

정비조성 LiTaO₃ 단결정에 대한 열처리 효과

염태호* · 이수형

청주대학교 응용과학부, 충북 청주시, 360-764

(2005년 5월 2일 받음, 2005년 6월 14일 최종수정본 받음)

Czochralski 방법을 사용하여 정비조성(stoichiometric)으로 성장시킨 강유전체 LiTaO₃ 단결정을 1000°C 및 1100°C에서 각각 열처리하였다. 열처리한 시료와 열처리하지 않은 정비조성 LiTaO₃ 단결정에 대하여 전자 상자성 공명(EPR : electron paramagnetic resonance) 실험을 하였다. X-band(9.21 GHz) 전자 상자성 공명 스펙트로미터를 사용하여 얻은 Fe³⁺ 상자성 불순물 이온의 공명 흡수선을 분석한 결과 정비조성 LiTaO₃ 단결정내의 Fe³⁺ 상자성 불순물 이온의 위치(site location)와 국소 대칭성(local site symmetry)은 열처리 후에도 변화가 없는 것을 알 수 있었다. 그러나 1000°C 및 1100°C에서 열처리 한 단결정의 경우에는 Fe³⁺ 이온이 Fe²⁺ 이온으로 원자가 상태가 바뀌는 것을 확인 하였다. 또한 유효 스핀 하밀토니안을 이용하여 EPR 상수를 계산 하였다.

주제어 : 전자 상자성 공명, 상자성 불순물 이온, 강유전체, 정비조성 LiTaO₃, 열처리 효과

I. 서 론

Lithium tantalite(LiTaO₃)는 강유전성, 압전성, 광굴절, 비선형 광학 특성을 갖고 있기에 응용성에서 매우 흥미 있는 물질이다[1-3]. 광학적 성질에 대한 응용성으로는 electro-optic modulators[4-6], parametric oscillators[7], harmonic generator[8-10] 등의 소자에 다양하게 응용되고 있다. 광학적으로 질이 좋고 크기가 큰 LiTaO₃ 단결정을 성장하기 위한 많은 노력[11, 12]이 있어왔고 그들의 여러 가지 물리적 성질에 대한 연구가 이루어졌다[13]. 또한 비대칭성 특유의 성질인 압전성을 이용한 표면탄성파(SAW : surface acoustic wave) 필터는 1980년대에 LiTaO₃가 가용용 텔레비전에 쓰여짐으로써 실용화되었다[14]. 극히 일반화된 진동자로서 시계에 이용된 인공합성 수정이 이제까지는 유일하게 실용화된 결정이었지만 휴대용 전화 등의 고주파 부품으로서 강유전체인 LiNbO₃, LiTaO₃가 현재 가장 주목 받고 있으며 수요도 늘 것으로 전망된다.

결정에 강한 빛을 쬐이면 결정 내부에 전하 분포가 생겨서 굴절률이 변하는 광굴절(photorefractive) 현상은 1960년대에는 광손상(optical damage)[15]이라고 불렸다. 강유전체 전기 광학결정인 LiNbO₃에서 광손상이 처음으로 발견된 후 여러 가지 전기광학 결정이나 비선형광학 결정에서도 관측되었고 이는 결정 응용에 매우 심각한 문제로 생각되었다. 그러나 이 현상을 적극적으로 이용한 체적위상 홀로그래프의 형성이 보고 되어 현상이 불필요한 실시간 홀로그래프 기록 매질로 관심을

끌었다[16, 17]. 이런 체적위상 홀로그래프 저장 방법에서 사용하는 광굴절 효과는 천이 금속 같은 불순물의 존재와 상관관계를 갖고 있다[15]. 최근에 LiNbO₃ 단결정을 이용한 홀로그래프의 응용에 관한 많은 연구 논문이 보고되고 있다[18, 19].

LiTaO₃와 LiNbO₃에서 불순물의 위치에 관한 정보는 강유전체에서 비선형 효과를 이해하는데 중요한 의미를 갖는다. 또한 집적광학에 사용하기 위하여는 불순물을 임의 확산시키는 기법을 많이 사용하고 있다. 불순물을 확산시키면 광학적, 전기적 특성이 우수해 지는데 광도파로를 제작하는데 이러한 방법을 많이 사용하고 있다[20, 21].

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 점성이 높으므로 열대류의 이동이 늦고 결정을 구성하고 있는 원소가 다원소이므로 육성도중 결정내부의 조성 균질화가 어렵다[22]. 따라서 결정성장의 어려움 때문에 많은 연구가 진행된 LiNbO₃ 단결정에 비해서 LiTaO₃는 연구가 미비한 상태이다. 본 연구 그룹에서는 그 동안 LiNbO₃ 및 LiTaO₃ 단결정 물질에 관한 핵 자기 공명(NMR : nuclear magnetic resonance)[23, 24] 및 전자 상자성 공명 연구[25-27]를 하여왔다.

본 연구에서는 정비조성으로 성장시킨 LiTaO₃ 단결정과 정비조성으로 성장된 LiTaO₃ 단결정을 10⁻⁴ Torr의 압력에서 1000°C 및 1100°C로 열처리 한 시료에 대하여 전자 상자성 공명 연구를 하였다. 이렇게 정비조성으로 성장시킨 LiTaO₃ 단결정을 열처리한 시료에 대한 전자 자기 공명 실험은 본 연구에서 처음으로 보고되는 것으로 알고 있다.

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

II. 결정구조 및 실험방법

LiTaO₃ 및 LiNbO₃ 단결정은 자연에는 존재하지 않으며, Matthias 등[28]이 LiF의 용액에서 처음으로 LiNbO₃ 단결정을 성장시킨 이후에 이와 유사한 물리적 특성을 갖고 있는 LiTaO₃ 단결정도 성장되었다. 이들 두 단결정은 모두 강유전성을 나타내고 있으며, 육방정계 결정구조를 갖고 있고 서로 유사한 물리적 특성을 갖고 있다. 이 단결정은 R3c 공간군(space group)에 속하며 점군(point group)은 3m[29]이다. LiTaO₃는 단위 세포 당 6개의 분자를 갖고 있으며, 격자상수는 a=0.5154 nm, c=1.3781 nm이다. Li⁺ 이온과 Ta⁵⁺ 이온은 3-fold 대칭을 갖고 있는 c-축을 따라 약간 왜곡된 산소 8면체 내에 위치하고 있으며, O²⁻ 이온은 c-축과 수직한 면에 놓여있다[30, 31]. 이 양이온들은 [111] 방향으로 Ta, vacancy, Li, Ta, vacancy, Li, ... 순서로 배열하고 있다. 강유전 상전이 온도는 1470 K이고 녹는점 온도는 1833 K이다[32].

LiTaO₃는 제조 시에 정비조성과 congruent 조성 두 가지로 나뉘어 진다. 정비조성은 Li₂O : Ta₂O₅ = 1 : 1의 조성비를 뜻한다. congruent 조성은 많은 경우에 서로 다른 비율을 보이고 있지만 Li₂O : Ta₂O₅ = 48.6 : 51.4가 일반적인 몰비로 받아들여지고 있다. 이처럼 LiTaO₃의 상세한 상태도의 보고는 아직 없는데, 이는 녹는점이 높기 때문으로 추정된다[33].

본 실험에서는 Czochralski 방법을 사용하여 정비조성으로 성장시킨 단결정을 사용하였다. 단결정 성장 시 외부 불순물을 의도적으로 첨가 시키지 않았으나 시작물질 또는 성장로에서 수십 ppm 정도의 불순물을 미량 포함하고 있는 것으로 나타났다. 정비조성으로 성장한 단결정 시료를 10⁻⁴ Torr 공기분위기에서 1000°C 및 1100°C에서 각각 열처리 하였다. 이렇게 준비된 3종류의 시료에 대하여 시료를 직육면체로 자른 후 Laue X-선 회절법을 이용하여 결정학적 주축을 결정하여 시료봉에 부착하였다. 전자 자기 공명 실험장치로는 Jeol 사(JES-TE300)의 X-band(9.21 GHz) 스펙트로미터를 사용하였다. LiTaO₃ 단결정의 결정 주평면에 대하여 시료를 돌려가며 자기장을 0도에서 100도까지 5도 간격으로 휩쓸면서 상온에서 공명 흡수선을 얻었다.

III. 결과 및 논의

Czochralski 방법으로 성장시킨 정비조성 LiTaO₃ 단결정 시료는 투명하였는데, 이 시료를 진공 열처리를 하였다니 약간 검은 빛을 띠었다. 1100°C에서 열처리한 것이 1000°C에서 열처리한 것보다 더 검은 빛을 띠었다. LiNbO₃의 경우 열처리 후의 검은 빛을 띠는 이유가 열처리 시 산소의 빈자리가 생기기 때문[34, 35]이라고 하는데, LiTaO₃ 단결정의 경

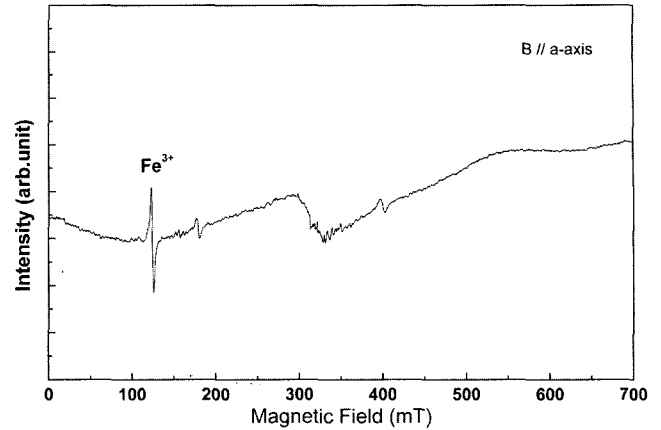


그림 1. 정비조성 LiTaO₃ 단결정 시료에 대한 상온에서의 전자 상자성 공명 신호.

우에도 이와 마찬가지로 열처리 시 생기는 산소의 빈자리가 색이 변하는 원인으로 생각된다.

그림 1은 정비조성의 LiTaO₃ 단결정에 외부 자기장이 결정학적 주축 a-축으로 가해졌을 때 얻은 전자 상자성 공명 흡수선의 모습이다. 그림에서 100~150 mT 사이에 있는 공명 흡수선은 단결정 시료 내에 불순물로 들어있는 Fe³⁺ 이온으로부터 나온 신호로 판명되었다. 그림에서 320 mT 부근의 넓은 선폭을 갖는 신호는 시료봉에서 나오는 신호이고 이외의 공명 흡수선들은 아직 규명되지 않은 상태이다.

LiTaO₃ 단결정에 포함 되어 있는 Fe³⁺(3d⁵) 이온은 S-상태 이온이고, 전자스핀 S = 5/2, 바닥 다중항은 ⁶S_{5/2}이다. 일반적으로 영자기장 갈라지기는 결정장, 스핀-궤도 상호작용, 스핀-스핀 상호작용으로부터 생겨난다. 본 실험에서 얻은 Fe³⁺ 이온의 공명 자기장을 다음의 스핀 하밀토니안[36, 37]을 사용하여 EPR 상수를 계산하였다.

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

여기서 H_Z는 Zeeman 상호작용 항, H_{ZFS}는 영자기장 갈라지기 항을 나타낸다. B는 외부 자기장이고, μ_B는 보아 마그네톤(Bohr magneton), g는 분광학적 분리인자, S는 전자스핀, B_k^q는 영자기장 갈라지기 상수(k-rank, q-component), O_k^q는 스핀 연산자(extended Stevens operators)이다[38].

컴퓨터 프로그램[39]을 사용하여 스핀 하밀토니안 행렬식을 계산하여, 이로부터 Fe³⁺ 이온에 대한 g-값 및 영자기장 갈라지기 상수 D를 얻었다. 여기서 D = 3B₂⁰의 관계를 갖고 있는데, 정비조성 LiTaO₃ 단결정에서 얻은 Fe³⁺ 이온의 g_{xx} = g_{yy} = 1.862, g_{zz} = 1.955, D = 3200 × 10⁻⁴ cm⁻¹이다. 그런데 이들 EPR 상수들은 H. Söthe 등이 발표한 congruent LiTaO₃ 단결정 내 Fe³⁺ 이온의 g = 1.995 및 D = 3300 × 10⁻⁴ cm⁻¹[40]와 상당히 다른 것을 알 수 있다. 이는 congruent

표 I. LiTaO₃ 단결정 내의 Fe³⁺ 불순물 이온의 상대적 공명 흡수선 강도

정비조성 LiTaO ₃	I _{p-p} (arb. unit)
As grown	100
1000°C에서 열처리	60
1100°C에서 열처리	58

조성으로 성장시킨 LiTaO₃ 단결정과 정비조성으로 성장시킨 단결정의 차이 때문으로 생각된다. 그리고 같은 조성으로 성장시킨 단결정일지라도 불순물의 농도에 따라서 치환되는 자리의 변화가 생겨서 다른 EPR 상수를 갖을 수 있다.

정비조성으로 성장시킨 LiTaO₃ 단결정을 1000°C와 1100°C에서 열처리한 시료에 대한 각각의 전자 상자성 공명 실험 데이터를 식 (1)을 이용하여 EPR 상수를 계산하였다. 열처리를 한 시료에서 얻은 EPR 상수는 오차범위 내에서 열처리하지 않은 정비조성 LiTaO₃ 단결정 시료의 EPR 상수와 같은 값을 얻었다. 이는 LiTaO₃ 단결정을 1000°C와 1100°C에서 열처리 한 후에도 Fe³⁺ 이온이 치환해 들어가 있는 자리나, Fe³⁺ 이온 주변의 국소 대칭성에 전혀 변화가 없다는 것을 의미한다.

그러나 열처리 하지않은 시료와 열처리한 시료의 공명흡수선 강도에는 많은 변화가 있었다. 정비조성 LiTaO₃ 단결정 내의 Fe³⁺ 이온의 공명 흡수선 강도(I_{p-p} : peak to peak intensity)를 100으로 하였을 때, 1000°C 및 1100°C에서 열처리한 정비조성 LiTaO₃ 단결정에서 얻은 Fe³⁺ 이온의 공명 흡수선의 상대적인 강도를 표 I에 나타내었다. 표 I에 의하면 고온에서 열처리한 Fe³⁺ 이온의 공명 흡수선 강도가 열처리하기 이전의 시료에서의 공명 흡수선 강도보다 줄어드는 것으로 나타났다. 이는 고온에서 열처리함에 따라 LiTaO₃ 단결정을 정비조성으로 성장시킬 때 불순물로 들어간 Fe³⁺ 이온의 약 40% 정도가 Fe²⁺ 이온으로 이온 상태가 바뀐다는 것을 나타낸다. 이렇게 단결정 시료 내에서 이온 상태의 변화는 홀로그래프연구에 중요한 정보를 주고 있다.

IV. 결 론

정비조성으로 성장시킨 LiTaO₃ 단결정을 1000°C와 1100°C에서 열처리한 시료에 대한 각각의 전자 상자성 공명 실험을 하였다. 실험에서 얻은 결정학적 주 평면에서의 공명 자기장을 스핀 하밀토니안을 사용하여 Fe³⁺ 이온의 EPR 상수를 계산하였다. 이로부터 LiTaO₃ 단결정은 1000°C와 1100°C에서 열처리 한 후에도 Fe³⁺ 이온이 치환해 들어가 있는 자리나, Fe³⁺ 이온 주변의 국소 대칭성에 전혀 변화가 없다는 것을 알았다. 열처리 하지않은 시료와 열처리한 시료의 공명흡수선

강도에는 많은 변화가 있었는데, 이로부터 LiTaO₃ 단결정을 정비조성으로 성장시킬 때 고온에서 열처리함에 따라 불순물로 들어간 Fe³⁺ 이온의 약 40% 정도가 Fe²⁺ 이온으로 이온 상태가 바뀐다는 것을 알았다.

참고문헌

- [1] T. Pliska, D. Fluck, and P. Gunter, in *Nonlinear Optical Effects and Materials*, edited by P. Gunter (Springer-Verlag, Berlin, 2000), Chap. 6, pp. 479-482.
- [2] J. Imbrock, S. Wevering, K. Buse, and E. Kratzig, *J. Opt. Soc. Am. B*, **16**, 1392(1999).
- [3] T. Hatanaka, K. Nakamura, T. Taniuchi, H. Ito, Y. Furukawa, and K. Kitamura, *Opt. Lett.*, **25**, 651(2000).
- [4] G.E. Peterson, A.A. Ballman, P.V. Lenzo, and P.M. Bridenbaugh, *Appl. Phys. Lett.*, **5**, 62(1964).
- [5] P.V. Lenzo, E.G. Spencer, and K. Nassau, *J. Opt. Soc. Am.*, **56**, 633(1966).
- [6] E.H. Truner, *Appl. Phys. Lett.*, **8**, 303(1966).
- [7] J.A. Giordmaine and R.C. Miller, *Phys. Rev. Lett.*, **14**, 973(1965).
- [8] G.D. Boyd, R.C. Miller, K. Nassau, W.L. Bond, and A. Savage, *Appl. Phys. Lett.*, **5**, 234(1964).
- [9] R.C. Miller, G.D. Boyd, and A. Savage, *Appl. Phys. Lett.*, **6**, 77(1965).
- [10] R.G. Smith, K. Nassau, and M. F. Galvin, *Appl. Phys. Lett.*, **7**, 256(1965).
- [11] A.A. Ballman, *J. Am. Ceram. Soc.*, **48**, 112(1965).
- [12] K. Nassau, H.J. Levinstein, and G.M. Loiacono, *J. Phys. Chem. Solids*, **27**, 983(1967).
- [13] H.J. Donnerberg and O.F. Schirmer, *Solid State Comm.*, **63**, 29(1985).
- [14] 미야자와 신타로, *광학결정*, 한국경제신문(1999), 30-31.
- [15] A. Ashkin, A.G.D. Boyd, J.M. Dziedzic, R.G. Smith, A.A. Ballman, H.J. Levinstein, and K. Nassau, *Appl. Phys. Lett.*, **9**, 72(1966).
- [16] F.S. Hen, J.T. Lamacchia, and D.B. Fraser, *Appl. Phys. Lett.*, **13**, 223(1968).
- [17] I.P. Kaminow and J.R. Carruthers, *Appl. Phys. Lett.*, **22**, 326(1973).
- [18] D. Liu, L. Liu, Y. Liu, C. Zhou, and L. Xu, *Optics Commun.*, **197**, 187(2001).
- [19] M. Lee, I.G. Kim, S. Takekawa, Y. Furukawa, Y. Uchida, and K. Kitamura, *J. Appl. Phys.*, **89**, 5311(2001).
- [20] D.W. Yoon and O. Eknoyan, *J. Lithwave Tech.*, **6**(6), 877(1988).
- [21] B. Herreros and G. Lifante, *Appl. Phys. Lett.*, **66**(12), 1449(1995).
- [22] 정대식, 노용래, 박병학, 김유성, *RIST 연구논문*, **8**(1), 137(1994).
- [23] T.H. Yeom, S.H. Choh, and K.S. Hong, *J. Korean Phys. Soc.*, **25**, 62(1992).

- [24] H.W. Shin, S.H. Choh, T.H. Yeom, and K.S. Hong, *J. Korean Phys. Soc.*, **32**, S662(1998).
- [25] T.H. Yeom, S.H. Choh, Y.M. Chang, and C. Rudowicz, *Phys. Stat. Sol. (b)*, **185**, 417(1994).
- [26] T.H. Yeom and S.H. Lee, *J. Magnetism*, **6**, 77(2001).
- [27] T.H. Yeom, *J. Phys.: Condens. Matter*, **13**, 10471(2001).
- [28] B.T. Matthias and J.P. Remeika, *Phys. Rev.*, **76**, 1886(1947).
- [29] S.C. Abrahams, J.M. Reddy, and J.L. Bernstein, *J. Phys. Chem. Solids*, **27**, 97(1966).
- [30] S.C. Abrahams, W.C. Hamilton, and J.M. Reddy, *J. Phys. Chem. Solids*, **27**, 1019 (1966).
- [31] S.C. Abrahams, P. Marsh, *Acta Cryst.* **B48**, 61(1986).
- [32] C.Y. Chen, K.L. Sweeney, and L.E. Hlliburton, *Phys. Stat. Sol.*, **81**, 253(1984).
- [33] W.A. Bonner, W.H. Grodbiewicz, and L.G. van Uitert, *J. Cryst. Growth*, **1**, 318(1967).
- [34] K.L. Seeney and L.E. Hlliburton, *Appl. Phys. Lett.*, **43**, 336(1983).
- [35] J.L. Ketchum, K.L. Sweeney, and L.E. Halliburton, *Phys. Lett.*, **94A**, 450(1983).
- [36] A. Abragam, and B. Bleaney, *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions*, Oxford University Press, Oxford, 1970, chap. 3 and 7.
- [37] S. Altschuler and B.M. Kozyrev, *Electron Paramagnetic Resonance in Compounds of Transition Elements*, Wiley, New York, 1974, chap. 3.
- [38] C. Rudowicz, *Mag. Reson. Rev.*, **13**, 1(1987).
- [39] 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.
- [40] H. Söthe, L.G. Rowan, and J.-M. Spaeth, *J. Phys.: Condens. Matter*, **1**, 3591(1989).

Thermal Effects on Stoichiometric LiTaO₃ Single Crystal

T. H. Yeom* and S. H. Lee

Department of Physics, Cheongju, 360-764

(Received 2 May 2005, in final form 14 June 2005)

Ferroelectric LiTaO₃ single crystals, grown by the Czochralski method, were thermally treated at temperature 1000°C and 1100°C. Electron paramagnetic resonance (EPR) study of stoichiometric LiTaO₃ and thermally treated LiTaO₃ crystals has been investigated by employing an X-band spectrometer. From the Fe³⁺ EPR spectra, it turned out that there is no change of site location and local site symmetry around Fe³⁺ impurity ion between stoichiometric and thermally treated LiTaO₃ single crystals. We confirmed that the ionic state of Fe³⁺ ion changed after thermal treatment. The EPR parameters of Fe³⁺ ion in LiTaO₃ single crystals are determined with effective spin Hamiltonian.

Key words : EPR, paramagnetic impurity ion, ferroelectrics, stoichiometric LiTaO₃, thermal treatment