

Undoped and heavily MgO-doped LiNbO₃ 결정의 성장 및 결함구조

김상수

창원대학교 자연과학대학 물리학과, 창원, 641-773
(1999년 6월 23일 접수)

Growth and defect structures of undoped and heavily MgO-doped LiNbO₃ single crystals

Sang-Su Kim

Department of Physics, Changwon National University, Changwon 641-773, Korea
(Received June 23, 1999)

요 약 Czochralski법으로 congruent한 조성(48.6 mol% Li₂O)과 LiNbO₃:Mg(4.5, 6.0, 10.0, 20.0 mol%), LiNbO₃:Mn(0.1 mol%), LiNbO₃:Fe(0.05 mol%), LiNbO₃:(Mg(4.5) + Mn(0.1), Fe(0.05 mol%)), LiNbO₃:(Mg(20.0) + Mn(0.1), Fe(0.05 mol%))인 용액으로부터 결정을 c-축 방향으로 성장시켰다. 이 결정들은 상온에서의 XRD pattern과 상온~1230°C의 온도영역과 100Hz~10MHz의 주파수영역에서의 유전상수, 상온에서의 UV-VIS, IR 스펙트럼, 결정내의 Mn²⁺, Fe³⁺ 이온에 대한 ESR 스펙트럼 등을 측정하였는데 XRD pattern과 상전이 온도, UV 흡수단, OH⁻ 이온에 의한 스펙트럼, ESR 스펙트럼 등의 Mg 첨가량 의존성으로부터 Mg가 첨가된 LiNbO₃ 결정의 결함구조에 대해서 논의하였다. congruent한 LiNbO₃ 결정과 Mg를 첨가한 LiNbO₃ 결정에서의 Mn²⁺ 이온은 Mg의 첨가량에 관계없이 Li⁺을 치환한다. 그러나 congruent한 LiNbO₃ 결정과 Mg를 첨가한 LiNbO₃ 결정에서의 Fe³⁺ 이온은 Mg가 4.5 mol% 첨가된 결정에서는 Li⁺ 자리를 Mg가 6.0 mol% 이상 첨가된 결정에서는 Nb⁵⁺ 자리를 치환한다.

Abstract Congruent LiNbO₃ crystals with doped Mg and codoped with Mn or Fe were grown by the Czochralski method. It is known that the physical properties of LiNbO₃ depend strongly on the addition of Mg and transition metals. This is established by studying the following properties; XRD patterns, the phase transition temperature, energy of the fundamental absorption edge, the shape of the absorption band of the OH vibration and lines of the ESR of Fe³⁺, Mn²⁺. The position of the UV absorption edge and the shape and peak point of the absorption band of the OH vibrational band changed monotonously up to a critical concentration of Mg²⁺ ions. The mechanism of the incorporation of Mg ions changes at this concentration. The transition temperature was estimated by measuring the dielectric temperature behaviour up to 1230°C in a frequency range of 100 Hz to 10 MHz. EPR of Mn²⁺ and Fe³⁺ ions were employed to investigate the Mg doping effects in the LiNbO₃ crystal. The increase of linewidths and the asymmetry of signals were observed in all crystals. New signals of Fe³⁺ arising from the new centers were observed in the heavily Mg-doped crystals.

1. 서 론

LiNbO₃ 결정은 우수한 nonlinear optical, pyroelectric, piezoelectric, acoustooptical한 성질을 가지므로 넓게 활용되고 있다. 이 LiNbO₃ 결정은 보통 congruent하게 성장시키는데 이런 조성비에서 성장된 LiNbO₃ 결정은 용융상태에서와 같은 조성비([Li]/[Nb] ≃ 0.945)를 갖는다 [1]. 따라서 congruent한 조성의 LiNbO₃ 결정은 [Li]/[Nb] 비가 1 보다 작아 상당한 양의 intrinsic defect,

즉 Li 빈자리(V_{Li}), Nb 빈자리(V_{Nb}) 그리고 antisite의 Nb(Nb_{Li})들이 있게 되는데 그들이 물성에 미치는 영향이 매우 크므로 이런 결함에 대한 연구는 중요하다. 또한 LiNbO₃ 결정에는 우연히 첨가된 impurity들이나 첨가한 extrinsic dopant들에 의한 extrinsic defect가 있으며, 이 결함도 물성에 큰 영향을 미치게 된다.

Congruent한 조성의 LiNbO₃ 결정은 가시광선이나 near 적외선 영역에서 광손상 즉 광굴절을 효과가 있어 [2] 큰 장애가 되는데 intrinsic, extrinsic defect들의 영향을 크

게 받으며 결정의 순도에 따라 110°C~180°C에서 열처리하면 제거된다. 최근 수 mol%의 MgO를 첨가한 용액으로부터 성장시킨 결정이 광손상이 작기 때문에 유용하게 활용되어 왔고 Mg가 첨가된 LiNbO₃ 결정의 defects에 대한 많은 연구가 수행되었다[3].

본 실험에서는 고주파로를 이용한 Czochralski법으로 congruent한 조성($R_m = R_c = 0.945$), congruent한 조성에 Mg와 Mn, Fe를 불순물로 첨가한 LiNbO₃:Mg(4.5, 6.0, 10.0, 20.0 mol%), LiNbO₃:Mn(0.1 mol%), LiNbO₃:Fe(0.05 mol%), LiNbO₃: [Mg(4.5, 20.0 mol%) + Mn(0.1), Fe(0.05 mol%)] 결정들을 c-축 방향으로 성장시켰다. 상온에서의 XRD pattern과 상온~1230°C의 온도영역과 100 Hz~13 MHz의 주파수영역에서의 유전상수, 상온에서의 UV-VIS, IR 스펙트럼, 결정내의 Mn²⁺, Fe³⁺ 이온에 대한 ESR 스펙트럼 등을 측정하여 XRD pattern과 상전이 온도, UV 흡수단, OH⁻ 이온에 의한 스펙트럼, ESR 스펙트럼 등의 Mg 첨가량 의존성으로부터 Mg가 첨가된 LiNbO₃ 결정의 결합구조에 대해서 논의하였다.

2. 실험

결정성장용 고주파로는 가열 주파수 400 kHz, 최대 출력 5 kW이고 온도는 성장 온도에서 ±0.5°C까지 조절이 가능하였다. 성장 조건은 회전수 24~28 rpm, 인상속도 2 mm/hr이었고 로의 수직 방향으로의 온도 기울기는 33.5°C/cm 이었다. 또 성장온도에서 1000°C까지는 15°C/hr, 이 온도에서 실온까지는 35°C/hr의 율로 서냉시켰으며 결정들은 직경 20 mm~25 mm, seed 끝으로부터의 길이 50 mm~55 mm이었다.

성장시킨 결정들은 성장 축(c-축)에 수직하게 절단, 연마한 후 편광 현미경의 conoscope상을 관찰하여 c-축을 정하여 a-, c-plate를 만들었으며 이 결과를 X선 Laue 회절상으로 다시 확인하였다. 광 투과율측정을 위한 시료는 a-plate로서 2000번 사포, 1 μm, 0.3 μm, 0.05 μm 알루미늄 분말 순서로 연마하였다. 이 때 각 시료의 두께는 0.4~0.5 mm 정도였다. 유전을 측정을 위한 시료는 c-plate로서 여기에 백금 paste(Fine Brand Chem., Co., No 8103)로 전극을 형성하였다.

X-ray powder pattern은 XRD(Philips, PW1840)를 사용하여 측정하였고 100 Hz~13 MHz의 주파수 영역과 상온에서 상전이 온도까지 온도영역에서의 유전율은 HP 4192A Impedance analyzer를, 결정내의 Mn²⁺, Fe³⁺ 이온에 대한 ESR스펙트럼은 Bruker사의 ESP300S ESR spectrometer를 이용하여 측정하였다. 또 UV-VIS 영역의 스펙트럼은 UV-VIS Spectrophotometer(HITACHI, U-

3210)를 이용하여 측정하였으며 IR영역의 투과율은 FT-IR Spectrophotometer(Nicolet Instrument, Impact 410)을 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 분석

3.1. XRD

Fig. 1은 congruent한 조성(48.6 mol% Li₂O)의 LiNbO₃ 결정과 congruent한 조성에 MgO를 4.5, 6.0, 10.0, 20.0 mol% 첨가한 용액으로부터 성장시킨 결정에 대한 상온에서의 분말 X선 회절 실험결과이다. 그림을 보면 Mg가 첨가된 용액으로부터 성장시킨 결정의 XRD pattern도 순수한 LiNbO₃ 결정에 대한 pattern과 거의 동일한 모양을 가짐을 알 수 있는데 L.J. Hu 등[4]의 연구에 의하면 Mg의 첨가량이 증가하여 25 mol%일 때까지도 LiNbO₃:Mg 결정의 구조가 순수한 LiNbO₃ 결정과 동일한 구조를 가지며 Mg의 첨가에 따라 격자 상수가 증가하며 이는 앞에서도 지적했듯이 성장된 결정 내에 많은 결함이 존재하기 때문이다. 그러나 결함 구조에서는 상당한 변화가 있을 수 있다.

3.2. 유전율

Fig. 2는 주파수 100 kHz일 때 congruent한 조성의

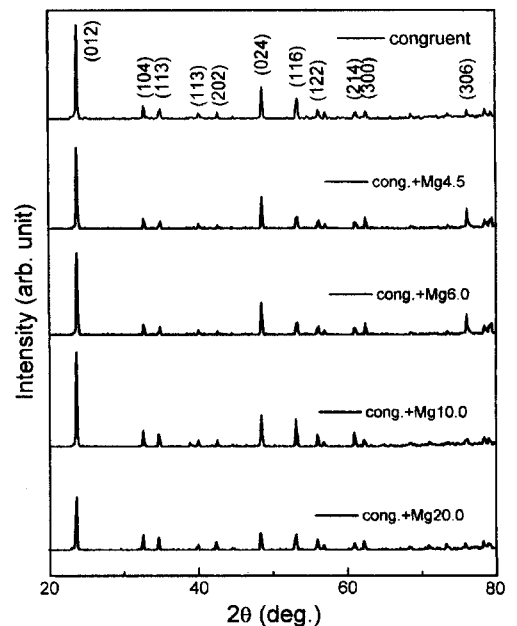


Fig. 1. XRD patterns of the LiNbO₃:MgO powders.

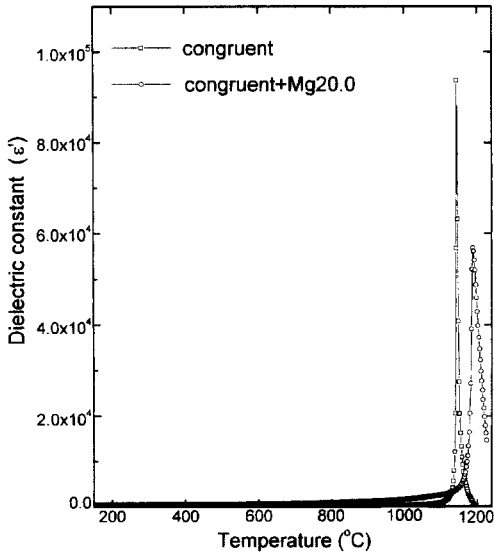


Fig. 2. Dielectric constants (ϵ') as a function of temperature at 100 kHz.

결정과 congruent한 조성에 Mg를 20.0 mol% 첨가한 결정에 대한 온도에 따른 유전상수의 변화를 나타낸 그림이다. 그림을 보면 유전상수의 온도 의존성이 변화하는 전이 온도(T_c)를 중심으로 강유전상에서 상유전상으로 변화하며 Mg를 20.0 mol% 첨가한 결정의 전이온도가 congruent한 조성의 결정보다 크게 증가한다.

Congruent한 조성의 결정, LiNbO₃:Fe(0.05), LiNbO₃:Mn(0.1), LiNbO₃:Mg(4.5), LiNbO₃:Mg(6.0), LiNbO₃:Mg(10.0), LiNbO₃:Mg(20.0), LiNbO₃:(Mg(4.5) + Fe(0.05)), LiNbO₃:(Mg(20.0) + Fe(0.05)), LiNbO₃:(Mg(4.5) + Mn(0.1)), LiNbO₃:(Mg(20.0) + Mn(0.1 mol%)) 시료들에 대한 100 kHz일 때의 상전이 온도는 각각 1145, 1146, 1148, 1191, 1208, 1220, 1189, 1192, 1190, 1190, 1193°C이다. 즉 Mg 첨가물은 상전이 온도를 크게 변화시키나 Fe, Mn 첨가물들은 상대적으로 큰 변화를 주지 못함을 알 수 있다.

Fig. 3은 congruent한 조성에 Mg를 4.5, 6.0, 10.0, 20.0 mol% 첨가한 결정들의 상전이 온도 변화를 congruent한 LiNbO₃ 결정의 상전이 온도와 비교한 것이다. 그림을 보면 Mg의 첨가에 따라 상전이 온도가 상승하여 10.0 mol%에서는 1220°C까지 증가하다가 Mg의 첨가량이 더 많아진 20.0 mol%에서는 다시 감소하여 1189°C로 된다.

P.K. Gallagher 등[5]의 연구에 의하면 결정내 Mg의 양에 따른 T_c 의 의존성은 $T_c = 1204 - 3280 C_v$, $C_v = 0.0187 = 0.3333Z$ 이고 여기서 Z는 MgO의 mol%이다. 그림을 보면 10 mol% MgO 근방을 중심으로 T_c 변화율이 크게 달라지는데 이는 LiNbO₃ 결정에서 첨가된 Mg가 첨가된 Mg

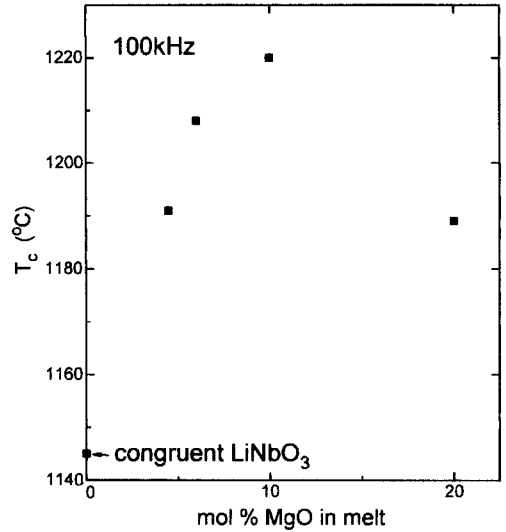


Fig. 3. Transition temperature of LiNbO₃:MgO versus the MgO content of the melt.

의 양이 적은 경우(본 실험의 4.5 mol%)에는 Li⁺ 자리에 있는 Nb⁵⁺(Nb_L)를 치환하고 첨가하는 Mg의 양이 많아지면(본 실험의 6.0 mol% 이상) Nb⁵⁺Nb 자리도 일부 치환하는 등 Mg²⁺ 이온이 치환하는 자리가 변하기 때문이라 생각되며 이에 대해서는 뒤에서 자세히 논의한다. 또 Mg의 첨가량에 따른 상전이 온도의 변화는 순수한 결정에서 용액내의 [Li]/[Nb] 비가 증가하여 Li의 양이 증가하면 상

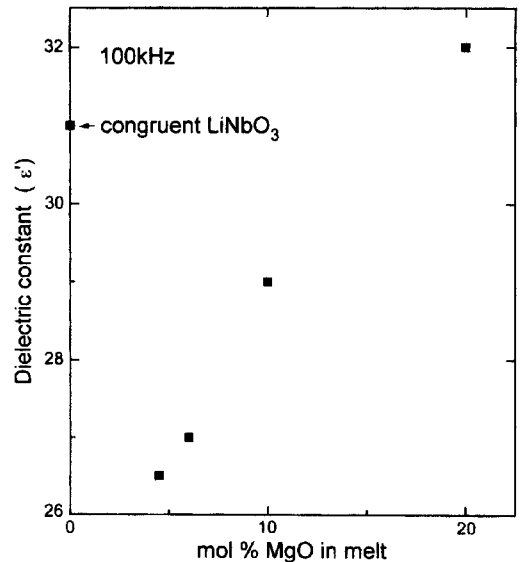


Fig. 4. Variation of the dielectric constant of LiNbO₃:MgO crystals at 100 kHz and room temperature.

전이 온도가 상승하는 것과 비교할 수 있다. 한편 같은 시료에서 상전이 온도는 주파수에 따라 크게 변화하지 않고 거의 일정하다.

Fig. 4는 100 kHz일 때 congruent한 조성의 시료와 congruent한 조성에 Mg를 첨가한 시료들에 대한 상온에서의 유전상수이다. 그림을 보면 congruent한 조성의 결정은 약 31이며 Mg를 4.5 mol% 첨가한 시료의 26.5를 최저로 하여 Mg의 첨가량이 증가하면 유전상수도 증가한다. 이 결과는 I. Tomeno 등[6]의 결과인 congruent한 LiNbO_3 결정의 29.2와 비교된다.

3.3. 투과율

Figs. 5, 6은 상온일 때 UV-VIS 영역인 파장 200~800 nm에서의 a-축 방향에 대한 투과율 변화이다. 또 Fig. 7은 투과율 및 시료의 두께로부터 계산한 Mg를 첨가한 시료에 대한 흡수계수의 변화를 나타낸 것이다. 그림을 보면 흡수계수 50 cm^{-1} 일 때의 흡수단은 congruent한 조성의 결정과 congruent한 조성에 Mg를 각각 4.5, 6.0, 10.0, 20.0 mol% 첨가한 시료에 대해서 각각 318, 310, 308, 310, 312 nm이다. 즉 Mg를 첨가한 결정의 흡수단은 모두 congruent한 LiNbO_3 결정의 흡수단 보다 단파장 쪽으로 이동하며 첨가하는 Mg의 양이 증가함에 따라 어떤 임계값에서 다시 장파장 쪽으로 이동하고 Mn, Fe 등의 천이원 소들이 첨가되면 흡수단은 장파장 쪽으로 크게 이동한다.

이는 앞에서도 지적했듯이 Mg^{2+} 이온은 먼저 $\text{Nb}^{5+}_{\text{Li}}$ 를 치환하는데[7, 8] Mg의 양이 더 많아지면 Nb^{5+} 자리에 $\text{Mg}^{2+}_{\text{Nb}}$ 를 일부 형성하기 때문이다. 즉 Mg^{2+} 이온이 $\text{Nb}^{5+}_{\text{Nb}}$ 를 치환하면 Nb 자리의 전하가 변화하고 산소 팔면체내의 양이온 반경이 달라져 O-H 결합 길이와 방향에 변화를 일으키고 격자 이완에 의한 변형된 영역이 형성되므로 에너지갭은 수축되고 흡수단은 다시 장파장 쪽으로 이동하게 된다. 결정내의 $[\text{Li}]/[\text{Nb}]$ 비가 증가해도 흡수단이 단파장 쪽으로 이동하는데 J.K. Yamamoto 등[9]에 의하면 화학양론적(stoichiometric) LiNbO_3 결정과 $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(5.0 \text{ mol}\%)$ 의 흡수단이 거의 동일한 위치에 있으며 Feng Xiqi 등[10]에 의하면 MgO의 첨가효과는 결국 결정내 $[\text{Li}]/[\text{Nb}]$ 비를 증가시켜 point defect를 안정화시키게 되고 즉 $\text{Nb}^{5+}_{\text{Li}}$ 가 감소하게 되고 따라서 에너지갭이 커져 흡수단은 단파장 쪽으로 이동한다. K.L. Sweeney 등[11]과 D.A. Bryan 등[12]은 Mg 첨가량과 $[\text{Li}]/[\text{Nb}]$ 비에 대한 LiNbO_3 결정의 환원에 따른 선결, 광흡수, ESR 스펙트럼 등을 측정 한 결과 어떤 임계값의 $[\text{Li}]/[\text{Nb}]$ 비나 Mg의 첨가량에서 결정의 물성에 급격한 변화를 발견했으며 그들은 이런 현상을 threshold effect라 하였다. 본 실험의 경우에 Mg의 임계값은 Fig. 5의 결과와 각 시료의 두께로부터 계산한 UV 흡수단(Fig. 7)과 뒤에서 언급할 OH⁻ 이온에 의한 스펙트럼(Fig. 9), ESR 스펙트럼 등의 결과를 보면 4.5 mol%와 6.0 mol% 사이임을 알 수 있다.

Fig. 8은 시료들에 대한 IR 투과스펙트럼이다. 그림에서

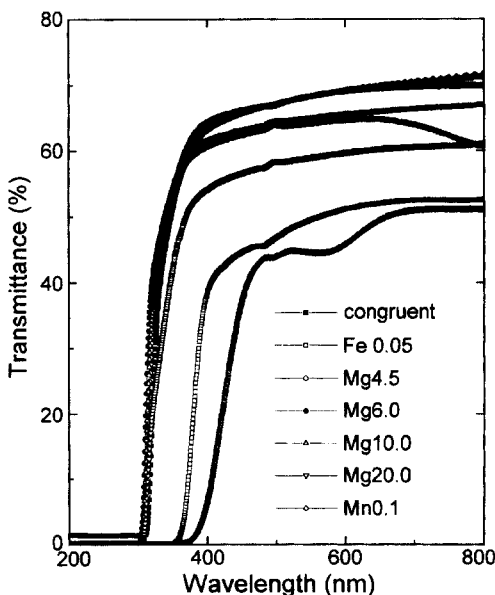


Fig. 5. The transmittance of the crystals in the UV-VIS region at room temperature(1).

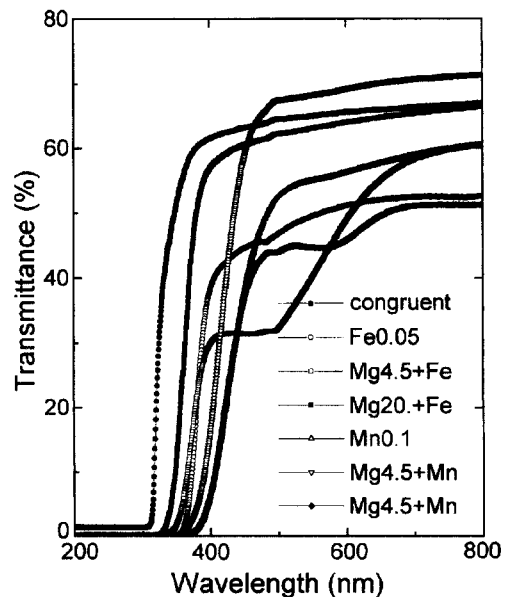


Fig. 6. The transmittance of the crystals in the UV-VIS region at room temperature(2).

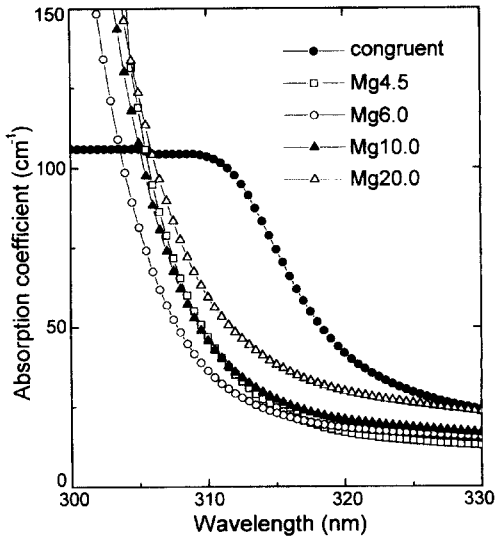


Fig. 7. The absorption coefficient of the crystals in the absorption edge region at room temperature.

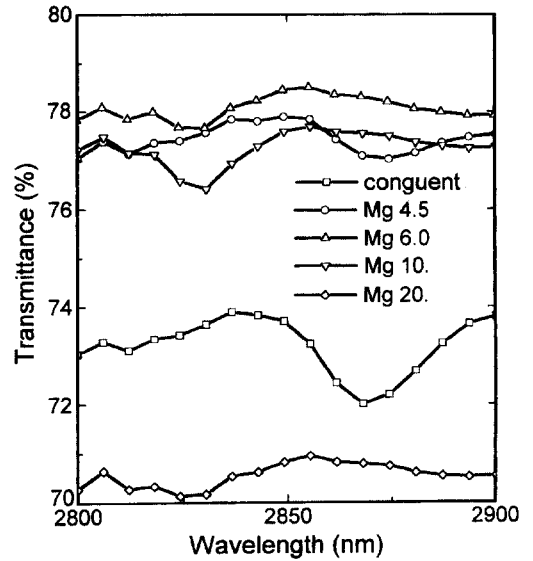


Fig. 9. The OH transmittance spectra measured at room temperature.

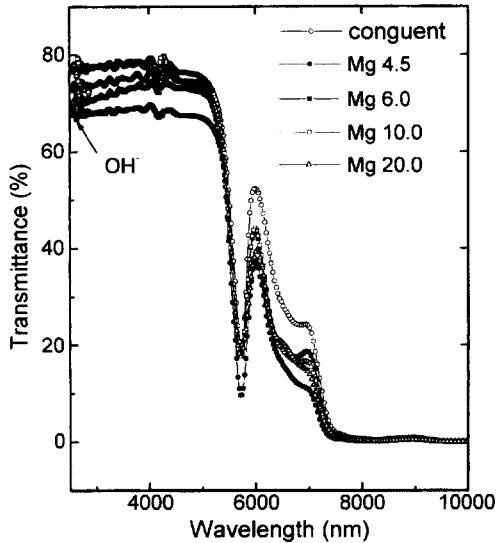


Fig. 8. The transmittance of crystals in the IR region at room temperature.

화살표로 표시한 부분이 결정성장 중에 형성된 OH 결합에 의한 스펙트럼이며 순수한 LiNbO₃ 결정의 경우 이 스펙트럼은 2850~2900 nm의 IR 영역에서 측정되며 이방성을 보여 이 결합이 c-축에 수직인 면 위에 있음을 알 수 있다. 또 이 스펙트럼은 결정내의 [Li]/[Nb] 비, 첨가하는 불순물의 종류 및 량, 측정 온도에 따라 위치나 모양이 변화하는데 이에 의하면 결정의 결합 등 구조적 특성이나 불순물의 결정내의 위치 등을 추정할 수 있다[13].

Fig. 9는 congruent한 결정과 Mg를 첨가한 결정들에

대한 OH⁻ 이온에 의한 스펙트럼이다. 이 시료가 수증기 분위기에서 열처리되지 않았기 때문에 스펙트럼의 세기가 매우 약하게 나타났으며 그림과 본 실험 결과에 의하면 순수한 LiNbO₃ 결정과 LiNbO₃:Fe(0.05), Mn(0.1), LiNbO₃:Mg(4.5), LiNbO₃:(Mg(4.5) + Fe(0.05), Mn(0.1))인 결정들에 대한 OH⁻ 스펙트럼의 피크점들은 모두 2870 nm 부근에 있다. 그러나 LiNbO₃:Mg(6.0, 10.0, 20.0), LiNbO₃:(Mg(6.0, 10.0, 20.0) + Fe(0.05), Mn(0.1))인 결정들은 피크점들이 2825 nm 부근으로 이동한다. Mg를 임계치 이상 첨가하면 Mg²⁺는 Nb⁵⁺ 자리를 차지하여 강한 음전하 중심인 (Mg_{Nb})³⁺를 형성하게 되고 H⁺ 이온이 이 음전하 중심에 모이게 된다. Mg²⁺와 Nb⁵⁺의 전기 음성도가 각각 1.2, 1.7 이므로 Nb⁵⁺ 자리에 Mg²⁺가 치환 되면 양이온과 주변 산소이온과의 결합력은 약해지는 반면에 O-H간의 결합력은 증가하게 되고 OH⁻ 흡수 band는 단파장 쪽으로 이동한다.

3.4. ESR 스펙트럼

LiNbO₃ 결정의 ab-면에서 천이원소 불순물들에 대한 전자스핀공명(ESR)실험에 의하면 스펙트럼이 ab-면에서의 각도에 의존하지 않으므로 이들 천이 원소 불순물들이 축대칭인 위치 즉 c-축 위에 있는 양(+)이온 자리들을 치환하게 됨을 알 수 있다[14]. 상온인 강유전상의 LiNbO₃ 결정에서 Li⁺와 Nb⁵⁺ 이온은 각각 여섯 개의 산소 이온이 만드는 찌그러진 팔면체 내에 있으며 Li⁺와 Nb⁵⁺ 자리의

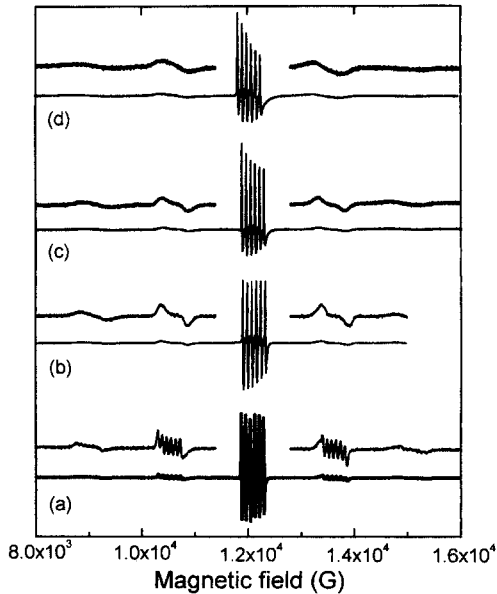


Fig. 10. ESR lines of Mn^{2+} in $LiNbO_3:(Mg + Mn)$ crystals for B/c-axis and $\nu = 33.8$ GHz at room temperature. (a) congruent, (b) Mg(6.0) + Mn, (c) Mg(10.0) + Mn, (d) Mg(20.0) + Mn.

첨대칭이 3 m으로 동일하므로 $LiNbO_3$ 결정 내에서의 외부 불순물의 위치를 결정하는 것은 어려운 일이다.

Figs. 10, 11은 Fe와 Mn을 첨가한 용액으로부터 성장시킨 $LiNbO_3$ 결정에서 Mn^{2+} ($3d^5$, $S = 5/2$), Fe^{3+} ($3d^5$, $S = 5/2$) 불순물 이온에 대한 상온, B/c, 외부자기장 $0.8 \times 10^4 \sim 1.68 \times 10^4$, $0.45 \times 10^4 \sim 1.5 \times 10^4$, $0.45 \times 10^4 \sim 2.0 \times 10^4$ Gauss, $\nu = 33.8, 34$. GHz일 때의 ESR 스펙트럼이다.

그림을 보면 Mg의 양이 많아지면 ESR 스펙트럼이 더 넓어지고 비대칭성도 커지는 경향이 있다[15]. Congruent한 $LiNbO_3$ 결정에서 Mn^{2+} 이온은 V_{Li} 를 전하보상자로 하여 Li^+ 을 치환한다고 알려져 있으며[15, 16] Fig. 10을 보면 Mg를 첨가한 경우에도 미세구조에 대한 공명자기장이 같은 위치에 있으므로 Mg가 20.0 mol%까지 첨가된 $LiNbO_3$ 결정에서 Mn^{2+} 이온이 치환하는 자리는 변화하지 않음을 알 수 있다. 즉 Mg가 첨가된 $LiNbO_3$ 결정에서 Mn^{2+} 이온은 Mg의 첨가량에 관계없이 V_{Li} 를 전하보상자로 하여 Li^+ 을 치환한다. 그러나 Mn^{2+} 이온의 주위환경은 초미세구조의 비대칭성 및 공명선의 넓어짐에서 볼 수 있듯이 약간 disturb된다. 한편 congruent한 $LiNbO_3$ 결정에서 Fe^{3+} 이온은 Li^+ 자리를 치환하므로[17, 18] 전하보상자로 두 개의 V_{Li} 를 형성하게 된다. 또 Mg^{2+} 이온은 낮은 Mg 첨가량(본 실험의 4.5 mol%)인 경우에는 Li^+ 자리를 치환하고 Mg의 수가 많아지면(본 실험의 6.0 mol% 이상) Nb^{5+} 자리도 치환한다고 알려져 있다[19]. Mg가

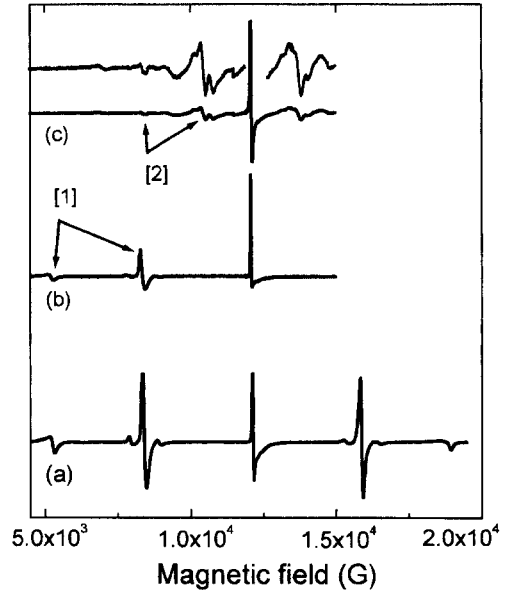


Fig. 11. ESR lines of Fe^{3+} in $LiNbO_3:(Mg + Fe)$ crystals for B/c-axis and $\nu = 34$ GHz at room temperature. (a) congruent, (b) Mg(4.5) + Fe, (c) Mg(6.0) + Fe.

첨가된 $LiNbO_3$ 결정에서 Fe^{3+} 이온에 대한 ESR 스펙트럼인 이전의 결과(Fig. 11)[19]에 의하면 1.0 mol% Mg에서는 스펙트럼선의 비대칭성이 증가하는 것을 제외하고는 congruent한 $LiNbO_3$ 결정에서의 스펙트럼과 비슷하다. 그러나 6.3 mol%의 Mg가 첨가된 결정에서는 congruent한 $LiNbO_3$ 결정에서 나타났던 Li 자리를 치환한 Fe^{3+}_{Li} 에 의한 스펙트럼(1)이 약해지고 Nb 자리를 치환한 Fe^{3+}_{Nb} 에 의한 새로운 스펙트럼(2)이 나타난다. 따라서 congruent한 $LiNbO_3$ 결정과 어떤 임계값 보다 적은 양의 Mg가 첨가된 결정에서 Fe^{3+} 이온은 Li^+ 자리를, Mg가 많이(본 실험의 6.0 mol% 이상)첨가된 결정에서는 Nb^{5+}_{Li} 자리를 치환하며 이는 UV-VIS, IR 스펙트럼의 측정 결과와도 일치한다.

F. Xiqi 등[10]도 $LiNbO_3:Fe$ 와 $LiNbO_3:(Mg(6.0) + Fe(0.1))$ 결정에 대한 UV-, IR- 스펙트럼, Fe^{3+} 상자성 이온에 대한 ESR 스펙트럼의 분석으로부터 두 결정에서 Fe^{3+} 주위의 이온 환경이 전혀 다를 것을 발견하고 $LiNbO_3:Fe(0.1)$ 결정의 Fe^{3+} 이온은 Li^+ 를, $LiNbO_3:(Mg(6.0) + Fe(0.1))$ 결정의 Fe^{3+} 이온은 Nb^{5+}_{Nb} 를 치환한다는 결론을 내렸다. A. Böker 등[16]은 Mg가 6.3 mol% 첨가된 congruent한 조성의 $LiNbO_3$ 결정에서 Nb^{5+}_{Nb} 를 치환한 Fe^{3+} 이온에 의한 ESR 스펙트럼을 관측했다. 그러나 $LiNbO_3:(Mg + Fe)$ 결정에서 첨가된 Mg의 양이 Mg^{2+}_{Nb} 를 형성할 수 있는 정도가 되지 못하는 경우(임계값 이하) Fe^{3+} 및 Mn^{2+} 이온은 Li^+ 를 치환한다. 또 Q.R. Zhang과 X.Q. Feng[20]은 Fe^{3+} 이온이 Mg가 소량일 때는 우선적으로

congruent한 LiNbO₃ 결정 내의 Li⁺를 치환하며 Mg가 일정량 이상일 때는 Nb⁵⁺_{Nb}도 치환한다고 보고하였다.

4. 결 론

1) Mg가 20 mol%까지 첨가된 용액으로부터 성장시킨 결정의 XRD pattern도 순수한 LiNbO₃ 결정에 대한 pattern과 거의 동일한 pattern을 갖는다.

2) Congruent한 조성에 Mg를 첨가하면 congruent한 조성의 LiNbO₃ 결정보다 상전이 온도가 상승하는데 LiNbO₃:Mg(10.0)인 경우 1220°C까지 상승했으며 LiNbO₃:Mg(20.0)이 되면 다시 1189°C로 낮아진다. 또 상온에서의 유전상수는 30 정도이다.

3) Congruent한 결정의 흡수단은 318 nm 이며 Mg를 첨가한 결정들에 대한 UV 흡수단은 모두 이 보다 장파장 쪽으로 이동하고 문턱 효과가 일어나는 Mg의 양은 4.5 mol%와 6.0 mol% 사이의 값이다. 또 Mg의 첨가에 관계없이 Mn, Fe를 첨가한 결정의 흡수단은 순수한 LiNbO₃ 결정의 흡수단 보다 장파장 쪽으로 이동한다.

4) Congruent한 LiNbO₃, LiNbO₃:[Mn(0.1), Fe(0.05)], LiNbO₃:Mg(4.5), LiNbO₃:[Mg(4.5) + Mn(0.1), Fe(0.05 mol%)]인 결정들의 OH⁻ 이온에 의한 스펙트럼의 피크점은 모두 2870 nm 부근에 있다. 그러나 LiNbO₃:Mg(6.0, 10.0, 20.0), LiNbO₃:[Mg(20.0) + Mn(0.1), Fe(0.05 mol%)]인 결정들은 피크점이 2825 nm 부근으로 이동한다.

5) 첨가하는 Mg의 양이 많아지면 ESR 스펙트럼이 더 넓어지고 비대칭성도 커지는 경향이 있다. Congruent한 LiNbO₃ 결정과 Mg를 첨가한 LiNbO₃ 결정에서의 Mn²⁺ 이온에 의한 미세구조는 Mg의 첨가량에 관계없이 공명자 기장이 거의 같은 위치에 있다. 그러나 congruent한 LiNbO₃ 결정과 Mg를 첨가한 LiNbO₃ 결정에서의 Fe³⁺ 이온에 의한 ESR 스펙트럼은 Mg의 첨가량이 6.0 mol% 이상인 경우에는 변화한다. 따라서 congruent한 LiNbO₃ 결정과 Mg를 첨가한 LiNbO₃ 결정에서의 Mn²⁺ 이온은 Mg의 첨가량에 관계없이 V_L를 전하보상자로 하여 Li⁺을 치환한다. 그러나 congruent한 LiNbO₃ 결정과 Mg를 첨가한 LiNbO₃ 결정에서의 Fe³⁺ 이온은 Mg가 4.5 mol% 첨가된 결정에서는 Li⁺ 자리를 Mg가 6.0 mol% 이상 첨가된 결정에서는 Nb⁵⁺_{Nb} 자리를 치환한다.

감사의 글

본 연구는 창원대학교 학술진흥재단의 지원에 의한 것임을 밝히며 이에 감사드립니다. 또 XRD pattern을 측정해

준 창원대학교 금속재료공학과 이찬규 교수님, ESR 스펙트럼을 측정해 준 기초과학지원연구소 박일우 박사, UV-VIS 스펙트럼과 FT-IR 스펙트럼을 측정해 준 창원대학교 화학과 이용일 교수님께 감사 드립니다.

참 고 문 헌

- [1] S.C. Abrahams and P. Marsh, Acta Cryst. B 42 (1986) 61.
- [2] A. Ashkim, G.O. Boyd, J.M. Dziedzic, R.G. Smith, A.A. Ballman, H.J. Levinstein and K. Nassau, Appl. Phys. 9 (1966) 72.
- [3] G.G. Zhong, J. Jian and Z.K. Wu, 11-th International Quantum Electronics Conference, IEEE, Cat. No. 80 CH 1561-0 (1980) p. 631.
- [4] L.J. Hu, Y.H. Chang and F.S. Yen, J. Appl. Phys. 69(11) (1991) 7635.
- [5] P.K. Gallagher and H.M. O'Bryan, J. Am. Ceram. Soc. 71 (1988) c-56.
- [6] I. Tomeno and S. Matsumura, J. Phys. Soc. Japan. 56 (1987) 163.
- [7] I. Földvári, K. Polgár and A. Mecseki, Acta Phys. Hung. 55 (1984) 321.
- [8] N. Iyi, K. Kitamura, F. Izumi, J.K. Yamamoto, T. Hayashi, H. Asano and S. Kimura, J. Solid State Chem. 101 (1992) 340.
- [9] J.K. Yamamoto, K. Kitamura, N. Iyi, S. Kimura, Y. Furukawa and M. Sato, Appl. Phys. Lett. 61 (1992) 2156.
- [10] F. Xiqi, T. Lianan and Y. Jifang, Ferroelectrics. 107 (1990) 21.
- [11] K.L. Sweeney, L.E. Halliburton, D.A. Bryan, R.R. Rice, R. Gerson and H.E. Tomaschke, Appl. Phys. Lett. 45 (1984) 805.
- [12] D.A. Bryan, R.R. Rice, R. Gerson, H.E. Tomaschke, K.L. Sweeney and L.E. Halliburton, Opt. Eng. 24 (1985) 143.
- [13] J.R. Herrington, B. Dischler, A. Räuber and J. Schneider, Solid State Comm. 12 (1973) 351.
- [14] I.W. Park, Doctoral Dissertation, Korea University (1994).
- [15] G. Corradi, H. Sothe, J.M. Speath and K. Polgar, J. Phys. Cond. Matt. 2 (1990) 6603.
- [16] A. Böker, H. Donnerberg, O.F. Schirmer and F. Xiqi, J. Phys. Condens. Matter 2 (1990) 6865.
- [17] C. Prieto and C. Zaldo, Solid State Comm. 83 (1992) 819.
- [18] H. Sothe, L.G. Rowan and J.M. Speath, J. Phys. Cond. Matt. 1 (1989) 3591.
- [19] I.W. Park, Y.N. Choi, S.H. Choh and S.S. Kim, JKPS 32 (1998) S693.
- [20] Q.R. Zhang and X.Q. Feng, Phys. Rev. B43 (1991) 12019.