

## VTE 처리된 강유전 $\text{LiNbO}_3$ 단결정 내의 $\text{Nd}^{3+}$ 와 $\text{Er}^{3+}$ 초미세 구조의 비등방성

박일우\* · 조성호 · 김영미

서울 성북구 안암동 5가 126-16, 한국기초과학지원연구원 서울센터

전웅

경북 포항시 효자동 포항산업과학연구원 소재부품센터

김상수 · 김원정

경남 창원시 창원대학교 물리학과

김봉구 · 손재민

대전시 대덕구 한국원자력연구소 하나로이용연구단

(2005년 2월 22일 받음, 2005년 3월 25일 최종수정본 받음)

용융상태의 조성비와 동일하게 성장된  $\text{LiNbO}_3(\text{CLN})$  단결정은 많은 내부결함으로 인하여 예리한 전자스핀 공명신호를 관측하기가 어려운데, VTE(Vapor Transport Equilibrium) 처리로 내부결함의 농도를 감소시켜주면 공명신호가 좀 더 날카롭게 관측되어 더 정밀한 스핀 하밀톤 함수의 매개상수를 결정할 수 있다. 본 연구에서는 성장된 CLN에서 알아보기 힘들었던  $\text{Nd}^{3+}$ 와  $\text{Er}^{3+}$ 의 초미세 구조를 VTE 방법으로 처리한 시료로 액체헬륨 온도에서 관측하고, 실험적으로 얻은 스펙트럼의 비등방성에서 자성이온 주위의 국소구조에 대하여 논의하였다. 분석 결과로부터  $\text{Nd}^{3+}$ 와  $\text{Er}^{3+}$  희토류 이온은  $\text{LiNbO}_3$  결정 내에서 Li 자리를 선호한다는 것을 제안한다.

**주제어** :  $\text{LiNbO}_3$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ , 초미세구조, 비등방성

### I. 서 론

$\text{LiNbO}_3(\text{LN})$  단결정은 용융상태와 같은 조성비( $[\text{Li}]/[\text{Nb}]=0.942$ , congruent)로 성장되는데, 이 경우 화학양론적(stoichiometric)으로 성장되지 않아 필연적으로 Li 빈 자리( $V_{\text{Li}}$ ), Nb 빈자리( $V_{\text{Nb}}$ ), 반대자리  $\text{Nb}(\text{Nb}_{\text{Li}})$  등의 많은 배내 결함이 존재하게 된다. 이러한 배내 결함들과 외부 첨가물 들은 광손상(optical damage)과 밀접한 관련이 있다고 보고되었다[1, 2]. 이러한 이유로 congruent  $\text{LiNbO}_3(\text{CLN})$  단결정 내에 존재하는 전이금속과 희토류 금속에 대한 연구가 많이 수행되었으나, 이들 배내 결함과 외부 불순물의 국소환경에 대한 논쟁은 지속되고 있다[3-10]. 또한, 최근에 마그네슘을 CLN에 수 mol% 첨가하면 광손상이 급격히 감소한다는 것이 보고된 이래 Mg이 첨가된  $\text{LiNbO}_3$  결정 내의 외부불순물 효과에 대한 연구도 활발히 진행되고 있다[11].

$\text{LiNbO}_3$  결정을 Li이 풍부한 분위기에서 열처리하여  $\text{LiNbO}_3$  결정 내의  $V_{\text{Li}}$ 을 줄여주는 VTE(vapor transport equilibrium) 처리에 의해 화학양론적인 성분에 매우 가깝게 준비할 수 있고, 결정성장 시  $\text{K}_2\text{O}$  분말을 첨가시켜 화학양론적으로 성장

시킬 수 있다는 것이 보고되었다. 그리고 이렇게 화학양론적 성분비로 준비된 시료에는 배내결함의 양을 현격히 줄일 수 있으므로 외부불순물 들의 보다 정밀한 미시구조를 파악하기에 용이하다[4].

$\text{LiNbO}_3$  단결정 내의 불순물에 대한 연구는 주로 전자스핀 공명(Electron Spin Resonance: ESR)[3-11], Rutherford Back Scattering(RBS)[12, 13], Mossbauer 효과[14], Extended X-ray Absorption Fine Structure(EXAFS)[15], Optical Detection of Magnetic Resonance(ODMR)[16], 그리고 전자와 원자핵 이중공명(Electron Nuclear Double Resonance: ENDOR)[17-18] 실험결과가 보고되었다.

본 연구에서는 외부 불순물의 국소 구조를 가장 잘 파악할 수 있는 전자스핀공명 기술을 이용하여  $\text{LiNbO}_3$  단결정 내에 첨가된 희토류 원소 중 각기 다른 동위원소를 포함하고 있는 Nd와 Er를 대상으로 각 동위원소의 초미세 구조의 비등방성을 알아보고, 희토류 이온의 국소 구조를 규명해 보고자 한다.

### II. 실험 방법

$\text{LiNbO}_3$ 의 결정구조는  $\text{ABO}_3$ 형의 perovskite 구조와 관련이 있으나,  $\text{LiNbO}_3$ 의  $\text{Li}^+$ 와  $\text{Nb}^{5+}$ 의 이온환경이 perovskite의 A

\*Tel: (02) 920-0720, E-mail: iwpark@kbsi.re.kr

와 B 이온과는 달리 각각 0.068과 0.069 nm로 거의 같으므로 perovskite와는 다르게 된다. LiNbO<sub>3</sub> 결정구조는 Abragam 등에 의해 X선과 중성자 회절법으로 자세히 연구되었다[19, 20]. LiNbO<sub>3</sub>는 T<sub>c</sub>(1,210 °C) 이하의 상온에서는 공간군과 점군이 각각 R3c와 3m이다. 강유전상의 LiNbO<sub>3</sub>에서 Li<sup>+</sup>와 Nb<sup>5+</sup>는 모두 찌그러진 여섯 개의 산소로 둘러 싸여 있으며, Li<sup>+</sup>와 Nb<sup>5+</sup> 모두 점대칭이 3m으로 동일하고 환경마저 매우 유사하기 때문에 외부불순물들의 치환자리를 분명히 결정하는 것은 쉽지 않다.

Nd와 Er이 첨가된 LiNbO<sub>3</sub> 단결정은 Hungary ACADE-MIPEX에서 Czochralski 방법으로 성장시킨 것이며, Nd와 Er이 각각 1.3×10<sup>-3</sup>과 0.19 wt%가 첨가되었다. Nd와 Er이 첨가된 LiNbO<sub>3</sub> 단결정 시편의 VTE 처리방법은 다음과 같다. Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>와 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 분말을 각각 65 mol%와 35 mol%로 섞은 분말을 800 °C에서 14시간 동안 sintering을 해주고, 다시 온도를 900 °C로 올려 12시간 동안 유지해주면 LiNbO<sub>3</sub>와 β-Li<sub>3</sub>NbO<sub>4</sub>로 된다. 그리고 LiNbO<sub>3</sub> 단결정 시편을 결정의 a, b, c-축 방향으로 각각 3×5×0.5 mm<sup>3</sup>로 잘라 백금 도가니 속의 이 분말 안에 넣고 1,100 °C에서 60시간 동안 열처리하고 서서히 냉각시켰다. 이렇게 VTE 처리된 시편(VLN)의 ESR 신호의 폭과 대칭성이 CLN의 그것에 비해 상당히 좁아지고, 대칭적으로 뒤를 Fe<sup>3+</sup> ESR 신호로부터 알 수 있었다 [4]. 그러나 Er이 첨가된 시료는 VTE 처리 후 Fe<sup>3+</sup>의 농도가 너무 증가하여 Er<sup>3+</sup>의 신호와 중첩이 되어 오히려 알기 어려워서, Er<sup>3+</sup>의 경우는 CLN의 경우만 논의하겠다.

실험에 사용된 ESR 장치는 ESP300 X-band(9.4 GHz) 분광기이며, 일반적으로 희토류 이온의 경우에는 스핀격자 완화 시간이 상온에서는 상당히 짧아 ESR 신호가 관측되지 않으며, 액체헬륨 온도영역인 저온에서 측정하였다. 본 연구에서 저온 측정을 위하여 사용된 냉각기는 ESR900이고, 온도조절기는 ITC503이었다.

### III. 실험결과 및 논의

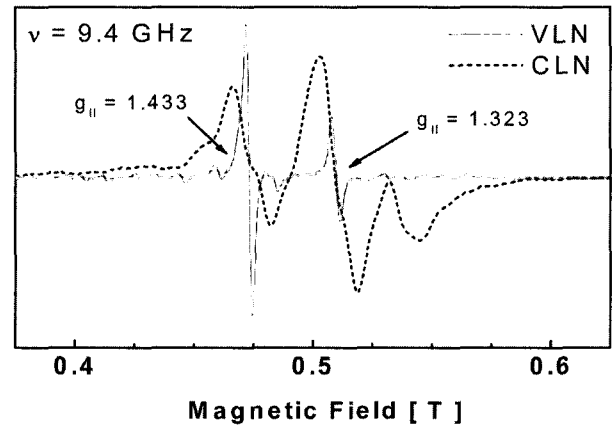
LiNbO<sub>3</sub> 단결정은 양이온 자리에서 3-fold 대칭을 갖게 되어 자기적으로 결정의 ab-면에서는 축대칭성을 나타낸다. 그러므로 Nd<sup>3+</sup>와 Er<sup>3+</sup> 모두 LiNbO<sub>3</sub> 단결정 내에서는 x, y, z 좌표 대신 식(1)과 같이 축대칭에서 사용되는 간략화된 스핀 하밀턴 함수(Spin Hamiltonian, SH)로 SH 매개상수를 결정할 수 있다.

$$H = \beta [g_{\parallel} S_z B_z + g_{\perp} (S_x B_x + S_y B_y)] + A_{\parallel} S_z I_z + A_{\perp} (S_x I_x + S_y I_y) \quad (1)$$

여기서 β는 전자의 Bohr 마그네톤(magneton)이고, g와 A는 각각 전자의 분광학적 분리인자 및 초미세 텐서를, ∥과 ⊥

**Table I.** Natural abundance of Nd and Er isotopes and their nuclear spins.

Element	Mass number	Nuclear spin	Natural abundance (%)
Nd	143	7/2	12.17
	147	7/2	8.30
	even	0	79.53
Er	167	7/2	22.94
	even	0	77.06



**Fig. 1.** Comparison of Nd<sup>3+</sup> ESR spectra for B||c-axis in VLN and CLN.

부호는 주축과 평행한 성분 및 수직인 성분을, S와 I는 전자 및 핵의 스핀을 의미한다. 동위원소의 경우 초미세 상호작용의 크기는 각 동위원소의 핵자기모멘트에 비례한다[21]. 본 연구에서 논의한 Nd와 Er의 동위원소별 핵스핀 및 자연존재비는 Table I에 정리하였다.

실험에서 결정의 ab-면에서 ESR 스펙트럼은 모두 등방적으로 관측되어, 각 희토류 이온이 결정의 c-축 상에 있으며, g와 A-텐서의 주축성분은 결정의 c-축임을 알 수 있었다.

Fig. 1은 4 K 에서 결정의 c-축과 평행하게 자기장을 가하였을 때 얻은 CLN과 VLN 내의 Nd<sup>3+</sup>의 ESR 스펙트럼을 비교한 것이다. CLN의 경우에는 g<sub>∥</sub>=1.323±0.001에서 관측되는 신호가 가장 크고, g<sub>∥</sub>=1.443±0.001에서 관측되는 신호가 그 다음으로 강하였다. 그러나, VLN의 경우에는 오히려 반대로 g<sub>∥</sub>=1.443에서 관측되는 신호가 가장 강하게 관측되었음을 알 수 있다. 그리고 VLN에서 Nd<sup>3+</sup>의 선폭이 약 5분의 1 정도로 좁아지면서 CLN에서 관측되던 중첩된 신호의 수가 상당히 감소하였다. 이것은 앞에서 논의한대로 VTE 처리에 의해 배내결합이 상당히 감소하여 CLN에서 각 Nd<sup>3+</sup> 이온들의 국소환경의 수가 줄었다는 것을 의미한다. VLN에서 가장 큰 신호 주위로 나오는 작은 신호 들은 핵스핀이 0이 아닌 Nd의 동위원소와, 그 외 완벽하지 않은 화학양론비율에 기인하는 핵스핀이 0인 Nd<sup>3+</sup> 공명신호 등이다.

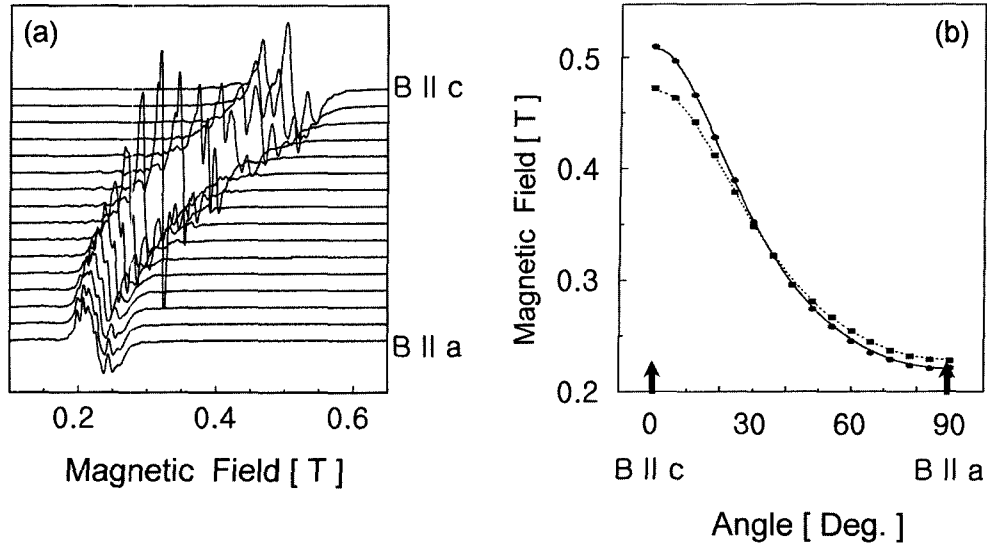


Fig. 2. Angular dependence of  $Nd^{3+}$  ESR spectra (a) and resonance fields of  $Nd^{3+}$  with the zero nuclear spin (b) in CLN.

Fig. 2(a)는 CLN 내의  $Nd^{3+}$  ESR 스펙트럼의 각도의존성을 위부터 자기장을 결정의 c-축에서 a-축 방향으로  $6^\circ$  간격으로 변화시켜가면서 측정한 것이고, Fig. 2(b)는 핵스핀이 0인 Nd 동위원소 중  $g_{||}=1.323$ 과  $1.443$ 에서 관측되는 두 개의 공명신호만을 대상으로 비등방성을 알아보기 위하여 결정의 ca-면에서의 신호의 비등방성을 그린 것이다. 여기서 실선은  $g_{||}=1.323$ 과  $g_{\perp}=3.136$ 으로, 점선은  $g_{||}=1.443$ 과  $g_{\perp}=2.963$ 으로 계산하였을 때의 계산값을 의미하며, 실험적으로 측정한 값과 잘 일치함을 알 수 있다.

Fig. 3(a)는 Fig. 2의 경우와 비슷하게 VLN 내의  $Nd^{3+}$  ESR 스펙트럼의 각도의존성을 위부터 자기장을 결정의 c-축

에서 a-축 방향으로  $3^\circ$  간격으로 변화시켜가면서 측정한 것이고, Fig. 3(b)는 핵스핀이 0인  $Nd^{3+}$ 에 의해 기록되는 두 개의 공명신호를 위에서 계산된 g-값으로 각각 실선과 점선으로 동일하게 그린 것이다. Fig. 2와 비교하여 공명선의 선폭이 현격히 좁아져서 정밀한 공명 자기장을 결정할 수 있었다.

Fig. 4(a)는 VLN에서 주된 신호로 관측된  $g_{||}=1.443$ 과  $g_{\perp}=2.963$ 으로 계산된 공명신호를 대상으로 Nd 동위원소 중  $^{143}Nd$  만을 대상으로 각각의 각도에서 관측된 초미세 공명신호의 비등방성을 그린 것이다. 8개의 실선은 위의 g-값에다 초미세 텐서의 크기를  $A_{||}=13.9 \pm 0.02$  mT,  $A_{\perp}=33.6 \pm 0.08$  mT로 하였을 때 계산된 값들이다. Fig. 4(b)는 Fig. 4(a)와

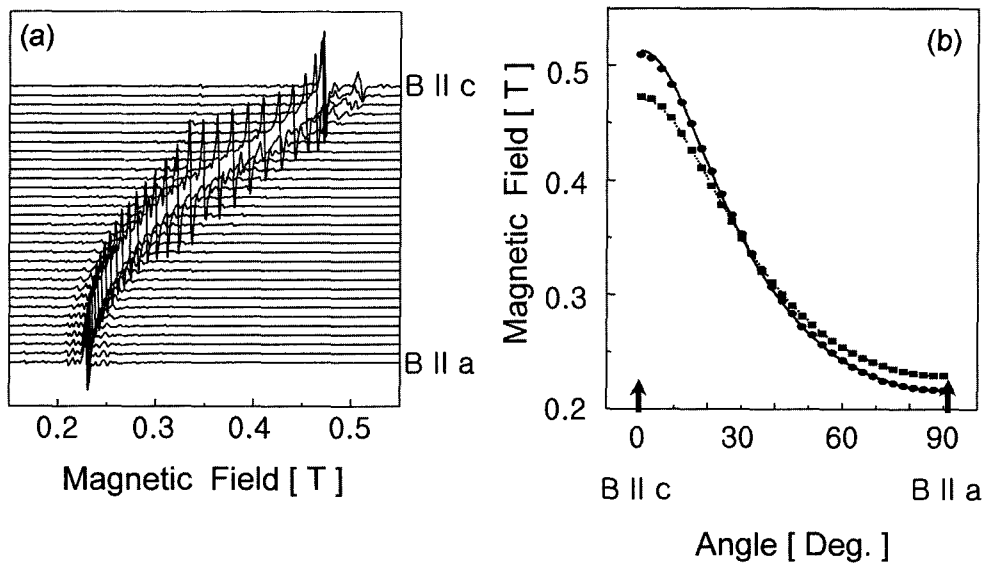


Fig. 3. Angular dependence of  $Nd^{3+}$  ESR spectra (a) and resonance fields of  $Nd^{3+}$  with the zero nuclear spin (b) in VLN.

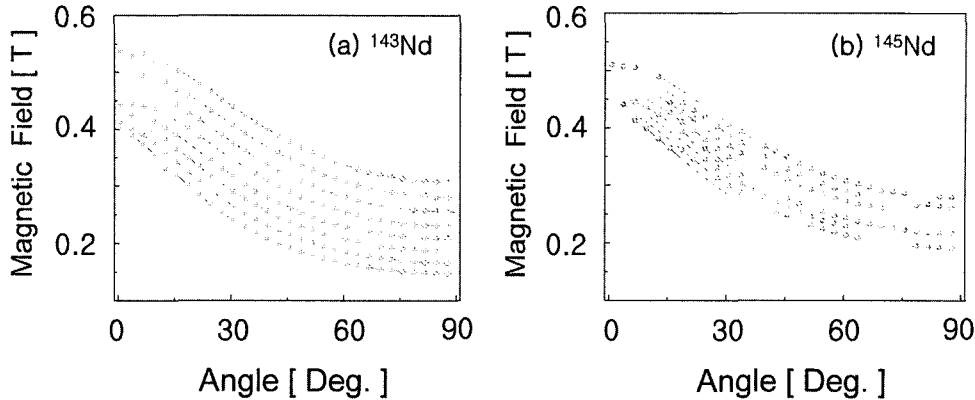


Fig. 4. Angular dependence of <sup>143</sup>Nd hyperfine lines (a) and <sup>145</sup>Nd hyperfine lines (b) in VLN.

동일하게 VLN에서 주된 신호로 관측된  $g_{\parallel}=1.443$ 과  $g_{\perp}=2.963$ 으로 계산된 공명신호를 대상으로 Nd 동위원소 중 <sup>145</sup>Nd 만을 대상으로 각각의 각도에서 관측된 초미세 공명신호의 비등방성을 초미세구조의 크기를  $A_{\parallel}=8.7\pm 0.01$  mT,  $A_{\perp}=21.0\pm 0.06$  mT로 정하였을 때 계산된 값들이다. Fig. 4(a)와 (b)에서 중간에 실험값들이 빠진것은 실제 스펙트럼에서 다른 신호와 중첩되어 정밀한 공명자기장 값을 정하기 어려운 경우이다.

<sup>143</sup>Nd와 <sup>145</sup>Nd의 핵자기모멘트는 각각  $-1.065$ 와  $-0.656$  핵마그네톤으로 자기모멘트의 비는 1.623이다. 앞에서 실험적으로 결정한 <sup>143</sup>Nd와 <sup>145</sup>Nd의 초미세구조 성분의 주축성분의 비,  $A_{\parallel}({}^{143}\text{Nd})/A_{\parallel}({}^{145}\text{Nd})$ 와 수직성분의 비,  $A_{\perp}({}^{143}\text{Nd})/A_{\perp}({}^{145}\text{Nd})$ 는 각각  $1.60\pm 0.04$ 와  $1.60\pm 0.08$ 로 모두 오차범위 내에서 <sup>143</sup>Nd와 <sup>145</sup>Nd의 핵자기모멘트의 비인 1.623과 잘 일치한다.

Fig. 1에서 CLN에서는  $g_{\parallel}=1.323$ 에서 관측되는 신호의 세기가 가장 크나, VLN에서는  $g_{\parallel}=1.443$ 에서 관측되는 신호의 세기가 가장 큰 것으로 관측되었다. 이것은 CLN에서는 Nd이 Li을 치환한다 하더라도  $\text{Li}_{\text{Li}}$ 과  $\text{Nb}_{\text{Li}}$ 을 치환하게 된다. 이 경우  $\text{Li}_{\text{Li}}$ 을 치환한 Nd와  $\text{Nb}_{\text{Li}}$ 을 치환한 Nd는 서로 다른 국소적 환경에 존재하게 되어, 다른 스핀 하밀토니안 매개상수를 갖게 된다. 그러나 Nb 반대자리가 상대적으로 감소한 VLN에서는 Nb 반대자리를 치환하는 Nd의 수가 감소하게 된다. 그러므로 CLN에서는  $g_{\parallel}=1.323$ 에서 관측되는  $\text{Nd}^{3+}$  공명신호는 Nb 반대자리를 치환하는  $\text{Nd}^{3+}$ 로,  $g_{\parallel}=1.443$ 에서 관측되는  $\text{Nd}^{3+}$ 는 Li 자리를 치환하는  $\text{Nd}^{3+}$ 로 제안한다.

Fig. 5는 CLN에서 자기장을 결정의 c-축에 평행하게 가하였을 때 ( $B\parallel c$ )와, c-축에서 24° 만큼 a-축 방향으로 돌린 후 자기장을 가하였을 때 관측된  $\text{Er}^{3+}$  스펙트럼을 비교한 것이다. 결정의 c-축에 평행하게 자기장을 가하였을 때 중앙에 관측된 신호는 Er의 동위원소 중 핵스핀이 0인 Er에 의한 신

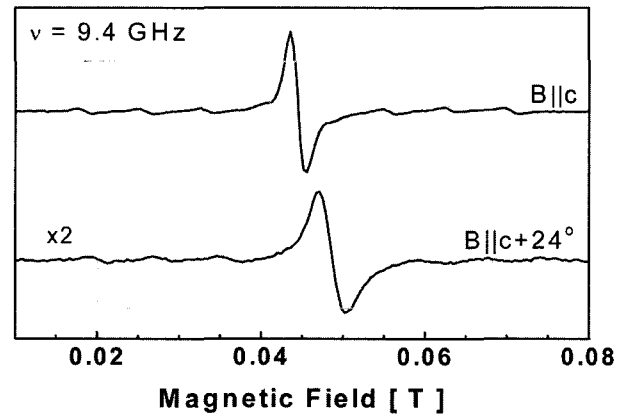


Fig. 5. The ESR spectra of  $B\parallel c$ -axis and  $B\parallel c+24^\circ$ .

호로  ${}^{\text{even}}\text{Er}$ 의 자연존재비는 77.06%이다. 그리고 양 옆에서 관측된 8개의 작은 신호 중 6개는 명백하게 관측되고, 강한 신호 바로 옆의 두 개의 신호는  ${}^{\text{even}}\text{Er}^{3+}$ 에 의한 신호의 선풍에 묻혀 완전히 분리되지는 않았지만  ${}^{167}\text{Er}^{3+}$ (핵스핀=7/2, 자연존재비 22.94%)에 의한 초미세구조임을 알 수 있다. c-축에서 24° 틀어진 방향에서는  ${}^{\text{even}}\text{Er}^{3+}$ 에 의한 전자스핀공명신호와  ${}^{167}\text{Er}^{3+}$ 에 의한 초미세 신호의 선풍이 모두 상당히 넓어졌고, 그 이상의 각도로 갈수록 신호를 알아보기 어려웠다. 그리고 Fig. 6에서 알 수 있는 바와 같이 c-축에서 멀어질수록  ${}^{\text{even}}\text{Er}^{3+}$ 에 의한 공명 신호가 분리되어 c-축에서 82° 되었을 때는 완전히 3개의 신호로 분리되나, 3번으로 표시된 신호는 더 이상 추적이 어려워 1과 2로 표시된 신호만의  $g$ -값만 구하였다. 그리고 Fig. 5와 6에서 알 수 있는 바와 같이 자기장을 가한 방향이 c-축에서 멀어질수록 신호의 선풍이 급속히 넓어져  ${}^{167}\text{Er}^{3+}$ 의 수직( $A_{\perp}$ ) 초미세 성분을 결정하기가 어려웠다. 그러므로 추적이 가능한 신호만을 대상으로 결정된 1과 2로 표시된 신호의  $g_{\parallel}$ 는  $15.24\pm 0.10$ 로 실험적으로 거의 일치하였고,  $g_{\perp}$ 는 공명중심 1의 경우  $2.11\pm 0.10$ , 2의 경우는

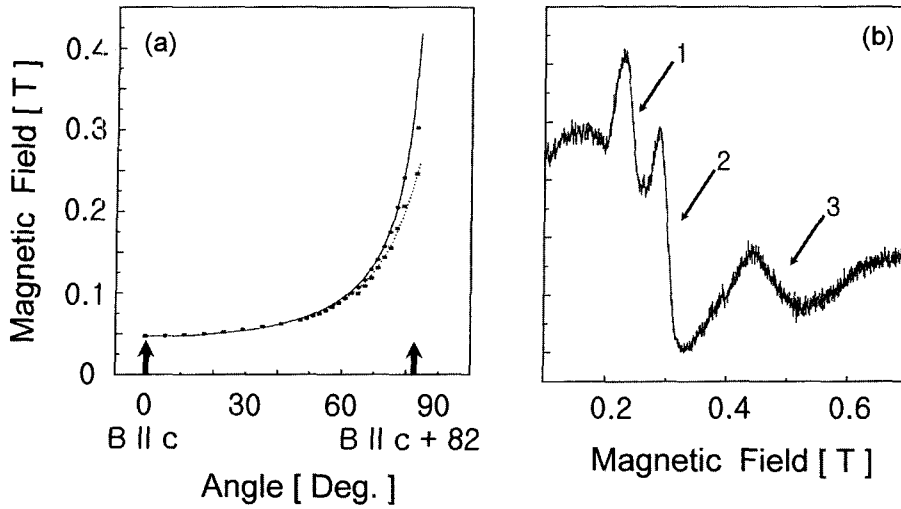


Fig. 6. Angular dependence of the resonance fields for  $^{even}Er^{3+}$  (a) and ESR spectrum of  $Er^{3+}$  for  $Bllc+82^\circ$  (b).

0.57±0.06로 결정되었다. 관측된 Er에 의한 공명신호 중 가장 신호의 세기가 강한 1로 표시된 공명중심의 초미세 신호의 각도의존성을 Fig. 7에 그렸다. Fig. 7에서 알 수 있듯이 c-축에서 약 30° 이상 벗어난 각도에서는 초미세 구조를 더 이상 관측하기가 어려웠고, 중앙의 2개의 초미세신호의 자기장 값이 없는 것은 Fig. 5에서 보인 바와 같이  $^{even}Er^{3+}$ 의 공명선 선평에 가려져서 정확한 자기장 값을 결정하기 어려웠기 때문에 스핀 하밀톤 함수의 매개상수를 결정할 때 실험값으로 취하지 않았다. Fig. 7에서 실선은 1로 표시된 공명중심의 g-값과  $A_{\parallel}=7.35\pm 0.02$  mT,  $A_{\perp}=7.73\pm 0.10$  mT의 결과로 그린 것이다. 그림에서 알 수 있듯이 c-축에서는 매개상수를 정확히 결정할 수 있었지만 c-축에서 벗어날수록 공명 자기장을 정확히 알기가 어려워 계산값과 약간의 차이가 있음을 알

수 있다.

위에서 결정한 CLN에서의  $Er^{3+}$ 의 g값은 등방적인 경우와는 다른데, 이 값은 등방적일 때 이론적으로는  $\Gamma_7$ 의 경우는  $g_{iso}=6$ 과  $\Gamma_6$ 의 경우는  $g_{iso}=6.8$ 으로 계산된다고 보고가 되어 있다[22]. 수 mol% Mg이 첨가되었을 때 관측된  $LiNbO_3$  결정(MLN) 내의 Nb 자리를 치환한  $Er^{3+}$ 의 g-값은  $g_{\parallel}=4.23$ ,  $g_{\perp}=7.78$  이라고 보고되었다[10]. 그러므로 CLN에서 관측된 g-값의 비등방성은 MLN에서 관측되는  $Er^{3+}$ 의 g-값보다 비등방성이 심하다.  $LiNbO_3$  결정에서 Li 자리가 Nb 자리보다 주위의 산소로 둘러싸인 국소환경에서 더 비등방적이다[19, 20]. 결과적으로 MLN에서 관측된  $Er^{3+}$ 의 g-값의 비등방성보다 CLN에서  $Er^{3+}$ 의 g-값의 비등방성이 크므로  $Er^{3+}$ 는 CLN 결정 내에서 더 비등방성이 심한 자리에 있음을 알 수 있고, 결국  $Er^{3+}$ 도 Li 자리를 선호한다고 할 수 있다.

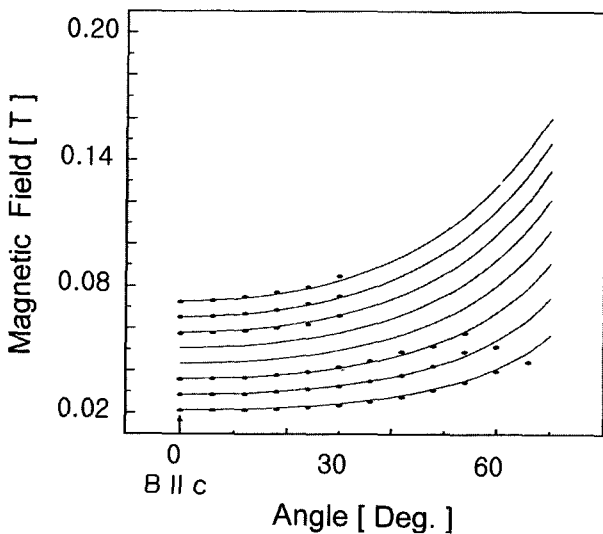


Fig. 7. Angular dependence of  $^{167}Er^{3+}$  hyperfine lines.

#### IV. 결 론

CLN과 VLN에서  $Nd^{3+}$ 와  $Er^{3+}$ 에 대해 전자스핀공명 방법을 사용하여 결정 내에서의 각각의 동위원소들의 비등방적 공명신호와 초미세구조를 알아보았다.  $Nd^{3+}$ 의 경우 배내결합의 수가 감소된 VLN에서는 CLN에서와 비교하여 신호의 구별이 용이하였고, 모든 각도에서 초미세구조도 구별할 수 있었다. 반면,  $Er^{3+}$ 의 경우는 CLN 시료로 c-축 부근에서는 초미세 구조의 구별이 가능하였으나 c-축에서 벗어남에 따라 선평이 급속히 넓어져서 초미세 구조의 구별이 쉽지 않았다. 핵스핀이 0인  $^{even}Er^{3+}$ 의 경우에는 자기장의 방향을 c-축에서 a-축 방향으로 가함에 따라 신호가 3개 이상으로 분리되었으나 비등방성이 심해서 두 개의 신호만 정확히 추적되었다. 본 연구에서 ESR 신호의 상대 세기 비교 및 g-값의 비등방성을

고려하면 Nd<sup>3+</sup>와 Er<sup>3+</sup> 같은 희토류 이온들은 Li 자리를 치환하여 점유한다는 것을 제안한다.

### 감사의 글

본 연구는 원자력연구기반확충사업의 지원을 받아 수행한 연구입니다.

### 참고문헌

- [1] O. F. Shirmer, O. Thiemann, and M. Wohlecke, *J. Phys. Chem. Solids*, **52**, 185(1991).
- [2] H. J. Donnerberg, S. M. Tomlinson, and C. R. A. Catlow, *J. Phys. Chem. Solids*, **52**, 201(1991).
- [3] S. H. Choh, I.-W. Park, and S. S. Kim, in: *Modern Applications of EPR/ESR from Biophysics to Materials Science* (Rudowicz C. Z., Yu K. N., Hiraoka H., eds.), pp. 335-345, 1st Asia Pacific EPR Symposium, Hong-Kong, 1997. Singapore: Springer (1998).
- [4] Y. N. Choi, S. H. Choh, I.-W. Park, E. K. Koh, and S. S. Kim, *J. Korean Phys. Soc.*, **32**, S643(1998).
- [5] Y. N. Choi, I.-W. Park, S. S. Kim, S. S. Park, and S. H. Choh, *J. Phys.: Condens. Matter*, **11**, 4723(1999).
- [6] N. F. Evlanova, L. S. Kornienko, L. N. Rashkovich, and A. O. Rybaltovsk, *Soviet Phys. JETP*, **26**, 1090(1968).
- [7] G. Burns, D. F. O'Kane, and R. S. Title, *Phys. Rev.*, **167**, 314(1968).
- [8] D. M. B. P. Milori, I. J. Moraes, A. C. Harnandes, R. R. De Souza, M. S. Li, M. C. Terrile, and G. E. Bareris, *Phys. Rev.*, **B51**, 3206(1995).
- [9] I.-W. Park, S. H. Choh, S. S. Kim, K. Kang, and D. Choi, in: *EPR in the 21th century: Basics and Applications to Material, Life and Earth Sciences* (A. Kawamory, J. Yamauchi, H. Ohta eds.), pp. 288-292, 3rd Asia Pacific EPR/ESR Symposium, Kobe, Japan 2001. Amsterdam: Elsevier Science B.V. (2002).
- [10] S. H. Choh, J. H. Kim, I.-W. Park, H. J. Kim, D. Choi, and S. S. Kim, *Appl. Magn. Reson*, **24**, 313(2003).
- [11] I.-W. Park, Y. N. Choi, S. H. Choh, and S. S. Kim, *J. Korean Phys. Soc.*, **32**, S693(1998).
- [12] D. Kollwe, A. Kling, B. C. Grabmaier, T. Bremer, W. Heiland, and W. Zimmermann, *Phys. Lett.*, **A169**, 177(1992).
- [13] B. Hauer, R. Vianden, M. F. da Silva, L. Rebouta, J. C. Soares, E. Dieguez, and F. A. Agullo-Lopez, *J. Phys.: Condens. Matter*, **6**, 267(1994).
- [14] W. Keune, S. K. Date, I. Dezs, and U. Gonser, *J. Appl. Phys.*, **46**, 3914(1975).
- [15] C. Prieto, and C. Zaldo, *Solid State Comm.*, **76**, 299(1990).
- [16] O. Thieman, G. Corradi, and H.-J. Reyher, *Ferroelectrics*, **125**, 283(1992).
- [17] G. Corradi, H. Sothe, J.-M. Spaeth, and K. Polgar, *J. Phys.: Condens. Matter*, **2**, 6603(1990).
- [18] G. Corradi, H. Sothe, J.-M. Spaeth, and K. Polgar, *Ferroelectrics*, **125**, 295(1992).
- [19] S. C. Abraham, J. M. Reddy, and J. L. Bernstein, *J. Phys. Chem. Solids*, **27**, 997(1966).
- [20] S. C. Abraham, W. C. Hamilton, and J. M. Reddy, *J. Phys. Chem. Solids*, **27**, 1013(1966).
- [21] 조성호, *고체자기공명-이론과 실험*(고려대학교 출판부, 서울, 2004). 제 3장.
- [22] C. A. J. Ammerlaan, and I. De Maat-Gerdorf, *Appl. Magn. Reson.*, **21**, 13(2001).

## **Anisotropic Hyperfine Structures of $\text{Nd}^{3+}$ and $\text{Er}^{3+}$ in VTE-Treated Ferroelectric $\text{LiNbO}_3$ Crystals**

**I.-W. Park\*, S. H. Choh and Y. M. Kim**

*Seoul Center, Korea Basic Science Institute, 126-16 Anam-dong, Sungbuk-ku, Seoul 136-701, Korea*

**U. Chon**

*RIST, san 32, Hyoja-dong, Nam-ku, Pohang, Kyungbuk 790-330, Korea*

**S. S. Kim and W. J. Kim**

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

**B. G. Kim and J. M. Sohn**

*HANARO application center, KAERI, Yuseong, Daejeon 305-600*

(Received 22 February 2005, in final form 25 March 2005)

We have obtained sharp and clearly resolved ESR spectra of  $\text{Nd}^{3+}$  and  $\text{Er}^{3+}$  in vapor transport equilibrium (VTE) treated  $\text{LiNbO}_3$  crystals, consequently have determined more accurate spin Hamiltonian parameters, than those in congruent samples. The anisotropic hyperfine structures of  $^{143}\text{Nd}^{3+}$  and  $^{145}\text{Nd}^{3+}$  in the VTE-treated crystals at liquid helium temperature have been analyzed. It is proposed that both rare earth ions favor the lithium site in  $\text{LiNbO}_3$  from the consideration of the determined anisotropic g-values.

**Key words :**  $\text{LiNbO}_3$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ , hyperfine structure, anisotropy