

Sm₂(MoO₄)₃ 단결정의 열적특성

Thermal Properties of Sm₂(MoO₄)₃ Single Crystal

손중윤, 김재형, 김정배, 이광세, 남상희(인제대), 이찬구, 이수대(경남대)

JongYoon Son, Jae-Hyung Kim, Joung-Bae Kim, Kwang-Sei Lee, Sang-Hee Nam(Inje Univ.)

Chanku Lee, Sudaee Lee(Kyungnam Univ.)

Abstract

Phase transitions of the Sm₂(MoO₄)₃ single crystal were studied through thermal analysis, x-ray methods and SEM/EDS. Sm₂(MoO₄)₃ undergoes the ferroelastic and ferroelectric phase transition at 198°C. With increasing temperature, the second phase transition occurs at 928°C. From TG analysis, the mass loss of Sm₂(MoO₄)₃ exhibits an anomalous behavior at about 650°C and the curves increased monotonically to 1132°C. SEM and EDS show that the escape of MoO₄²⁻ tetrahedra from the lattice of Sm₂(MoO₄)₃ increase above 928°C, so Sm₂(MoO₄)₃ has a very rough surface and internal cracks.

Key Words : Sm₂(MoO₄)₃, ferroelectric, ferroelastic, thermal property

1. 서 론

Sm₂(MoO₄)₃ (이하 SMO로 약칭함) 단결정은 일반형이 R₂(MoO₄)₃인 3가 희토류 몰리브데이트족에 속한다. 이런 R₂(MoO₄)₃족은 광범위한 산업현장에 매우 유용한, 강유전, 강탄성, 압전성과 같은 흥미롭고 기본적인 물성을 가진다. SMO 단결정의 강유전성은 1967년 Borchardt와 Bierstedt[1,2]에 의해 보고되었다. 강유전 구역패턴이 직교니콜로 관측되었다. Jeischo 등[3]은 이 족이 강유전성과 강탄성을 동시에 지녔다고 보고하였다. Cross 등[4]은 같은 족의 Gd₂(MoO₄)₃에서 강유전상태는 압전결합에 의

해 자발분극을 일으키는 자발변형의 불안정 결과인 불안정한 음향모드로 확인되어진다고 제안하였다.

Gaur 등[5]은 181 - 927°C의 온도범위에서 RMO족의 전도도 σ , 제백계수 S를 측정하였다. 그 결과 이들 모든 몰리브데이트들은 본질적으로 절연체이고 고온에서 반도체성을 띤다. 특히 SMO의 주전하운반자로 정공이라고 보고하였다. Xue 등[6]은 복합결정의 화학결합이론과 수정된 본드전이모델을 사용하여 RMO의 2차 비선형광학(NLO)텐서 계수를 계산하고[6], 측정하였다[7]. 이들 RMO 결정들의 주된 NLO 특성은 RO⁷ 군들로부터 밝혀졌다. 1.064 μ m에서 선형과 2차 NLO 응답 모두 La에서 Lu까지 원자번호가 증가할 때 감소하였다.

희토류 몰리브데이트는 그들의 성장방법, 어닐링 온도, 희토류의 이온반경에 의존하는 다양한 구조로 결정화된다.[1,8,9]. Drobyshev 등[10]은 Sm 몰리브데이트의 직방정계 단결정의 붕괴가 왜 일어나는지 보고하였다. SMO는 전기장에 의한 기계적 구조변화는 탄성특성 뿐만아니라 광학특성의 변화까지 일

* : 인제대학교 컴퓨터응용과학과

(김해시 어방동 607번지,

Fax: 055-334-1577

E-mail : jhkim@physics.inje.ac.kr)

2002년 5월 2일 접수, 2001년 3월 4일 1차 심사 완료,

2001년 4월 5일 2 차 심사 완료

으키므로 통상의 압전물질과 다른 특성을 보인다. 그러나 광학적으로 양질의 SMO 단결정은 이들의 복합 다양체로 인해 성장이 무척 어렵고, 이 물질의 열적특성으로 인해 응용도 매우 어렵다. 더 나은 SMO 단결정에 대한 이해를 위해 우리는 TGA, DTA, XRD, SEM과 EDS 등을 조사하였다.

2. 실험

단결정 SMO를 얻기 위한 원료물질은 99.99%의 Sm_2O_3 와 MoO_3 를 사용하였다. 이들을 화학양론적으로 칩량하여 3일간 불밀하여 섞고, 24시간 동안 600°C 에서 소결한 후 분쇄하여 다시 불밀과정을 거쳐 1085°C 에서 24시간 소결을 반복하였다. 소결한 SMO는 백금 도가니에서 RF 유도가열하였다. 결정의 성장조건은 종자결정방향이 $[110]$ 이고, 인상속도 0.2mm/h , 회전속도 20rpm 고상-액상 경계면에서의 온도기울기는 50°C/cm 이었다. 성장된 결정은 연노랑색을 띠고 투명하였다. 하지만 불행히도 벽개면이 (001) 과 (110) 면을 따라 존재하였다. 성장결정의 길이와 직경은 대부분 20mm 와 60mm 정도였다.

측정에 사용된 시료는 c-축에 수직으로 절단되었다. c-면의 구역구조와 코노스코프 영상을 편광현미경으로 얻었다. TG/DTA에 의한 열분석은 TA사의 SDT2960에 의해 상온에서 1200°C 까지 측정하였다.

고온 X-선 분석은 필립사의 X'PERT diffractometer를 사용하였으며 DTA peak 결과(198°C , 928°C)의 상전이를 확인하였다. 열변화를 조사하기 위하여 600°C , 900°C , 1000°C 까지 가열후 식힌 시편 3개에 대한 SEM 영상은 Hitachi 사의 S-4200을 사용하였으며 동시에 EDS 측정도 병행하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1(a)에 SMO 단결정의 c-면에 대한 편광현미경으로 관측한 90° 와 180° 구역을 나타내었다. 그림 1(b)의 코노스코프에 나타난 멜라토프와 아이소자이어의 대칭패턴은 한쪽이 다른쪽보다 긴 이축성 결정의 특징을 보인다. 긴쪽이 직방정계의 b_0 축이다. 관측에 따르면 구역벽은 (110) 면임을 알 수

있었다. 이 구역들은 인접구역에서 반대방향으로 회전된 분극으로 인해 광학적으로 매우 뚜렷하다.

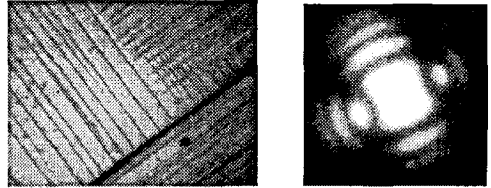


그림 1. SMO단결정의 c-면의 편광현미경 사진.
Fig. 1. Polarizing microscope images of the c-plate of SMO single crystal.

문헌에 의하면[8,9,11,12], 상온에서 SMO의 격자상수는 정방정계와 아주 유사하여 $c_0=10.68\text{\AA}$, $a_0=10.36\text{\AA}$, $b_0 \approx a_0$ 로 보고되었다. 그러나, 화학식각과 c-면의 SMO에 대한 코노스코프의 관측결과는 상온에서 SMO는 정방정계가 아님을 알 수 있다 [13].

그림 2에 SMO 단결정의 TG-DTA 측정결과를 보였다. DTA 곡선의 $80-90^\circ\text{C}$ 근처의 변화는 수분의 증발에 따른 것이고 198°C 와 928°C 의 흡열피크들은 Brixner 등[1]이 보고한 상전이에 대응한다. 198°C 의 첨예치는 미약하지만 온도증가에 대한 편광현미경하의 구역소멸과 유전상수측정[11,12]으로부터 명백히 온도증가에 따른 SMO의 구조변화로 볼 수 있다.

한편, TGA 곡선의 근소한 질량손실은 약 650°C 에서 SMO의 증발에 기인한다. 650°C 로부터 113°C 까지 TGA 곡선은 단조로운 증가를 보인다.

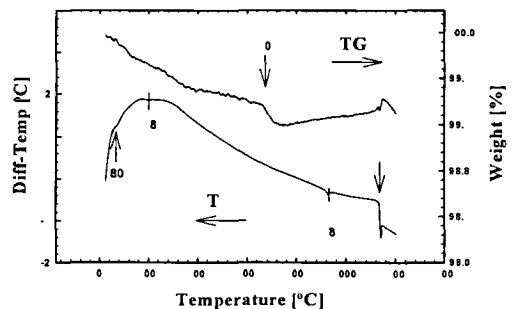


그림 2. SMO 단결정의 TG-DTA 곡선.
Fig. 2. TG-DTA curves of SMO single crystal.

그림 3은 상온과 450°C, 1000°C에서 측정된 SMO 분말의 XRD 피크이다. XRD 피크는 각 온도 영역에서 서로 다른 상을 보여주고 있다. 시료의 피크는 Li[14]의 XRD 피크와 잘 일치하지만 직방정계상(Pba2)인 Roy[12]의 측정 피크와 달랐다. 이러한 다른 측정자들의 각 피크들간의 차이는 SMO의 복잡한 다양체로 인한 것이다. SMO 시편을 가열하면 650°C 아래에서는 가역적이지만 650°C 이상에서는 비가역 열이력을 보인다. 이것은 650°C에서의 질량손실로 인한 것으로 생각되며 표면의 거친 정도가 SEM의 영상으로 볼 수 있었다.

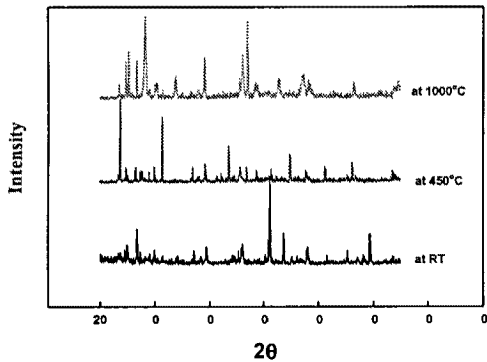


그림 3. 고온에서 SMO 단결정의 XRD.
Fig. 3. XRDs of SMO single at high temperature.

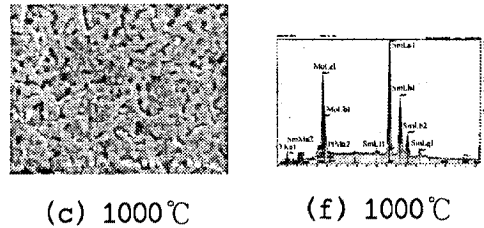
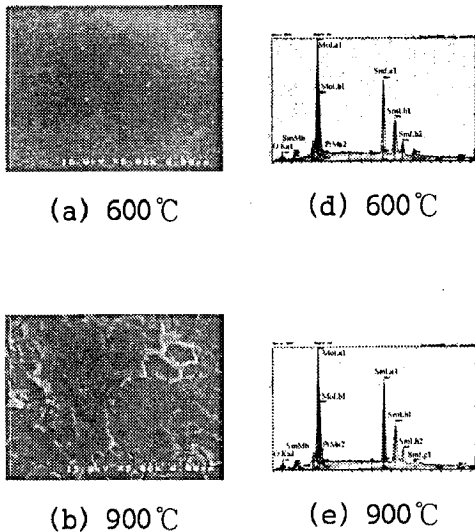


그림 4. 600°C, 900°C와 1000°C로 가열후 식힌 SMO의 세 c-면 시료의 SEM(a, b, c)영상과 EDS peaks(d, e, f).
Fig. 4. SEM images (a, b, c) and EDS peaks (d, e, f) of three c-plates of SMO cooled after fired at 600, 900, and 1000°C.

그림 4는 600°C, 900°C와 1000°C로 가열한 후 식힌 시편에 대한 SEM과 EDS 결과이다. 그림 4(a)에서 600°C까지 가열하는 동안 변하지 않았다. 그러나, 900°C로 가열된 그림 4(b)의 경우는 거친 표면이 되었으며 서로 다른 높이의 층이 생긴 것을 볼 수 있었다. 그리고 그림 4(c)는 1000°C에서의 매우 거칠은 표면을 보여주고 있다.

SEM과 동시에 EDS로 측정된 각 축에 수직인 시편에 대한 무게와 원자량 비율은 그림 5에 보였다. 그림에서, c-면의 무게비가 가장 크게 변했고 900°C까지 완만하게 증가했다. 이 무게비는 DTA 곡선에서 928°C에 나타나는 흡열과정에 기인한다.

일반적으로 결정은 저온의 저대칭상에서 온도증가에 따라 변하여 전이온도 이상에서는 고대칭상이 된다. 정방정계 $\bar{4}2m$ 의 대칭요소는 고온에서 육방정계의 점군 $\bar{4}3m$ 이나 $m\bar{3}m$ 으로 변한다고 보면 SMO의 경우는 928°C 이상에서 육방정계로 될 것이고 이 때의 격자상수는 $\bar{4}2m$ 의 격자상수의 평균치인 $a_c=10.5827\text{\AA}$ 가 될 것이다. 1000°C에서의 XRD peaks로부터 trial and error법으로 refinement한 결과 격자상수는 $a_c=10.560\text{\AA}$ 이었다.

그림 4(d), (e), (f)에 따르면, MoL_a 과 OK_a 의 무게비는 점진적으로 감소하는데 반하여 SmL_a 은 증가하였다. 따라서 그림 2에 보인 TGA 곡선에서 약 650°C에서의 무게감소는 표면으로부터 MoO_4^{2-} 사면체의 이탈인 것으로 보인다. 그림 4의 영상과 그림 5의 각 축별 무게비로부터 결정축에 따른 무

체의 이탈이 928°C에서 증가하여 그 결과 SMO는 매우 거친 표면과 내부크랙을 갖게된다.

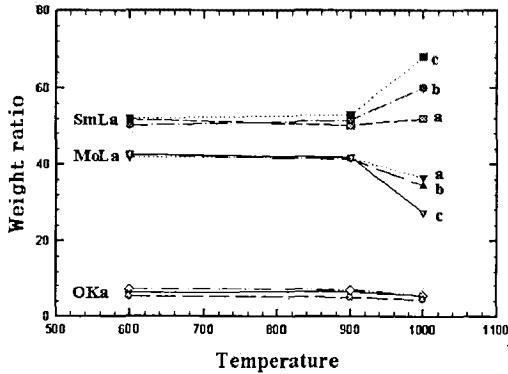


그림 5. EDS로 측정된 SMO의 무게비.
Fig. 5. Weight ratio of SMO measured EDS experiment.

계비의 차이가 크게 나타남을 볼 수 있다. c-면의 증발이 가장 크고 각각 b-면, a-면 순서이다.

결국 SMO의 증발은 약 650°C에서 발생하며 650°C으로부터 928°C까지 표면증발과 공기중의 산소 원자의 재결합이 경쟁적으로 일어난다. MoO₄²⁻ 사면체의 이탈은 928°C의 흡열과정에서 구조변화에 동반된다.

TG-DTA, XRD, SEM/EDS 등의 조사로부터 SMO는 198°C에서 강유전-강탄성 상전이하며, 더 가열하면 약 650°C에서 MoO₄²⁻ 사면체의 증발이 일어난다. 928°C까지는 이 증발과 산소의 재결합이 생기며 이 온도에서 정방정에서 육방정으로의 구조변화를 겪게 된다. 표면으로부터 MoO₄²⁻ 사면체의 이탈은 흡열과정에서 크게 증가된다. 그 후 상온으로 다시 천천히 식어도 결정은 매우 거친 표면과 내부크랙을 갖게 된다.

4. 결론

Sm₂(MoO₄)₃ 단결정의 열적 성질을 열분석과 X-선 분말법, SEM/EDS로 조사하였다. SMO는 198°C에서 강유전-강탄성 상전이를 겪는다. 온도증가와 함께 928°C에서 두 번째 상전이를 일으킨다. TG 분석으로부터 SMO의 질량손실은 약 650°C에서 이상거동을 보이고 1132°C까지 완만하게 증가한다. SEM과 EDS는 SMO 결정격자로부터 MoO₄²⁻ 사면

감사의 글

* This work is done by NRL (ID : M1-0104-00-0149)

참고 문헌

- [1] L. H. Brixner, P. E. Bierstedt, A. W. Sleight, and M. S. Licis, *Mat. Res. Bull.* 6, 545, 1971.
- [2] R. E. Newnham, H. A. McKinstry, C. W. Gregg and W. R. Stitt, *Phys. St. Sol.* 32, 49, 1969.
- [3] W. Jetschko, *Acta Cryst.* B28, 60, 1972.
- [4] L. E. Cross, A. Fouskova and S. E. Cummins, *Phys. Rev. Lett.* 21, 812, 1968.
- [5] K. Gaur, M. Singh and H. B. Lal, *J. Mat. Sci.* 28, 3816, 1968.
- [6] D. Xue and S. Zhang, *J. Phys. Chem. Sol.* 59(8), 1337, 1998.
- [7] D. Xue, K. Betzler, H. Hesse and D. Lammers, *J. Phys. Chem. Sol.* 63, 359, 2001.
- [8] K. Nassau, H. J. Levinstein and G. M. Loiacono, *J. Phys. Chem. Sol.* 26, 1805, 1965.
- [9] K. Nassau, J. W. Shiever and E. T. Keve, *J. Sol. St. Chem.* 3, 411, 1971.
- [10] L. A. Drobyshev, I. T. Frolkina, V. I. Ponomarev, Yu. Ya. Tomashpo'skii, Yu. N. Venevtsev, and G. S. Zhdanov, *Sov. Phys. -Cryst.* 15(1), 53, 1970.
- [11] H. J. Borchardt, P. E. Bierstedt, *J. Appl. Phys.* 38, 2057, 1967.
- [12] M. Roy, R. N. P. Choudhary and H. N. Acharya, *J. Mater. Sci. Lett.* 7, 769, 1988.
- [13] JongYoon Son, Sudaee Lee, HyungJoo An, JunKu Moon, ChanKu Lee, HyoSeo Jun, HoengBok Lee, *Sea Mulli*, 43(1), 30, 2001.
- [14] Li, Polytechnic Institute of Brooklyn, Brooklyn, NewYork, USA, ICDD Grant-in-Aid, 1972.