals has been studied. The actual sites location of paramagnetic impurity ions in the crystals was suggested from the experimental results and zero field splitting parameters calculated by superposition model. It turns out that Cr³⁺ ions in LiNbO₃ crystal have two resonance centers and enter both the Li⁺ and Nb⁵⁺ ions. Mn²⁺ and Fe³⁺ impurity ions in LiNbO₃ substitute for Nb⁵⁺ ions. However, both Cr³⁺ and Fe³⁺ ions in LiTaO₃ crystal reside at Li⁺ ions.

Keywords : LiNbO₃ crystal, LiTaO₃ crystal, electron magnetic resonance, substitutional sites location