

레드 저마네이트 단결정의 초전성 및 자발분극 변화

김 일 원

물 리 학 과

(1987. 4. 30 접수)

<要 略>

실온에서부터 Curie 온도까지 레드 저마네이트($Pb_5Ge_3O_{11}$) 단결정의 초전계수를 이론식으로 부터 구한 값과 실험값을 비교하였다.

실온에서 레드 저마네이트 단결정의 초전계수 값은 $2.5 \times 10^{-4} C/m^2 \cdot ^\circ C$ 이었고, 자발분극은 $4.6 \mu C/cm^2$ 이었다.

레드 저마네이트 단결정의 온도변화에 따른 초전계수는 Gibbs 자유에너지 이론과 이력곡선으로 부터 계산된 이론값과 실험값이 잘 일치하였다.

Measurements of Pyroelectricity and Spontaneous Polarization of $Pb_5Ge_3O_{11}$ Single Crystals

Kim, Ill-Won

Dept. of Physics

(Received April 30, 1987)

<Abstract>

The pyroelectric coefficients of $Pb_5Ge_3O_{11}$ single crystals were obtained from room temperature to Curie temperature. At room temperature, the pyroelectric coefficient and spontaneous polarization of $Pb_5Ge_3O_{11}$ single crystals were $2.5 \times 10^{-4} C/m^2 \cdot ^\circ C$ and $4.6 \mu C/cm^2$, respectively.

The temperature dependency of the pyroelectric coefficient of $Pb_5Ge_3O_{11}$ single crystal was in good agreement with the results calculated from hysteresis loop and the Gibbs free energy theory.

I. 서 론

초전효과(pyroelectric effect)는 극축(polar axis)을 갖는 결정이 온도가 변화할 때 자발분극

(spontaneous polarization) 변화로 인하여 결정표면에서 전하를 띠는 현상이다. 이 현상은 오래전부터 물질이 가열될 때 다른 물질을 당기는 현상으로 알려져 있다. 특히 전기석(tourmaline)이 이 현상을 강하게 나타내는데, 1756년 Aepinus¹⁾는 가열된 전

기석 결정의 양끝에 서로 다른 극성의 전하가 존재하는 것을 발견하였으며, 1824년 Brewster⁽²⁾는 여러 종류의 결정에서 이 현상을 발견하여 초전성 (pyroelectricity)이라 발표하였고, 1828년 Becquerel⁽²⁾는 전기석의 초전현상을 양적으로 측정하였다., 19C 말에 초전현상은 결정학의 발달에 중요한 역할을 하였는데, 특히 J.Curie⁽³⁾는 초전현상을 연구하는 도중에 thermal stress에 기인한 전기분극의 변화를 발견하고 이 현상을 압전현상 (piezoelectric effect)이라 하였다. 그후 Rochelle salt나 KDP, ADP 등의 압전 및 초전현상에 관한 연구가 활발히 진행되었으며 이의 응용은 2 차대전 동안 적외선 감지장치의 소자로 부분적으로 사용되었을 뿐, 1945년 이전까지 적외선 감지소자로 널리 응용되지 못하였다. 1945년 이후 실온에서 매우 큰 유전상수 (=3000)를 가지는 BaTiO₃ 단결정을 발견한 후, TGS, KNbO₃, LiNbO₃, LiTaO₃ 등과 같은 ABO₃ 형 산화물 강유전체의 결정성장 및 물성연구는 많은 연구자들에 의하여 초전현상의 실제적 응용에 큰 발전을 가져왔다. 현재는 초전현상을 응용하여, infrared detector, infrared imaging, radiometry, pyrometry, thermometry, solar energy conversion 등으로 사용되고 있다. ⁽⁴⁾⁽⁵⁾⁽⁶⁾

1959년 Speranskaya⁽⁷⁾와 1965년 Philips⁽⁸⁾등에 의해 PbO-GeO₂의 상도가 제안된 이후 lead germanate (Pb₅Ge₃O₁₁)는 1971년 Nanamatsu⁽⁹⁾등과 Iwasaki⁽¹⁰⁾등의 연구팀에 의해 서로 독립적으로 Curie온도가 177°C인 변위형 강유전체라는 것이 보고 되었다. 이 결정은 germanate(GeO₄) tetrahedron과 double germanate(Ge₂O₇) tetrahedron이 c-축을 따라 사슬을 이루고 있으며 이 사슬에 납이온이 위치한다. Lead germanate 단결정에서 전기분극은 GeO₄의 위치변화와 회전으로 인해서 생기며, 또 광학활성이 생기는 원인이기도 하다. 이 결정의 결정구조는 Iwata⁽¹¹⁾⁽¹²⁾등이 X-ray 및 중성자 회절실험을 하여 강유전상인 실온에서 공간군이 P₃이고 격자상수가 a=10.251Å, C=10.685Å임을 밝혔으며 상유전상에서는 공간군이 P₆라는 것을 보고 하였다. 특히 lead germanate 단결정은 a-plate 혹은 b-plate에 대한 유전적 domain은 관찰되지 않으며 c-plate에서는 180°-domain이 관찰 되었다.

Lead germanate 단결정의 압전 및 초전현상에 관

한 연구가 여러 연구자들에 의해 진행되었으며 특히 Rhalla⁽¹³⁾등에 의하면 primary 초전효과가 상온에서 -110.5μC/m²°C이며 secondary 초전효과는 +15.5μC/m²°C 이었다. Lead germanate 단결정은 Curie상수가 0.971×10⁴°C이고 실온에서의 Ps값은 4.6μC/cm²이며 항전기장의 세기는 16KV/cm로 강유전-상유전 상전이는 2 차상전이라고 하였다.

2 차상전이 물질인 Pb₅Ge₃O₁₁ 단결정에 대한 본 연구는 D-E hysteresis loop으로부터 자발분극을 얻어 초전계수를 온도변화에 대하여 나타낸 그래프와 온도변화에 따른 초전류를 측정하여 초전계수를 구한 값과 2 차상전이를 설명하는 Gibbs 자유에너지 함수로부터 유도한 초전계수의 값을 비교하였다.

II. 이 론

유전체 단결정의 물리적 상태를 기술하는데는 역학적, 전기적 및 열적인 변수들을 이용하여 기록할 수 있다. 이 물질에 대한 물리적 상태를 기술하기 위해서는 열역학적 평형상태에 있다고 보고, 이들 변수들간에 관계를 지어 식을 만든다. 일반적으로 유전체 단결정의 물리적 상태를 기술하기 위해서는 stress tensor X_{ij}, strain tensor x_{ij}, 전기장의 세기 E_i, 전기 분극 P_i, 온도 T와 entropy S등의 변수들이 필요하다. x_{ij}, P_i, S가 X_{ij}, E_i, T를 독립변수로 하는 종속변수라 하면 x_{ij}, P_i, S의, 미분형은⁽¹⁴⁾

$$dx_{ij} = \left(\frac{\partial x_{ij}}{\partial X_{kl}} \right)_{E,T} dX_{kl} + \left(\frac{\partial x_{ij}}{\partial E_k} \right)_{X,E} dE_k + \left(\frac{\partial x_{ij}}{\partial T} \right)_{X,T} dT \quad (1)$$

$$dP_i = \left(\frac{\partial P_i}{\partial X_{jk}} \right)_{E,T} dX_{jk} + \left(\frac{\partial P_i}{\partial E_j} \right)_{X,T} dE_j + \left(\frac{\partial P_i}{\partial T} \right)_{X,E} dT \quad (2)$$

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial X_{ij}} \right)_{E,T} dX_{ij} + \left(\frac{\partial S}{\partial E_i} \right)_{X,T} dE_i + \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{X,E} dT \quad (3)$$

이다. (1)식에서 오른쪽 첫째항의 계수는 elasticity를, 두번째 계수는 inverse piezoelectricity를 세째항의 계수는 열팽창을 나타낸다. (2)식에서 오른쪽 첫째항의 계수는 direct piezoelectricity를, 둘째항의 계수는 dielectric stiffness를, 세째항의 계수는

pyroelectricity를 나타낸다. (3)식에서 오른쪽 첫째항의 계수는 piezocaloric effect를, 둘째항의 계수는 electrocaloric effect를, 세째항의 계수는 열용량을 나타낸다. 여기서, elasticity, dielectric stiffness, 열용량은 principal effect를 나타내는 항이며 나머지 항은 결합효과를 나타낸다. 만약 단결정 내에서 E-constant이면 전기분극 P_i 는 x_{ij} 와 T 의 함수이므로

$$P_i = F(x_{ij}, T) \quad (4)$$

로 나타낼 수 있으며 strain x_{ij} 는 X_{ij} 와 T 의 함수이므로

$$x_{ij} = H(X_{ij}, T) \quad (5)$$

로 나타낼 수 있다. 따라서 (4)식의 미분은

$$dP_i = \left(\frac{\partial P_i}{\partial x_{ij}} \right)_T dx_{ij} + \left(\frac{\partial P_i}{\partial T} \right)_x dT \quad (6)$$

이고, (5)식의 미분은

$$dx_{ij} = \left(\frac{\partial x_{ij}}{\partial X_{ij}} \right)_T dX_{ij} + \left(\frac{\partial x_{ij}}{\partial T} \right)_x dT \quad (7)$$

이다. (7)식을 (6)식에 대입하면

$$dP_i = \left(\frac{\partial P_i}{\partial X_{ij}} \right)_T \left(\frac{\partial x_{ij}}{\partial X_{ij}} \right)_T dX_{ij} + \left(\frac{\partial P_i}{\partial x_{ij}} \right)_T \left(\frac{\partial x_{ij}}{\partial T} \right)_x dT + \left(\frac{\partial P_i}{\partial T} \right)_x dT \quad (8)$$

가 된다. 일정한 stress에서 초전효과를 얻기 위해서는 (8)식에서 $dX_{ij}=0$ 이 되고, dT 를 양변에 나누면

$$\left(\frac{dP_i}{dT} \right)_x = \left(\frac{dP_i}{dT} \right)_x + \left(\frac{\partial P_i}{\partial x_{ij}} \right) \left(\frac{\partial x_{ij}}{\partial T} \right) \quad (9)$$

이 된다. (9)식은 일정한 stress에서 측정된 양을 나타내는 식으로 오른쪽의 첫째항은 primary 초전효과를 나타내는 식으로 단결정의 체적과 모양이 clamped된 상태에서 측정된 양이다. 그리고 두번째 항은 secondary 초전효과를 나타내는 식으로 단결정이 unclamped 상태에서 측정된 양으로 결정의 변형에 의해서 나타나는 부과적인 효과이다. 단결정이 자유롭게 변형될 때 단결정 내부에 strain이 생기고 이 strain이 압전효과를 동반하면서 전기분극에 변화를 준다. 따라서

$$\left(\frac{\partial P_i}{\partial x_{ij}} \right)_T = \left(\frac{\partial P_i}{\partial X_{ij}} \right) \left(\frac{\partial X_{ij}}{\partial x_{ij}} \right) \quad (10)$$

이므로 (9)식은

$$\left(\frac{\partial P_i}{\partial T} \right)_x = \left(\frac{\partial P_i}{\partial T} \right)_x + \left(\frac{\partial P_i}{\partial X_{ij}} \right)$$

$$\left(\frac{\partial X_{ij}}{\partial x_{ij}} \right)_T \left(\frac{\partial X_{ij}}{\partial T} \right)_x \quad (11)$$

가 된다. 이것을 간단한 기호로 표시하면

$$\varphi_i^x = \varphi_i^x + d^T_{ijk} C_{ijklm} \alpha_{lm}^x \quad (12)$$

이 된다. 여기서 φ_i^x 는 일정한 stress 아래서 측정된 total 초전효과를 나타내는 양이며, φ_i^x 는 일정한 strain 아래서 측정된 primary 초전효과를, d_{ijk} 는 일정한 온도에서 측정된 압전상수이며 C_{ijklm} 는 일정한 온도에서 측정된 elastic stiffness이며, α_{lm} 는 일정한 stress 아래서 측정된 열팽창 계수이다. 그리고 d_{ijk} , C_{ijklm} 와 α_{lm} 의 곱은 secondary 초전효과를 나타내는 항이다.

2차 상전이로 하는 강유전 단결정의 온도변화에 따른 초전계수는 Devonshire(15)이론으로 설명된다. Gibbs의 자유에너지는 다음과 같다.

$$G = U - TS - x_{ij}X_{ij} - E_i P_i \quad (13)$$

그리고 탄성적 Gibbs의 관계식을

$$G_1 = U - TS - x_{ij}X_{ij} \quad (14)$$

이라면 (13)은 다음과 같이 된다.

$$G = G_1 - E_i P_i \quad (15)$$

결정이 극축을 가지고 있고 non-polar phase에서 대칭중심인 경우 G_1 을 P 에 관하여 Taylor 급수로 전개시키면

$$G_1 = G_{10} + \frac{\alpha}{2}(P_x^2 + P_y^2 + P_z^2) + \frac{\beta}{4}(P_x^4 + P_y^4 + P_z^4) + \frac{\xi}{2}(P_x^2 P_y^2 + P_x^2 P_z^2 + P_y^2 P_z^2) + \frac{\gamma}{6}(P_x^6 + P_y^6 + P_z^6) + \frac{\lambda}{6} P_x^2 P_y^2 P_z^2 \quad (16)$$

가 된다. 여기서 P_x, P_y, P_z 는 결정축에 따른 전기분극이며 G_{10} , α , β , δ , ξ , λ 는 일반적으로 온도의 함수이며 G_{10} 는 $P_i=0$ 인 상태에서 탄성적 Gibbs의 식이다. 이 이론에서 계산을 간단히 하기 위해서 P_i 들의 6승 까지만 취급한다. 특히 강유전상에서 자발분극이 Z-방향으로 주어진다면 $P_x=P_y=0$ 이고 $P_z=P$ 라 할 수 있으므로 (16)식은 다음과 같다.

$$G_1 = G_{10} + \frac{\alpha}{2} P^2 + \frac{\beta}{4} P^4 + \frac{\gamma}{6} P^6 \quad (17)$$

또 외부 전기장 E_i 가 Z-방향으로 주어진다면 (15)식에 대입하면

$$G - G_{10} = -EP + \frac{\alpha}{2}P^2 + \frac{\beta}{4}P^4 + \frac{\gamma}{6}P^6 \quad (18)$$

이 된다. 계가 열적 평형상태에 있다면

$$\frac{\partial(G - G_{10})}{\partial P} = 0 \quad (19)$$

이므로 (18)식에서

$$E = \alpha P + \beta P^3 + \gamma P^5 \quad (20)$$

을 얻는다. 외부전기장 $E=0$ 이면 (20)식은

$$\alpha P + \beta P^3 + \gamma P^5 = 0 \quad (21)$$

이 되고, P 는 강유전상에서 zero가 아니므로 (21)의 해를 자발분극 P_s 라 하면 해는

$$P_s^2 = \frac{-\beta \pm \sqrt{\beta^2 - 4\alpha\gamma}}{2\gamma} \quad (22)$$

가 된다. 여기서 $\beta > 0$ 이고 $\gamma > 0$ 인 경우 2 차상전이 가 되며 P_s^2 이 양의값을 가져야 하기 때문에 $\alpha < 0$ 이어야 하고 이때 해는 다음과 같다.

$$P_s^2 = \frac{-\beta + \sqrt{\beta^2 + 4|\alpha|\gamma}}{2\gamma} \quad (23)$$

특히 $|\alpha|\gamma \ll \beta^2$ 이면 (23)식은 근사적으로 다음과 같다.

$$P_s^2 \simeq \frac{-\alpha}{\beta} \quad (24)$$

$E=0$ 인 경우에 G_0 을 G_0 라 놓고, $E=0$ 와 (23)식을 (18) 식에 대입하면

$$G - G_0 = \frac{1}{24\gamma^2} [\beta(\beta^2 - 6\alpha\gamma) - (\beta^2 - 4\alpha\beta)^{3/2}] \quad (25)$$

가 되며, P_s 가 존재할 경우 $\alpha < 0$ 이므로

$$G - G_0 < 0 \quad (26)$$

이다. 따라서 (21)식의 해(23)은 $P \neq 0$ 인 경우 Gibbs의 자유에너지가 극소가 되어 자발분극은 안정상태에 있다. 강유전적 상전이의 논의에 있어서 α 를 다음과 같이 정의하자.

$$\alpha = \frac{1}{\epsilon_0 C} (T - T_0) \quad (27)$$

여기서 C 는 상수이고 T_0 는 상전이 온도로 2 차전이에 있어서 Curie 온도 T_c 와 같다. Curie 온도 이상에서 약한 전기장에 대한 dielectric stiffness K 는 (20)식에서 구할 수 있다.

$$K_{T>T_c}^{X,T} = \left(\frac{\partial E}{\partial P} \right)_{P=0} = \alpha = \frac{T - T_c}{\epsilon_0 C}, \quad T > T_c \quad (28)$$

따라서 유전율 ϵ_r 는

$$\epsilon_r^{X,T} = \frac{1}{\epsilon_0 k^{X,T}} + 1 = \frac{C}{T - T_c} + 1, \quad T > T_c \quad (29)$$

가 되어 Curie-Weiss 법칙을 얻는다. 또, Curie 온도 이하에서 dielectric stiffness K 를 (20)식에서 구하면

$$K_{T<T_c}^{X,T} = \left(\frac{\partial E}{\partial P} \right)_{P=P_s} = \alpha + 3\beta P_s^2 + 5\gamma P_s^4 \quad (30)$$

가 되며 Curie 온도 근방에서는 P_s 가 매우 작으므로 γP_s^4 항을 무시하면 (30)식은

$$K_{T<T_c}^{X,T} = \alpha + 3\beta P_s^2 \quad (31)$$

이 된다. (24)식을 (31)식에 대입하면

$$K_{T<T_c}^{X,T} = -2\alpha = \frac{2}{\epsilon_0 C} (T - T_c), \quad T < T_c \quad (32)$$

가 된다. 온도변화에 대한 P_s 의 관계식을 얻기 위해서 (27)식을 (24)에 대입하면

$$P_s^2 \simeq \frac{1}{\epsilon_0 \beta C} (T_c - T), \quad T < T_c \quad (33)$$

가 되고, $T > T_c$ 인 경우에는 $P_s = 0$ 이므로

$$P_s^2 = 0, \quad T > T_c \quad (34)$$

이다. 그리고 온도변화에 대한 초전계수를 얻기 위하여 (33)식을 온도에 대하여 미분하면

$$\begin{aligned} - \left(\frac{\partial P_s}{\partial T} \right)_X &= \frac{1}{\epsilon_0 \beta C} \cdot \frac{1}{2P_s} \\ &= [4\epsilon_0 \beta C (T_c - T)]^{-1/2}, \quad T < T_c \end{aligned} \quad (35)$$

이 되고 (34)식에서는

$$- \left(\frac{\partial P_s}{\partial T} \right)_X = 0, \quad T > T_c \quad (36)$$

가 된다. (35)식과 (36)식의 초전계수는 (1), (12)식에 나타낸 total 초전효과를 기술 하는 식이다.

실제로 초전계수를 측정하여 나오는 측정치와 이론치를 연결하기 위하여 다음과 같은 실험을 생각하자. 측정하는 시료가 stress free이고 온도가 천천히 변한다면

$$\Delta D_i = \epsilon_{ij}^{X,T} \Delta E_j + g_i^E X \Delta T \quad (37)$$

이다. 여기서 $\epsilon_{ij}^{E,T}$ 는 일정한 stress 상태에서 측정된 유전율이며 $g_i^{E,X}$ 는 일정한 전기장 및 stress 상태에서 측정된 pyroelectric compliance이며

$$g_i^{E,X} = \frac{\partial D_i^{E,X}}{\partial T} \quad (38)$$

이다. 온도가 급격히 변한다면 strain의 변화량 Δx_i 는 0이고 ϵ_{ij} 와 $g_i^{E,X}$ 의 값을 clamped 값으로 치환하여야 한다.

III. 실험

1. 시료준비

Lead germanate 단결정의 원료분말인 $Pb_5Ge_3O_{11}$ 은 $PbO(99.9\%)$ 와 $GeO_2(99.999\%)$ 분말을 5 대 3의 mole 비율로 혼합하여 550°C에서 48시간 동안 고상반응시켜 얻었다.

고주파 유도가열로를 사용하여 Czochralski법으로 $Pb_5Ge_3O_{11}$ 분말을 녹여 단결정을 성장시켰다. 이렇게 성장시킨 $Pb_5Ge_3O_{11}$ 단결정을 a,b,c축에 수직되게 저속 절단기로 두께 5mm정도로 절단하였다. 이 시편을 1000CW의 사포를 사용하여 두께 3mm되게 연마한 후 다시 유리판 위에 형질을 깔아 입도가 0.5 μ m인 연마제를 바르고 물을 조금씩 부으면서 투명하게 될때까지 연마하여 두께가 2mm정도되게 하였다. 이 연마된 시편을 세척하여 전도성 접착제인 silver paste (Dotate D-550 Japan)를 사용하여 lead선 (Ag)을 붙여 전극으로 사용 하였다.

2. 자발분극 측정

준비된 시편을 제작된 전기로속에 넣고 1분에 1°C정도 온도를 변화 시키면서 LCR-meter(Hewlett Packard, 4262A)로 10KHz에서 전기용량을 측정하여 유전상수를 계산하였다.

이 시료에 대한 자발분극을 측정하기 위하여 그림 1과 같이 조립된 Sawyer-Tower회로를 사용하였다. Sawyer-Tower 회로는 강유전체의 이력곡식(hysteresis loop)를 쉽게 얻을 수 있는 장치로서 이 장치를 사용하면 oscilloscope상에 나타난 분극의 포화 값으로부터 자발분극을 얻을 수 있다. 그리고 온도를 변화시키면서 실험을 반복하였다.

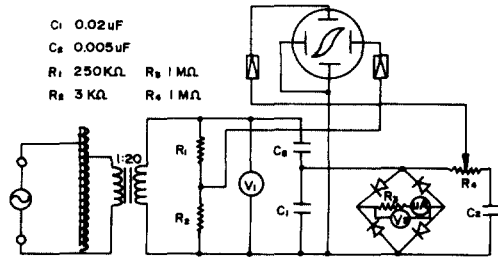


그림1. Sawyer-Tower회로

3. 초전류 측정

시편을 제작된 전기로 속에 넣고 자발분극을 한쪽 방향으로 정렬시키기 위하여 Curie온도 이상으로 1분에 1°C정도로 온도를 올린다음 전압(200V/cm)을 걸어 온도를 천천히 내리면서 poling 시켰다. poling 시킨 시편을 그림 2와 같은 측정회로를 사용하여 1분에 1°C로 온도를 증가시키면서 반복적으로 초전류를 측정하였다.

초전류를 측정하기 위하여 중요 변수인 온도를 일정하게 제어 시키기 위해 feed back 회로를 구성하였다. 즉, computer가 stepmotor controller를 구동시키고, stepmotor controller는 stepmotor를, stepmotor는 SCR controller를, SCR controller는 전기로속에 들어가는 전류를 제어시킨다. 전기로 속에 시편의 전기적 신호를 AD converter를 통하여 computer에 입력시키면 computer는 온도에 따른 초전계수 나타낸다.

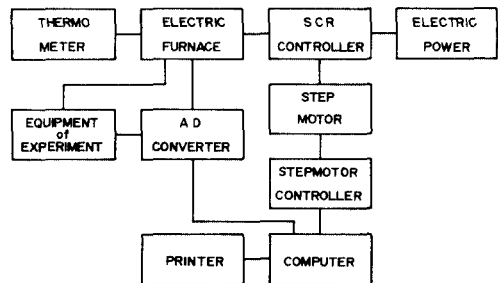


그림2. 초전효과 측정 개략도

IV. 결과 및 논의

그림 3은 $Pb_5Ge_3O_{11}$ 단결정의 c-plate 및 a-plate의 온도변화에 따른 유전상수의 변화이다. 측정 주파수는 10KHz이며 일정한 stress하에서 측정된 값으로 c-plate의 값이 a-plate의 값보다 크다.

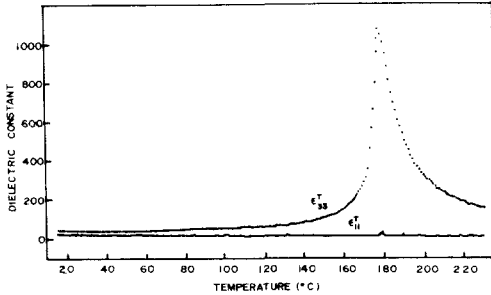


그림3. $Pb_5Ge_3O_{11}$ 의 온도변화에 따른 유전상수의 변화

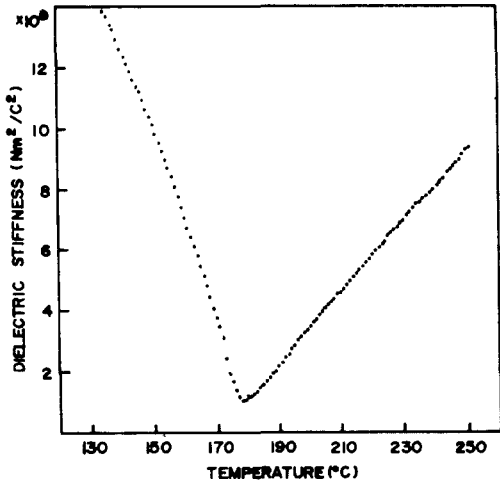


그림4. $Pb_5Ge_3O_{11}$ 의 온도변화에 따른 dielectric stiffness의 변화

그림에서 보는바와 같이 c-plate의 유전상수값은 온도의 증가와 더불어 증가하다가 Curie온도인 177°C 근방에서 peak 값을 보인다. 그리고 a-plate의 유전상수 값은 온도의 증가에 대하여 거의 일정하다. 실온에서 측정된 c-plate의 유전상수 값은 42이며 a-plate에 대한 유전상수 값은 20정도로 다른 연구자⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾의 결과와 잘 일치한다.

그림 4는 10KHz에서 측정된 유전상수 값을 이용하여 그린 그림으로 c-plate에 대한 Curie상수를 구하기 위하여 dielectric stiffness K의 변화를 온도 변화의 값으로 나타 내었다.

이론에 주어진 (3)식으로 그림 4에서 Curie상수를 구하면 그 값은 0.971×10^4 °C이다. 이 값은 Iwasaki⁽¹⁰⁾등이 측정된 값 1.04×10^4 °C보다 약간 작았다. 여기서 얻은 Curie 상수를 식(2)에 대입하면 $\alpha = 1.163(T - T_c) \times 10^{71.7} m^3 / C^2$ 의 값을 얻는다.

온도변화에 따른 $Pb_5Ge_3O_{11}$ 단결정의 자발분극 Ps의 변화를 알아보기 위하여 Sawyer-Tower회로로 D-E 이력곡선을 관측하여 자발분극 Ps를 계산하였다. 여기서 계산한 결과가 그림 5이다.

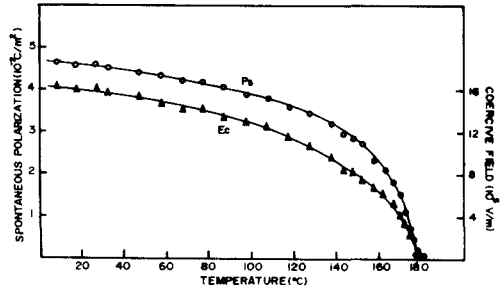


그림5. $Pb_5Ge_3O_{11}$ 의 온도변화에 따른 자발분극의 변화

그림 5에서와 같이 실온에서 자발분극의 값은 $4.6 \times 10^{-6} C/cm^2$ 이며, 178°C 이상에서는 자발분극이 완전히 zero가 되었다. 그리고 실온에서 항전기장의 세기Ec는 $16 \times 10^6 V/m$ 이며, 이 값은 Iwasaki등이 측정된 값과 일치하였다. 그림 5에서 나타난 자발분극의 값과 Curie상수값을 (3)식에 대입하면 $\beta = 5.133 \times 10^{11} Jm^3 / C^4$ 이 된다. 또 Gibbs자유 에너지식에 주어지는 α 는 (2)식에서 구하여 지는데, 그 값은 $\gamma = 1.344 \times 10^{12} J \cdot m^3 / C^6$ 이다. 따라서 이론에서 논의한 2 차상전이의 특성과 lead germanate의 측정된 값들이 나타내는 특성이 매우 잘 일치하므로 lead germanate는 2 차상전이 하는 물질이다.

그림 6은 Gibbs의 자유에너지식에 주어진 α, β, γ 의 값을 이용하여 얻은 초전계수의 온도변화에 대한 값을 실선으로 나타내었다. 그리고 D-E이력곡선으로부터 측정된 자발분극 Ps값을 나타내었다. 실

험에서 기술한 바와같이 초전류를 측정할 때 시료의 저항은 충분히 크다고 가정하였으며, 초당 온도증가는 1/60°C/s로 하여 측정된 초전류로부터 초전계수를 계산하여 그림 6에 나타 내었다. 그림 6에서 나타난 바와같이 D-E이력 곡선 값으로부터 계산한 초전계수의 값이 모든 온도 구간에서 작았으며, Gibbs의 자유에너지 식에 주어진 계수 α , β , γ 를 이용하여 이론적으로 계산한 값이 모든 온도 영역에서 크게 나타났다.

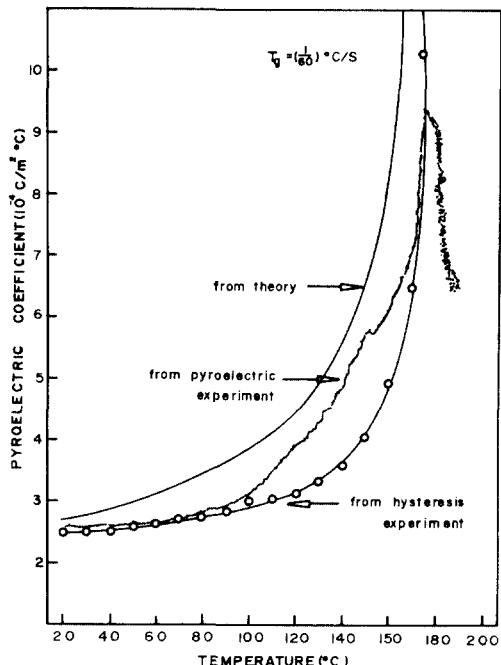


그림 6. $Pb_3Ge_3O_{11}$ 의 온도변화에 따른 초전계수의 변화

그리고 초전류를 측정하여 얻은 초전계수 값이 이들의 중간 값을 나타내었다. 초전류 실험이나 이력곡선 실험으로부터 얻은 초전계수가 이론값보다 작은 것은 시료의 저항이 이상적으로 ∞ 가 아니기 때문이라고 추측되며, 특히 이력곡선으로부터 얻은 값이 초전류 측정으로부터 얻은 값보다 작은 것은 실험중 이력곡선 실험쪽이 시료에 높은 전압이 걸리기 때문이다. Curie 온도인 177°C에서 peak 값을 보이며 이론값, 이력곡선 측정값, 초전류 측정값이 모두 근사적으로 일치하고 있다. 그리고 2차 상전이를 하는 물질에 대해서는 Curie 상수, α , β , γ 및 온도 상승을 T_d 를 알면 초전류를 알수 있다.

V. 결 론

1. Lead Germanate 단결정은 Curie온도가 177°C이며 Curie 상수는 0.971×10^4 °C이었다. 실온에서 자발분극 Ps값은 $4.6 \mu C/cm^2$ 이었고 항전기장의 세기는 $16 \times 10^5 V/m$ 이었다. Gibbs의 자유에너지로부터 $\alpha = 1.163(T-T_c) \times 10^7 J \cdot m/C^2$, $\beta = 5.133 \times 10^{11} J \cdot m^5/C^4$, 그리고 $\gamma = 1.344 \times 10^{12} Jm^9/C^6$ 이었다. 이 결과로부터 lead germanate 단결정은 온도변화에 대한 2차상전이 하는 물질임을 알 수 있었다.

2. 초전계수 값은 2차 상전이 물질인 lead germanate의 전 온도구간에서 α , β , γ , C로부터 계산한 값이 제일크며, 다음이 초전류로 얻은 값이고, 이력곡선으로부터 얻은 값이 제일 작았다.

3. $Pb_3Ge_3O_{11}$ 은 Curie온도 근방에서 peak값을 보이면서 이력곡선으로부터 얻은 측정값, 초전류 측정값, 이론값들이 근사적으로 일치하였다.

참 고 문 헌

1. S.B. Lang, *Sourcebook of Pyroelectricity* (Gordon and Breach press, New York, 1974), P.105.
2. S.B. Lang op. cit, p.289.
3. W.G. Cady, *Piezoelectricity* (Dover press, 1962), P.699.
4. S.G. Porter, *Ferroelectrics*, 33, 193 (1981).
5. E.H. Putley, *Ferroelectrics*, 33, 207 (1981).
6. Armand Hadni, *J. Phys. E: Sci. Instrum*, 14, 1233 (1981).
7. E.I. Speranskaya, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Otdel. Khim. Nauk* 162 (1959).
8. B. Philips and M.G. Scroger, *J.am. Ceram. Soc.*, 48, 398 (1965).
9. Satoshi Nanamatsu, Hiroshi Sugiyama, Kikuo Doi and Yojiro Kondo, *J. Phys. Soc. Japan*, 31, 616 (1971).
10. Hiroshi Iwasaki, Kiyomasa Sugii, Tomoaki Yamada and Nobukazu Niizek, *App. Phys. Lett.*, 18 (10), 444 (1971).
11. Yutaka Iwata, Hideo Koizumi, Nobumitsu Koyano, Shibuya and Niizeki, *J. Phys. Soc. Japan*,

- 35, 314 (1973).
12. Yutaka Iwata, Nobumitsu Koyano and Iwao Shibuya, J. Phys. Soc. Japan, **35**, 1269 (1973).
13. A.S. Bhalla and R.E. Newnhan, Phys. Stat. Sol., (a) **58**, K19 (1980).
14. J.F. Nye, *Physical Properties of Crystals* (Oxford U. Po, London,) (1957).
15. A.F. Devonshire, *Advances in Physics* **3**, 85 (1954).