

광흡수에 의한 LiNbO_3 단결정의 결함 구조 연구

김상수

창원대학교 물리학과, 창원, 641-773

A study of defect structures in LiNbO_3 single crystals by optical absorptions

Sang Su Kim

Department of Physics, Changwon National University, Changwon 641-773, Korea

요 약 고주파로를 이용한 Czochralski 법으로 congruent($R_m = R_c = 0.945$), stoichiometric ($R_m = 1$, $R_c = 0.957$), Li-rich($R_m = 1.202$, $R_c = 0.989$), congruent한 조성에 K_2O 를 6 wt% 첨가한 LiNbO_3 등의 순수한 단결정들과 congruent한 조성에 Mg와 Mn을 불순물로 첨가한 $\text{LiNbO}_3 : \text{Mn}(0.1 \text{ mole}\%)$, $\text{LiNbO}_3 : \text{Mg}(4.5, 6.0, 10.0 \text{ mole}\%)$, $\text{LiNbO}_3 : (\text{Mg}(4.5, 6.0, 10.0 \text{ mole}\%) + \text{Mn}(0.1 \text{ mole}\%))$ 단결정들을 결정의 c-축 방향으로 성장시켰다. 실온에서 UV 스펙트럼과 IR 스펙트럼을 측정한 결과 UV 흡수단과 OH^- 흡수 스펙트럼은 $[\text{Li}]/[\text{Nb}]$ 비에 따라 변화한다. 또 첨가한 Mg, Mn 불순물들의 영향을 받는데 UV 흡수단의 위치와 OH^- 흡수 스펙트럼의 위치, 모양이 Mg의 첨가량에 크게 의존하며 이는 Mg의 첨가량에 따라 이 이온의 결정 내 위치가 달라지기 때문이다. 순수한 단결정들에 대한 OH^- 흡수 스펙트럼을 Gaussian 선모습 함수를 써서 3, 5개의 성분 스펙트럼으로 분해한다. 이 결과를 설명하기 위한 LiNbO_3 단결정내의 배내, 배외 결함 구조에 대한 논의로 부터 Li 빈자리 모델이 결함 구조를 설명하는데 적합하다는 결론을 내렸고 이들 불순물 이온의 결정내의 위치도 정한다. 또한 결함 구조에 대한 본 연구의 결론을 이용하여 최근의 다른 연구자들의 실험 결과도 설명한다.

Abstract In this study, a series of LiNbO_3 crystals with different $[\text{Li}]/[\text{Nb}]$ ratios, congruent LiNbO_3 crystals with doped Mg and with Mg and codoped with Mn were grown by the Czochralski method. These were investigated by UV and IR spectrophotometry. Stoichiometry dependences of the UV absorption edge and the OH^- absorption spectra were studied with different $[\text{Li}]/[\text{Nb}]$ ratios. The position of the UV absorption edge and the shape and peak point

of the OH^- absorption spectra changed monotonously up to a critical concentration of Mg ions. The mechanism of the incorporation of Mg ions changes at this concentration. The decomposition of the OH^- absorption spectra using a Gaussian lineshape function showed that in Li-deficient crystals the absorption spectra consist of five components in contrast to more or less perfect stoichiometric crystals which reveal to three components. On the basis of these results, the intrinsic and the extrinsic defect structure models in LiNbO_3 crystals were examined. The behaviour of $\nu(\text{OH})$ reflects the defect structure and supports the Li-site vacancy model as the intrinsic defect structure model and the corresponding extrinsic defect model. A brief discussion is also given of the behaviour of $\nu(\text{OH})$ in LiNbO_3 crystals simultaneously doped with several kinds of impurity.

1. 서 론

LiNbO_3 단결정은 강유전성 물질로서 큰 pyroelectricity 및 piezoelectricity를 가지며, nonlinear 및 electrooptical property로 인하여 optical wave guide, second harmonic generation, surface acoustic wave filter 및 resonator 등의 장치 제작에 널리 활용되고 있다. 또 결정내에서 음속이 빠른 반면 음향 손실이 적으므로 초음파 transducer 소자로서의 실용성이 높을뿐만 아니라 초음파 증폭, electrooptical modulator 등에도 응용되는 등 장래의 광학소자로도 매우 유망한 물질이며, 현재 가장 많이 응용되고 있는 산화물 강유전체 중의 하나이다.

LiNbO_3 단결정은 보통 congruent하게 성장시키며 이런 조성비에서 성장된 LiNbO_3 단결정은 용융 상태에서와 같은 조성비($[\text{Li}]/[\text{Nb}]=R_{\text{melt}}=R_{\text{m}}=R_{\text{crystal}}=R_{\text{c}}=0.945$)를 갖는다. 따라서 congruent한 조성의 LiNbO_3 단결정은 $[\text{Li}]/[\text{Nb}]$ 비가 1보다 작아 상당한 양의 배외결함(intrinsic defects), 즉 Li 빈자리(V_{Li}), Nb 빈자리(V_{Nb}) 그리고 antisite의 $\text{Nb}(\text{Nb}_{\text{Li}})$ 들이 있게 된다.

LiNbO_3 단결정에는 우연히 첨가된 impuri-

ty들이나 첨가한 extrinsic dopant들에 의한 배외결함(extrinsic defects)들이 있으며, 이들 배내, 배외결함들은 물성에 큰 영향을 준다. 특히 LiNbO_3 단결정의 물성에 큰 영향을 주는 외부 불순물로 최근에 많이 연구되고 있는 불순물에는 Mg, Fe, Zn, In, Nd, Sc 등이 있다[1-3].

그러나 아직까지도 배내 결함 구조와 이에 따른 배외 결함 구조의 해석에 대한 논란은 계속되고 있으며 이 문제는 LiNbO_3 단결정의 물성연구에 매우 중요하다[4-9].

LiNbO_3 단결정의 UV-스펙트럼의 흡수단은 $[\text{Li}]/[\text{Nb}]$ 비와 첨가하는 불순물의 종류와 양에 따라 변화한다.

또 LiNbO_3 단결정에는 결정성장 중에 주위 분위기로부터 수소를 포획하여 OH^- 결함 구조가 형성되는데, 이 OH^- 이온에 의한 흡수 스펙트럼도 $[\text{Li}]/[\text{Nb}]$ 비나 첨가하는 불순물의 종류 및 양에 따라 모양이나 peak point등이 변화하고, 이 흡수 스펙트럼의 측정에 의하면 결정내의 $[\text{Li}]/[\text{Nb}]$ 비, 결정의 구조적 특성, 불순물들의 결정내 위치 등을 추정할 수 있다[10].

본 실험에서는 고주파로를 이용한 Czochralski법으로 congruent($R_{\text{m}}=R_{\text{c}}=0.945$),

stoichiometric($R_m=1$, $R_c=0.957$), Li-rich ($R_m=1.202$, $R_c=0.989$), congruent한 조성에 K₂O를 6 wt% 첨가한 LiNbO₃ 등의 순수한 단결정들과 congruent한 조성에 Mg와 Mn을 불순물로 첨가한 LiNbO₃:Mn(0.1 mol%), LiNbO₃:Mg(4.5, 6.0, 10.0 mol%), LiNbO₃: [Mg(4.5, 6.0, 10.0 mol%) + Mn(0.1 mol%)] 단결정들을 결정의 c-축 방향으로 성장시켰다. 성장된 단결정들은 분말 X-선 회절 실험에 의해 확인하고 편광 현미경과 투과 Laue법에 의해 성장시킨 단결정의 결정축을 확인한 후 절단하여 연마한다. 또 실온에서 UV-스펙트럼을 측정하고 이 온도에서의 IR-스펙트럼은 OH⁻ 이온 농도를 증가시키기 위하여 수증기 분위기에서 열처리한 후 측정한다. 이 측정 결과를 분석하여 [Li]/[Nb] 비와 첨가한 Mg, Mn 불순물들이 UV-, IR-흡수 스펙트럼에 미치는 영향을 조사하고 이 결과를 설명하기 위한 LiNbO₃ 단결정내의 배내, 배외 결함 구조에 대한 논의로부터 이들 불순물 이온의 incor-

poration site도 결정한다. 또 결함 구조에 대한 본 연구의 결론을 이용하여 최근의 다른 연구자들의 실험 결과도 설명한다.

2. 실험

본 연구에서 사용한 고주파로는 가열 주파수 400 kHz, 최대 출력 5 kW이며, 온도는 자동 온도 조절 장치로 RF-발생기에 공급되는 전력을 미세 조정하여 성장 온도에서 ± 0.5℃까지 조절이 가능하였다.

[Li]/[Nb] 비를 변화시킨 순수한 단결정들과 congruent한 조성에 Mg, Mn을 불순물로 첨가한 LiNbO₃ 단결정들을 Table 1과 같은 mol%에 따라 결정의 c-축 방향으로 성장시켰다. 사용한 시약은 Li₂CO₃(Aldrich chem. Co. Inc., 99.997%), Nb₂O₅(Junsei chem. Co. Ltd., 99.9%), K₂CO₃(Aldrich chem. Co. Inc., 99.99%), MgO(Junsei chem. Co. Ltd., extra pure) 등이다. 성장조

Table 1
The crystals used in the present study

불순물 종류	시료 번호			
	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4
Li/Nb (melt)	0.945	0.945	1	1.202
MgO (mol%, melt)	0	0	0	0
MnO (mol%, melt)	0	0.1	0	0

No. 5	No. 6	No. 7	No. 8	No. 9	No. 10	No. 11
0.945	0.945	0.945	0.945	0.945	0.945	0.945
4.5	4.5	6.0	6.0	10.0	10.0	6 wt%
0	0.1	0	0.1	0	0.1	K ₂ O

전은 congruent한 조성에 6 wt% K_2O 를 첨가한 결정 이외의 모든 결정에 대해서 인상 속도 2 mm/hr, 회전수 24 rpm, 로의 수직방향으로의 온도 기울기 $33.5^\circ C/cm$ 이었고, 성장온도에서 $1000^\circ C$ 까지는 $15^\circ C/hr$, 이 온도에서 실온까지는 $35^\circ C/hr$ 의 율로 서냉시켰다.

성장된 단결정들의 색깔은 순수한 경우(No. 1, 3, 4, 11)는 거의 무색, Mn이 첨가된 경우(No. 2)는 옅은 고동색, Mg를 첨가한 경우(No. 5, 7, 9)는 옅은 주황색이며 Mg의 양이 증가할수록 더 옅은색이고 Mg와 Mn을 동시에 첨가한 경우(No. 6, 8, 10)는 옅은 노랑색을 보였다.

이렇게 성장시킨 단결정들은 성장축(c-축)에 수직하게 절단(c-plate), 연마하고 편광 현미경의 conoscope상을 관찰하여 c-축을 정한다. 이렇게 정해진 c-축에 수직하게 절단하여 c-축에 수직한 면에 대한 경사각이 1° 이내인 c-plate를 만든다. a-축과 b-축은 결정의 ridge를 이용해서 정하고 이로부터 a-, b-plate를 만들었으며 이 결과를 X-선 Laue 회절상으로 다시 확인하였다.

측정을 위한 시료는 a-, c-plate로서 2000번 사포, $1\ \mu m$ 알루미나 분말, $0.3\ \mu m$ 알루미나 분말 순서로 연마하였다. 이때 각 시료의 두께는 $0.4\sim 0.6\ mm$ 정도였다.

IR-흡수 스펙트럼을 측정하기 위한 시료는 OH^- 이온의 수를 증가시키기 위해서 석영관에 시료를 넣고 수증기 분위기를 만든 후 $10^{-3}\ torr$ 정도까지 진공시키면서 밀봉한 후에 $700^\circ C$ 에서 24시간 동안 열처리 한다.

$LiNbO_3$ 단결정들의 UV-흡수 스펙트럼은 Double beam spectrophotometer(Hitachi Ltd., U-3210, Japan)를 이용하여 실온과 파장 영역 $200\sim 900\ nm$ 에서 측정하였다. 스펙트럼은 측정 파장 영역을 $2\ nm/sec$ 의

scanning 속도로 측정한 후 흡수가 일어나는 $275\sim 500\ nm$ 사이의 영역을 반복 측정한다.

IR-흡수 스펙트럼은 FT-IR 분광계(Union, MATTSON 5000, Great Britain)를 사용하였고 이 때 분광계의 분해능은 $0.75\ cm^{-1}$, 측정된 파수의 범위는 $500\sim 4000\ cm^{-1}$ 였다.

3. 결과 및 분석

$LiNbO_3$ 단결정에서 Li^+ 와 Nb^{5+} 이온의 반경은 $0.68, 0.69\ \text{\AA}$ 으로 거의 같으며 이들 이온은 Fig. 1과 같이 각각 여섯개의 산소 이온이 만드는 찌그러진 팔면체내에 있다. 이처럼 주위 환경이 유사하고 점대칭도 3 m로 동일하기 때문에 외부 불순물이 이 단결정내에서 차지하는 양(+)이온의 자리를 결정하는 것은 어렵다.

$LiNbO_3$ 단결정은 용액에서의 $([Li]/[Nb])_{melt}$ 가 1보다 큰 경우에도 성장된 단결정의 $([Li]/[Nb])_{crystal}$ 은 1보다 작다. 또 $LiNbO_3$ 단결정은 보통 congruent하게 성장시키므로 성장된 단결정내에는 Li가 부족하게 되고 따라서 많은 양의 배내 결함들(V_{Li}, V_{Nb}, Nb_{Li} 등)이 있게 된다. 이러한 배내 결함들과 impurities and/or dopants에 의한 배외 결함들은 결정의 물성에 큰 영향을 준다. 한편 이런 종류의 물질은 많은 불순물을 첨가시켜도 결정의 본래 구조가 그대로 유지될 수 있다. 즉 Mg의 첨가량이 25 mol%일 때 까지도 $LiNbO_3 : Mg$ 단결정의 구조가 순수한 $LiNbO_3$ 단결정과 동일한 구조를 갖는다고 알려져 있다[11]. 이는 성장된 결정내에 많은 양의 배내 결함이 존재하기 때문이며 이때 결함 구조에는 상당한 변화가 있을 수 있고 이에 대해서는 뒤에서 자세히 논의 한다.

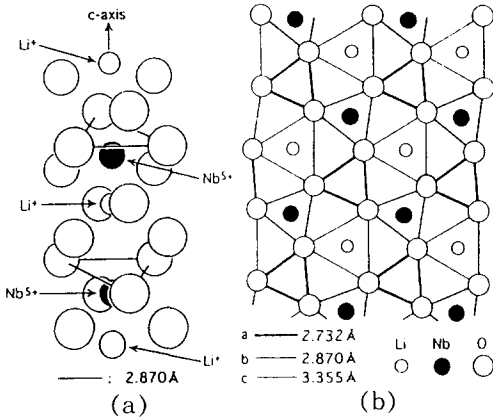


Fig. 1. The schematic illustration of (a) the crystal structure in LiNbO₃ and (b) the oxygen plane just above Nb⁵⁺. Note that, in (b), Nb⁵⁺ and Li⁺ are located, below and above the oxygen plane, respectively.

또 LiNbO₃ 단결정은 optical damage가 있어 이 결정의 응용에 큰 장애가 되는데 현재, 광손상에 대한 기본 mechanism의 규명, 광손상을 변화시키는 불순물에 대한 연구, 광손상을 적극적으로 이용하려는 노력 등이 함께 수행되고 있다. 광손상은 Fe, Cu, Mn 등의 불순물에 의해 증가하고, Mg, In, Zn, Sc, Cr, Co, Ni 등의 불순물에 의해 감소한다고 알려져 있다. 특히 광손상에 큰 영향을 주는 Mg, Fe 불순물에 대한 연구 결과가 많다[2,3,10].

1980년대 이후 heavily Mg doped LiNbO₃ 단결정에 대한 연구가 활발하게 이루어지고 있는데 congruent한 조성에서 Mg를 4.6 mol% 또는 그 이상 첨가한 경우 순수한 LiNbO₃ 단결정 보다 광손상이 1/100 정도로 작게 일어난다고 알려져 있으며[12] 이는 Mg가 첨가되면 광전도도가 증가하기 때문이라고 설명되기도 한다[13]. 또 LiNbO₃ 단결정의 re-

duction properties, optical absorption, ESR 스펙트럼등이 어떤 임계값의 [Li]/[Nb] 비나 Mg의 첨가량에서 급격한 변화를 보이는 threshold effect가 있다[14,15].

광손상이 급격하게 감소하거나 문턱효과가 일어나는 Mg의 양은 연구자마다 약간씩 차이가 있으며 이는 starting melt에 첨가한 Mg가 결정성장 조건에 따라 이와 다르게 결정내에 첨가되고 더구나 결정내의 Mg의 양을 정확히 측정하는 것이 매우 어렵기 때문이다.

Fig. 2는 실온에서 측정된 순수한 LiNbO₃ 단결정들의 [Li]/[Nb] 비에 따른 UV-흡수 스펙트럼이다. 그림을 보면 congruent한 LiNbO₃ 단결정(No. 1)은 320 nm 근방에서 급격한 흡수를 보인다. 실제, 이 시료는 가시광선에서 거의 투명하다. 또 Li의 양이 증가하여 melt에서의 화학량론적인 조성(No. 3)과 Li-rich한 조성(No. 4)이 되면 흡수단은 단파장쪽으로 이동한다. 또한 congruent한

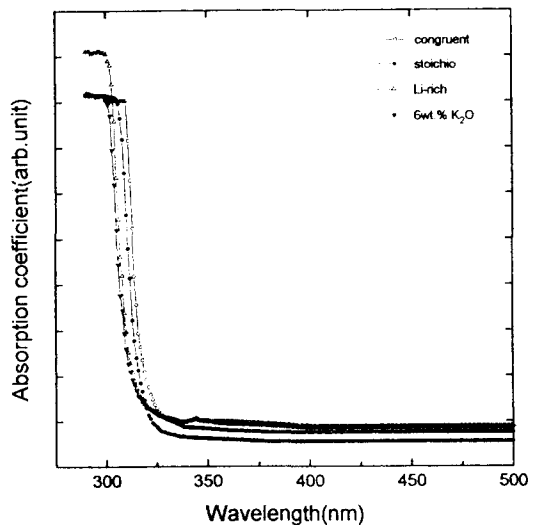


Fig. 2. The absorption spectra of various LiNbO₃ crystals in the absorption edge region at room temperature.

조성에 K_2O 를 6 wt% 첨가한 nearly stoichiometric($([Li]/[Nb])_c \approx 1$)한 단결정[16,17] (No. 11)의 스펙트럼은 Li-rich한 단결정 (No. 4)과 비슷한 결과를 보였다. 따라서 $LiNbO_3$ 단결정에서 흡수단의 위치는 결정내의 $[Li]/[Nb]$ 비에 대한 sensitive한 indicator가 될 수도 있다.

Fig. 3은 congruent한 조성에 Mg를 첨가한 단결정들의 UV-흡수 스펙트럼이다. 그림을 보면 흡수단은 모두 congruent한 $LiNbO_3$ 단결정(No. 1)의 흡수단보다 단파장쪽으로 이동하며 6.0 mol% Mg가 첨가된 시료의 흡수단이 가장 단파장쪽에 있고 10.0 mol%, 4.5 mol% 순서이다.

문턱효과가 일어나는 Mg의 양은 다른 결과[1]와 비교해 보면 본 실험의 경우에 4.5 mol%와 6.0 mol% 사이이고 따라서 Mg의 첨가량을 10 mol%보다 더 증가시키면 흡수단은 장파장쪽으로 이동할 것이다. 이처럼 Mg의 첨가량을 점점 증가시킬 때 흡수단이

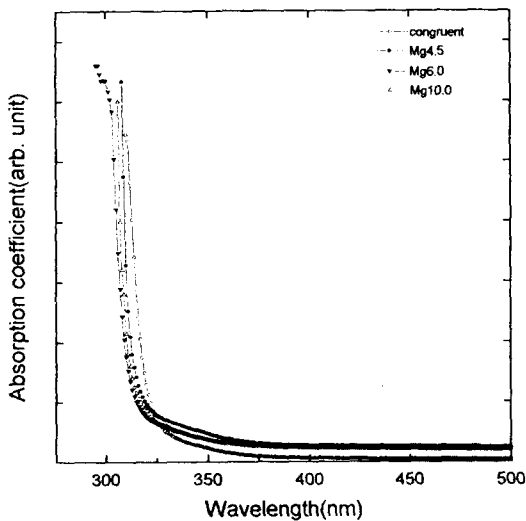


Fig. 3. The absorption spectra of various $LiNbO_3:Mg$ crystals in the absorption edge region at room temperature.

처음에 단파장쪽으로 이동하는 것은 단결정내의 $[Li]/[Nb]$ 비가 1보다 작아 Li 자리를 Nb^{5+} 이온이 차지하게 되는데 (Nb^{5+}_{Li} 형성) 첨가한 Mg^{2+} 이온이 먼저 이 Nb^{5+}_{Li} 를 치환하므로 Nb^{5+}_{Li} 이온이 감소되기 때문이다. 이는 Fig. 2와 같이 순수한 $LiNbO_3$ 단결정에서 $[Li]/[Nb]$ 비를 변화시켜 Li의 양을 증가시켜도 Nb^{5+}_{Li} 가 감소하므로 같은 결과를 보이게 된다. 또 첨가하는 Mg의 양이 더욱 증가하면 Mg^{2+} 이온에 의한 다른 결함 구조가 형성되는데 이 경우 흡수단은 다시 장파장쪽으로 이동한다. 이에 대해서는 뒤에서 자세히 논의한다.

Fig. 4는 $LiNbO_3:(Mn, Mg+Mn)$ 단결정들의 UV-흡수 스펙트럼이다. 그림을 보면 모든 시료들의 흡수단은 순수한 단결정보다 장파장쪽으로 이동한다. 이처럼 Fe, Cr, Mn 등의 천이원소를 불순물로 첨가한 경우 흡수단이 장파장쪽으로 이동하는 것은 band gap

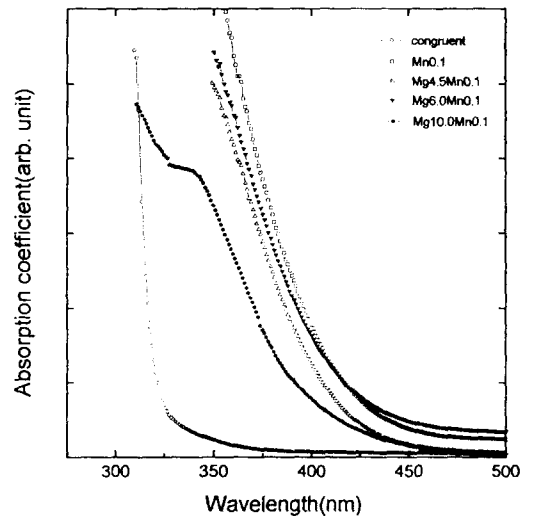


Fig. 4. The absorption spectra of various $LiNbO_3:(Mn, Mg+Mn)$ crystals in the absorption edge region at room temperature.

에 이들에 의한 불순물 에너지 준위가 형성되기 때문이다. 그림을 보면 Mg(10.0)+Mn(0.1)이 첨가된 결정에 대한 스펙트럼은 다른 모습을 보인다.

한편 LiNbO₃ 단결정에는 결정성장 중에 OH⁻ 결함이 형성되는데 이 결함에 의한 흡수 스펙트럼은 3500 cm⁻¹ 근방의 IR 영역에서 관찰하며 광흡수 이방성을 보여 이 결함이 c-축에 수직한 평면 위에 있음을 알 수 있다[18]. 그러나 c-축에 수직한 평면에서 이 결함의 위치에 대해서는 여러가지 다른 견해들이 있다[10,18,19]. 또 이 스펙트럼은 [Li]/[Nb] 비, 첨가하는 불순물의 종류 및 양, 측정 온도에 따라 위치나 모양이 변화하고 이에 의하면 결정의 결함등 구조적 특성이나 불순물의 결정내 위치 등을 추정할 수 있다. OH⁻ 이온의 농도는 열처리 분위기에 따라 조절할 수 있으며 poling하면 증가하는데 농도가 증가하면 광손상이 감소한다[19].

Fig. 5는 [Li]/[Nb] 비가 다르게 성장시킨

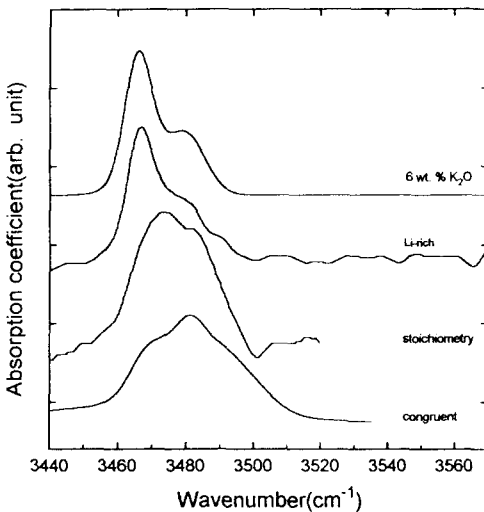


Fig. 5. The OH⁻ absorption spectra measured at room temperature in LiNbO₃ grown from different melt compositions.

순수한 단결정들의 상온에서의 OH⁻ 흡수 스펙트럼이다. 그림을 보면 스펙트럼의 피크 point들은 모두 3460~3490 cm⁻¹ 부근에 있으며 크게 변화하지 않는다. 즉 진동수 ν (OH)에는 큰 변화가 없다. 그러나 결정내의 [Li]/[Nb] 비에 따라 스펙트럼의 모양은 다르다. 또 congruent한 결정의 스펙트럼이 상대적으로 가장 broad하며(반너비 : 30 cm⁻¹ 이상) [Li]/[Nb] 비가 증가하면 감소한다.

Table 2와 Fig. 6은 congruent한 결정과 congruent한 조성에 6 wt%의 K₂O를 첨가한 결정에 대한 스펙트럼을 Gaussian 선모습 함수로 분해한 결과이며 최근의 다른 연구자의 결과[20]와 대체로 일치한다. 완전히 화학량론적인 조성의 결정이 되면 세개(3480.6, 3470, 3465.8 cm⁻¹)의 성분 스펙트럼만 있게 되며, 이 때 사라지는 두개의 성분 스펙트럼(3499 cm⁻¹, 3490 cm⁻¹)은 비화학량론적인 LiNbO₃ 단결정에서 Li 부족에 의한 배내 결함 때문이다. 이처럼 [Li]/[Nb] 비에 따라 각 성분 스펙트럼의 세기와 반너

Table 2

The decomposition of the absorption spectra using the Gaussian lineshape function

Samples	Peak point (cm ⁻¹)	Intensity (arb. unit)
Congruent	3499.0	17.773
	3490.0	27.939
	3480.0	43.177
	3469.9	37.429
	3465.9	11.653
6 wt% K ₂ O	3480.6	32.679
	3470.0	23.336
	3465.8	75.141

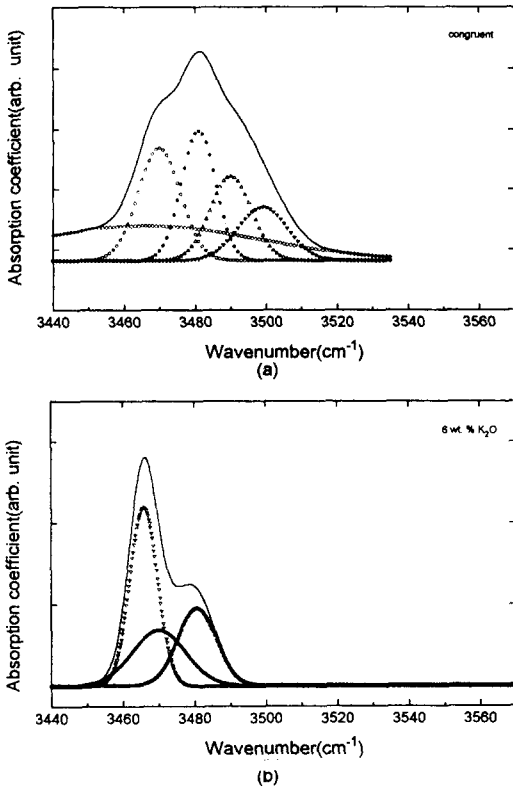


Fig. 6. The OH⁻ absorption spectra of LiNbO₃:Mg crystals of various compositions at room temperature.

비가 변화하여 Fig. 5와 같은 [Li]/[Nb] 비에 따른 흡수 스펙트럼이 된다.

배내 결합 구조 모델에는 산소 빈자리 모델, Li-빈자리 모델, Nb-빈자리 모델이 있다. 산소 빈자리 모델은 $[Li_{1-2x}V_{2x}[Nb][O_{3-x}V_x]]$ 로 표현되고 여기서 V_{2x} , V_x 는 각각 Li, O 빈자리이다. 그러나 이 모델은 밀도의 [Li]/[Nb] 비 의존성을 설명할 수 없기 때문에 제외한다[21]. Li-빈자리 모델은 $[Li_{1-5x}Nb_xV_{4x}][Nb]O_3$ 으로 표현되며 여기서 V_{4x} 는 Li 빈자리를 나타낸다[4-7]. 또 Nb-빈자리 모델은 $[Li_{1-5x}Nb_{5x}][Nb_{1-4x}V_{4x}]O_3$ 으로 표현되며 V_{4x} 는 Nb 빈자리를 나타낸다[8,9].

O-H 결합이 c-축에 수직인 Nb⁵⁺_{Nb} 바로 위의 산소 삼각형에 있다는 최근의 실험 결과[7]에 의하면 위의 순수한 단결정에 대한 결과는 Li-빈자리 모델로 잘 설명된다. 즉 Nb⁵⁺_{Nb} 주위 산소 팔면체의 찌그러짐은 Li 자리보다는 Nb 자리의 전하 변화에 의해서 이루어지기 때문이다.

Nb-빈자리 모델에서도 V_{Nb} 바로 위의 산소 삼각형이 수소가 가장 선호하는 자리이며 OH⁻ 결합 밀도 n_{OH}가 배내 결합 밀도보다 훨씬 작으므로[7] 수소는 이 면에만 존재하게 되고 따라서 ν(OH)가 크게 변화하지 않는다. 그러나 Nb 자리가 비어있으면 산소면이 찌그러지게 되어 O-H 결합의 방향이 c-축에 수직하지 않게 되고 따라서 OH⁻ 흡수 스펙트럼의 편광 실험[7]과도 모순된다.

따라서 배내 결합에 대해서 Li-빈자리 모델이 실험 결과와 일치한다. 또 Li-빈자리 모델을 이용하면 불순물을 첨가한 본 실험의 결과와 다른 연구자들의 실험결과들[1,22-25]를 설명할 수 있다.

Mg²⁺ 이온이 어떤 한계치보다 많아지면 새로운 결합 구조의 형성을 가정할 수 있으며 이 한계치는 앞의 UV-흡수 스펙트럼에서 흡수단이 다시 장파장쪽으로 이동하는 것이나 OH⁻ 흡수 스펙트럼의 피크점의 이동 등에 의해서 결정된다.

Fig. 7은 congruent한 LiNbO₃ 단결정과 LiNbO₃:Mg(4.5), LiNbO₃:Mg(6.0), LiNbO₃:Mg(10.0) 단결정들의 OH⁻ 흡수 스펙트럼을 비교한 것이다.

그림을 보면 Mg를 4.5 mol% 첨가한 결정의 ν(OH)가 congruent한 시료와 거의 같음을 보인다. 이는 Nb 자리가 거의 교란되지 않았음을 의미한다. 따라서 이때의 Mg²⁺ 이온은 Nb 자리가 아닌 Li 자리에 들어가고 전하적인 중성을 유지하기 위한 빈자리들이

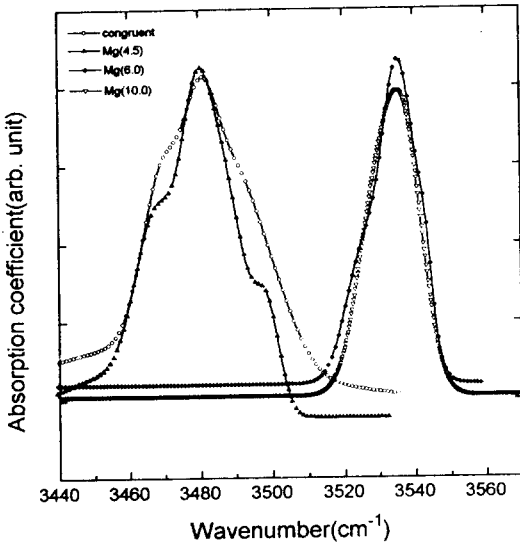


Fig. 7. The OH⁻ absorption spectra of LiNbO₃:Mg crystals of various compositions at room temperature.

Li 자리에 있음을 알 수 있다. 그러나 Mg를 6.0, 10.0 mol% 첨가한 단결정들의 $\nu(\text{OH})$ 는 3536 cm⁻¹로 이동한다. 결국 이 경우는 Mg²⁺ 이온이 Nb 자리의 Nb(Nb⁵⁺_{Nb})를 치환, Nb 자리의 전하와 이온 반경이 달라져 O-H 결합 길이와 방향에 변화가 생긴다. 즉 O-H 결합의 방향이 c-축과 수직이 아니다. 따라서 $\nu(\text{OH})$ 가 이동하고 편광 특성이 달라진다.

Fig. 8은 congruent한 조성에 Mn(0.1), Mg(4.5, 6.0 또는 10.0)+Mn(0.1)을 첨가한 단결정의 OH⁻ 흡수 스펙트럼이다. 그림을 보면 LiNbO₃:Mn(0.1), LiNbO₃:(Mg(4.5)+Mn(0.1))은 스펙트럼의 피크점이 순수한 시료의 경우와 같은 3480 cm⁻¹ 부근에 있으나 LiNbO₃:(Mg(6.0 또는 10.0)+Mn(0.1))인 시료들은 3536 cm⁻¹으로 이동한다.

F. Xiqi등은 순수한 LiNbO₃ 단결정과 LiNbO₃:Fe(0.1)는 OH⁻ 흡수 스펙트럼의

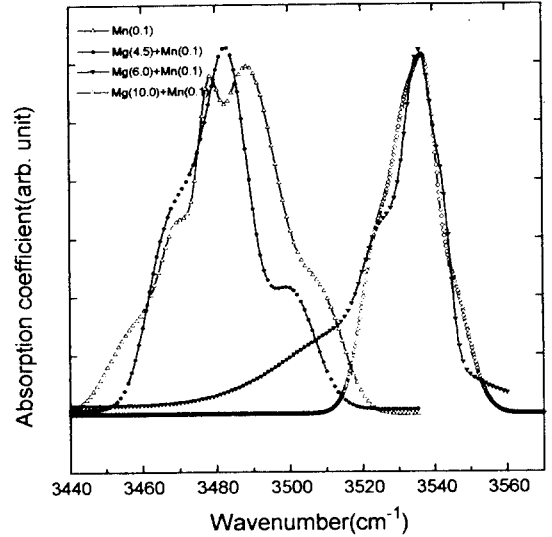


Fig. 8. The OH⁻ absorption spectra of LiNbO₃:(Mn, Mg+Mn) crystals of various compositions at room temperature.

피크점이 3482 cm⁻¹에 있고 LiNbO₃:Mg(6.0), LiNbO₃:(Mg(6.0)+Fe(0.1))는 3536 cm⁻¹으로 이동하며 LiNbO₃:(Mg(6.0)+Fe(0.1))은 3504 cm⁻¹에서의 새로운 스펙트럼을 발견했으나 이 새로운 피크에 대한 설명을 할 수 없었다[1].

L. Kovács등은 최근 LiNbO₃:(Mg+M)(M=Nd, Cr, Ti) 단결정의 OH⁻ 흡수 스펙트럼을 측정하고 LiNbO₃:(Mg(6.0)+Nd(0.5 또는 2.0))는 3538 cm⁻¹, 3522 cm⁻¹ 피크와 3506 cm⁻¹에 약한 피크가 있으나 LiNbO₃:(Mg(4.0)+Cr(0.035)) ([Li]/[Nb]=1.1)는 3538 cm⁻¹ 피크 이외에 3506 cm⁻¹ 피크가 있다. 또 LiNbO₃:(Mg(6.0)+Ti(0.1)), LiNbO₃:Mg(8.0) 시료들도 3538 cm⁻¹ 피크 이외에 3506 cm⁻¹에 약한 피크를 보인다. 이들은 이 3538 cm⁻¹ 피크가 Nb 자리의 Mg에 의한 것이며 3522 cm⁻¹ 피크는 Nd³⁺_{Nb}-OH⁻-Mg²⁺_{Li} 복합체에 의한다고 했

다. 또 $\text{LiNbO}_3 : (\text{Mg}+\text{Ti})$ 와 $\text{LiNbO}_3 : \text{Mg}$ 에 대한 스펙트럼이 같은 위치에 있는 것은 Ti^{4+} 가 Nb 자리를 치환하지만 $\text{Ti}^{4+}_{\text{Nb}}-\text{Mg}^{2+}_{\text{Li}}$ 가 OH^- 없이도 전하적인 중성을 유지할 수 있기 때문이라고 하였다. 한편 이들은 $\text{LiNbO}_3 : (\text{Mg}+\text{Nd})$, $\text{LiNbO}_3 : (\text{Mg}+\text{Ti})$ 와 $\text{LiNbO}_3 : \text{Mg}$ 시료들에서의 약한 3506 cm^{-1} 피크는 F. Xiqi 등의 3504 cm^{-1} 에서의 새로운 스펙트럼[1]과 같으며 이는 Fe^{3+} 와 같은 3가 불순물에 의한 $\text{Fe}^{3+}_{\text{Nb}}-\text{OH}^- - \text{Mg}^{2+}_{\text{Li}}$ 복합체에 의한 것이라고 주장하고 3504 cm^{-1} 와 3506 cm^{-1} 의 차이는 측정장치의 calibration에 의한 것이라 하였다[22-25].

일반적으로 $\text{LiNbO}_3 : \text{M} (\text{M}=\text{Mg}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Mn}^{2+} \dots)$ 과 같이 단일 불순물이 첨가된 단결정에서 $\text{M}=\text{Mg}^{2+}$ 즉 Mg를 첨가한 경우에 Mg의 첨가량이 $\text{Mg}^{2+}_{\text{Nb}}$ 를 형성할 수 있는 양이 못되는 경우에는 $\text{Nb}^{5+}_{\text{Nb}}$ 를 치환하는 Mg^{2+} 가 없으므로 $\text{Nb}^{5+}_{\text{Nb}}$ 에 의한 단일구조(3480 cm^{-1} peak)가 형성된다. 따라서 Fig. 7의 $\text{LiNbO}_3 : \text{Mg}(4.5)$ 단결정에 대한 순수한 시료에 대해서 $\nu(\text{OH})$ 가 이동되지 않은 결과(3480 cm^{-1} peak)를 설명할 수 있다. Mg의 첨가량이 $\text{Mg}^{2+}_{\text{Nb}}$ 를 일부 형성할 수 있는 양이고 $n_{\text{OH}}\langle[\text{Mg}^{2+}_{\text{Nb}}]\rangle$ 이면 $\text{Mg}^{2+}_{\text{Nb}}$ 바로 위 산소면에 의한 순수한 LiNbO_3 단결정에 대해서 이동된 단일구조 (3536 cm^{-1} peak)가 가능한데, Fig. 7의 Mg이 6.0, 10.0 mol% 첨가된 단결정의 결과가 이에 해당된다. 또 같은 방법으로 F. Xiqi 등[1]의 $\text{LiNbO}_3 : \text{Mg}(6.0)$ 단결정에 대한 결과도 설명된다. $n_{\text{OH}}\langle[\text{Mg}^{2+}_{\text{Nb}}]\rangle$ 이면 $\text{Mg}^{2+}_{\text{Nb}}$, $\text{Nb}^{5+}_{\text{Nb}}$ 에 의한 이중구조(3480 cm^{-1} , 3536 cm^{-1} peak)가 된다.

$\text{M}=\text{Fe}^{3+}, \text{Cr}^{3+}$ 또는 Mn^{2+} 등의 경우에 이들이 Li^+ 를 치환하면 $\text{Nb}^{5+}_{\text{Nb}}$ 에 의한 단일구조(3480 cm^{-1} peak)가 형성된다. 또 Nb^{5+}

를 치환하면 $n_{\text{OH}}\langle[\text{M}_{\text{Nb}}]\rangle$ 일 때 M_{Nb} 바로 위의 산소면에 의한 단일구조, $n_{\text{OH}}\langle[\text{M}_{\text{Nb}}]\rangle$ 이면 M_{Nb} 와 $\text{Nb}^{5+}_{\text{Nb}}$ 바로 위의 산소면에 의한 이중구조가 가능하다. 따라서 Fig. 8의 단일구조인 $\text{LiNbO}_3 : \text{Mn}(0.1)$ 에 대한 결과(3480 cm^{-1} peak)를 설명할 수 있고 결국 이 결정에서 Mn^{2+} 이온은 Li^+ 를 치환한다. $\text{LiNbO}_3 : \text{Fe}(0.1)$ 에 대한 결과[1]도 해석할 수 있으며 이 때 Fe^{3+} 이온은 Li^+ 를 치환한다.

이번에는 Mg와 천이원소가 함께 첨가된 경우를 생각하자.

먼저, $\text{LiNbO}_3 : (\text{Mg}+\text{M})$ (M : 천이원소 및 희토류원소) 결정에서 첨가된 Mg의 양이 Li 자리의 $\text{Nb}(\text{Nb}^{5+}_{\text{Li}})$ 뿐만아니라 어느 정도의 $\text{Nb}^{5+}_{\text{Nb}}$ 를 치환할 정도(본 실험의 6.0, 10.0 mol% Mg)라 하자.

M도 $\text{Nb}^{5+}_{\text{Nb}}$ 를 치환하고 $n_{\text{OH}}\langle([\text{Mg}^{2+}_{\text{Nb}}] + [\text{M}_{\text{Nb}}])\rangle$ 이라면 $X_{\text{Nb}} (X=\text{Mg}^{2+}, \text{M})$ 에 의한 이중구조가 된다. 이때에도 X_{Nb} 바로 위의 산소면이 수소가 가장 선호하는 자리이다. 따라서 F. Xiqi 등의 $\text{LiNbO}_3 : (\text{Mg}(6.0)+\text{Fe}(0.1))$ 에 대한 결과인 3536 cm^{-1} 피크는 $\text{Mg}^{2+}_{\text{Nb}}$ 바로 위의 산소면, 3504 cm^{-1} 의 새로운 피크는 L. Kovács 등의 $\text{Fe}^{3+}_{\text{Nb}}-\text{OH}^- - \text{Mg}^{2+}_{\text{Li}}$ 복합체에 의한 것이 아니라 $\text{Fe}^{3+}_{\text{Nb}}$ 바로 위의 산소면에 의한 것이다. 결국 $\text{LiNbO}_3 : \text{Fe}(0.1)$ 의 Fe^{3+} 이온은 Li^+ , $\text{LiNbO}_3 : (\text{Mg}(6.0)+\text{Fe}(0.1))$ 의 Fe^{3+} 이온은 $\text{Nb}^{5+}_{\text{Nb}}$ 를 치환한다는 것을 확인할 수 있다.

또 L. Kovács 등의 $\text{LiNbO}_3 : (\text{Mg}+\text{Nd})$ 에 대한 결과도 설명이 가능한데 3538 cm^{-1} 피크는 $\text{Mg}^{2+}_{\text{Nb}}$ 바로 위, 3522 cm^{-1} 피크는 $\text{Nb}^{5+}_{\text{Nb}}$ 를 치환한 $\text{Nd}^{3+}_{\text{Nb}}$ 바로 위의 산소면에 의한 것이다. 이러한 일치는 이 때 Nd^{3+} 이온이 $\text{Nb}^{5+}_{\text{Nb}}$ 를 치환한다는 증거가 된다. 또한 3506 cm^{-1} 의 약한 피크는 결정내에 우연히 첨가된 Nb 자리의 $\text{Fe}(\text{Fe}^{3+}_{\text{Nb}})$ 바로 위

산소면에 의한 것이다.

LiNbO₃ : (Mg+Cr)의 경우 3538 cm⁻¹ 피크는 Mg²⁺_{Nb} 바로 위의 산소면에 의한 것이고, 3506 cm⁻¹ 피크는 Cr³⁺_{Nb} 바로 위의 산소면에 의한 것으로 이 경우 Cr³⁺ 이온은 Nb⁵⁺_{Nb}를 치환한다.

M이 Nb⁵⁺_{Nb}를 치환하고 n_{OH}([Mg²⁺_{Nb}]+[M_{Nb}])이면 삼중구조가 예상되며 이 때 두 구조는 Mg²⁺_{Nb}, M_{Nb}에 의한 것이고 나머지 하나는 Nb⁵⁺_{Nb}에 의한 것이다.

다음 M이 Li⁺를 치환하고 n_{OH}([Mg²⁺_{Nb}])이면 Mg²⁺_{Nb} 바로 위의 산소면에 의한 단일구조(3538 cm⁻¹ peak)가 예상된다. 그러나 n_{OH}([Mg²⁺_{Nb}])이면 이중 피크 구조가 예상되는데 하나는 Mg²⁺_{Nb} 바로 위의 산소면에 의한 것(3538 cm⁻¹ peak)이고 다른 하나는 순수한 LiNbO₃와 같은 Nb⁵⁺_{Nb} 바로 위의 산소면에 의한 것(3480 cm⁻¹ peak)이다. 따라서 L. Kovács등의 실험 결과 중 단일 구조의 LiNbO₃ : (Mg+Ti)에 대한 결과를 설명할 수 있다. 이때에도 3506 cm⁻¹에서의 약한 피크는 우연히 첨가된 Fe³⁺_{Nb}에 의한 것이다.

결국 Fig. 8과 같이 순수한 LiNbO₃ 단결정에 대한 ν(OH)에서 이동된 단일 구조를 갖는 LiNbO₃ : (Mg(6.0 또는 10.0)+Mn(0.1)) 단결정에서의 Mn²⁺ 이온은 Li 자리의 Li⁺를 치환한다.

이번에는 LiNbO₃ : (Mg+M) 단결정에서 첨가된 Mg의 양이 Mg²⁺_{Nb}를 형성할 수 있는 정도가 되지 못하는 경우(본 실험의 4.5 mol % Mg)를 생각하자. 만일 M이 Nb⁵⁺_{Nb}를 치환하고 n_{OH}([M_{Nb}])이면 이 M_{Nb} 바로 위의 산소면에 의한 단일구조, n_{OH}([M_{Nb}])이면 M_{Nb}, Nb⁵⁺_{Nb} 바로 위 산소면에 의한 이중구조가 형성된다. M이 Li⁺를 치환하면 Nb⁵⁺_{Nb}에 의한 단일구조가 형성된다.

따라서 Fig. 8에서 볼 수 있듯이 순수한

LiNbO₃ 단결정에 대한 ν(OH)와 같은 단일 구조의 LiNbO₃ : (Mg(4.5)+Mn(0.1))에 대한 스펙트럼을 설명할 수 있고 이 경우에도 Mn²⁺ 이온은 Li 자리의 Li⁺를 치환한다.

Mg와 같이 광손상을 줄이는 Sc를 불순물로 첨가한 LiNbO₃ : Sc 단결정에 대한 최근의 실험 결과[3]도 위의 논의 방법에 따라 설명할 수 있는데 Sc³⁺가 Nb⁵⁺_{Nb}를 치환할 정도의 양이라면 n_{OH}([Sc³⁺_{Nb}])일 때 순수한 LiNbO₃에 대해서 피크점이 높은 진동수쪽으로 이동한다. ν(OH)의 이동이 발견되는 Sc의 농도는 그런 이동이 일어나는 Mg의 농도와 다르고 피크점의 이동한 정도도 Mg이 첨가된 LiNbO₃ 결정보다 적다는 것을 Mg²⁺와 Sc³⁺의 전하량 차이로 설명할 수 있다. 만일 n_{OH}([Sc³⁺_{Nb}])이면 이중구조가 가능하며 각각 Sc³⁺_{Nb}, Nb⁵⁺_{Nb} 바로 위 산소면에 의한 것이다. 그러나 Sc³⁺가 Nb⁵⁺_{Nb}를 치환할 정도의 양이 아니면 Nb⁵⁺_{Nb} 바로 위의 산소면에 의한 단일구조가 된다.

R(O...O)이 길어지면 더 큰 wavenumber를 가지며 ν(OH)값 사이의 차 즉, 피크점의 이동한 양은 Nb⁵⁺_{Nb}를 치환하는 이온의 반경이나 전하량에 따라 달라지는데 위의 실험 결과들 (Mg²⁺_{Nb}; (피크점 : 3538 cm⁻¹, 이온 반경 : 0.66 Å), Fe³⁺_{Nb}; (3506 cm⁻¹, 0.64 Å), Cr³⁺_{Nb}; (3506 cm⁻¹, 0.63 Å), Nd³⁺_{Nb}; (3522 cm⁻¹, 0.995 Å), Nb⁵⁺_{Nb}; (3482 cm⁻¹, 0.69 Å))을 보면 주로 정전기력의 원인이 되는 전하량 차이에 기인한다.

흡수 스펙트럼의 반너비도 Fig. 5, 7, 8과 같이 변화하는데 Mg를 6.0 mol% 이상 첨가한 경우가 congruent한 시료의 경우보다 크게 감소하고 있다. 이는 Mg²⁺ 이온의 농도가 증가하면 결정의 구조적인 무질서도나 OH⁻ 이온 농도가 낮아지기 때문이다. 이는 그림에서 볼 수 있듯이 OH⁻ 이온의 수가

OH^- 흡수 스펙트럼 아래의 면적에 비례한다고 할 때 Mg이 첨가된 시료의 경우에 그 면적이 줄어드는 것으로 확인할 수 있다.

결국 Li-빈자리 모델이 LiNbO_3 단결정의 배내 결합에 대한 모델로서 적당하며 이 모델에 기초한 배외 결합에 대한 설명도 가능하였다.

최근 S. Kojima[6]는 VTE법에 의해 성장시킨 거의 화학량론적인 LiNbO_3 단결정의 optical phonon mode에 대한 Raman 산란실험 결과를 congruent한 LiNbO_3 및 Mg를 5.0 mol% 첨가한 LiNbO_3 의 결과와 비교하였다. 분석 결과 모우드 진동수에는 팔목할만한 조성비 의존성이 없으나 damping에는 큰 변화가 있음을 발견하고 Li-빈자리 모델이 더 적절하다는 결론을 내렸다.

이론적으로 LiNbO_3 단결정내 M^{3+} 이온의 위치에 대한 연구도 많이 수행되었다. 이론적인 계산에 의하면 M^{3+} 이온은 Li^+ 의 정확한 위치에 치환되지 않고 c-축을 따라 약간 벗어난 위치를 차지한다[26,27]. 따라서 이에 의한 작은 영향도 생각해 줄 필요가 있다고 본다.

4. 결 론

1) 순수한 LiNbO_3 단결정들에 대한 UV-흡수 스펙트럼의 흡수단은 $[\text{Li}]/[\text{Nb}]$ 비가 증가할수록 단파장쪽으로 이동하며 congruent한 단결정의 흡수단은 약 320 nm이다.

2) Mg를 첨가한 단결정들에 대한 UV-흡수 스펙트럼의 흡수단은 모두 순수한 LiNbO_3 단결정의 흡수단보다 단파장쪽으로 이동하며 6.0 mol% Mg이 첨가된 시료의 흡수단이 가장 단파장쪽에 있고 10.0 mol%, 4.5 mol% 순서이다. 따라서 문턱 효과가 일어나는 Mg

의 양은 4.5 mol%와 6.0 mol% 사이의 값이다.

3) Mn(0.1 mol%), Mg(4.5, 6.0 또는 10.0 mol%)+Mn(0.1 mol%)을 첨가한 단결정들에 대한 UV-흡수 스펙트럼의 흡수단은 모두 순수한 LiNbO_3 결정의 흡수단보다 장파장쪽으로 이동한다.

4) congruent, 화학량론적($([\text{Li}]/[\text{Nb}])_m = 1$), Li-rich($([\text{Li}]/[\text{Nb}])_m = 1.202$), congruent한 조성에 6 wt% K_2O 를 첨가한 순수한 LiNbO_3 단결정들에 대한 OH^- 흡수 스펙트럼의 피크 point들은 모두 3480 cm^{-1} 부근에 있으며 크게 변화하지 않는다. 그러나 결정내의 $[\text{Li}]/[\text{Nb}]$ 비에 따라 OH^- 흡수 스펙트럼의 모양은 다르다. Li가 부족한 결정에 대한 OH^- 흡수 스펙트럼은 Gaussian 선모습 함수에 의해서 3499.0, 3490.0, 3480.9, 3469.9, 3465.9 cm^{-1} 의 5개 성분 스펙트럼으로 분해되는데 각 성분 스펙트럼의 세기와 반너비가 결정의 $[\text{Li}]/[\text{Nb}]$ 비에 따라 변화하여 전체 OH^- 흡수 스펙트럼의 모양이 결정된다. 즉 결정의 $[\text{Li}]/[\text{Nb}]$ 비가 증가하면 3499, 3490 cm^{-1} 스펙트럼의 세기는 감소하고 3480.9, 3469.9 cm^{-1} 스펙트럼의 세기는 증가한다. 또 결정의 $[\text{Li}]/[\text{Nb}]$ 비에 가장 민감한 3465.9 cm^{-1} 스펙트럼은 완전히 화학량론적인 결정에 가까울수록 세기가 매우 커지며 congruent한 단결정에서는 세기가 매우 작다. 또한 성분 스펙트럼중 3469.9, 3465.9 cm^{-1} 스펙트럼의 반너비는 $[\text{Li}]/[\text{Nb}]$ 비에 거의 의존하지 않으나 나머지 스펙트럼에 대한 반너비는 $[\text{Li}]/[\text{Nb}]$ 비가 증가하면 크게 감소한다. 완전히 화학량론적인 조성이 되면 3개(3480.9, 3469.9, 3465.9 cm^{-1})의 성분만 있게 된다. 또 congruent한 LiNbO_3 단결정의 OH^- 흡수 스펙트럼이 가장 broad한데(반너비 : 30 cm^{-1} 이상) 이는

반너비가 결정의 구조적 무질서에 영향을 받으므로 Li가 부족한 결정에서 크게 나타나게 된다.

5) LiNbO₃ 단결정내의 O-H 결합은 Nb 자리 바로 위의 산소 삼각형에 들어가며 O-H 결합 밀도 n_{OH} 는 배내, 배외 결합밀도 보다 작다. 또 순수한 LiNbO₃ 단결정에서 O-H 결합은 c-축에 수직한 산소면에 있으나 스펙트럼의 피크점이 순수한 단결정보다 높은 진동수쪽으로 이동하는 단결정에서는 O-H 결합의 방향이 c-축에 수직하지 않다.

6) 순수한 LiNbO₃ 단결정들과 LiNbO₃:Mn(0.1), LiNbO₃:Mg(4.5), LiNbO₃:(Mg(4.5)+Mn(0.1))인 단결정들에 대한 OH⁻ 흡수 스펙트럼의 피크점들은 모두 3480 cm⁻¹ 부근에 있다. 그러나 LiNbO₃:Mg 6.0, 10.0), LiNbO₃:(Mg(6.0, 10.0)+Mn(0.1))인 단결정들은 피크점이 3536 cm⁻¹ 부근으로 이동한다. 또 Mn²⁺의 첨가에 관계없이 Mg를 4, 5, 6.0, 10.0 mol% 첨가한 시료들의 OH⁻ 흡수 스펙트럼의 반너비는 크게 감소한다.

7) 이상의 실험 결과들은 [Li_{1-5x}Nb_xV_{4x}][Nb]O₃로 표현되는 Li-빈자리 결합 모델에 의해서 잘 설명된다. 결국 Li-빈자리 모델이 LiNbO₃ 단결정의 배내 결합에 대한 모델로서 적당하며 이 모델에 기초한 배외 결합에 대한 설명도 가능하다.

8) LiNbO₃:Mn(0.1) 단결정내의 Mn²⁺ 이온은 Li⁺를 치환하고 LiNbO₃:(Mg(4.5, 6.0 또는 10.0)+Mn(0.1)) 단결정내의 Mn²⁺ 이온도 Li⁺를 치환한다. 이는 Fe³⁺ 이온에 대한 결과와 다르다. 또 LiNbO₃:Mg(4.5), LiNbO₃:(Mg(4.5)+Mn(0.1)) 단결정내의 Mg²⁺ 이온은 Li 자리의 Li⁺나 Nb⁵⁺_{Li}만을 치환하지만 LiNbO₃:Mg(6.0 또는 10.0), LiNbO₃:(Mg(6.0 또는 10.0)+Mn(0.1)) 단결정내의 Mg²⁺ 이온은 Li 자리의 Li⁺나

Nb⁵⁺_{Li}와 함께 Nb⁵⁺_{Nb}의 일부를 치환한다.

9) 본 실험 내용을 설명한 방법에 의하면 LiNbO₃:(Mg, Mg+M, M) (M=Fe³⁺, Cr³⁺, Sc³⁺, Nd³⁺, Ti⁴⁺ ...) 단결정에 대한 다른 연구자들의 실험 결과도 문제없이 설명이 가능하다.

참 고 문 헌

- [1] F. Xiqi, T. Lianan and Y. Jifang, *Ferroelectrics* 107 (1990) 21.
- [2] T. Volk, M. Wöhlecke and N. Rubinina, et al., *Appl. Phys. A60* (1995) 217.
- [3] J.K. Yamamoto, K. Kitamura, N. Iyi, S. Kimura, Y. Furukawa and M. Sato, *Appl. Phys. Lett.* 61 (1992) 2156.
- [4] P. Lerner, C. Legras and J.P. Dumas, *J. Cryst. Growth* 3-4 (1968) 231.
- [5] N. Iyi, K. Kitamura, F. Izumi, J.K. Yamamoto, T. Hayashi, H. Asano and S. Kimura, *J. Solid State Chem.* 101 (1992) 340.
- [6] S. Kojima, *Ferroelectrics* 152 (1994) 301.
- [7] Y. Watanabe, T. Sota and K. Suzuki et al., *J. Phys. Cond. Matter* 7 (1995) 3627.
- [8] S.C. Abrahams and P. Marsh, *Acta Crystallogr.* B42 (1986) 61.
- [9] G.E. Peterson and A. Carnevale, *J. Chem. Phys.* 56 (1972) 4848.
- [10] J.H. Ro et al., *New Physics* 29(5) (1989) 655.

- [11] L.J. Hu, Y.H. Chang and F.S. Yen, *J. Appl. Phys.* 69(11) (1991) 7635.
- [12] G.G. Zhong, J. Jian and Z.K. Wu, 11th International Quantum Electronics Conference, IEEE, Cat. No. 80 CH 1561-0 (June 1980) p. 631.
- [13] D.A. Bryan, R. Gerson and H.E. Tomaschke, *Appl. Phys. Lett.* 44 (1984) 847.
- [14] L. Sweeney, L.E. Halliburton, D.A. Bryan, R.R. Rice, R. Gerson and H. E. Tomaschke, *J. Appl. Phys. Lett.* 57 (1985) 1036.
- [15] D.A. Bryan, R.R. Rice, R. Gerson, H.E. Tomaschke, K.L. Sweeney and L.E. Halliburton, *Opt. Eng.* 24 (1985) 143.
- [16] G.I. Malovichko, V.G. Grachev, L.P. Yurchenko, V. Ya. Proshko, E.P. Kokaanyan and V.T. Gabrielyan, *Phys. Stat. Sol. (a)* 133 (1992) k29.
- [17] G.I. Malovichko, V.G. Grachev, E.P. Kokanyan et al., *Appl. Phys.* A56 (1993) 103.
- [18] J.R. Herrington, B. Dischler, A. Räuber and J. Schneider, *Solid State Comm.* 12 (1973) 351.
- [19] L. Kovács and V. Szalay, *Solid Stat. Comm.* 52 (1984) 1029.
- [20] L. Kovács, M. Wöhlecke, A. Jovanović, K. Polgár and S. Kapphan, *J. Phys. Chem. Solids*, 52 (6) (1991) 797.
- [21] D.M. Smyth, *Ferroelectrics* 50 (1983) 93.
- [22] L. Kovács, Zs. Szaller, I. Cravero, I. Földvári and C. Zaldo, *J. Phys. Chem. Solids* 51 (1990) 417.
- [23] L. Kovács, K. Polgár and R. Capelletti, *Cryst. Latt. Defects Amorph. Matter* 15 (1987) 115.
- [24] L. Kovács, I. Földvári, I. Cravero and K. Polgár, *Phys. Lett.* 133A (1988) 433.
- [25] L. Kovács, L. Rebouta, J.C. Soares, M.F. da Dilva, M. Hage-Ali J.P. Stoquert, P. Siffert, J.A. Sanz-Garcia, G. Corradi, Zs. Szaller and K. Polgár, *J. Phys. Condens. Matter* 5 (1993) 781.
- [26] G. Corradi, H. Söthe, J.M. Spaeth and K. Polgár, *J. Phys. Condens. Matter* 3 (1991) 1901.
- [27] H. Söthe, L.G. Rowan and J.M. Spaeth, *J. Phys. Condens. Matter* 1 (1989) 3591.