

편광 현미경을 이용한 Sodium Niobate 단결정의 분역 구조 관찰

정 선 태

삼성전자 정보통신연구소
(1997년 8월 28일 접수)

In Situ Observation of Domain Structure of NaNbO₃ Using Polarizing Microscope

Suntae Jung

R&D Center, Information & Communications Business, Samsung Electronics Co.
(Received August 28, 1997)

요 약

Na₂O/B₂O₃를 사용하여 고온 용제법으로 sodium niobate 단결정을 성장시켰다. 투과 편광현미경을 이용하여 상온에서 650°C 사이의 상 변화 및 이에 따른 분역구조의 변화를 관찰하였다. 성장된 결정 내부에 cross nicol 하에서 결정을 회전시켜도 완전 소광이 되지 않는 영역이 존재하였고 열처리로 제거 할 수 있었다. 이 영역은 365°C까지 존재하였고, sodium niobate의 구조가 Pbma에서 Pmnm으로 전이할 때 함께 사라졌다. Pbma에서 Pmnm으로 상전이 할 때 급격한 분역구조의 변화가 수반되었다. 480°C, 520°C, 572°C에서는 분역 벽이 미세하게 변화였고 분역의 색이 변화하였다. 640°C에서 모든 분역이 소멸되면서 정방정(P4/mbm)에서 입방정(Pm3m)으로 전이하였다. 고온상에서 저온상으로 상전이 시 온도 변화에 따른 분역 구조의 기억 효과는 발견되지 않았다.

ABSTRACT

Sodium niobate single crystals were grown by high temperature solution growth with Na₂O/B₂O₃ flux. The phase transitions and domain structures of sodium niobate were observed using transmission polarizing microscope from room temperature to 650°C. There was imperfect extinction region within as-grown crystals and this area could be removed by heat treatment. The area existed within crystal till 365°C, in which temperature the space group of sodium niobate is changed from Pbma to Pmnm. The phase transition from Pbma to Pmnm happened abruptly with changing domain structure. At 480°C, 520°C and 572°C, the colors and walls of domains were changed. All domains disappeared and the space group of sodium niobate was changed from P4/mbm to Pm3m at 640°C. When sodium niobate changed from high temperature phase to low temperature phase, the memory effect of domain structure was not observed.

Key words : Sodium niobate, Domain structure, Phase transition, Polarizing microscope

1. 서 론

Sodium niobate(NaNbO₃)는 상온에서 반강유전성을 가지는 물질로 상온에서의 공간군은 Pbma이고, 격자 상수는 a=5.566 Å, b=15.520 Å, c=5.506 Å이다.¹⁾ NaNbO₃는 -200°C에서 650°C에 이르는 온도 영역에서 여섯 번의 상전이가 일어나는 물질이다. 643°C이상에서는 공간군이 Pm3m으로 다른 perovskite형태 강유전체의 고온상과 같이 입방정 구조를 나타낸다. NaNbO₃는 냉각 시 643°C에서 Pm3m에서 P4/mbm으로 상전이 하고 계속해서 온도가 감소함에 따라 572°C에서 Ccmm, 520°C

에서 Pmnm, 480°C에서 Pmnm, 360°C에서 Pbma, 마지막으로 -200°C에서 R32로 상전이 한다.¹⁻³⁾

BaTiO₃와 같은 강유전체의 상전이와 분역 구조에 대한 직접적인 관찰 연구는 많이 이루어져왔지만^{4,5)}, NaNbO₃는 다 수의 상전이로 인한 복잡성과 응용이 적은 관계로 많은 관찰이 이루어 지지 못하였다. 상전이 관찰은 물성 변화와 내부 구조의 변화를 직접 관찰하는 방법이 사용된다. 내부 구조의 변화를 직접 관찰하는 방법 중에서도 온도에 따른 상전이를 변화와 동시에 관찰하기 위해서는 주로 전자현미경, 광학현미경, x-선 회절 장비에 온도를 변화시킬 수 있는 보조 장치를 부착하여

사용한다. 관찰하고자 하는 물질이 가시광선 영역에서 투명하고 상전이에 의해 광학적 성질이 변화하면 광학 현미경으로 관찰하는 것이 전자현미경이나 x-선 회절 장비에 비하여 시편 전체에 대한 정보를 쉽게 얻을 수 있는 장점이 있다.

본 연구의 목적은 NaNbO_3 단결정을 육성시키고, 편광현미경을 이용하여 sodium niobate 결정 내부에 존재하는 분역 구조와 온도에 따른 상전이를 관찰하는 것이다. $\text{Na}_2\text{O/B}_2\text{O}_3$ 고온 용체를 사용하여 NaNbO_3 단결정을 육성하였고, 고온 작업대가 부착된 편광현미경을 이용하여 온도 변화에 따른 상전이와 상전이시 나타나는 분역구조의 변화를 관찰하였다.

2. 실험 방법

2.1. Sodium niobate 단결정 성장

$\text{Na}_2\text{O/B}_2\text{O}_3$ 용체를 사용하여 NaNbO_3 단결정을 육성하였다.⁶⁾ ACS 급의 Na_2CO_3 , 99.9%의 NaNbO_3 , H_3BO_3 를 원료 분말로 사용하였다. 용체의 조성은 NaBO_2 이고 NaNbO_3 -33 mol%의 고온 용액으로 만들어 사용하였다. 1270°C에서 원료 분말을 녹이고 5시간 동안 유지하였다.

용액의 농도가 균일하게 된 후 포화 온도로 추정된 1160°C로 온도를 떨어뜨리고 2시간 동안 유지시켰다. 1.5°C/h의 냉각 속도로 100°C의 온도 구간 동안 성장시키고 이후 20°C/h의 냉각 속도로 냉각시켰다. 성장이 끝난 후 갑작스러운 열 충격에 의한 결정의 파괴를 줄이기 위하여 느린 냉각 속도를 택하였다.

2.2. 편광현미경 관찰

성장된 결정을 (100) 박편으로 만들어 입자크기 8, 5, 3, 1 μm 다이아몬드 연마제를 사용하여 박편의 표면을

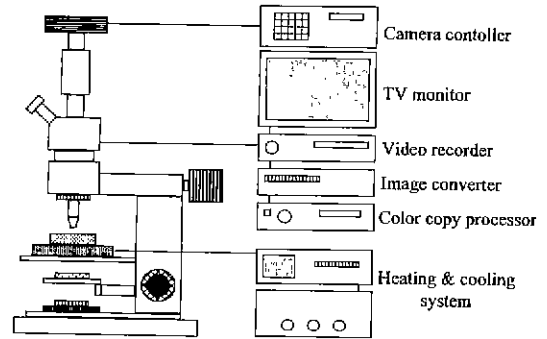


Fig. 1. Schematic diagram of the experiment configuration composed of polarizing microscope, hot stage and recorder.

연마하였다. 투과 편광현미경을 이용하여 연마된 결정 박편을 관찰하였다. Fig. 1에 본 실험에 사용한 장비의 개략도를 나타내었다. 투과 편광현미경, 고온 작업대 및 온도 조절기, 온도에 따른 상전이등 결정 내부의 변화를 기록할 수 있는 VCR(Video Cassette Recorder) 등으로 나눌 수 있다. Cross-nicol 상태에서 상온에서의 분역 구조를 관찰한 후, 상온에서 680°C까지 7°C/min의 승온 속도로 온도를 상승시키면서 분역구조의 변화를 관찰하였다. 680°C에서 5분간 유지 시킨 후 상온까지 7°C/min의 속도로 냉각하며 냉각 시의 상전이를 관찰하였다. 온도 이력에 대한 변화를 관찰하기 위해 이 같은 과정을 3회 반복하며 변화를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Sodium Niobate 단결정의 분역 구조

Fig. 2는 sodium niobate 단결정을 박편으로 만들어

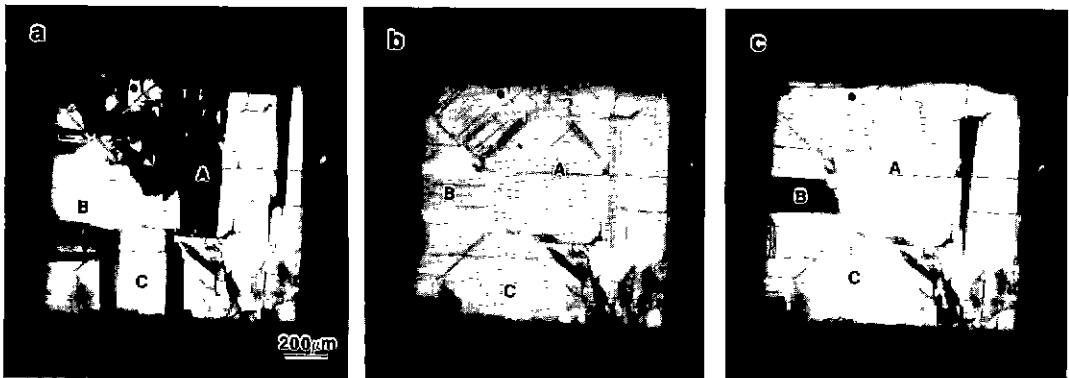


Fig. 2. The extinction of sodium niobate crystal under the cross nicol at 25°C; rotating stage-(a) 0°, (b) 22.5° and (c) 45°

상온에서 편광현미경을 이용하여 관찰한 것이다. Cross nicol 상태에서 단결정 박편이 놓여있는 회전판을 돌리면 sodium niobate는 90° 간격으로 소광 주기를 갖는다. 이러한 현상을 이용하여 분역의 구조 및 분역간의 상관 관계를 밝힐 수 있다. (a)는 회전판이 0°일때, (b)는 22.5°, (c)는 45°일때, sodium niobate 단결정 박편 내의 소광 상태를 나타낸 것이다. 관찰에 사용된 sodium niobate 결정 박편은 Fig. 2에 나타낸 것과 같이

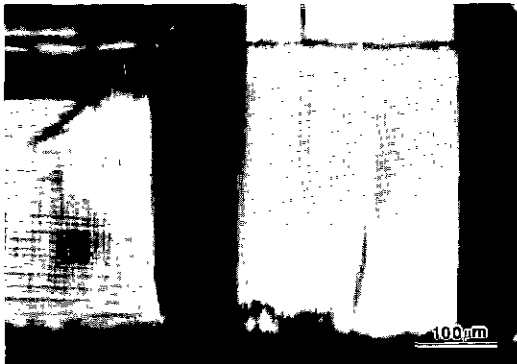


Fig. 3. The region which is always bright under the cross nicol shows striations along the crystal axes.

A, B, C 세 영역으로 구분할 수 있었다. A와 B는 cross nicol 상태에서 회전판이 돌아갈 때 90°를 주기로 소광되었다. A와 B 지역은 45°간격으로 소광이 서로 교차되었다. 즉 A 영역이 밝을 때 B 영역이 소광되었고 45°회전되어 B영역이 밝을 때 A영역이 소광되었다. 결국 A와 B영역의 indicatrix는 45°틀어진 관계를 가지고 있을 것으로 추정된다.

Fig. 2의 C 지역은 결정의 회전에 관계없이 소광 현상이 발생하지 않고 항상 빛이 통과하였다. Fig. 3은 이 부분을 확대하여 관찰한 것이다. 입방체의 축 방향에 평행한 줄무늬가 형성되어 있다. 이와 같은 현상은 BaTiO₃에서의 90°a-c wall에서도 관찰된다.¹⁷⁾

BaTiO₃에서의 90°a-c wall은 Pm3m → P4mm 상전이시 형성되며, 입방체 모서리와 평행하게 놓이는 (001) 면에 대해 45°경사진 면이다. 이와 같이 경사진 lamella domain이 많이 모여 집단을 이루면 그 영역에서는 왜곡된 격자의 이미지가 서로 겹쳐지므로 cross nicol에서도 완전히 소광 되지 않는다. Wood⁸⁾ 등의 연구에서도 K이 첨가된 sodium niobate에서 불완전 소광이 발견되었다. 불완전 소광 영역은 박편으로 만들기 전의 결정에서도 관찰되었다. 그러므로 이러한 영역은 연마 과정에서 형성된 것이 아니라 결정 성장시 형성된 것임을 알 수 있었다. (001) 박편에서 BaTiO₃의 90°a-c wall은 열처리

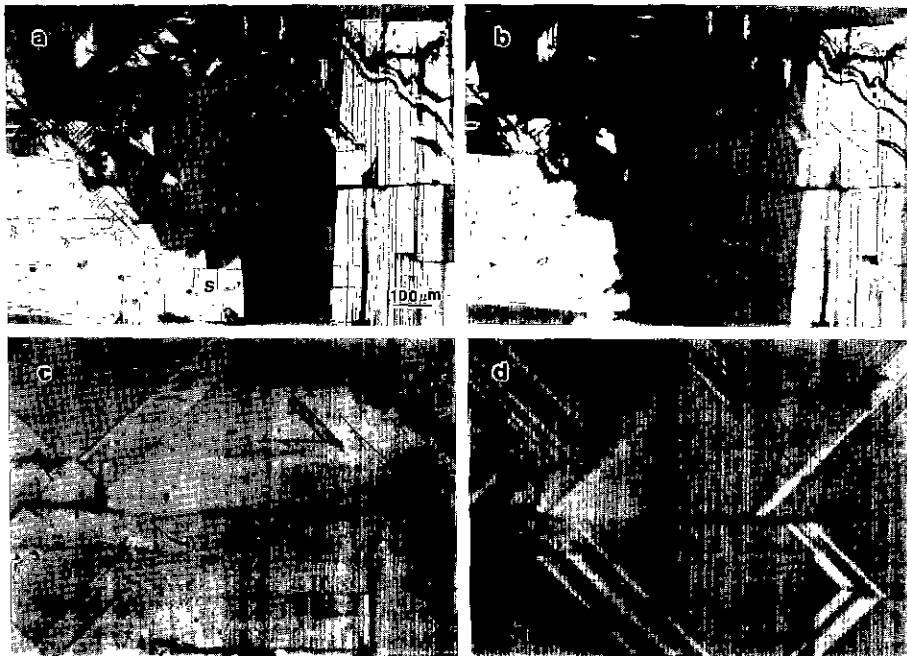


Fig. 4. Domain structure and color changes according to phase transition (on heating). (a) room temperature, (b) 245°C, (c) 380°C and (d) 610°C

시 쉽게 소멸되고 이를 다시 냉각하더라도 재 생성되지 않았다. 본 실험에서도 박편을 가열하여 sodium niobate의 변화를 살펴보았다.

3.2. 상전이에 따른 분역구조의 변화

Fig. 4는 온도의 증가에 따른 sodium niobate 결정의 상전이 및 그에 따른 분역 구조의 변화를 나타낸 것이다. Fig. 4-(a)의 S 영역은 Fig. 3의 C 영역과 같이 cross-nicol 하에서 결정이 회전해도 완전히 소광 되지 않는 부분이다. 박편의 온도가 증가함에 따라 이러한 부분 중 일부분이 사라졌다. Fig. 4-(b)는 245°C로 온도가 증가 되었을 때 결정 내의 분역 구조를 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있듯이 S 부분이 어두워져 있음을 알 수 있다. 이는 열 에너지에 의해 결정 내부에 존재한 90a-c wall의 일 부분이 해소된 것을 의미한다. 이러한 영역은 온도가 증가함에 따라 서서히 소멸하였고 Pbma가 Pmnm으로 상전이 하는 365°C에서 모두 제거되었다. 상전이에 의하여 sodium niobate의 구조가 전체적으로 재 배열될 때 90°a-c wall도 함께 제거 되었음을 알 수 있었다.

상온부터 온도 증가와 함께 첫번째로 나타나는 상전이는 365°C에서 발생하였다. 이 온도에서 sodium niobate의 공간군은 Pbma에서 Pmnm으로 변한다. 이때 Fig. 4-(c)에 나타낸 바와 같이 분역 구조가 전체적으로 변했음을 알 수 있다. 시간적으로도 이 온도에서의 상전이는 급격하게 진행되었다. Fig. 4-(c)는 380°C, (d)는 610°C일때 분역 구조를 나타내고 있다. Fig. 4-(b)와 (c)를 비교하면 분역 벽들이 45°틀어지고 전체적으로 재 배열될 것을 볼 수 있다.

Sodium niobate의 공간군이 Pmnm에서 Pnmm으로 전이하는 온도인 490°C, Pnmm이 Ccmm으로 전이하는 520°C, Ccmm이 P4/mbm으로 전이하는 온도인 572°C에서는 분역구조의 큰 변화는 발생하지 않았다. Fig. 4-(d)에서 볼 수 있듯이 (c)와 비교하여 전체적으로는 거의 동일한 구조를 가지고 분역의 크기와 색이 변하였다.

640°C 부근에서 P4/mbm에서 Pm3m으로 전이할때 모든 분역이 사라졌다. 광학적으로도 결정을 회전해도 항상 어두운 상태로 변하여 모든 분역이 입방체로 변했음을 확인할 수 있었다. 지금까지 기술한 sodium

niobate 단결정의 상전이 온도와 상전이시 나타나는 분역 구조의 특징적 변화를 Table 1에 정리하였다.

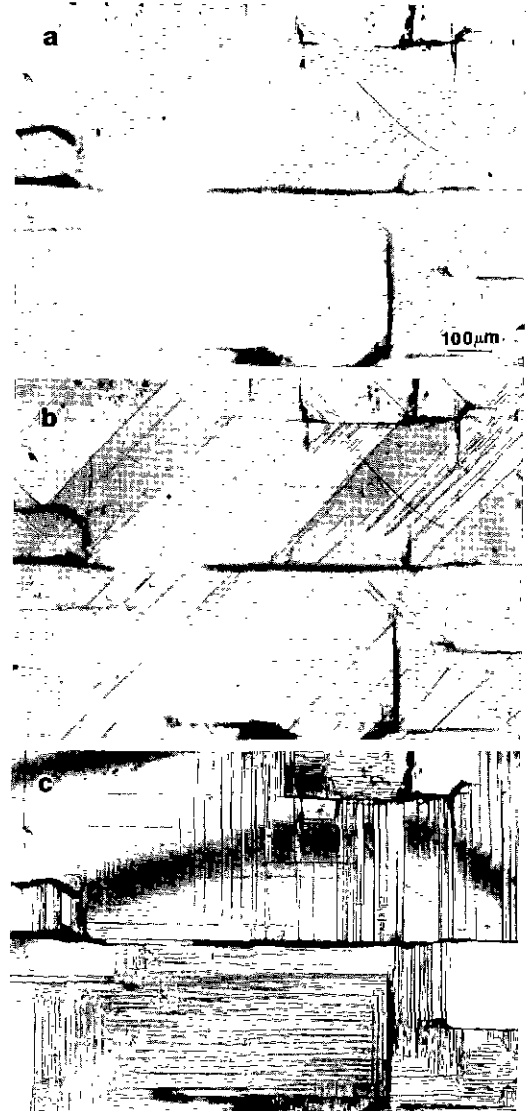


Fig. 5. Domain structure and color changes according to phase transition (on cooling). (a) 570°C, (b) 460°C and (c) 343°C.

Table 1. Phase Transitions of Sodium Niobate Crystals Grown from Na₂O/B₂O₃ flux

Temperature(°C)	25	365	480	520	572	640
Space group	Pbma	Pmnm	Pnmm	Ccmm	P4/mbm	Pm3m
Observations	Some bright area was disappeared.	Domain structure was abruptly changed.	Domain color was changed.	Domain color was changed.	Domain configuration was changed.	All domains were disappeared.

Fig. 5는 냉각 시 상전이에 따른 분역의 변화를 나타낸 것이다. 냉각 시 분역 구조는 온도를 올리기 전과 전체적으로는 동일하지 않았지만 결정 결함 주위는 유사한 부분을 관찰 할 수 있었다. Fig. 5-(a)는 570°C, (b)는 460°C일때 분역을 관찰 한 것이다. Fig. 4-(c), (d)보다 더 깨끗한 분역 구조를 보이고 있다. (c)는 343°C에서 분역의 배열 상태를 나타내고 있다.

이때 상온에서도 성장 후 박편으로 만들어 관찰한 Fig. 4-(a)와 같이 항상 밝은 영역은 관찰되지 않았다. 결국 항상 밝은 영역은 BaTiO₃의 경우와 같이 상전이에 의해 한 번 제거된 이후에는 온도를 다시 상온으로 냉각 하여도 재 형성되지 않음을 알 수 있었다.

4. 결 론

Na₂O/B₂O₃ 고온 용체를 이용하여 용체법으로 sodium niobate 단결정을 성장시켰다. 성장된 단결정을 박편을 만들어 편광현미경으로 관찰하였을 때 결정 내부에 완전 소광이 일어나지 않은 영역이 존재하였다. 이러한 영역은 sodium niobate가 Pbma에서 Pmnm으로 상전이 할 때 모두 사라졌다. Sodium niobate 결정을 365°C 이상에서 열처리한 후 다시 상온으로 냉각시켰을 때 이 영역은 나타나지 않았다. 이 영역은 sodium niobate의 분역이 BaTiO₃의 90°a-c wall과 같이 zigzag로 겹쳐져서 빛이 완전 소광 되지 않는 것으로 생각된다. 열처리에 의해 소멸된 것은 이러한 분역 벽이 성장 시 발생하는 응력과 무관 하지 않음을 알 수 있었다.

상온에서부터 가열할때 처음 나타나는 상전이 온도는 365°C이었다. 이 온도에서 sodium niobate의 분역 구조는 완전히 제배열을 하였고, 분역 벽이 45°회전하였다. 상전이는 시간적으로도 급격히 진행되었다. Pbma에서 Pmnm으로의 상전이와는 달리 480°C, 520°C에서는 약간의 구조적 변화와 분역의 색이 변화하였다. Cmmm이 P4/mbm으로 전이하는 온도인 572°C에서도 분역구조

의 변화가 발생하지 하였지만 Pbma에서 Pmnm로 변할 때 만큼 급격하고 전체적인 분역구조의 변화는 관찰되지 않았다. 640°C에서 모든 분역이 소멸되면서 정방정(P4/mbm)에서 입방정(Pm3m)으로 전이하였다.

냉각 시 온도에 따른 분역 구조의 기억 효과는 관찰되지 않았으나 결함과 관계된 분역은 유사한 패턴을 나타내었다.

REFERENCES

1. C.N.W. Darlington and H.D. Megaw, "The low-temperature Phase Transition of Sodium Niobate and the Structure of the Low-temperature Phase, N," *Acta Cryst.*, **B29**, 2171 (1973).
2. I. Lefkowitz, K. Lukaszewicz and H.D. Megaw, "The High-temperature Phase of Sodium Niobate and the Nature of Transtions in Pseudosymmetric Structures," *Acta Cryst.*, **20**, 670 (1966).
3. A.C. Sakowski-Cowley, K. Lukaszewicz and H.D. Megaw, "The Structure of Sodium Niobate at room Temperature and the Problem of Reliability in Pseudosymmetric Structures," *Acta Cryst.*, **B25**, 851 (1969).
4. 박봉모, 정수진, "BaTiO₃의 강유전성 분역," *한국요업학회지*, **33**, 56 (1996)
5. Bong Mo Park and Su Jin 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**, 3193 (1994).
6. R.D. Dawson, et al, "Top Seeded Solution Growth of Sodium Niobate," *J. Crystal Growth*, **23**, 65 (1974).
7. B. M. Park, S. J. Chung, H. S. Kim, W. SI and M. Dudley, "Synchrotron white Beam X-ray Topography of Ferroelectric Domains in BaTiO₃ Single Crystal," *Phil. Mag. A*, **75**, 611 (1997).
8. E.A. Wood, R C. Miller and J.P. Remeika, "The Field-induced Ferroelectric Phase of Sodium Niobate." *Acta Cryst.*, **15**, 1273 (1962).