

KMgCl₃ 결정의 육성과 강탄성적 성질에 관한 연구

조용찬, 정희태, 박상언, 박진습, 황윤희*, 정세영

부산대학교 물리학과, 부산, 609-735

*부산대학교 유전체물성연구소, 부산, 609-735

The crystal growth and ferroelasticity of the crystal KMgCl₃

Y.C. Cho, H.T. Jeong, S.E. Park, J.S. Park, Y.H. Hwang* and S.Y. Jeong

Department of Physics, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea

*Research Center for Dielectric and Advanced Matter Physics, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea

요 약 KMgCl₃ 단결정을 Ar 분위기에서 최초로 Czochralski 방법을 사용하여 육성하였다. 원료시약 KCl과 MgCl₂를 화학량론적인 혼합으로는 KMgCl₃를 육성할 수 없었고 비화학량론적인 방법을 사용하여 KMgCl₃를 육성할 수 있었다. KCl과 MgCl₂를 1:1의 비율로 혼합하여 결정을 육성하였을 때에는 K₂MgCl₄ 단결정이 육성되었다. 육성되어진 KMgCl₃ 단결정의 연속적 상전이점들을 확인하기 위하여 DTA, DSC 등의 열적 실험을 수행하였다. 그리고 KMgCl₃ 단결정이 강탄성적 성질을 가짐을 확인하였으며 고온 편광현미경을 사용하여 온도에 따른 강탄성 domain의 변화를 조사하였다. 또한 stress-strain 이력곡선의 조사를 통하여 결정내 spontaneous strain의 온도에 따른 변화를 조사하였다.

Abstract The single crystal of KMgCl₃ was grown in Ar atmosphere by Czochralski method for the first time. For the stoichiometric composition, K₂MgCl₄ crystal was obtained, and the nonstoichiometric method was used for the KMgCl₃ crystal growth. The phase transition sequences of KMgCl₃ were investigated by the DTA, DSC and the ferroelastic properties by using the high temperature polarizing microscope and the thermomechanical system. The temperature dependences of the ferroelastic domains and the spontaneous strain obtained from the stress-strain hysteresis loops were analyzed.

1. 서 론

ABX₃ type의 결정들은 일반적으로 cubic perovskite 구조와 cubic 구조에서 약간 distort된 구조를 가지며 일련의 흥미로운 물성과 구조변화 때문에 많은 연구가 이루어졌다. 특히 ACl₃ type의 결정들을 포함한 일부의 결정들은 일련의 연속적인 구조상전이를 하는 것으로 알려져 있다[1]. 이러한 결정들에는 CsPbCl₃[2, 11], RbCdCl₃[3], CsSrCl₃[4], KMnCl₃[5], KMgCl₃[6] 등이 있으며, 이들 중 대부분의 결정들이 강탄성적 성질을 가지는 것으로 알려져 있다. KMgCl₃는 1966년 Bridgeman 법으로 성장되어 cubic perovskite 구조를 가짐이 밝혀졌고[6], 그후 cubic perovskite 구조에서 연속적인 일련의 상전이를 거쳐 상온에서 monoclinic 구조가 되며 강탄성을 갖는다고 보고되었다[7]. 그러나 KMgCl₃의 강탄성적 성질과 domain에 관한 연구는 아직까지 보고된 바가 없다.

본 연구에서는 KMgCl₃ 단결정을 최초로 비화학량론적으로 Ar 분위기에서 Czochralski법으로 육성하고 고온 cubic 구조에서 상온 orthorhombic 구조로의 상전이에 관하여 여러 방법을 통하여 조사하였으며 고온 편광현미경과 thermomechanical analysis system(TMA)을 사용하여 강탄성 domain의 온도에 따른 변화, spontaneous strain의 온도 의존성 및 stress-strain 이력곡선 등을 조사하고자 하였다.

2. 이 론

강유전체 물질이 spontaneous polarization을 갖는 것과 같이 강탄성체는 응력이 0이 되었을 때 spontaneous strain을 갖는다[8]. 이 값은 상전이의 order parameter이기도 하며 강탄성체를 기술하는 가장 중요한 변수이다. Spontaneous strain의 계산에서는 열팽창에 의한 격

자상수의 변화는 배제하고 단지 구조변화에 따른 격자들의 변화만을 고려해야 한다. 본 연구에서는 이미 보고된 KMgCl₃의 몇몇 온도에서의 격자상수[9]를 사용하였으며, TMA(Thermomechanical Analyzer, SEIKO사 model:320)를 사용하여 얻어진 열팽창 계수를 사용하여 고온상의 격자상수로부터 상온의 강탄성 상의 값으로 외삽하여 사용하였다. KMgCl₃인 경우 상온의 orthorhombic 구조와 cubic의 축의 관계는 Fig. 1에 나타나 있다.

Orthorhombic 구조의 일반적인 strain tensor의 형태는 아래와 같이 주어진다.

$$\epsilon(S) = \begin{pmatrix} e_{11} & 0 & 0 \\ 0 & e_{22} & 0 \\ 0 & 0 & e_{33} \end{pmatrix} \quad (1)$$

KMgCl₃는 Aizu[8]의 분류에 따라 m3mFmmm 중에 속하며, 강탄성의 모든 가능한 orientation site는 6개이고 그 각각에 대한 strain tensor를 구할 수 있다. Aizu의 정의를 도입하면 임의의 한 orientation site S₁의 spontaneous strain tensor는 (2)식과 같이 주어진다.

$$\epsilon_s(S_1) = \epsilon(S_1) - \frac{1}{6} \sum_{i=1}^6 \epsilon(S_i)$$

$$= \frac{1}{3} \begin{pmatrix} (2e_{11} - e_{22} - e_{33}) & 0 & 0 \\ 0 & (2e_{22} - e_{11} - e_{33}) & 0 \\ 0 & 0 & (2e_{33} - e_{22} - e_{11}) \end{pmatrix}$$

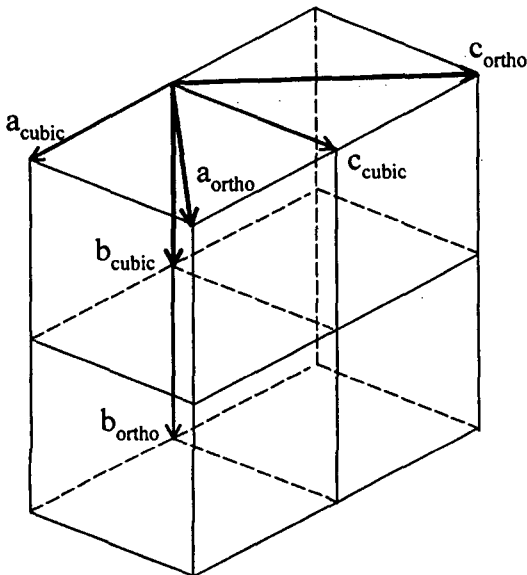


Fig. 1. The relation between the axes of cubic and orthorhombic structure in KMgCl₃.

$$= \begin{pmatrix} e_{11} & 0 & 0 \\ 0 & e_{22} & 0 \\ 0 & 0 & e_{33} \end{pmatrix} \quad (2)$$

3. 실험

KCl과 MgCl₂를 혼합하여 KMgCl₃를 육성하였다. MgCl₂ · 6H₂O에서 6H₂O를 제거하기 위하여 원료분말을 10⁻² torr의 진공에서 200°C로 8시간 동안 유지하여 MgCl₂를 얻었다. 낮은 압력 하에서의 용액의 증발과 외부공기의 유입을 막기 위하여 고순도의 99.999% Ar gas를 챔버 속에 채워 대기압 보다 조금 높은 압력을 유지하게 한 후 분말시료를 저주파 유도를 통해서 가열하여 녹인 후 KMgCl₃ 단결정을 성장시켰다. KMgCl₃에 대한 상도는 Fig. 2에 나타나 있다.

온도에 따른 열팽창 계수의 변화는 TMA 장비를 사용하여 0.04 μm 정확도로 측정하였다. 그리고 stress-strain 이력곡선의 측정은 TMA/SS(Thermomechanical Analyzer/stress-strain SEIKO사 model:120C)를 사용하여 진폭이 100 g이고 주파수는 0.002 Hz인 sine함수 모양의 힘을 시료에 가하면서 온도 fluctuation을 ±0.01°C 이내의 범위에서 안정시켜 stress에 의한 길이 변화만을 측정하였다. 그리고 시료의 온도를 조절할 수 있는 stage(LINKAM사 model:THMS 600)가 장착된 고온 편광현미경(KARL-ZEISS사 model:AXIOLAB-POL)을

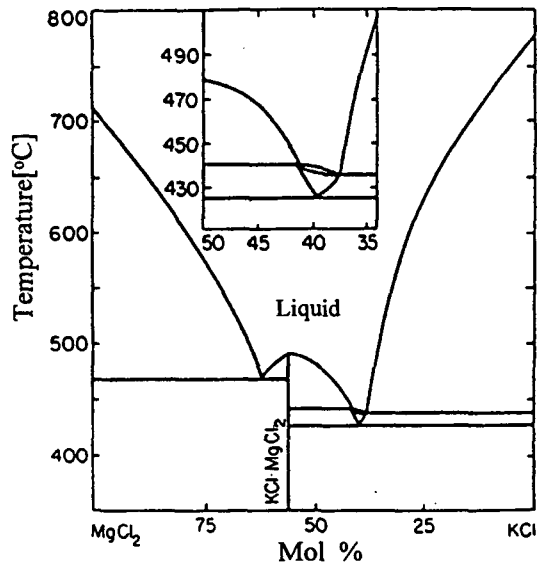


Fig. 2. The phase diagram of KMgCl₃ made by A.I. Ivanov [10].

사용하여 상온에서부터 강탄성 상전이 온도까지 강탄성 domain의 온도에 따른 변화를 관측하였다.

4. 결과 및 논의

KMgCl₃는 Ivanov[10]의 상도를 참고로 하여 KCl과 MgCl₂가 약 1:2의 비로 혼합되었을 때 육성되었다. 화학량론적인 방법으로 KCl과 MgCl₂를 1:1의 비율로 혼합하였을 때에는 KMgCl₃ 단결정이 육성되지 않고 K₂MgCl₄ 단결정이 육성되었다. 이것은 원료분말이 도가니 속에서 가열에 의해 녹을 때, MgCl₂가 KCl과 함께 반응하기 전에 MgCl₂가 먼저 증발하여 결과적으로 KCl과 반응하는 MgCl₂의 양이 줄어들기 때문이다. 그러므로 증발되는 MgCl₂의 양을 고려하여 KCl양과 MgCl₂의 혼합비를 조절하여 비화학량론적인 방법으로 KMgCl₃ 단결정을 육성할 수 있었다.

육성된 KMgCl₃와 K₂MgCl₄의 conoscope상을 Fig. 3에 나타내었다. K₂MgCl₄는 뚜렷한 벽개면을 가지며, 광학적으로 일축성이었다. 육성된 결정의 ridge 등을 고려하면 tetragonal의 구조를 가지는 것으로 판단된다. 그러나 KMgCl₃는 상온에서 강탄성 성질을 가지고 광학적으로 이축성의 결정이었다. Fig. 4에는 KMgCl₃와 K₂MgCl₄ 단결정의 분말 XRD 결과를 비교하여 나타내었다. KMgCl₃의 강한 흡습성으로 인해 XRD 실험시 소량의 KMgCl₃ 분말이 공기 중의 수분과 결합하여 37.620°, 26.860°, 23.460°에서 KMgCl₃ · 6H₂O의 일부 peak가 관측되었지만 육성된 KMgCl₃의 실험 결과는 JCPDS card의 결과와 잘 일치하였다.

육성된 K₂MgCl₄와 KMgCl₃의 AAS(Atomic Absorp-

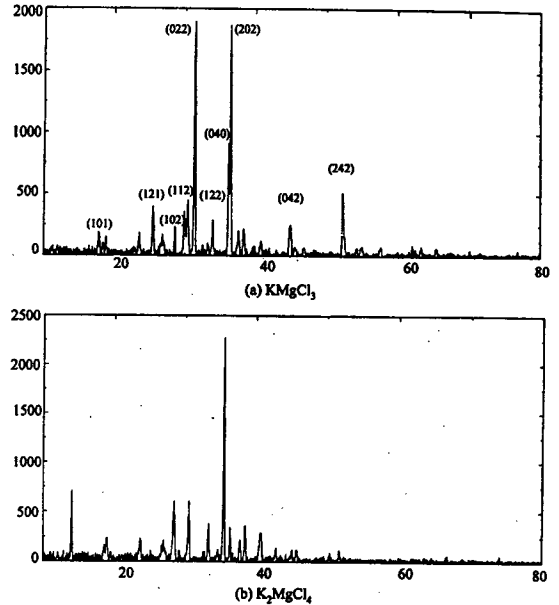


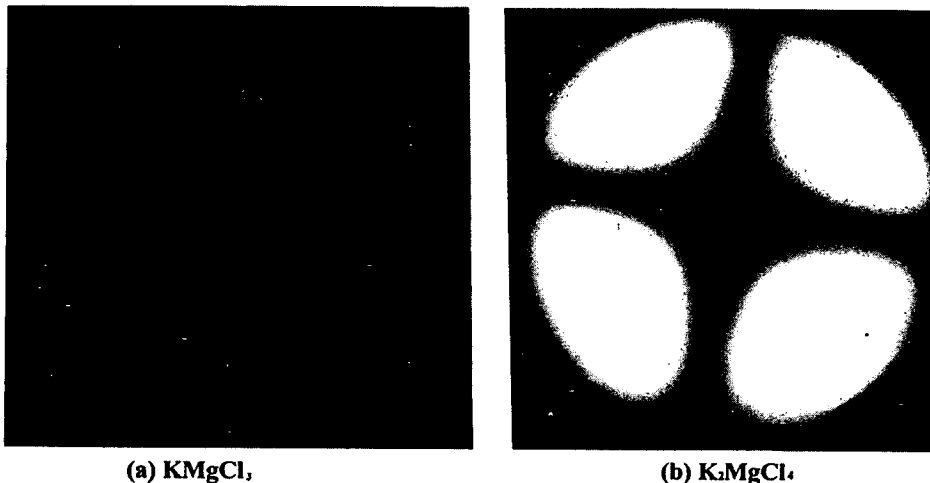
Fig. 4. The XRD patterns of (a) KMgCl₃ and (b) K₂MgCl₄.

Table 1

The compositions of the grown crystals obtained by AAS (Atomic Absorption Spectroscopy)

The ratio of mixture [KCl:MgCl ₂]	1:1		1:2	
AAS result	K	Mg	K	Mg
	1	0.499	1	0.99
	K ₂ MgCl ₄		KMgCl ₃	

tion Spectroscopy, THERMO JARRELL사)을 사용하여 조사한 결정의 조성비가 Table 1에 나타내었다. 원료



(a) KMgCl₃, (b) K₂MgCl₄.
Fig. 3. The conoscope images of (a) KMgCl₃ and (b) K₂MgCl₄.

시약 KCl과 MgCl₂를 1:2의 비율로 혼합할 때 육성된 결정의 potassium(K)와 magnesium(Mg)의 성분비가 1:1로 나타나 KMgCl₃가 육성되었음을 확인할 수 있었다.

KMgCl₃의 상전이점을 연구하기 위하여 열적 실험으로 DTA, DSC 그리고 열팽창 등을 측정하였으며 이 결과를 Fig. 5에 나타내었다. DTA 결과에서는 상탄성 cubic 구조에서 강탄성 tetragonal 구조로 상전이 하는 305°C 상전이 온도와, orthorhombic 구조로 상전이 하는 228°C 상전이 온도가 Midorikawa 등의 결과[7]와 동일하게 관측되었다. Fig. 5(c)에 나타난 것처럼 열팽창 측정에서 이 상전이 온도 외에 180°C에서 새로운 anomaly가 관측되었다. 이것은 180°C에서 다른 구조로

의 상전이를 의미하는 것으로 본 실험에서 처음으로 관측되었다.

KMgCl₃의 강탄성적 성질을 측정하기 위하여 TMA/SS를 사용하여 stress-strain 이력곡선을 여러 온도에서 측정하였다. 먼저 Fig. 1에서 orthorhombic과 cubic의 축의 관계와 TMA 실험에서 측정된 열팽창계수를 고려하여 cubic 구조의 격자상수를 상온에서의 격자상수로 외삽하여 (2)식을 사용하여 구한 spontaneous strain tensor는 (3)식으로 주어진다[11].

$$\epsilon_s(S_i) = \begin{pmatrix} -0.00212 & 0 & 0 \\ 0 & 0.00432 & 0 \\ 0 & 0 & -0.00212 \end{pmatrix} \quad (3)$$

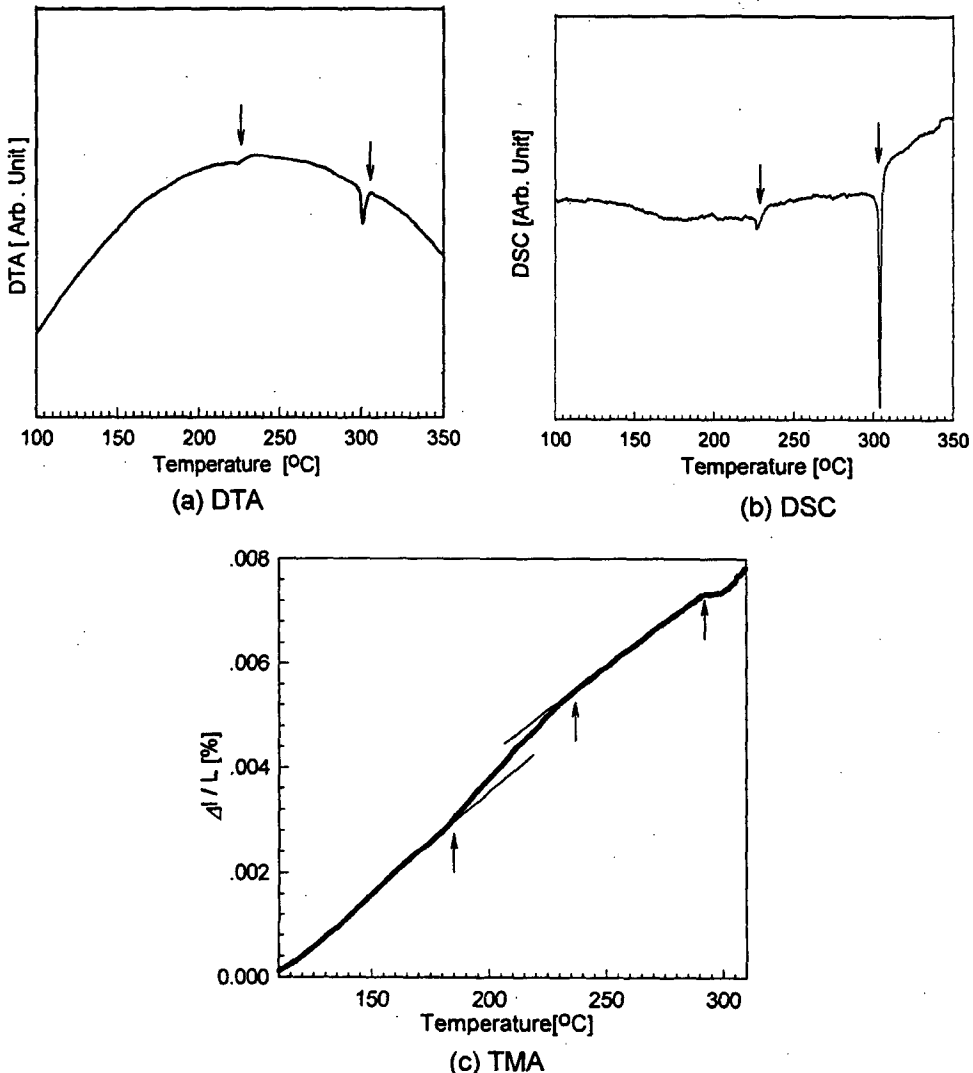


Fig. 5. (a) DTA, (b) DSC and (c) the thermal expansion of KMgCl₃.

Spontaneous strain의 크기는 spontaneous strain tensor의 성분으로 계산되며[8] spontaneous strain의 크기를 구해 보면 다음과 같다.

$$|\epsilon_s| = \sqrt{(-0.0021)^2 + (0.0043)^2 + (-0.0021)^2} = 0.5(2) \times 10^{-2} \quad (4)$$

Fig. 6은 KMgCl_3 의 온도에 따른 stress에 대한 strain의 변화를 나타낸 것이다. Fig. 6에 나타난 이력곡선은 domain의 switching에 의한 것이다. 가해진 응력이 특정 값에 도달하면 domain들은 완전히 한 방향으로 정렬하게 되고 이 물질에서는 일반적인 선형적 Hook의 법칙이 성립하지 않는다. KMgCl_3 의 stress-strain 이력곡선은 상온에서보다 온도가 증가하여 150°C 근처에 도달하면서부터 전형적인 이력곡선의 형태를 보이게 되었다. 이것으로 같은 힘이 작용하여도 고온에서 domain이 더 쉽게 움직여서 stress에 의한 domain의 switching이 더 잘 일어나는 것을 알 수 있다. 180°C부터 온도가 증가할수록 이력곡선의 모양이 변하여 선형적 형태를 나타낸다. 상온에서 spontaneous strain의 크기는 이론적 계산값 0.005(2)보다 다소 작은 0.0038 정도의 값을 보였다. 이 차이는 측정시에 시료의 파손을 고려하여 최대의 응력을 가할 수 없기 때문으로 판단된다.

Fig. 7에는 편광현미경을 사용하여 온도에 따른 강탄성 domain의 변화를 나타내었다[12]. 145°C 부근에서 소광이 일어나는 위치가 상온에서의 위치에서 조금 바뀌어져 있는 것이 관측되었고, 이러한 변화는 넓은 온도 구간에 대하여 느리게 진행되었다. 이러한 현상은 이미

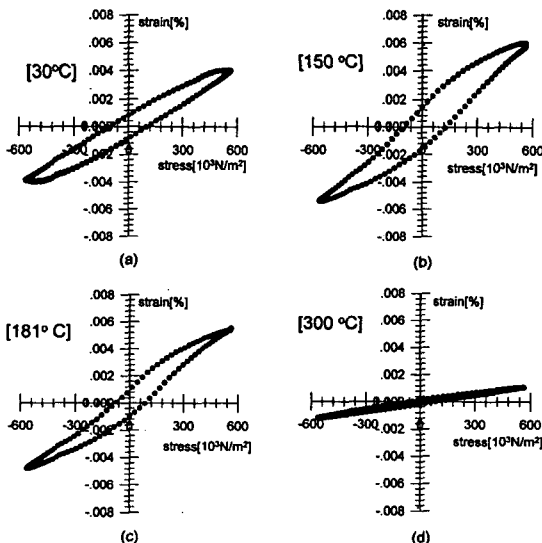


Fig. 6. The stress-strain hysteresis loops at (a) 30°C, (b) 150°C, (c) 181°C and (d) 300°C.

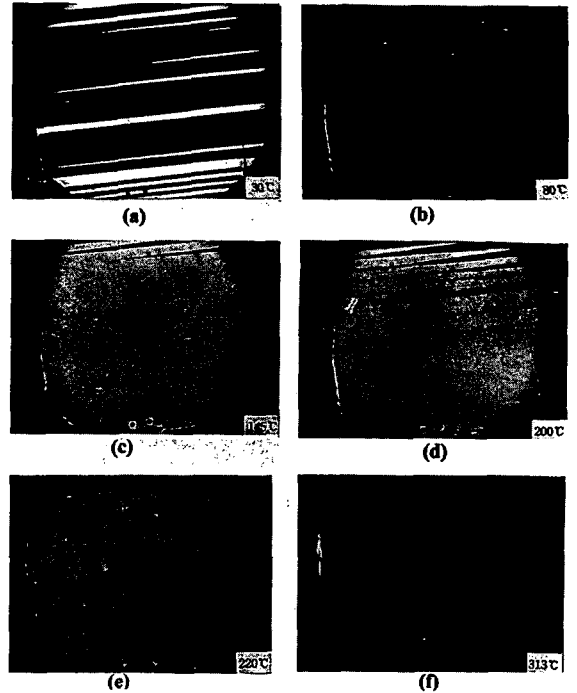


Fig. 7. The temperature dependences of ferroelastic domains at (a) 30°C, (b) 80°C, (c) 145°C, (d) 200°C, (e) 220°C and (f) 313°C.

Midorikawa[7] 등에 의해 관측되어 이 온도에서 monoclinic 구조로 상전이 한다고 제안된 바 있으나, 이 결과만으로 monoclinic 구조로의 상전이를 논하기는 어렵다고 판단된다. 그리고 212°C에서 225°C 사이에서는 domain wall들의 움직임이 급격하게 증가하는 것이 관측되었고 이것은 구조상전이 온도 부근에서 강탄성 domain과 domain wall이 재배열하는 것으로 판단된다. 이 부분에 대하여는 앞으로 stress-strain 이력곡선의 측정과 domain의 mobility 등을 통하여 계속 연구되어질 것이다.

5. 결 론

Czochralski법을 사용하여 최초로 KMgCl_3 단결정을 육성하였다. MgCl_2 의 강한 휘발성으로 인하여 화학 양론적인 원료분말의 혼합에서는 K_2MgCl_4 의 단결정이 육성되었고, 비화학량론적 혼합방법을 사용하여 KCl과 MgCl_2 의 비가 1:2일 때 KMgCl_3 단결정을 육성할 수 있었다. K_2MgCl_4 는 광학적으로 투명하고 tetragonal 구조의 일축성의 광축을 나타내었다. 반면에 KMgCl_3 단결정은 투명하고 광이축성을 나타내었으며 강탄성 성질을 가지고 있었다. KMgCl_3 는 일련의 연속적인 상전이를 거쳐

310°C 부근에서 강탄성 상전이를 하는 것이 확인되었다.

DTA, DSC, TMA의 열적 실험을 통하여 KMgCl₃는 310°C 부근에서는 cubic에서 tetragonal로, 225°C에서는 tetragonal에서 orthorhombic으로 모두 두 번의 pure ferroelastic phase transition을 하는 것이 확인되었다. 그 외에 보고되어진 212°C, 142°C의 상전이는 열적 실험에서는 측정되지 않았다. 편광현미경을 사용한 domain의 관측에서는 224°C의 상전이 온도 아래의 212°C에서 domain wall들의 재배열이 일어난다. 142°C에서는 소광이 일어나는 위치가 조금 변하는 것이 확인되었지만 열적 실험에서는 변화가 관측되지 않았다. Stress-strain 이력곡선의 측정에서 spontaneous strain의 크기는 0.0038 정도로 측정되었으며 이론적 계산에서는 0.005의 값을 얻었다. KMgCl₃ 결정의 강탄성 domain들은 온도가 증가할수록 domain의 mobility 등이 증가하여 외부의 stress에 의해 쉽게 반응하는 것으로 판단된다.

새로이 발견된 180°C의 anomaly와 더 낮은 온도에서 예상되는 또 다른 상전이에 관하여는 더욱 정밀한 비열 측정 및 전기적 측정을 통하여 그 mechanism을 계속 연구할 것이다.

감사의 글

이 논문은 부산대학교 유전체물성연구소를 통한 한국 과학재단 우수연구센터 지원금(No. 91K3-0206-01-01-9)

과 한국과학재단 산학협력연구비(962-0201-01-3) 지원으로 수행되었습니다.

참고 문헌

- [1] J. Fernandez, M.J. Tello and M.A. Arriandiaga, Mat. Res. Bull. 13 (1978) 477.
- [2] Y. Fujii, S. Hoshino, Y. Yamada and G. Shirane, Phys. Rev. B, 9 (1970) 4549.
- [3] P. Bohac, A. Gaumann and J. Arend, Mat. Res. Bull. 8 (1973) 1299.
- [4] M. Midorikawa, Y. Ishiwashi and T. Takagi, J. Phys. Soc. Jpn. 41 (1976) 2001.
- [5] H.T. Jeong, S.Y. Jeong, S.H. Kim and M.S. Jang, Phys. Rev. B. 52 (1995) 4001.
- [6] J. Brynestad, H.L. Yakel and G.P. Smith, J. Chem. Phys. 45 (1966) 506.
- [7] M. Midorikawa, S. Miwa and Y. Ishibashi, Mat. Res. Bull. 14 (1979) 987.
- [8] K. Aizu, J. Phys. Soc. Jpn. 27 (1969) 387.
- [9] H.I. Seifert and J. Uebach, J. Solid State Chem. 59 (1985) 86.
- [10] A.I. Ivanov, Sbornik Statei Obshechi Khim. Akad. Nauk. S.S.S.R, 1 (1953) 758.
- [11] M.Chabin and F.Gilletta, J. App. Cryst. 13 (1980) 533.
- [12] H.T. Jeong, Y.C. Cho, H.Y. Ahn and S.Y. Jeong, Cryst. Res. Technol. 33 (1998) 79.