

BaTiO₃의 강유전성 분역

박봉모 · 정수진

서울대학교 무기재료공학과
(1995년 8월 29일 접수)

Ferroelectric Domains in BaTiO₃

Bong Mo Park and Su Jin Chung

Dept. of Inorg. Mater. Eng., Seoul Nat. Univ.

(Received August 29, 1995)

요 약

BaTiO₃ 단결정의 입방정-정방정 상전이와 강유전성 분역구조 등에 관한 연구는 비교적 많이 이루어져 왔으나, 가시적인 부분에 있어서 아직 모호성이 많이 내재하고 있다. 본 연구에서는 TSSG 법으로 육점한 단결정을 박편으로 가공하여 편광현미경, 투과전자현미경, X-선 토포그래피 등을 이용하여 분역구조를 비교 관찰하고, 이로부터 분역에서 분극 배향 상태의 공간적 관계를 해석하였으며, 또한, 외부 응력이나 외부 전계 등의 변화에 따른 강유전성 또는 강탄성 분역의 거동을 관찰하였다. 결정내에서 진행이 중단되는 모든 90° 분역은 쐐기모양 층 분역이며, 관찰된 분역구조에서 모든 직선형의 분역벽은 머리-꼬리 배열을 이루는 90° 분역벽으로 해석될 수 있다. 편광현미경과 X-선 토포그래피에 의하여 부정형 접침 경계면이 흔히 관찰되며, 이는 각 분역의 성장을 서로 가로막고 있는 90° 분역벽의 복잡한 조합체이다. (100) 결정박편에서 90° a-a 분역벽이 지배적으로 존재하고 이는 표면연마 후 안정화된다. 상유전상 영역에서는 분역벽이 소멸되지만, 안정화된 90° a-a 분역벽의 위치와 같은 곳에 표면 응력변형 패턴이 나타난다. 안정화된 분역벽은 반복된 상전이 과정을 거쳐도 분역 형성시 기억되는 효과를 가지며, 이러한 효과는 외부전기장의 인가에 의한 영향을 크게 받지 않는다.

ABSTRACT

A large amount of papers about the cubic-to-tetragonal phase transition and the ferroelectric domain structures of the BaTiO₃ were already reported, but there exist still some needs to observe the domain behaviors directly. In this study, the domain structures of the thinned plates prepared from a single crystal grown by the TSSG technique were observed using a polarizing microscope, TEM, and X-ray topography. The spatial relation between the orientation states of domains was investigated, and the effects of external stresses and electric fields on the behaviors of ferroelectric and ferroelastic domains were studied. All the 90° walls cut off in the crystal are the wedge shaped lamellar domains, and all the straight boundaries in the observed domain patterns can be interpreted as the head-to-tail 90° walls. The irregular overlapped boundaries commonly observed by using a polarizing microscope and X-ray topography are complex combinations of well-known 90° walls, and are the results of blocking the growth of domains from one another. In a thin (100) crystal plate, the 90° a-a domain walls were predominant and were stabilized after surface polishing. In the paraelectric phase region, the domain walls vanished but the residual surface strain patterns could be seen at the same positions of the stabilized 90° a-a walls in the tetragonal phase region. These stabilized walls resulted from the surface strain had a memory effect in domain formation during the repeated phase transitions and could not be affected by an external electric field.

Key words: Barium titanate single crystal, Ferroelectric domains, Banded structure, Wedge shaped lamellar domains, Memory effect

1. 서 론

상온에서 BaTiO₃ 결정에는 180° 분역벽 외에도 서로 다른 여섯 방향으로 배열된 90° 분역벽이 존재한다. 90° 분역은 입방정-정방정 상전이시 발생하는 기계적 응력을 해소하기 위하여 생성되며 분역벽 부근에서의 굴절률 변화로 인하여 투과편광현미경하에서 쉽게 관찰되며, 이러한 90° 분역벽은 {101} 면에 평행하고 거의 직선의 형태로 나타난다¹⁻³⁾. 180° 분역벽은 부정형의 물방울 무늬(water-mark)로 나타나며 화학 에칭에 의하여 쉽게 관찰될 수 있다⁴⁾.

입방정계의 세 축방향중 어떤 한 방향으로 관찰할 때, 90° 분역벽은 다시 a-a와 a-c 분역벽으로 분류된다⁵⁾. 90° a-a 분역벽은 {101} 판상 시편의 표면에 수직하고 투과편광현미경에서 가장 선명하게 관찰된다. 이외는 달리, 90° a-c 분역벽은 표면에 45 Å 경사진 면이며 직교니콜하의 소광 위치에서 색깔띠(color band)를 나타낸다.

결정내에서 중단된 90° 분역은 쉘기모양을 가지게 되는데, 상전이 되면서 분역이 생성되거나 응력과 전계 등의 외부 요인에 의하여 분역이 재배열될 때 이러한 쉘기모양의 분역이 생성, 성장, 또는 소멸되는 과정을 거치게 된다. BaTiO₃ 단결정과 세라믹스에서 정적 분역 구조에 관한 연구 결과는 비교적 많이 보고되어 왔으나, 동적 분역구조에 대한 경우는 많지 않다. 한편, 일부의 연구자들은 시편을 오래 목히던 분역구조가 안정화된다고 보고한 바 있다⁶⁻¹²⁾. 이들은 시편내에 적절한 분역구조가 생성된 후 충분한 시간이 지나게 되면 공간전하, 자유전하, 또는 전하면 결합 등이 그 분역구조에 적합하게 재분포되고, 이것이 분역구조를 안정화시키는 것으로 생각하였다. 그러나 열처리를 통하여 분역구조가 재생성될 때, 기억효과를 가지는 가에 대해서는 그 판단 기준이 모호하며 많은 연구자들이 서로 상반된 견해를 보일 뿐 아니라 관찰자의 주관이 크게 작용할 것으로 생각된다.

본 연구에서는 TSSG 법으로 육성한 단결정^{13,14)}을 박편으로 가공하여 편광현미경, 투과전자현미경, X-선 도포그라피 등을 이용하여 분역구조를 비교 관찰하고 분역에서 분극 배향 상태의 공간적 관계를 해석하고자 하였다. 시편가공이나 큐리온도 이상으로의 열처리되어 상전이되는 동안 90° 분역벽의 기동을 현미경하에서 직접 관찰하였으며, 표면연마에 의한 표면 응력변형 층의 존재와 이것이 분역벽의 안정화와 밀접하게 관련됨을 확인하고자 하였다. 또한, 상전이시 외부전계를 인가하면서 분역형성 거동을 관찰하여 분역형성에 대한 외부

전계와 표면연마의 영향을 고찰하였다.

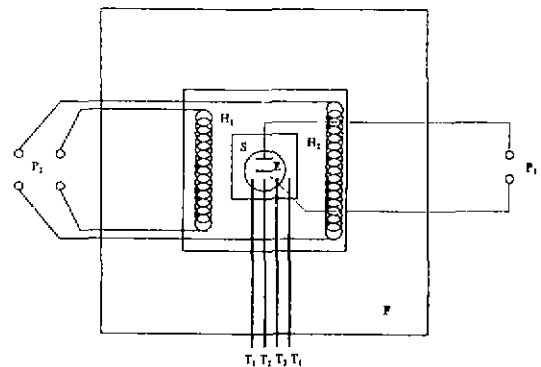
2. 실험 방법

2.1. 편광현미경 관찰

저속력 다이아몬드 절단기를 사용하여 단결정^{13,14)}을 (100) 면에 평행하게 자른 뒤, 유리판 위에서 800 grit SiC 분말을 사용하여 100~200 μm 정도의 두께가 되도록 연마하였다. 얇게 연마된 결정판을 연마용 천 위에서 5 μm 알루미나, 3 및 1 μm 다이아몬드 분말을 사용하여 순차적으로 표면연마하였다. 결정판의 양면을 완전히 표면연마한 후, Olympus사와 투과편광현미경을 이용하여 분역구조를 관찰하였다.

상전이 현상을 직접 관찰할 수 있도록 Fig. 1과 같은 가열판을 만들어 사용하였다. 단열재 내부에 50×50×5 mm³ 크기의 가열용적을 만들고, 그 위에는 두점을 만들어 덮었다. 편광이 통과하는 부분은 유리판으로 막아 외부와 차단시킴으로써 가열부의 온도가 외부 기류 변화에 민감하지 않도록 하였다. 가열부 양 끝에 두개의 Ni-Cr 발열체를 평행하게 위치시키고, 양 발열체의 열량을 조절함으로써 가열부의 온도와 수평방향으로 부가되는 온도구배의 크기를 조절하였다. 이 때 양 발열체 사이에 네개의 K-형 열전대를 나란하게 놓고 온도구배를 측정하였다.

상전이할 때 외부에서 인가하는 직류 전계가 분역형성에 주는 영향을 관찰하기 위하여 전극을 부착할 수 있도록 하였다. 전극용 금속과 결정 사이에는 은(Ag) 페이스트를 바르고 양쪽 전극에 400 V까지 조절 가능한 직류 전원 공급기를 연결하였다.



E. Electrode, F. Fire-Brick, S. Slide Glass,
H₁ and H₂. Ni-Cr Heating Elements,
P₁: AC Powder, P₂: DC Powder (400V), T₁-T₄ Thermocouples

Fig. 1. Hot stage for polarizing microscope.

제작된 가열판을 Olympus사의 투과편광현미경 대물
 대에 고정시키고, 표면연마된 결정 박편을 Fig. 1의 가
 열판 중심에 놓고 서서히 가열과 냉각을 반복하면서
 분역구조의 변화를 관찰하였다. 외부 전계의 영향을 관
 찰하기 위한 실험에서는 결정 박편 가운데에 2mm 간
 격을 두고 양쪽 끝에 은 페이스트를 발라 전극과 연결
 하였다. 전극을 부착한 후 공급되는 직류 전압을 조절
 함과 동시에 결정을 가열 및 냉각하면서 분역구조의 변화
 양상을 관찰하였다.

2.2. 투과전자현미경 관찰

투과전자현미경으로 관찰했던 두께 100~200 μm의
 결정시편에서 원하는 부분을 지름 3mm의 원판으로 자
 르고, 이를 Southbay사의 덤플러를 사용하여 덤플링하
 였다. 덤플링된 결정시편을 Southbay사의 이온밀러에서
 5KV를 가하여 관찰이 용이할 때까지 이온밀링함으로써
 TEM 시편을 가공하였다. 가공된 시편 표면을 탄소코
 팅한 후, 이를 JEOL사의 200KV TEM을 사용하여 관
 찰하였다.

2.3. X-선 토포그래피

성장된 단결정을 {101} 면에 평행하게 저속력 다이아
 몬드 절단기를 이용하여 두께 1mm 정도로 자른 뒤,
 유리판 위에서 800 grit SiC 분말을 사용하여 100~200
 μm 정도의 두께가 되도록 연마하였다. 얇게 연마된 결
 정판을 슬라이드 유리에 부착하여 연마용 천 위에서 5
 μm 알루미나, 3 및 1 μm 다이아몬드 분말을 사용하여
 순차적으로 표면연마하였다. 결정판의 양면을 완전히
 표면연마한 후, Rigaku사의 X-선 Lang 카메라를 사용
 하여 Mo Kα 40KV 30mA의 조건으로 토포그래프를
 촬영하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. BaTiO₃의 강유전성 분역구조

결정내에 진행이 중단되어 있는 모든 층 분역이 왜
 기모양을 가진다는 것은 잘 알려진 사실이다¹⁵⁻¹⁸. 이러한
 층 분역의 벽은 90° 분역벽이며, Fig. 2의 TEM 사진에서
 볼 수 있는 바와 같이 δ-줄무늬를 나타내는 결합성 δ-
 경계면이다^{19,20}. 이러한 δ-줄무늬는 결정의 두 부분을
 다르게 왜곡시키는 정렬과정의 결과로 발생하는 것으로
 알려져 있다^{19,20}. 분역형성시 분역벽에 전하가 쌓이는
 문제를 해소하기 위하여 분역 분열(domain splitting)이
 발생할 수 있으며²¹, 이러한 현상의 결과로 왜기모양과

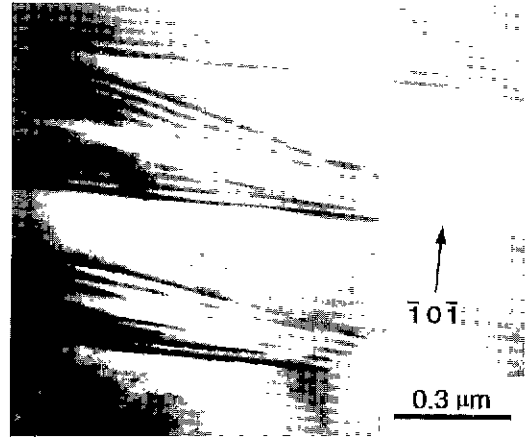


Fig. 2. δ-fringes of the wedge shaped lamellar domains²¹.

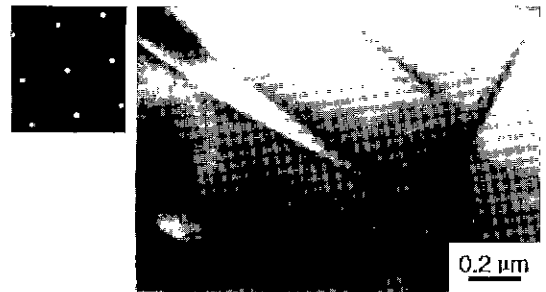


Fig. 3. Transmission electron micrographs of the wedge shaped lamellar domains bolted up with another domain. Inlets are the electron diffraction patterns and the beam direction is [100]²³.

관련된 잘지자형(zig-zaged) 분역벽이 생길 수도 있다^{22,23}.

성장된 단결정이 상온으로 냉각될 때, 정방정으로 상
 전이 되면서 결정내에 층 분역이 형성된다. 이 때 서로
 다르게 배향된 층 분역이 서로의 진행을 가로막게 되면,
 가로막힌 분역의 성장은 중단된다. 원래 90° 분역벽의
 일부분인, 다른 층 분역의 진행을 가로막는 지역이 고
 려할 만한 쪽을 갖는다면, 이 영역은 원래 갖고 있던 90°
 분역벽의 특성을 잃게 된다. 이렇게 될 경우 분역벽 상
 에는 심각한 전하 문제가 야기될 수 있다. 반대로, 가
 로막는 지역의 폭이 최소화 된다면, 즉, 가로막히는 분
 역이 왜기모양을 갖는다면, 90° 분역벽은 항상 자기자
 신의 고유 특성을 유지할 수 있고 분역벽 상에서의 전
 하문제도 최소화할 수 있다. Fig. 3의 TEM 사진은 다른
 분역에 의하여 진행이 가로막힌 층 분역이 왜기모양임을
 확실하게 보여주고 있다²³. 이러한 사실은 분역의 실제

배열 형태를 연구함에 있어서 반드시 고려되어야 한다.

세라믹스에서 흔히 관찰되는 청어가시형 또는 사각망형과 같은 밴드 분역구조^{24, 27)}는 단결정 내에서도 생성될 수 있다. 이러한 구조에서 밴드를 만드는 분역벽을 밴드 형성 분역벽이라 하고, 이는 밴드내의 작은 분역벽과는 구별된다. 그러나 이러한 밴드 분역구조를 이해하는데 있어서, 밴드 형성 분역벽의 형태에 관하여 다소의 모호함이 존재해 왔다. 특히, 근래에 들어 밴드 형성 분역벽이 혼합 분역벽(mixed wall)이라고 보고된 적도 있다^{26, 27)}. 이러한 설명대로라면 밴드 형성 분역벽은 기하학적 측면에서는 90° 분역벽과 동일하지만 더 이상 90° 분역벽이 아니라는 이야기가 된다. 이러한 것은 90° 분역벽의 근본을 혼동시키고 또한 밴드 형성 분역벽의 거동을 충분히 설명하지 못한다.

다결정질의 소결체는 불투명하므로 단결정의 경우처럼 투과편광현미경 하에서 분역구조를 관찰하기 어려우며, 화학적 에칭이 개발된 후 연구가 활발해졌다. 따라서 대부분의 경우 이런 청어가시형 분역패턴이 화학적 에칭 패턴에 의해서만 해석되어 왔다. 이런 경우 다결정에서 입자의 방향을 알기 어려우므로 거꾸로 분역패턴의 기하학적 형태를 보고 방향관계를 역추정할 때가 많다. 특히 밴드 형성 분역벽 주위에서 에칭 패턴이 다소 허물어지는 경향을 볼 수 있으며, 이러한 패턴으로부터 단순화시켜 기하학적 모델을 설정하는 것은 오류를 범하기 쉽다. 일반적으로 다결정에서는 상전이시 주위 입자에 의하여 구속되기 때문에, 보다 많은 응력이 발생하게 되어 단결정보다 분역구조가 복잡해지고 분역크기도 작아진다. 따라서 매우 세밀하게 엮혀 있는 분역구조를 정확한 방향지식없이 화학적 에칭패턴만으로 해석하였을 때 오류를 범할 가능성이 많다.

췌기모양 분역이나 분역 분열이 결정내의 전하문제를 해소시킬 수 있다는 것은 이미 알려진 사실이다²³⁾. 층 분역의 분극 방향이 밴드 형성 분역벽에 평행하다면, 밴드 형성 분역벽은 전하 발생 분체가 없는 90° 분역벽으로 해석될 수 있다. 따라서 분역벽이 복잡한 새로운 형태로 변형될 필요도 없고 분역벽 주위에 전하가 발생되지도 않는다. 그러므로 관찰된 분역구조에서 모든 직선형의 분역벽은 미리-코리 배열을 이루는 90° 분역벽으로 해석될 수 있다. 이러한 췌기모양 층 분역으로 이루어진 밴드 분역구조의 3차원적 배열형태는 Fig. 4에 도식적으로 나타낸 모델과 같이 표현할 수 있다.

현미경하에서 췌기모양 층 분역이 공간적으로 겹쳐져 있는 부정형의 경계면을 관찰할 수 있다. 이런 경계면은 겹침 경계면(overlapped boundary)이라 불리며 편광현

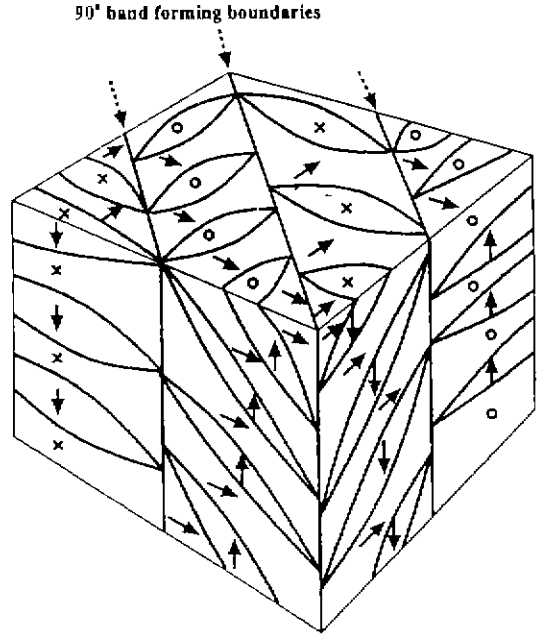


Fig. 4. Three dimensional configuration of the wedge shaped lamellar domains in a banded domain structure.

미경 뿐 아니라 X-선 토포그래피에 의해서도 흔히 관찰된다. 이것은 새로운 형태의 분역벽은 아니고 기존의 잘 알려진 90° 분역벽의 복잡한 조합체이며, 각 분역의 성장을 서로가 복잡하게 가로막는 결과이다. 실제로 이것은 공간 영상이 2차원에 투영될 때 겹쳐보이게 되는데, 그로 인하여 층 분역이 서로 관통하는 것처럼 보이게 된다^{23, 26)}.

Fig. 5에 나타낸 (100) BaTiO₃ 결정판의 X-선 토포그래프에서 여러종류의 분역벽과 각 분역에 따른 강한 배향 콘트라스트(orientation contrast)를 관찰할 수 있다. "O"로 표기한 부분이 겹침 경계면이며, 이것은 상전이시 비교적 쉽게 형성되고, 평행한 층 분역이 한 집단을 이룰 때 서로 수직하게 배열되는 두 집단 사이에 놓이게 된다. 회절 조건을 변화시키거나 같은 회절 조건에서 결정을 조금 회전시킴에 따라 분역의 명암대조가 선명하게 나타나며, 겹침 경계면에서의 명암대조도 매우 뚜렷하게 관찰된다. 많은 췌기끝(wedge tip)이 겹침 경계면을 따라 놓이게 되므로 겹침 경계면 주위로 큰 응력변형이 유발되며, 따라서 겹침 경계면 가까이에서 콘트라스트의 반전이 분명해 진다. 매우 많은 겹침 경계면이 형성되었을 경우 결정은 복잡하게 응력변형될 수 있다.

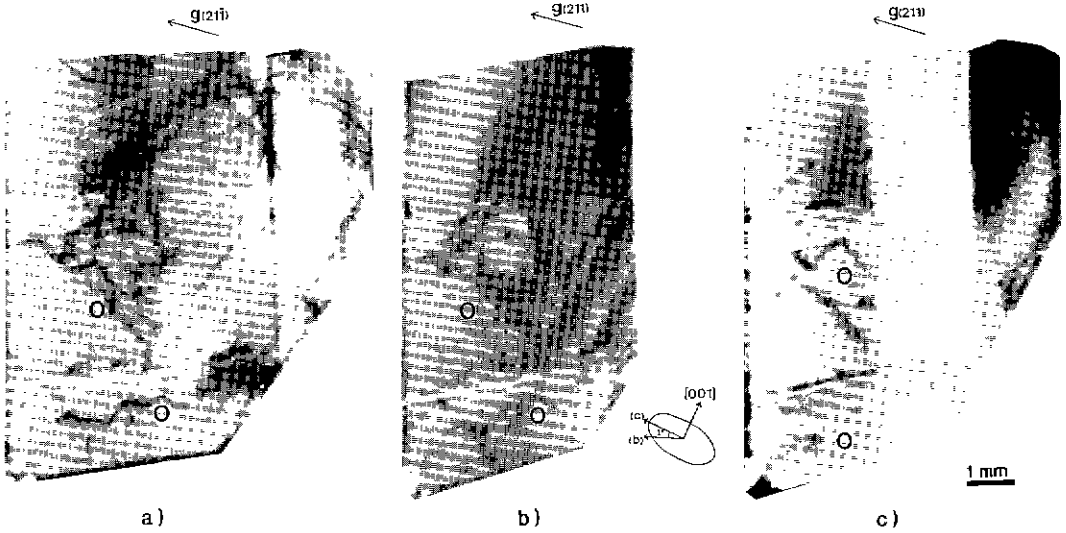


Fig. 5. X-ray topographs of the (001) crystal plate, Mo $K\alpha_1$ $\{211\}$ reflection. Contrast reverse between boundaries is obvious.

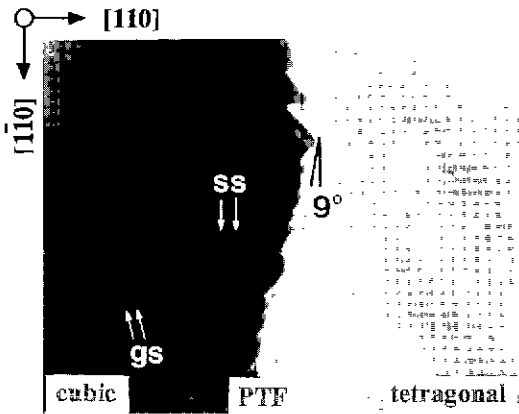


Fig. 6. Cubic-to-tetragonal phase transition front in $BaTiO_3$. temperature gradient direction is $[100]$. gs: growth striation, ss: surface strained pattern.

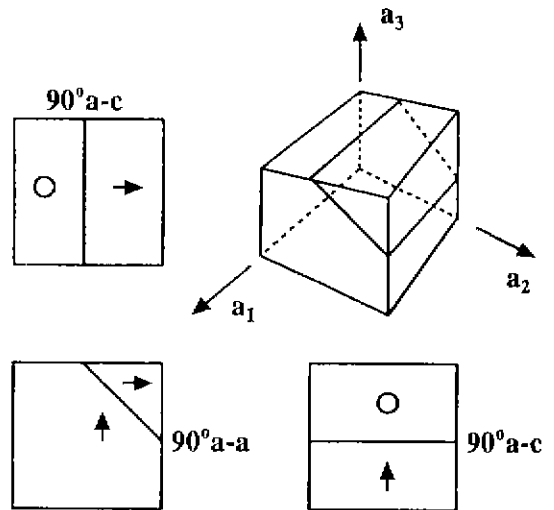


Fig. 7. Geometry of the 90° wall.

3.2. 상전이와 응력 및 전계의 영향

$BaTiO_3$ 단결정 박편을 $127^\circ C$ 이상으로 가열할 때, 정방정에서 입방정으로 상전이됨을 확인하였다. Fig. 6에 나타난 것처럼 $[110]$ 방향으로 온도구배를 주면서 (001) 결정판을 가열하고 냉각하면 온도구배 방향을 따라 상전이 전단(phase transition front : PTF)이 (110) 면과 약 9° 를 이루면서 이동하게 된다. 이 때 정방정 영역에서는 발생 응력을 해소하기 위하여 연속적 분역 재배열이 이루어 지고 입방정 영역에서는 규칙적인 응력변형 폐

턴이 나타남을 관찰할 수 있다²⁹⁾.

90° 분역벽은 $\{101\}$ 면에서의 쌍정에 의하여 생성된다. Fig. 7에 나타난 것처럼, $[100]$ 면으로 이루어진 정육면체 결정에 존재하는 하나의 90° 분역벽은 관찰 방향에 따라 a-a 또는 a-c 분역벽이 될 수 있다. 따라서, 90° a-a와 90° a-c 분역벽은 단순히 관찰 방향에 따른 차이로 분류되었지만 본질적으로는 같은 것으로 생각되어 왔다. 그러나 각 분역이 정방정상이므로 이방성을 갖게 되고, 이러한 이방성 결정의 결합 방향에 따라 결합면의 특성이

다를 것이라고 쉽게 예상할 수 있다. 그러므로 90° a-a와 90° a-c 분역벽의 경우도 정방정의 결함 방향 차이로 인하여 방향적 특성차이를 나타낼 것으로 생각된다.

결정내에서 90° a-a와 90° a-c 분역벽이 공간적으로 적절하게 배열되어 있는데, 이러한 결정을 박편가공하고 표면연마하면 분역구조의 재배열이 이루어진다. 90° a-a 분역벽의 재배열 현상도 다소 관찰되지만, 시편 두께가 얇아질수록 90° a-c 분역벽이 사라지는 경향이 뚜렷하게 나타나는 것으로 알려져 있다^{21,26)}. 시편을 연마할 때 작용하는 응력은 시편 표면에 수직하게 가해지는 압축 응력과 평행하게 발생하는 응력으로 나누어 생각할 수 있다. 일반적으로, 분역 재배열에 가장 크게 영향을 주는 것은 분극방향, 즉, 정방정의 c 축 방향으로 가해지는 압축 응력인 것으로 알려져 있다^{12,30,31)}. 따라서 결정시편을 회전 연마할 때 발생하는 표면에 평행한 응력에 의하여 90° a-a 분역벽이 약간 재배열되고, 표면에 수직하게 가해지는 압축 응력에 의하여 c 분역의 전환이 일어나게 되어 90° a-c 분역벽이 사라지는 것으로 생각할 수 있다. 이러한 압축 응력은 시편 두께가 얇아질수록 크게 작용하게 되어 100 μm 이하에서는 90° a-c 분역벽이 대부분 사라진다.

결정 시편이 비교적 두꺼울 때 다소의 90° a-c 분역벽을 내포하고 있는 경우도 관찰되는데, 이러한 {100} 결정판을 큐리온도 이상으로 열처리 하면 표면 연마 후와 비슷한 양상을 관찰할 수 있다. 시편이 큐리온도 이상으로 가열되면 입방정으로 상전이되면서 분역이 사라지고, 다시 냉각되면 분역이 재생성된다. 그러나 비교적 얇은 시편에서 승온시 소멸되었던 90° a-c 분역벽은 냉각 이후에도 재생성되지 않음을 확인할 수 있었다. 따라서, 박편을 열처리하고 나면 대부분의 90° a-c 분역벽은 사라지게 되고 90° a-a 분역벽이 지배적으로 생성되는데, 이 때 90° a-a 분역벽의 소멸 및 생성 거동에는 90° a-c 분역벽과는 다른 주목할 만한 현상이 발견된다.

상단 중자점 육성법으로 성장시킨 단결정^{13,14)}의 {100} 박편을 표면 연마한 후, 큐리온도 이상으로 가열하면 분역벽이 사라지고 상온에서는 볼 수 없었던 성장줄무늬와 유사한 표면 응력변형 패턴을 나타내는 직선 줄무늬를 발견할 수 있다. Fig. 6에서 gs로 표시된 {210} 면의 궤적을 따르는 성장줄무늬²³⁾와 ss로 표시된 {110} 면의 궤적을 따르는 표면 응력변형 패턴을 분명하게 구별할 수 있다. 여기에서 관찰되는 직선의 표면 응력변형 패턴은 상전이전에 존재하던 90° a-a 분역벽의 위치와 일치하는 곳에서 생성됨을 확인할 수 있다. 다시 말하면, 입방정으로 상전이된 후에도 표면 연마후 존재

하던 90° a-a 분역벽의 흔적이 남아 있게 되며, 이러한 것은 분역벽이 사라지면서 발생하는 응력변형에 기인하는 것으로 생각된다. Muser 등³²⁾은 순수한 BaTiO₃ 단결정의 상유전상에서 관찰되는 복굴절 패턴이 쇼트키 (schottky) 표면층의 존재에 기인한다고 생각하였으며, 이러한 소성변형된 표면층은 표면연마때문에 생기며 그 두께가 1 μm 정도라고 보고한 바 있다. 따라서 표면연마가 표면층을 소성변형시키고, 이 때 소성변형은 기존의 분역구조에 적절하게 일어나는데, 결정이 가열되어 분역벽이 사라지게 되면 적절히 변형되어 있는 표면층에서 분역벽이 사라짐에 기인하는 응력이 다시 발생되므로 사라진 분역 패턴과 일치하는 응력패턴이 나타나는 것으로 생각된다.

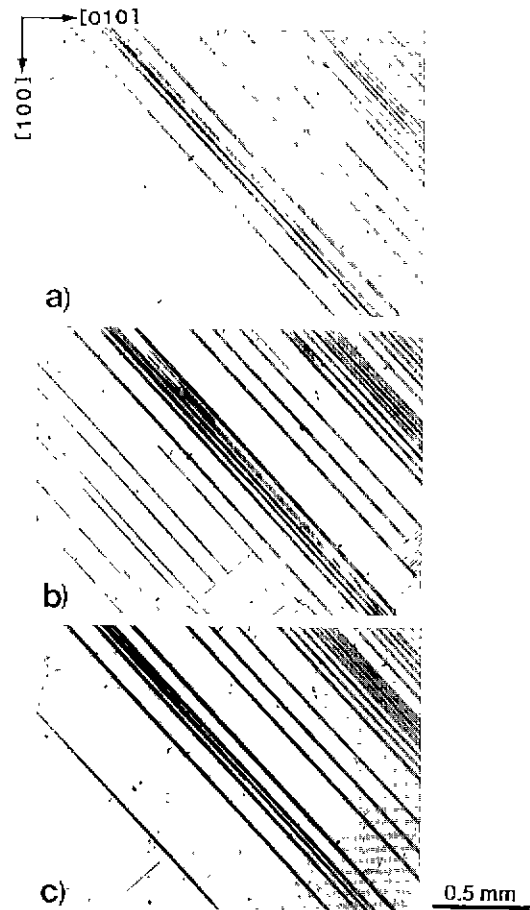


Fig. 8. Variations of domain structure after repeated cubic-to-tetragonal phase transition. a) after surface polishing, b) after the first heat treatment, and c) after the second heat treatment.

소결체 BaTiO₃ 시편을 반복해서 열처리하는 동안에도 분역구조가 큰 변화없이 유지되는 기억효과를 가진다고 보고된 바 있는 데¹²⁾, 이러한 현상은 시편내에 적절한 분역구조가 생성된 후 충분한 시간이 지나게 되면 공간전하, 자유전하, 전하면 결합 등이 그 분역구조에 적합하게 재분포되고, 이것이 분역구조를 안정화시키기 때문이라고 알려져 왔다^{6, 12)}. 그러나 이러한 연구보고에서는 모두가 응력이 분역 안정화에 기여하는 것은 전혀 고려하지 않고 있다. 반복된 상전이를 통한 90° a-a 분역벽 형성의 기억효과는 Fig. 8에 나타난 분역구조를 비교하면 쉽게 이해될 수 있다. Fig. 8a)의 우측 상단에 존재하는 분역벽은 표면연마후 안정화된 90° a-a 분역

벽이다. 이러한 분역벽은 결정이 입방정으로 전이될 때 Fig. 6에서처럼 표면 응력변형 패턴을 유발하며, 결정이 상온으로 다시 냉각되면 응력을 해소하기 위하여 그 자리에 분역벽이 다시 생성된다. Fig. 8a)의 좌측 하단에는 안정화된 분역이 거의 없는데, 여기에서는 반복된 열처리동안 열적 응력이 발생되면 비교적 쉽게 새로운 분역이 생성되고 소멸된다. 이러한 안정화되지 못한 분역벽은 실제로 입방정상 영역에서 표면 응력변형 패턴을 전혀 나타내지 않음을 확인할 수 있다. Fig. 8의 분역구조를 비교하여 보면, 우측 상단의 안정화된 분역은 반복된 열처리동안 거의 변화되지 않고, 좌측하단의 안정화되지 못한 분역벽은 열적 응력변화에 따라 쉽게 변

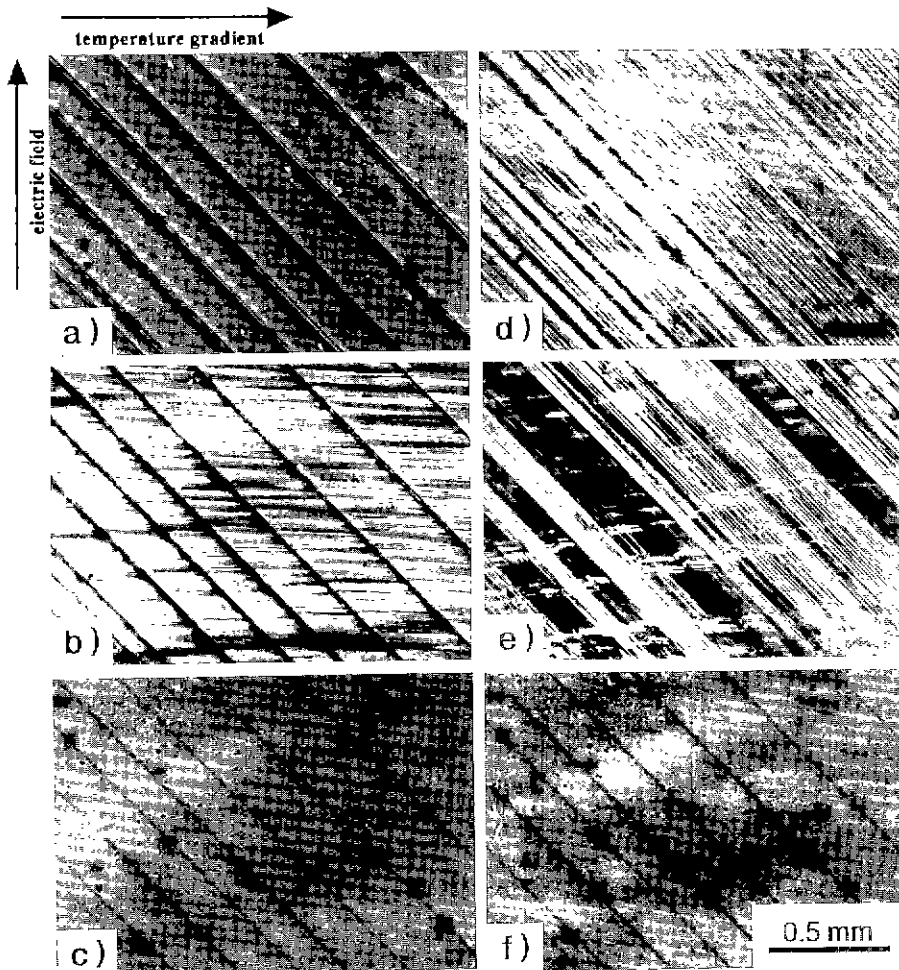


Fig. 9. Effect of external electric field on the domain formation. a) At 25°C, E=0 KV/cm. b) At 25°C, E=1 KV/cm. The crystal was rotated to the extinction position. c) At 135°C, E=1 KV/cm. d) At 25°C, E=1 KV/cm. e) At 25°C, E=1 KV/cm. The crystal was rotated to the extinction position. f) At 135°C, E=1 KV/cm.

화됨을 알 수 있다. 따라서, 표면연마에 의하여 안정화된 90° a-a 분역벽만이 기억효과를 갖는다고 말할 수 있을 것이다.

이러한 분역구조의 기억효과에 있어서, 결정내부에 발생 가능한 어떠한 전하보다도 표면연마에 의한 응력 변형이 가장 크게 작용하는 것으로 믿어진다. 결정내부에 발생하는 전하가 분역구조를 안정화시킨다는 이론으로는 본 실험에서 관찰된 {100} 결정 박편에서 90° a-a와 90° a-c 분역벽의 거동 차이와 표면연마를 했을 때만 기억효과를 갖는 현상을 효과적으로 설명할 수 없다.

이러한 생각을 보다 확실하게 검증하기 위하여 결정에 전계를 가하면서 상전이 현상을 관찰하였다. 만약 분역구조가 공간전하, 자유전하, 전하면 결합 등에 의하여 안정화된다면, 외부에서 인가되는 전계에 의해 쉽게 영향받을 것이다. 부가되는 온도구배에 수직한 방향으로 1 KV/cm의 직류 전계를 가하면서 상전이 현상을 관찰하였으며, 그 결과를 Fig. 9에 단계별로 나타내었다. 상온에서 시편을 직교니콜의 소광위치에 두고 전계를 가하면 b)에서처럼 180° a-a 분역의 줄무늬를 관찰할 수 있다. 이를 c)에 나타난 것처럼 큐리온도보다 높은 135°C로 가열했을 때 상전이된 후 a)의 분역구조와 일치하는 응력패턴이 관찰되고 전계를 가한 상태에서 1시간동안 관찰하여도 이러한 응력패턴은 변화되지 않음을 확인하였다. 계속 전계를 가하면서 서서히 결정을 냉각하면 다시 분역이 생성되는데, 이 때 전계방향에 수직한 분극 방향을 갖는 분역의 크기를 줄이기 위해 보다 많은 분역벽이 생성되지만, a)의 분역구조와 일치하는 c)의 응력패턴 위치에서는 90° a-a 분역벽이 재생성됨을 확인할 수 있다. 이 결정 박편을 다시 135°C로 가열하여 임방정으로 상전이시켜도 f)에서 보여주고 있는 것처럼 응력패턴은 최초의 경우와 동일함을 확인할 수 있다.

이상의 실험결과로부터, 결정내부에 발생 가능한 전하의 재분포보다 표면연마에 의한 응력변형이 90° a-a 분역벽을 안정화시키고, 반복된 상전이시 분역생성의 기억효과에 가장 크게 작용하는 것을 알 수 있다.

4. 결 론

관찰된 분역패턴에서 분극 비향상태의 체계적 도식매핑에 의하여 공간적 분역구조를 해석하였다. 결정내에서 진행이 중단되어 있는 모든 90° 분역벽은 사실은 썩기모양 층 분역이고, 층 분역의 진행이 다른 분역에 의해 가로막힐 때도 썩기모양을 가진다. 그러므로 관찰된 분역구조에서 모든 직선형의 분역벽은 머리-꼬리 배열을

이루는 90° 분역벽이다. 편광현미경과 X-선 토포그래피에 의하여 부정형 점침 경계면이 흔히 관찰된다. 이것은 새로운 형태의 분역벽은 아니고 기존의 잘알려진 90° 분역벽의 복잡한 조합체이며, 각 분역의 성장을 서로가 복잡하게 가로막은 길파이다. 실제로 이 경계면을 따라 썩기모양 층 분역이 공간적으로 겹쳐보이므로 층 분역이 서로 관통하는 것처럼 보이게 된다. 그리고 {001} 결정판을 연마하면 90° a-c 분역이 사라지는 경향을 보이고, 90° a-a 분역벽은 응력에 따라 적절히 재배열된다. 따라서 얇은 결정판에서는 a-분역이 지배적으로 존재한다.

광학현미경용 가열판을 제작하고, 이를 이용하여 가열 및 냉각시 분역구조의 변화를 직접 관찰하였다. 표면연마된 {100} 박편을 큐리온도 이상으로 가열한 후 냉각시켰을 때, 90° a-c 분역벽은 사라지고 90° a-a 분역벽만 남는다. 큐리온도보다 높은 온도에서 응력변형패턴을 나타내는 표면의 소성변형층에 의하여 표면연마 후의 90° a-a 분역벽이 안정화되고, 이러한 분역벽은 반복해서 상전이될 때 분역생성에 있어서 기억효과를 가진다. 또한, 결정내부에 발생 가능한 전하의 재분포보다 표면연마에 의한 응력변형이 반복된 상전이시 90° a-a 분역벽 생성의 기억효과에 가장 크게 작용한다는 사실을 확인하였다. 따라서, 분역벽 생성의 기억효과는 강유전성에 기인한 전하의 재분포보다 강탄성에 의한 응력의 분포에 더 의존하며, 삼변화시 90° 분역벽이 그 자체가 갖는 강탄성 분역벽의 성질을 더 많이 나타내는 것으로 관찰되었다.

감사의 글

이 논문은 1993년도 한국학술진흥재단의 공모과제 연구비에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. P.W. Forsbergh, "Domain Structure and Phase Transitions in Barium Titanate," *Phys. Rev.*, **76**(8), 1187 (1949).
2. W.J. Merz, "Domain Formation and Domain Wall Motions in Ferroelectric BaTiO₃ Single Crystals," *Phys. Rev.*, **95**(3), 690 (1954).
3. W.J. Merz, "Domain Properties in Barium Titanate," *Phys. Rev.*, **88**, 421 (1952).
4. J.A. Hooton and W.J. Merz, "Etch Patterns and Ferroelectric Domains in BaTiO₃ Single Crystals." *Phys. Rev.*, **98**, 409 (1955).
5. Y. Hu, H.M. Chan, Z.X. Wen, and M.P. Harmer, "Sca-

- ning Electron Microscopy and Transmission Electron Microscopy Study of Ferroelectric Domains in Doped BaTiO₃," *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**(8), 594 (1986).
6. G.H. Jonker, "Nature of Aging in Ferroelectric Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **55**(1), 57 (1972).
 7. H. Thomann, "Stabilization Effects in Piezoelectric Lead Titanate Zirconate Ceramics," *Ferroelectrics*, **4**, 141 (1972).
 8. P.V. Lambeck and G.H. Jonker, "Ferroelectric Domain Stabilization in BaTiO₃ by Bulk Ordering of Defects." *Ferroelectrics*, **22**, 729 (1978).
 9. H.J. Hagemann, "Loss Mechanisms and Domain Stabilization in Doped BaTiO₃," *J Phys C, Solid State Phys.*, **11**, 3333 (1978).
 10. P.V. Lambeck and G.H. Jonker, "The Nature of Domain Stabilization in Ferroelectric Perovskites," *J. Phys. Chem. Solids*, **47**(5), 453 (1986).
 11. K. Okazaki and H. Maiwa, "Space Charge Effects on Ferroelectric Ceramic Particle Surfaces," *Japan. J Appl. Phys.*, **31**(9B), 3113 (1992).
 12. 김상범, "BaTiO₃ 세라믹스의 분역구조에 관한 연구," 공학박사학위논문, 서울대학교, 1994.
 13. S.H. Lee, B.M. Park, H.M. Park and S.J. Chung, "Growth of RIG(R=Y, Sm, Ho, Nd) and BaTiO₃ Single Crystals from High Temperature Solutions," *Acta Cryst.*, **A46**, C-439 (1990).
 14. 박봉모, 정수진, "TSSG 법에 의한 BaTiO₃ 단결정 육성," 한국결정학회지, **3**(2), 120 (1992).
 15. W.J. Merz, "The Electric and Optical Behavior of BaTiO₃ Single-Domain Crystals," *Phys. Rev.*, **76**(6), 1221 (1949).
 16. B. Matthias and A. von Hippel, "Domain Structure and Dielectric Response of Barium Titanate Single Crystals," *Phys. Rev.*, **73**, 1378 (1948).
 17. M. Tanaka, M. Kitamura, and G. Honjo, "Electron Optical Studies of Barium Titanate Single Crystal Films," *J Phys Soc. Jpn.*, **17**, 1997 (1962).
 18. M. Tanaka and G. Honjo, "Electron Optical Studies of Barium Titanate Single Crystal Films," *J Phys Soc. Jpn.*, **19**, 954 (1964).
 19. R. Gevers, P. Delavignette, H. Blank, and S. Amelinckx, "Electron Microscope Transmission Images of Coherent Domain Boundaries (I)," *Phys Stat Sol.*, **4**, 383 (1964).
 20. R. Gevers, P. Delavignette, H. Blank, J. Van Landuyt, and S. Amelinckx, "Electron Microscope Transmission Images of Coherent Domain Boundaries (II)," *Phys. Stat. Sol.*, **5**, 595 (1964).
 21. R.C. Bradt and G.S. Ansell, "Aging in Tetragonal Ferroelectric Barium Titanate," *J Am Ceram. Soc.*, **52**(4), 192 (1969).
 22. M.E. Lines and A.M. Glass, Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials, Clarendon Press, Oxford, (1977) p. 96.
 23. B.M. Park and S.J. Chung, "Optical, Electron Microscopic and X-Ray Topographic Studies of Ferroic Domains in Barium Titanate Crystals Grown from High Temperature Solution," *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**(12), 3193 (1994).
 24. W.R. Cook, Jr, "Domain Twinning in Barium Titanate Ceramics," *J. Am Ceram. Soc.*, **39**, 17 (1956).
 25. R.C. DeVries and J.E. Burke, "Microstructure of Barium Titanate Ceramics," *J. Am Ceram. Soc.*, **40**(6), 200 (1957).
 26. G. Arlt and P. Sasko, "Domain Configuration and Equilibrium Size of Domains in BaTiO₃ Ceramics," *J Appl Phys.*, **51**(9), 4956 (1980).
 27. G. Arlt, "Twinning in Ferroelectric and Ferroelastic Ceramics: Stress Relief," *J Mat. Sci.*, **25**, 2655 (1990).
 28. B.M. Park and S.J. Chung, "Domain Configurations in BaTiO₃ Single Crystals Grown from High Temperature Solution," *Ferroelectrics*, **157**, 27 (1994).
 29. M. Didomenico, Jr. and S.H. Wemple, "Paraelectric-Ferroelectric Phase Boundaries in Semiconducting Perovskite-Type Crystals," *Phys. Rev.*, **155**, 539 (1967).
 30. A. Kurosaka, "Technique for preparation of BaTiO₃ single crystal," *New Ceramics*, **5**, 61 (1991).
 31. S.B Kim, T.J. Chung and D.Y. Kim, "Effect of External Compressive Stress on the Domain Configuration of Barium Titanate Ceramics," *J. Euro. Ceram. Soc.*, **12**, 147 (1993).
 32. H.E. Müser, W. Kuhn and J. Albers, "Optical Investigation of the Cubic-Tetragonal Phase Transition in BaTiO₃ Single Crystals," *Phys. Stat. Sol. (a)*, **49**, 51 (1978).