

γ선 조사에 의한 점결함이 Triglycine Selenate(TGSe) 결정의 상변화에 끼치는 영향

송 용 원

고려대학교 재료공학과

(1999년 5월 13일 접수)

Effect of Point Defects Induced by γ -Irradiation on the Phase Transition in TGSe Crystal

Yong Won Song

Department of Material Science and Engineering, Korea University, Seoul 136-701 Korea

(Received May 13, 1999)

초 록

γ -irradiation에 의해 생긴 점결함이 TGSe 결정의 열역학적 특성에 끼치는 영향을 열용량 측정을 통해 조사하였다. Landau가 제안한 강유전체 상변화에 대한 현상학적 이론으로 상변화때 일어나는 열역학적 변화를 해석하였으며 에너지 전기 상수들을 계산하였다. γ -irradiation 양이 증가함에 따라 상전이 온도가 비례적으로 감소하였다. 따라서 결합의 농도(또는 γ -irradiation 양)는 TGSe 결정의 열역학적 특성을 조사하기 위해 사용되는 압력이나 중수소와 같은 독립된 변수로 사용될 수 있다고 판단되었다. Radiation 양에 따른 전이온도의 감소율은 -0.94 K/MR였다.

ABSTRACT

The influence of radiation induced defects on the thermodynamic properties in triglycine selenate(TGSe) crystal was studied by calorimetric experiments. The Landau phenomenological theory of ferroelectric phase transition was used to explain the thermodynamic properties and all free energy expansion coefficients were determined. The successive shift of the phase transition to the lower temperature occurred with γ -irradiation dose. In this case, the concentration of defects (dose of γ -irradiation) can be considered as an independent thermodynamic parameter like hydrostatic pressure or deuterium contents, which were used to study properties of this crystal. The phase transition shift for TGSe was -0.94 K/MR.

Key words : γ -irradiation, Phase transition, Ferroelectrics, Landau free energy, Heat capacity

1. 서 론

강유전체의 제 2차 상변화나 tricritical point(TCP)에 근접한 제 1차 상변화는 Landau가 제안한 현상학적 상변화 이론(Landau phenomenological phase transition theory)으로 설명할 수 있다.¹⁾ Landau 이론의 핵심은 자유에너지 Φ 를 자발분극(polarization, P)으로 전개하여 강유전체의 상변화때 발생하는 열역학적 특성변화를 기술하는 것이다.

$$\Phi = \Phi_0 + \frac{1}{2}\alpha(T - T_c)P^2 + \frac{1}{4}\beta P^4 + \frac{1}{6}\gamma P^6 - aP \cdot E \quad (1)$$

여기서 Φ_0 는 분극과 상관없는 온도와 압력만의 함수를 나타내고, T_c 는 전이온도를 α , β , γ 는 계수이다. 만약 6차항의 계수 γ 가 양수라면 계수 β 값이 양수인 경우는

제 2차 상전이를 표현하는 자유에너지 함수가 되고 β 값이 음수라면 제 1차 상전이에 대한 자유에너지 함수가 된다. $\beta > 0$ 인 경우에는 TCP 상전이를 표현하는 자유에너지 함수이다. 따라서 β 계수의 변화를 관찰하여 강유전체의 상변화를 연구할 수 있다.

전이온도 근처에서 평형상태의 자발분극 양을 얻기 위해서는 $\Phi(P)$ 값이 P에 대하여 최소인 지점을 얻으면 된다.

$$\begin{aligned} \frac{\partial\Phi}{\partial P} &= P_0[\alpha(T - T_c) + \beta P_0^2 + \gamma P_0^4] = 0 \\ P_0^2 &= \begin{cases} 0 & \text{for } T > T_c \\ -\frac{\beta}{2\gamma} \left\{ 1 \mp \sqrt{1 - \frac{4\alpha\gamma(T - T_c)}{\beta^2}} \right\} & \text{for } T < T_c \end{cases} \end{aligned} \quad (2)$$

전이온도 근처의 강유전체 상(phase)과 상유전체 상에서

의 온도에 따른 엔트로피 변화량은 다음과 같이 구할 수 있다.

$$S_{p,E} = -\left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_{p,E,P=P_0} = -\left(\frac{\partial \Phi_0}{\partial T}\right)_{p,E} - \frac{1}{2}\alpha P_0^2$$

$$= \begin{cases} -\left(\frac{\partial \Phi_0}{\partial T}\right)_{p,E} = S^0 & \text{for } T > T_c \\ S^0 + \frac{\alpha\beta}{4\gamma} \cdot \left[1 \pm \sqrt{1 - \frac{4\alpha\gamma(T-T_c)}{\beta^2}}\right] & \text{for } T < T_c \end{cases} \quad (3)$$

여기서 S^0 은 상유전체 상에서의 엔트로피 값을 의미한다. 위에서 구한 엔트로피 값으로부터 강유전체 상변화 과정에서 변화되는 열용량 값을 다음과 같이 계산할 수 있다.

$$C_{p,E} = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{p,E} = T\left(\frac{\partial S^0}{\partial T}\right)_{p,E} - \frac{1}{2}\alpha T\left(\frac{\partial P_0^2}{\partial T}\right)_{p,E}$$

$$= \begin{cases} T\left(\frac{\partial S^0}{\partial T}\right)_{p,E} = C_{p,E}^0 & \text{for } T > T_c \\ C_{p,E}^0 \pm \frac{\alpha^2 T / 2\beta}{\sqrt{1 - \frac{4\alpha\gamma(T-T_c)}{\beta^2}}} & \text{for } T < T_c \end{cases} \quad (4)$$

위 쪽에서 보는 바와 같이 상전이 온도에서 대칭인 상유전체 상에서 비대칭 결정 구조를 갖는 강유전체 상으로 상전이 될 때 열용량이 비연속적으로 변화됨을 볼 수 있다. 또한 열용량의 변화를 측정하여 강유전체 상변화를 연구하고 Landau 자유에너지 함수들의 상수들을 계산함으로써 전이온도 근방에서 발생하는 열역학적 특성변화를 이해할 수 있게된다.

강유전체 상변화를 연구하는 물질로서 tnglycine selenate(TGSe) 결정이 관심을 받고 있다. 그 이유는 비록 TGSe 결정이 복잡한 결정 구조를 가지고 있으나²⁾ 현상학적으로 아주 단순한 질서-무질서(order-disorder) 형태의 상변화를 일으키며 상전이 온도가 상온인 22°C이기 때문이다.³⁾ 또한 상변화가 TCP 근처에 존재하기 때문에 결정에서 수소를 중수소로 치환하거나³⁾ 압력을 가할 때⁴⁾ 상변화 형태가 변화된다. 이와 같이 TGSe 결정은 외부 영향에 따라 상변화의 형태가 쉽게 변화되며 때문에 점결합이 강유전체의 상변화에 끼치는 영향을 조사하고자 TGSe 결정을 모델로 채택하여 열용량을 측정함으로써 상변화를 연구하였다.

2. 실험방법

강유전체 상전이 온도 부근에서 온도 변화에 따른 열용량의 값을 온도에 따른 힘수로 다음과 같이 정리할 수

있다.

$$\left(\frac{\Delta C}{T}\right)^{-2} = \frac{4\beta^2}{\alpha^4} - \frac{16\gamma}{\alpha^3} \cdot (T - T_c) \quad (5)$$

따라서 전이온도 T_c 이하의 강유전체 상에서 온도에 따른 열용량을 측정하여 Landau 자유에너지 함수의 계수들을 계산할 수 있게 된다. 2차항의 계수 α 는 유전특성을 조사하여 구할 수 있다.⁵⁾ 강유전체의 상변화가 TCP에 근접한 정도를 표현해 주는 지수 $K = \beta^2/4\gamma\alpha T_c$ 로 정의 할 수 있다. K 값이 0인 경우가 TCP를 나타내고 그 값이 증가함에 따라 강유전체 상전이의 형태가 TCP에서 멀어져 감을 나타낸다.

강유전체 상변화시 등반되는 과잉에너지(surplus energy of phase transition)는 열용량을 측정하여 다음 관계식에 의해 구할 수 있다.

$$\Delta Q = \int_0^\infty (C - C_{Lat}) dT \quad (6)$$

여기서 C_{Lat} 는 상변화에 무관한 격자 진동에 의한 열용량 값을 나타낸다.

TGSe($m = 6.78$ g) 결정에 점결합을 만들기 위해 γ -irradiation을 사용하였으며 γ 선 조사량을 연속적으로 증가시키며 200-320 K 온도 영역에서 열용량을 측정하였다. γ -irradiation source는 Co^{60} . 강도(I)는 330 R/s 이었다.

열용량은 일반적인 vacuum calorimetric measurement 방법을 사용하였다. Calorimetric method의 장점은 첫째, 열역학 함수를 사용하여 직접적으로 자유에너지 전개 계수들을 구할 수 있고, 둘째, 강유전체 상변화에 수반되는 과잉에너지를 쉽게 계산할 수 있고, 셋째, 상전이 형태를 쉽게 알 수 있으며 1차 상전이인 경우 잠열도 직접적으로 구할 수 있다는 점이다. 결정의 온도 증가율은 $dT/dt = 1 \times 10^{-5}$ (K/s) 이었고 열용량 측정 간격은 일반적으로 0.3-0.5 K, 상전이 온도 근처에서는 0.05-0.1 K 이었다.

3. 결과 및 고찰

순수한 TGSe 결정은 전형적인 TCP에 근접한 2차 상변화(second order phase transition) 형태로 강유전체로 변화되었다.

상전이 온도는 295.88 K로 Yamashta⁶⁾가 측정한 값과 일치한다. γ -irradiation에 의해 점결합의 양이 증가함에 따라 전이 온도에서 최대 열용량 값과 강유전체 상전이 온도가 감소하였다.

Fig. 2에서 볼 수 있듯이 적은 양($D < 4$ MR)의 γ -irradiation을 결정에 가했을 때 전이온도가 γ 선 조사 양에 따라 직선적으로 감소하였으나 γ -irradiation^o 4 MR

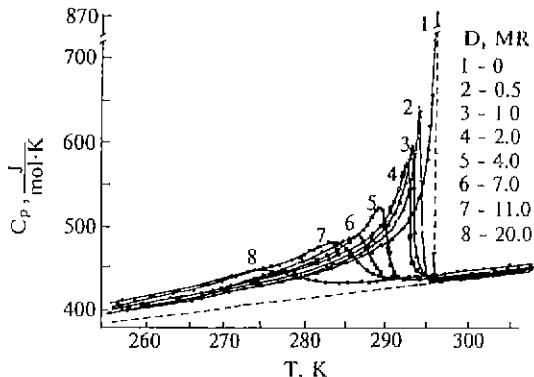


Fig. 1. Temperature dependence of specific heat of TGSe crystal for various doses of γ -irradiation

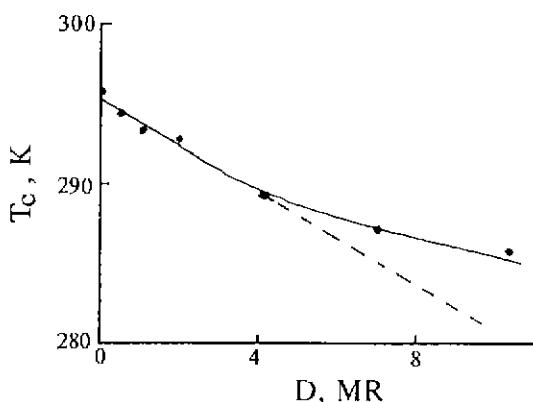


Fig. 2. The phase transition temperature of TGSe crystal for various doses of γ -irradiation.

이상으로 증가됨에 따라 전이온도 감소가 직선적 변화 형태에서 벗어나 소폭으로 감소되었다. $D < 4$ MR 영역에서 γ -irradiation 양에 따른 상전이 온도 변화량은 $dT_c/dD = -0.94$ K/MR 이었다. 이 영역에서 γ -irradiation은 TGSe 결정의 상변화에 smearing 효과를 주지 않고 비례적으로 열역학적 변화를 일으킴으로 수소대신 치환된 중수소 양이나 압력과 같은 독립된 열역학적 변수로 사용될 수 있음을 알 수 있다.

강유전체 상으로 상변화 할 때 수반되는 과잉에너지지는 $D < 4$ MR 영역에서 점차적으로 감소하나 4 MR 이상의 γ -irradiation을 TGSe 결정에 주사할 때 포화되어 더 이상 감소하지 않고 일정하게 유지됨을 볼 수 있다.

이런 현상은 Strukov⁷⁾ 제안한 것 같이 γ -irradiation에 의해 점결합이 생성됨과 동시에 radiation annealing 현상이 일어나기 때문이라고 생각된다. TGSe와 같은 결정구조를 가지고 있는 TGS⁸⁾는 γ -irradiation에 의한 결합이 발생하는 양⁹⁾ radiation annealing 양보다 커서 계속적으로 감소되어⁹⁾ 강유전체 상이 파괴되는 다른 결합 발생

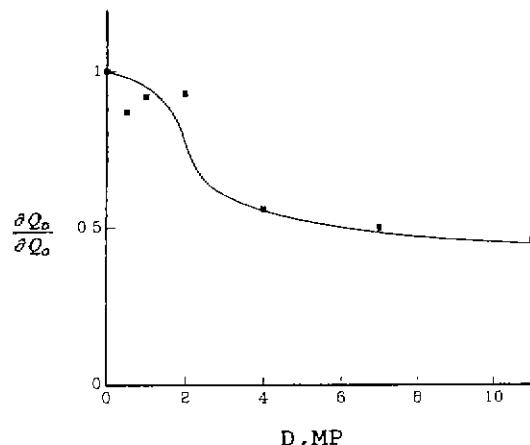


Fig. 3. Dose dependence of relative change of the surplus energy of the phase transition in TGSe crystal.

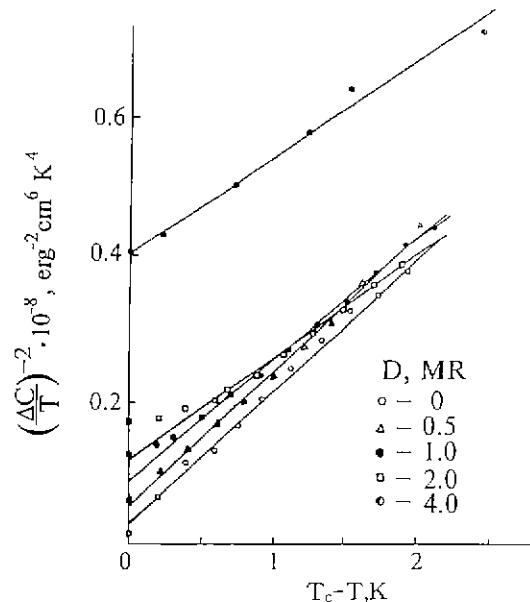


Fig. 4. Temperature dependence of $(\Delta C/T)^2$ values for several doses in TGSe crystal

체계를 가지고 있다.¹⁰⁾

Landau 자유에너지 계수들을 구하기 위하여 $(\Delta C/T)^2$ 의 온도에 따른 변화를 Fig. 4에 나타내었다.

γ -irradiation 양에 따른 자유에너지 확장계수들을 Table I에 나타내었다.

Radiation 양이 증가함에 따라 β 계수 값과 K 값이 증가됨을 알 수 있다(Fig. 5) 이는 γ -irradiation TGSe 결정에 있어서 TCP로부터 멀어지는 형태의 상변이가 일어나도록 영향을 끼침을 알 수 있다. Gcs¹¹⁾는 TGSe 결정에 압력을 가할 때 상변이가 제 2차 상변화 형태에서

Table 1. Landau Expansion Coefficients for TGSe Crystal

D, MR	T _c , K	$\alpha, 10^{-3}$ (CGS)	$\beta, 10^{-10}$ (CGS)	$\gamma, 10^{-18}$ (CGS)	K, 10 ⁻³
0	295.88	3.2	0.76	4.60	0.3
0.5	294.36	3.2	1.58	4.80	1.47
1.0	293.36	3.2	2.01	4.26	2.9
2.0	292.84	3.2	2.30	3.66	4.81
4.0	289.38	3.2	3.60	4.17	8.3

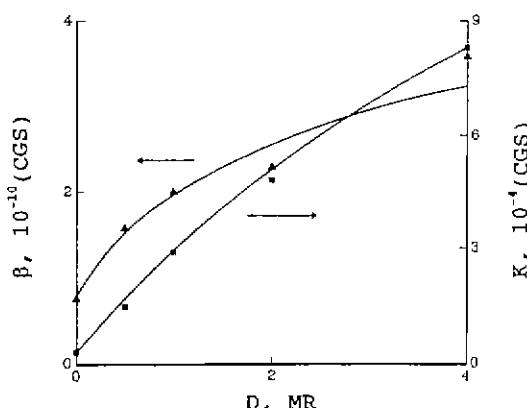


Fig. 5. Dose dependence of the landau free energy expansion coefficient β and tricriticality coefficient K for TGSe crystal.

TCP를 지나 제 1차 상변이 형태로 바꾸어진다고 보고하였다. 이는 radiation의 경우와 반대의 현상이다. 따라서 γ -irradiation에 의한 점결합은 열역학적으로 TGSe 결정에서 negative pressure 역할을 하는 것을 알 수 있다.

4. 결 론

순수한 TGSe 결정은 295.88°K에서 제 2차 상변이 형태의 열용량 변화를 나타내었다. 적은 양($D < 4$ MR)의 영역에서 γ -irradiation은 상변이 온도를 비례적으로 감소시켰다($dT_c/dD = -0.94$ K/MR). 이 영역에서 radiation은 결정 내에서 약한 수소결합을 파괴하여 자발 분극을 일으킬 수 있는 radical을 고정시켜 분극에 참여하지 못하게 하여 강유전체 특성을 약화 시키게 된다. 그러나

radiation 양이 증가함에 따라 TGS의 경우와는 달리 수소결합이 파괴됨과 동시에 radiation annealing 현상이 비슷한 양으로 발생하여 강유전체 상전이때 발생하는 과잉 에너지 양이 일정하게 유지됨을 알 수 있었다. TGSe 결정에서 radiation의 상변이 모양을 TCP에서 벗어지는 형태로 변화되도록 negative pressure 형태의 영향을 끼쳤을 알 수 있었다.

REFERENCES

- B. A. Stukov, A. P. Levanyuk, *Ferroelectric Phenomena in Crystals*, pp. 31-71, Springer, 1998.
- M. I. Kay and R. Kleinberg, "The Crystal Structure of Triglycine Sulfate," *Ferroelectrics*, **5**, 45-52 (1973).
- K. Gesi, "Dielectric Study on the Phase Transitions in Triglycine Selenate-Deuterated Triglycine Selenate System," *J. Phys. Soc. Jpn.*, **41**(2), 565-569 (1976)
- K. Gesi and K. Ozawa, "Change in the Order of the Phase Transition in Ferroelectric Triglycine Selenate at High Pressure," *J. Phys. Soc. Jpn.*, **40**(2), pp. 599-600 (1976).
- B. A. Strukov, S. A. Taraskin and Y. W. Song, "Radiation Defects and Phase Transition in Some Glycine-Containing Ferroelectrics," *Ferroelectrics*, **192**, 293-302 (1997).
- H. Yamashita, Y. Takeuchi and I. Tatsuzaki, "Pressure-Induced Tricritical Nature in Triglycine Selenate," *J. Phys. Soc. Jpn.*, **49**(5), 1874-1880 (1980)
- B. A. Stukov, S. A. Taraskin and A. B. Suvkhanov, "Effect of Large Does of γ -Irradiation on the Specific Heat of Glycine-Containing Ferroelectrics," *Phys. Stat. Sol. Short Notes* **128**(a), K53-K56 (1991)
- J. Stankowski, "Radiospectroscopic Studies of Ferroelectric Triglycine Sulphate-like Crystals," *Ferroelectrics*, **20**, 109-120 (1978)
- K. Okada, J. A. Gonzalo and J. M. Rivera, "Ferroelectric Behavior of Radiation-Damaged Triglycine Sulfate and Rochelle Salt up to High Dosage," *J. Phys. Chem. Solids*, **28**, 689-695 (1967).
- B. A. Pustovarov, T. A. Belenekova, H. A. Zabelov and C. O. Chelax, "Process of γ -Irradiation Defects in Crystals," *Russian Sol. Stat. Phys.* **25**(8), 2283-2289 (1983).