

K₂O를 첨가한 용액으로부터 성장시킨 Lithium Niobate 단결정의 특성

김상수

창원대학교 물리학과, 창원, 641-773

Characterizations of lithium niobate single crystals grown from melt with K₂O

Sang-Su Kim

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

요 약 Czochralski법으로 congruent(48.6 mol% Li₂O)한 조성의 LiNbO₃와 congruent한 조성에서 Fe₂O₃를 0.05 mol%, congruent한 조성에서 K₂O를 6 wt.%, congruent한 조성에서 K₂O와 Fe₂O₃를 각각 6 wt.%, 0.05 mol% 첨가한 용액으로부터 LiNbO₃ 단결정을 c-축 방향으로 성장시켰다. 성장된 결정들은 편광 현미경과 Laue법에 의해 축을 결정된 후 절단하여 연마하였다. 시료들은 상온에서 XRD pattern을 측정하고 상온~1230°C의 온도영역과 100 Hz~13 MHz의 주파수영역에서 유전율을 측정하였으며 상온에서 결정내 Fe³⁺ 이온에 대한 ESR 스펙트럼과 UV-VIS, IR영역에서의 투과율을 측정하였다. Congruent한 조성에서 K₂O를 6 wt.% 첨가한 용액으로부터 성장시킨 결정의 상온에서의 XRD pattern은 congruent한 조성의 결정과 거의 같으며 상전이온도(T_c)는 증가하고 Fe³⁺을 첨가하면 ESR 스펙트럼은 세기가 증가하며 lineshape가 거의 대칭적으로 되고 선폭도 훨씬 줄어든다. 또 UV-스펙트럼의 흡수단은 단파장쪽으로 이동하며 OH⁻ 이온에 대한 IR-흡수 스펙트럼은 2886 nm 성분 스펙트럼이 현저하게 증가한다. 이 결과에 의하면 congruent한 조성에서 K₂O를 6 wt.% 첨가한 용액으로부터 성장시킨 결정은 결정 내의 [Li]/[Nb] 비가 1에 가까운 거의(nearly) stoichiometric한 결정이 되었음을 알 수 있다.

Abstract A series of LiNbO₃ single crystals were grown by the Czochralski method from a congruent melt, a congruent melt with 0.05 mol% Fe₂O₃, a congruent melt with 6 wt.% K₂O and a congruent melt with 6 wt.% K₂O and 0.05 mol% Fe₂O₃ respectively. The growth of LiNbO₃ crystal from a congruent melt 6 wt.% K₂O leads to nearly stoichiometric specimens. This is established by studying the following properties; XRD patterns, temperature dependences of the phase transition temperature, energy of the fundamental absorption edge, the shape of the absorption band of the OH⁻ vibration and linewidths of the ESR of Fe₄³⁺.

1. 서 론

Congruent한 용액으로부터 성장시킨 LiNbO₃ 결정은 SAW device와 transducer 등에 폭넓게 활용되고 있으며 electro-optics, acousto-optics modulator, second harmonic generator, integrated optics와 같은 optical device용으로 크고(3" 이상) quality가 좋은 LiNbO₃ 결정이 요구되고 있다[1].

또 congruent한 용액으로부터 성장시킨 결정은 photorefractive effect에 의한 optical damage와 dc drift 등의 현상이 있는데 이는 결정내에서 Li₂O가 부족하여 생기는 화학량론적 결함과 관계된다. 한편 이런 문제를 극복하기 위해서 CZ(conventional Czochralski)법에 의한

MgO-doped LiNbO₃ 결정[2]과 TSFZ(Traveling Solvent Floating Zone)법을 이용한 60 mol% Li₂O의 Li-rich한 용액으로부터 stoichiometric LiNbO₃ 결정의 성장이 시도되었다[3]. 그러나 결정 내에 MgO가 균일하게 분포하는 결정은 성장시키기가 어렵고 TSFZ법으로는 1" 이상의 크기를 갖는 결정을 성장시킬 수 없다.

또한 CZ법은 큰 결정을 성장시키는데는 유리하지만 이 방법으로 Li-rich한 용액으로부터 성장축 방향으로 일정한 성분비를 갖는 stoichiometric한 조성의 결정을 성장시키는 것은 segregation 현상 때문에 불가능하며 일정한 성분비를 갖는 결정의 성장을 위해서 CC-CZ(continuous charging Czochralski)법[1]이나 DC-CZ(double crucible Czochralski)법[4] 등이 개발되기도

하였다. 또한 VTE(vapor transport equilibrium)법 [5]에 의하면 stoichiometric한 조성을 이룰수는 있으나 크기에 제한을 받는다. 최근에 K_2O 를 첨가한 용액으로부터 성장시킨 결정이 거의 stoichiometric하고 결정 내에 K가 거의 포함되지 않음이 발표되었다[6]. 또 G. Malovichko 등은 K_2O 를 첨가한 $LiNbO_3$ 단결정에 대한 연구결과에서 첨가된 K는 결정과 용액의 경계 부근에 표면층을 형성하게 되고 Li, Nb, O의 분포를 조절하여 이들 이온들이 격자내의 정해진 위치에 놓이도록 한다고 주장했다[7].

한편 $LiNbO_3$ 결정의 물성은 결정내의 $[Li]/[Nb]$ 비나 불순물에의해서 크게 영향을 받는다. 따라서 결정의 $[Li]/[Nb]$ 비를 알아내는 것은 이론이나 실용면에서 매우 중요한데 결정 내의 Li, Nb의 상대적인 수를 알아내는 것은 매우 어려우며[8] ion chromatography[9]나 ICP emission spectroscopy[10]를 이용한 결과가 발표되었다. 현재 결정내의 $[Li]/[Nb]$ 비에 따른 물성변화(예를 들면 Curie temperature, fundamental absorption edge, OH absorption band, birefringence, lattice constant, Ramann spectrum linewidth, phase matching temperature, ESR linewidth, NMR linewidth 등)에 기초한 간접적인 방법으로 $10^{-2} \sim 10^{-3}$ mol%까지 측정이 가능하다[7].

본 실험에서는 Czochralski법에 의해서 congruent(48.6 mol% Li_2O)한 조성과 congruent한 조성에 Fe_2O_3 를 0.05 mol%, congruent한 조성에 K_2O 를 6 wt.%, congruent한 조성에 Fe_2O_3 와 K_2O 를 각각 0.05 mol%, 6 wt.% 첨가한 용액으로부터 결정을 c-축 방향으로 성장시켰다. 성장된 결정들은 편광 현미경과 투과 Laue법에 의해 축을 결정한 후 절단하여 연마하였다. 이들은 분말 X-선 회절 실험에 의해 결정을 확인하였으며 각 시료에 대한 유전율을 측정하였고 결정내 Fe^{3+} 이온에 대한 전자 스핀 공명(ESR) 스펙트럼, UV-스펙트럼, 결정 내 OH 이온에 의한 IR-스펙트럼을 측정하여 비교 분석하였다.

2. 실험

결정성장용 고주파로는 가열 주파수 400 kHz, 최대 출력 5 kW이고 온도는 성장 온도에서 $\pm 0.5^\circ C$ 까지 조절이 가능하였다. 모든 결정은 2 mm×3 mm×20 mm 정도되는 크기의 순수한 $LiNbO_3$ 단결정 seed를 사용하여 성장시켰으며 이 때 성장 조건은 congruent한 조성의 시료와 congruent한 조성에 Fe_2O_3 를 0.05 mol% 첨가한 시료는 인상속도 2 mm/hr, 회전수 24 rpm이었고 congruent한 조성에 6 wt.% K_2O 를 첨가한 시료와 여기에

Fe_2O_3 를 0.05 mol% 첨가한 시료에 대해서는 인상속도 0.8 mm/hr, 회전수 35 rpm이었으며 로의 수직 방향으로의 온도 기울기는 $33.5^\circ C/cm$ 이었다. 또 성장온도에서 $1000^\circ C$ 까지는 $15^\circ C/hr$, 이 온도에서 실은까지는 $35^\circ C/hr$ 의 속도로 서냉시켰고 6 wt.% K_2O 가 첨가된 용액으로부터 성장시킨 결정은 K_2O 를 첨가하지 않은 경우보다 약 $100^\circ C$ 정도 낮은 성장온도를 보였다. 한편 K_2O 를 첨가하지 않은 용액으로부터 성장시킨 결정들은 직경 20 mm~25 mm, seed 끝으로부터의 길이 50 mm~55 mm이었고 6 wt.% K_2O 를 첨가한 용액으로부터 성장시킨 결정들은 직경 12 mm~15 mm, 길이 40 mm~45 mm이었다.

성장시킨 결정들은 성장축(c-축)에 수직하게 절단, 연마한 후 편광 현미경의 conoscopesh상을 관찰하여 c-축을 정한다. 이렇게 정해진 c-축에 수직하게 절단하여 c-plate를 만든다. a-축과 b-축은 결정의 ridge를 이용해서 정하고 이로부터 a-plate를 만들었으며 이 결과를 X-선 Laue 회절상으로 다시 확인 하였다.

또 결정성장에 사용한 시약은 Li_2CO_3 (Aldrich chem. Co. Inc., 99.997%), Nb_2O_5 (Junsei chem. Co. Ltd., 99.9%), K_2CO_3 (Aldrich chem. Co. Inc., 99.99%) 등이다.

광투과율 측정을 위한 시료는 a-, c-plate로서 2000번 사포, 1 μm , 0.3 μm , 0.05 μm 알루미나 분말 순서로 연마하였다. 이 때 각 시료의 두께는 0.4~0.5 mm 정도였다. 유전율 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 상전이온도까지 온도영역에서의 유전율은 HP 4192A Impedance analyzer를, 결정 내 Fe^{3+} 이온에 대한 ESR스펙트럼은 Bruker사의 ESP300S ESR spectrometer를 이용하여 측정하였다. 또 a-, c-축 방향의 광투과율을 측정하여 흡수단 및 OH 흡수 band의 이동양상을 조사하기 위한 UV-VIS영역의 스펙트럼은 UV-VIS Spectrophotometer(HITACHI, U-3210)를 이용하여 측정하였으며 IR영역의 투과율은 FT-IR Spectrophotometer(Nicolet Instrument, Impact 410)를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 분석

3.1. XRD

Fig. 1은 congruent(48.6 mol% Li_2O)한 조성의

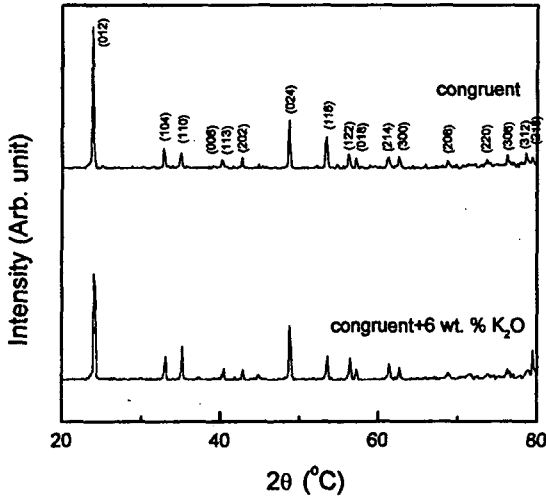


Fig. 1. XRD patterns of the powders.

LiNbO₃ 결정과 congruent한 조성에 K₂O를 6 wt.% 첨가한 용액으로부터 성장시킨 결정에 대한 상온에서의 분말 X-선 회절실험결과이다. 그림을 보면 6 wt.%(약 11. mol%)의 K₂O가 첨가된 용액으로부터 성장시켰음에도 불구하고 순수한 LiNbO₃ 결정에 대한 pattern과 거의 동일한 pattern을 가짐을 알 수 있다.

3.2. 유전율

Fig. 2는 주파수 100 kHz일 때 각 시료에 대한 c-축

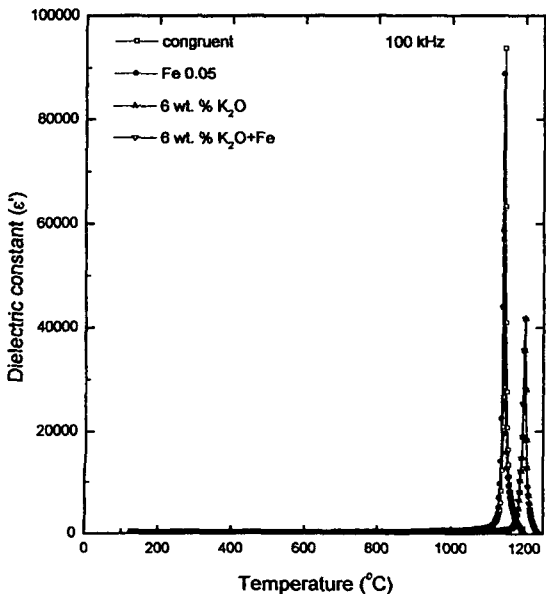


Fig. 2. Dielectric constants (ϵ') as a function of temperature at 100 kHz in the crystal wafers.

방향으로의 온도에 따른 유전율변화이다. 이 그림으로부터 전이온도(T_c)를 구할 수 있는데 congruent한 조성 과 congruent한 조성에 Fe₂O₃를 0.05 mol%, congruent한 조성에 K₂O를 6 wt.%, congruent한 조성에 Fe₂O₃와 K₂O를 각각 0.05 mol%, 6 wt.% 첨가한 용액으로부터 성장시킨 결정에 대해서 각각 1145°C, 1146°C, 1202°C, 1203°C이다. 즉 congruent한 조성에 K₂O를 6 wt.% 첨가한 용액으로부터 성장시킨 결정의 전이온도가 congruent한 조성의 결정에 대한 전이온도 보다 크게 상승한다.

LiNbO₃ 결정은 용액에서의 $([Li]/[Nb])_m$ 가 1 보다 큰 경우에도 성장된 결정의 $([Li]/[Nb])_c$ 은 1 보다 작다. 따라서 성장된 결정 내에는 Li가 부족하게 되어 많은 양의 배내결함(V_{Li} , Nb_{Li} 등)이 있게 된다. 이런 배내결함과 impurities and/or dopants에 의한 배외결함은 물성에 큰 영향을 준다. S. C. Abrahams와 P. Marsh 등은 congruent한 LiNbO₃ 결정 등에 대한 X-선을 이용한 연구로부터 congruent한 결정의 정확한 조성이 $Li_{1-5x}Nb_{1+x}O_3$ ($x=0.0118$)이라 보고 하였다[11]. 따라서 $[Li_{1-5x}Nb_{5x}][Nb_{1-4x}V_{4x}]O_3$ 로 표현되는 배내결함 구조 모델[12]을 생각할 수 있는데 congruent한 LiNbO₃ 결정은 Li가 화학량론에서 5.9% ($5x=5 \times 0.0118$)만큼 부족하게 되고 이 만큼의 Li 빈자리(V_{Li} 로 표현)는 Nb^{5+} 이온(Nb_{Li} 로 표현)으로 채워지게 되며 V_{4x} 는 Nb 빈자리(V_{Nb} 로 표현)이다. 따라서 전하 보상은 4.72% ($4x=4 \times 0.0118$)의 Nb 빈자리에 의해 이루어 진다. 이 모델에 의하면 결정 내의 Li 양이 증가하면 Li 자리를 차지하고 있던 Nb_{Li} 가 밀려나게 되는데 이 Nb가 V_{Nb} 로 들어가 결국 V_{Nb} 의 수가 감소하여 Nb-O chain에 의해서 주로 일어나는 dipole interaction이 강해지고 transverse optical phonon mode의 진동수가 감소하므로 전이온도는 상승한다고 알려져 있다[13].

이처럼 전이온도는 결정 내의 $[Li]/[Nb]$ 비가 증가함에 따라 상승하는데 전이온도와 결정내의 Li 농도($[Li]$) 사이의 관계식은 $T_c = -746.73 + 39.064[Li]$ [14, 15]이며 이 때 T_c 의 단위는 °C이다. 따라서 결정의 T_c 를 알면 LiNbO₃ 결정의 성분비를 알 수 있다. 즉 congruent한 조성에 K₂O를 6 wt.% 첨가한 용액으로부터 성장시킨 결정 내의 $[Li]$ 를 계산할 수 있는데 49.8 mol%이다.

또 전이온도는 주파수에 크게 의존하지 않으며 100 kHz일 때 상온에서의 유전율은 모든 시료에 대해서 약 30 정도의 값을 갖는다.

3.3. 투과율

Fig. 3은 상온일 때 UV-VIS 영역인 파장 200~800

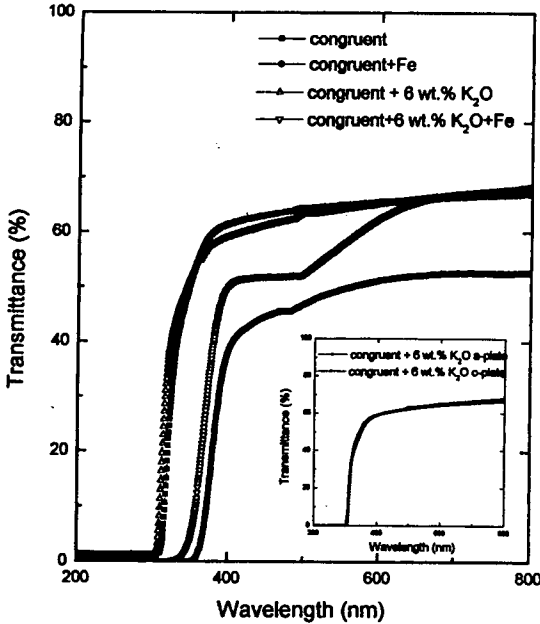


Fig. 3. The transmittance of the crystals in the UV-VIS region at room temperature (a-plate). The transmittance of congruent + 6 wt. % K₂O crystals on the a-, c-plate.

nm에서의 투과율 변화이다. 그림을 보면 congruent한 조성의 결정과 congruent한 조성에 6 wt.% K₂O를 첨가한 용액으로부터 성장시킨 결정에 대한 투과율은 약 70% 정도이며 Fe가 첨가된 결정에서는 투과율이 낮아진다. Fig. 3의 작은 그림은 congruent한 조성에 6 wt.% K₂O를 첨가한 용액으로부터 성장시킨 결정에 대한 a-, c-plate에서의 투과율을 나타낸 것이며 거의 같은 흡수단과 투과율을 보이는데 이는 다른 결정시료에 대해서도 같다.

흡수계수는

$$I = I_0 \exp(-kd)$$

I₀: 시료 통과 전의 빛의 세기

I: 시료 통과 후의 빛의 세기

k: 흡수계수

d: 시료의 두께

$$\%Tr(\text{광투과율}) = \frac{I}{I_0} \times 100\%$$

의 관계식으로부터

$$k = \frac{1}{d} \ln\left(\frac{100}{\%Tr}\right)$$

로 표현되는데 투과율 측정결과와 시료의 두께로부터

계산된 흡수계수의 변화를 나타내 보면 Fig. 4와 같다. 그림을 보면 흡수계수 20 cm⁻¹일 때의 a-축 방향에 대한 흡수단은 congruent한 조성과 congruent한 조성에 Fe₂O₃를 0.05 mol%, congruent한 조성에 K₂O를 6 wt.%, congruent한 조성에 Fe₂O₃와 K₂O를 각각 0.05 mol%, 6 wt.% 첨가한 용액으로부터 성장시킨 결정에 대해서 각각 312, 357, 302, 359 nm이다. 즉 결정 내의 [Li]/[Nb] 비가 증가하면 흡수단이 단파장쪽으로 이동하며 천이원소 불순물을 첨가하면 장파장쪽으로 이동한다.

결정 내의 [Li]/[Nb] 비를 쉽고 빠르게 측정하기 위해서 1984년 Foldvari 등[16]은 결정내의 조성비에 대한 지표로 UV 흡수단을 제안했으며 이 때 흡수단은 흡수계수가 20 cm⁻¹인 파장으로 정의했다. 또 최근 L. Kovacs 등[17]은 LiNbO₃ 결정의 UV 흡수단의 조성비 의존성 연구에서

$$E = k\sqrt{50 - C_L} + E_0$$

관계식을 제안했는데 여기서 E는 정해진 흡수계수에서의 흡수단에 대한 photon에너지(eV)이고 C_L는 결정내의 Li₂O mol%이다. 또 k는 ordinary, extraordinary polarization에 대해서 각각 -0.189±0.003, -0.218±0.003 eV/(mol%)^{1/2}이며 흡수계수 20 cm⁻¹일 때 E₀는 ordinary, extraordinary polarization에 대해서 각각 4.112±0.002, 4.136±0.002 eV이다. 따라서 흡수단에 대한 본 실험의 결과와 뒷식에 의하면 결정내의 Li₂O mol%를 계산할 수 있으며 congruent한 조성에 K₂O를

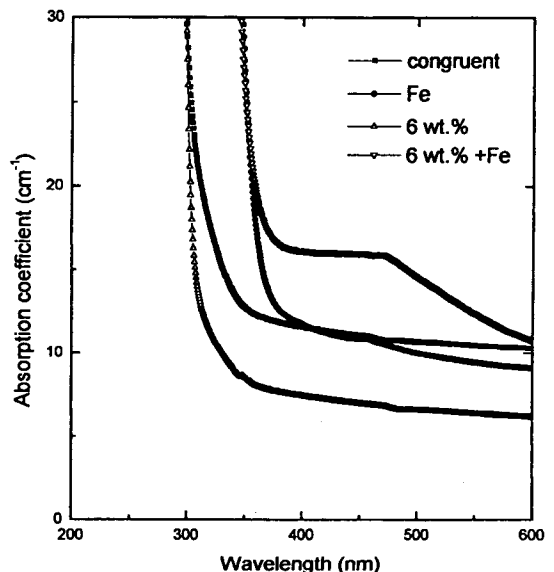


Fig. 4. The absorption spectra of the crystals in the absorption edge region at room temperature.

6 wt.% 첨가한 용액으로부터 성장시킨 결정에 대해서 49.99 mol%이다. 따라서 LiNbO₃ 결정에서 흡수단의 위치는 결정 내의 [Li]/[Nb] 비에 대한 예민한 지표가 될 수 있다.

한편 Fig. 4에서 Fe가 첨가된 결정에 대한 500, 470 nm 부근에서의 peak들은 Fe²⁺-Nb⁵⁺ intervalence에 의한 것으로 알려져있다[18].

한편 LiNbO₃ 결정에는 결정 성장중에 OH⁻ 결합이 형성되는데 이 결합에 의한 흡수 스펙트럼은 2850~2900 nm의 IR 영역에서 측정되며 광흡수 이방성을 보여 이 결합이 c-축에 수직한 평면 위에 있음을 알 수 있다. 또 이 스펙트럼은 결정내 [Li]/[Nb] 비, 첨가하는 불순물의 종류 및 량, 측정 온도에 따라 위치나 모양이 변화하는데 이에 의하면 결정의 결합 등 구조적 특성이나 불순물의 결정내 위치 등을 추정할 수 있다[19]. 이 OH⁻ 이온의 농도는 열처리 분위기에 따라 조절할 수 있으며 poling하면 증가하는데 이 이온의 농도가 증가하면 광손상이 감소한다.

Fig. 5는 상온일 때 congruent한 조성과 congruent한 조성에 K₂O를 6 wt.% 첨가한 용액으로부터 성장시킨 결정에 대한 파장 2500~8000 nm에서 측정한 투과율변화이다. 그림을 보면 a-, c-축에서의 OH⁻ 결합에 의한

스펙트럼이 이방성을 보이지 않고 비슷한데 이는 편광되지 않은 광을 사용하였기 때문이다. 또 Fig. 6은 congruent한 조성과 congruent한 조성에 K₂O를 6 wt.% 첨가한 용액으로부터 성장시킨 결정에 대한 상온에서의 OH⁻ 흡수 스펙트럼을 비교한 것이다. 그림을 보면 스펙트럼은 2850~2900 nm 영역에 있으며 스펙트럼의 모양이 크게 변화하여 congruent한 조성의 결정에 대한 스펙트럼은 상당히 broad하고(반너비: 30 nm 정도) 6 wt.% K₂O 결정에서는 크게 감소한다. Congruent한 조성에 K₂O를 6 wt.%첨가한 용액으로부터 성장시킨 결정에 대한 스펙트럼을 Gaussian 또는 Lorentzian 선모습 함수로 분해하면 3개(2874, 2882, 2886 nm)의 성분 스펙트럼으로 분해되고 congruent한 시료에 대한 스펙트럼의 분해 결과에서 사라진 2개의 성분 스펙트럼(2856, 2865 nm)은 Li 부족에 의한 배내결합 때문이다. 또 성분 스펙트럼 중 congruent한 조성에 K₂O를 6 wt.% 첨가한 용액으로부터 성장시킨 결정은 2886 nm 성분 스펙트럼의 세기가 가장 크며 congruent한 시료에서는 2874 nm 성분 스펙트럼의 세기가 가장 커서 Fig. 6과 같이 흡수 스펙트럼의 peak point가 이동한다. 이는 다른 연구자들의 실험 결과[20]와 비교해 보면 예상되는 결과이며 결정은 거의 stoichiometric한 결정이 되었음을 알 수 있다.

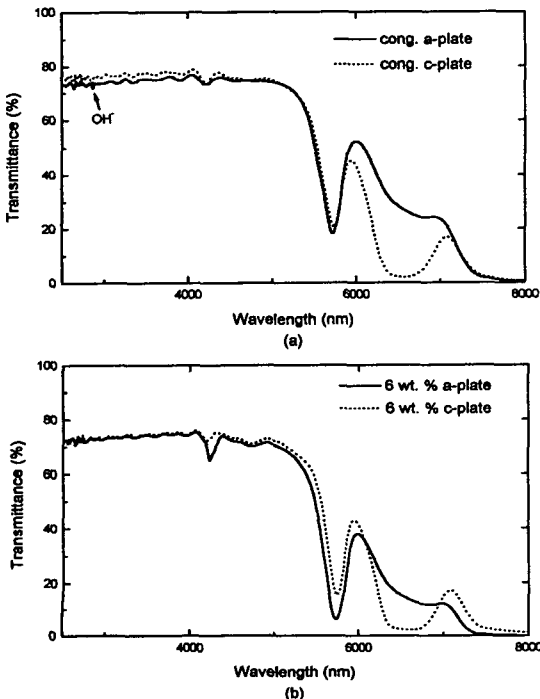


Fig. 5. The transmittance of (a) congruent (b) congruent + 6 wt. % K₂O crystals in the IR region at room temperature (a-, c-plate).

3.4. ESR 스펙트럼

순수한 용액으로부터 성장시킨 LiNbO₃ 결정에도 사

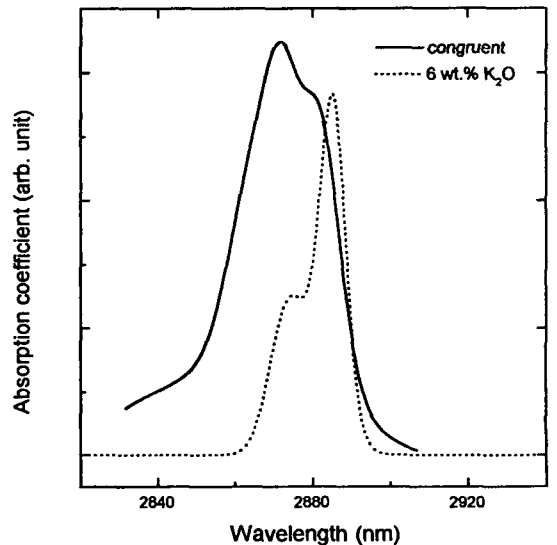


Fig. 6. The OH⁻ absorption spectra measured at room temperature.

용한 시약의 순도가 100%가 아니므로 Fe^{3+} 불순물은 존재하며 이 $Fe^{3+}(3d^5, S=5/2)$ 불순물 이온에 대한 ESR 스펙트럼이 결정의 질을 정하는 지표로 활용될 수 있다. 즉 결정 내 Fe^{3+} 이온에 의한 ESR 스펙트럼의 특성(linewidth, intensity, lineshape 등)은 결정 내 Fe^{3+} 이온 자리에서의 결정장(crystal field)에 따라 변화하는데 이 결정장은 결정의 성분비에도 영향을 받는다.

이상적인 $LiNbO_3$ 결정구조에서 모든 양(+)이온 자리들은 C_3 대칭성을 가지며 ESR 스펙트럼은 허용된 천이 ($\delta M_s = \pm 1$)만 포함한다. 그러나 실제 결정, 즉 stoichiometry로부터 벗어난 성분비의 결정들은 Fe^{3+} 이온과 같은 상자성이온 주위에 배내결합들이 약간 무질서하게 분포하여 이런 결합들이 상자성이온 자리에서의 결정장을 distort하게 되고 대칭성이 C_1 으로 되므로 Fe^{3+} 이온에 대한 ESR 스펙트럼이 변화하게 된다. 즉 stoichiometry로부터 벗어난 성분비의 결정들은 허용되지 않는 천이에 의한 스펙트럼이 나타나며 이 스펙트럼의 세기는 결합밀도(n_{def})에 따라서 증가한다. 또 허용된 천이에 의한 스펙트럼은 선모습에 asymmetry가 나타나며 선폭은 n_{def} 에 따라 변화한다. 결국 Fe^{3+} 이온에 대한 ESR 스펙트럼에 의하면 결정내 $[Li]/[Nb]$ 비를 짐작할 수 있다[21, 22].

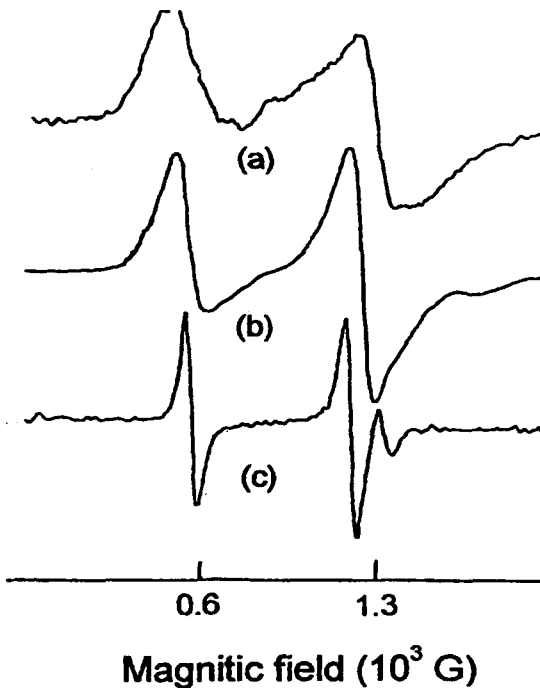


Fig. 7. Low field ESR lines of Fe^{3+} in (a) congruent (b) congruent + 6 wt. % K_2O + 0.05 mol% Fe_2O_3 (c) congruent + 6 wt. % K_2O crystals for B \perp c and microfrequency $\nu = 9.0$ GHz at room temperature.

Fig. 7은 congruent한 조성과 congruent한 조성에 K_2O 를 6 wt.%, congruent한 조성에 K_2O 와 Fe_2O_3 를 각각 6 wt.%, 0.05 mol% 첨가한 용액으로부터 성장시킨 결정들의 Fe^{3+} 이온에 대한 상온, B \perp c, 외부자기장 100~2000 Gauss, $\nu = 9.0$ GHz일 때의 ESR 스펙트럼을 비교한 것이다. 그림에서 6 wt.% K_2O 가 첨가된 용액으로부터 성장시킨 결정의 스펙트럼(c)이 상당히 symmetry하게 되었음을 알 수 있다. 즉 결정이 거의 stoichiometric한 조성이 되었음을 알 수 있다. 또 congruent한 조성에 K_2O 와 Fe_2O_3 를 각각 6 wt.%, 0.05 mol% 첨가한 용액으로부터 성장시킨 결정에 대한 스펙트럼(b)을 보면 스펙트럼(c)보다 훨씬 broad하며 이는 작은 양의 Fe가 첨가되어도 많은 수의 배내결합이 형성되고 결정의 화학량론을 감소시키기 때문이라고 할 수 있다.

ESR에서 관측된 Fe^{3+} center는 Fe_{Li}^{3+} 인데[23, 24] 이 Fe_{Li}^{3+} 이온이 관측상의 원인을 제공하며 Fe_{Li}^{3+} 의 전하 보상은 n_{def} 가 큰 용액으로부터 성장된 결정에서는 배내결합들에 의해서 이루어지나 $n_{def} \sim 0$ 인 경우에는 결정 내의 Fe_{Nb}^{4+} 와 selfcompensate한다[18].

4. 결 론

1) 6 wt.%(약 11. mol%)의 K_2O 가 첨가된 용액으로부터 성장시켰음에도 불구하고 XRD 분석에 의하면 congruent한 조성의 결정과 congruent한 조성에 K_2O 를 6 wt.% 첨가한 용액으로부터 성장시킨 결정에 대한 pattern이 거의 같다.

2) 유전율의 온도의존성에 대한 측정결과 congruent한 조성에 K_2O 를 6 wt.% 첨가한 용액으로부터 성장시킨 결정의 전이온도(1202°C)는 congruent한 조성의 순수한 결정의 전이온도(1145°C)보다 훨씬 상승한다. 이는 결정 내의 Li 양이 증가하면 Nb 빈자리의 수가 감소하기 때문이다. 또 전이온도와 결정 내의 Li 농도($[Li]$) 사이의 관계식을 이용하여 구한 congruent한 조성에 K_2O 를 6 wt.% 첨가한 용액으로부터 성장시킨 결정내의 $[Li]$ 는 49.8 mol%이다.

3) congruent한 조성에 K_2O 를 6 wt.% 첨가한 용액으로부터 성장시킨 결정의 UV 흡수단(302 nm)은 congruent한 조성의 순수한 결정(312 nm)보다 단파장 쪽으로 이동한다. OH $^-$ 이온에 의한 IR-스펙트럼들도 성분 스펙트럼들의 세기와 반너비가 변화한다. 즉 congruent한 조성에 K_2O 를 6 wt.% 첨가한 용액으로부터 성장시킨 결정의 OH $^-$ 이온에 의한 IR-흡수 스펙트럼은 3개(2874, 2882, 2886 nm)의 성분 스펙트럼으로 분해되고 congruent한 시료에 대한 스펙트럼의 분해 결과에서 사

라진 2개의 성분 스펙트럼(2856, 2865 nm)은 Li 부족에 의한 배내결함 때문이다. 또 각 스펙트럼에서 2886, 2974 nm의 성분 스펙트럼이 가장 큰 세기를 갖는다.

4) 결정 내 Fe³⁺ 이온에 대한 ESR 측정 결과 congruent한 조성에 K₂O를 6 wt.% 첨가한 용액으로부터 성장시킨 결정의 ESR 스펙트럼은 intensity가 크게 증가하며 lineshape에 symmetry가 나타나고 linewidth도 훨씬 줄어든다. 또 작은 양의 Fe가 첨가되어도 많은 수의 배내결함이 형성되고 결정의 화학량론을 감소시킨다.

이상의 결과로부터 congruent한 조성에 K₂O를 6 wt.% 첨가한 용액으로부터 성장시킨 결정은 결정 내 [Li]/[Nb] 비가 1에 가까운 거의(nearly) stoichiometric한 LiNbO₃ 결정이 되었음을 알 수 있다. 이 때 첨가된 K는 결정과 용액의 경계 부근에 표면층을 형성하게 되고 Li, Nb, O의 분포를 조절하여 이들 이온들이 격자 내의 정해진 위치에 놓이도록 한다.

감사의 글

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

참 고 문 헌

- [1] S. Kan, M. Sakamoto, Y. Okano, K. Hoshikawa and T. Fukuda, J. Cryst. Growth 119 (1992) 215.
- [2] B.C. Grabmaier, W. Wersing and W. Koestler, J. Cryst. Growth 110 (1991) 339.
- [3] J.G. Bergman, A. Ashkin, A.A. Ballman, J.M. Dziedzic, H.J. Levinstein and R.G. Smith, Appl. Phys. Lett. 12 (1968) 92.
- [4] K. Kitamura, J.K. Yamamoto, N. Iyi and S. Kimura, J. Cryst. Growth 116 (1992) 327.
- [5] D.H. Jundt, M.M. Fejer and R.L. Byer, IEEE J. Quant. Elect. 26(1) (1990) 135.
- [6] 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.
- [7] G.I. Malovichko, O. Cerclir, J. Estienne, V. Gracher, E. Kokanyan and C. Boulesteix, J. Phys. Chem. Solids 56(9) (1995) 1285.
- [8] A. Rauber, in Current Topics in Material Science, Edited by E.Kaldis 1 (1978) 481.
- [9] B.C. Grabmaier and F. Otto, J. Cryst. Growth 79 (1986) 682.
- [10] Y. Furukawa, M. Sato, K. Kitamura, Y. Yamima and M. Minakata, J. Appl. Phys. 72 (1992) 3250.
- [11] S.C. Abrahams and P. Marsh, J. Cryst. Growth 110 (1986) 339.
- [12] G.E. Peterson and A. Carnevale, J. Chem. Phys. 56 (1972) 4848.
- [13] L.J. Hu, Y.H. Chang and F.S. Yen, J. Appl. Phys. 69(11) (1991) 7635.
- [14] P.F. Bordui and R.G. Norwood, J. Appl. Phys. 71(2) (1992) 15.
- [15] P.F. Bordui, R.G. Norwood, D.H. Jundt and M. M. Fejer, J. Appl. Phys. 71 (1992) 875.
- [16] I. Földvári, K. Polgár, R. Voszka and R.N. Balasanyan, Cryst. Res. Technol. 19 (1984) 1659.
- [17] L. Kovacs, G. Ruschhaupt, K. Polgár, G. Corradi and M. W hlecke, Appl. Phys. Lett. 70(21) (1997) 2801.
- [18] G.I. Malovichko, V.G. Grachev and O.F. Schirmer, Solid State Comm. 89(3) (1994) 195.
- [19] J.R. Herrington, B. Dischler, A. R uber and J. Schneider, Solid State Comm. 12 (1973) 351.
- [20] L. Kovács, M. Wöhlecke, A. Jovanović, K. Polgár and S. Kapphan, J. Phys. Chem. Solids 52(6) (1991) 797.
- [21] G.I. Malovichko, V.G. Grachev, V.T. Gabrielyan and E.P. Kokanyan, Sov. Phys. Sol. State 28 (1986) 1453.
- [22] S.A. Altshuler and B.M. Kozyrev, Electron Paramagnetic Resonance in Compounds of Transition Elements (Wiley, New York, 1974).
- [23] C.R.A. Catlow, A.V. Chadwick, M. Cole and S.M. Tomlinson, Radiat. Eff. Defects Solids 119-21 (1991) 565.
- [24] H. Sothe and J.M. Spaeth, J. Phys.: Codens. Matter 4 (1992) 9901.