

열전도 측정에 의한 Pb₅Ge₃O₁₁ 단결정의 상전이*

정 맹 식

영동전문대학 안경광학과, 강릉 210-840
(1999년 11월 31일 받음)

시료의 한 부분에 순간적으로 가열하여 시료의 특정 부분의 온도변화를 조사함으로써 시료의 열 확산도를 측정하였다. Pb₅Ge₃O₁₁ 단결정의 환산 열 확산도는 trigonal 구조인 30°C 에서는 0.0117cm²/°C, curie point 근방인 178°C 에서는 0.0105cm²/°C 이며 hexagonal 구조인 180°C 에서는 0.0112cm²/°C 로 각각 나타났다. 이는 Pb₅Ge₃O₁₁ 단결정을 같은 열량으로 가열하였을 때, 실온에서 curie 온도쪽으로 갈 때 가열 효과가 적었으며 curie point에서 최소가 되었다가 curie 온도 이상에서는 갑자기 증가하여 일정하게 되었다. 따라서 Pb₅Ge₃O₁₁ 단결정의 상전이 온도가 177°C 근방임을 확인하였다.

The Phase Transition of Pb₅Ge₃O₁₁ Single Crystal by the Thermal Conduction Measurement*

Maeng-Sig Joung

Department of ocular optics, college of yeongdong, kangnung 210-840
(Received by 31 November 1999)

The thermal diffusivity of lead germanate single crystal was measured from room temperature up to the 200°C by heating method. The thermal diffusivities were measured as $k=0.0117, 0.0105, \text{ and } 0.0112\text{cm}^2/\text{°C}$ at 30°C, 177°C, and 180°C, respectively. It is identified that the heat capacity of the lead germanate single crystal is maximum at 177°C, and this point is phase transition temperature of Pb₅Ge₃O₁₁ single crystal.

I. 서 론

Lead germanate 단결정은 177°C 이하에서는 강유전상을 가지며, 177°C 이상에서는 상유전상을 갖는다. 특히 강유전상에는 삼방정계의 결정구조를 하고 있으며 공간군은 $P3_1-c \frac{1}{3}$ 이다. 그리고 상유전상에는 육방정계의 결정구조를 하고 있으며 공간군은 $P3/m-c \frac{1}{3h}$ 이다. Lead germanate는 실온에서 삼방상의 hexagonal unit cell의 [001] 방향으로 자발분극이 일어나며, 실온에서 격자상수는 각각

$A_{hex} = 10.251 \text{ \AA}$, $C_{hex} = 10.685 \text{ \AA}$ 이다. 그리고, 밀도는 $7.33 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ 이며 녹는점은 738°C 이고 결정의 색 짙은 무색이거나 아주 옅은 갈색이다.

Lead germanate는 1971년에 Iwasaki^[1-3]와 Nanamatsu 등^[4]이 독립적으로 강유전체임을 발견하였다. Lead germanate 단결정은 Curie 온도 근방에서 초음파의 속도변화와 감쇠가 현저하게 일어난다. Lead germanate 단결정의 b-plate, c-plate에 대한 10MHz 종파의 온도변화에 따른 속도 변화와 감쇠를 Maishchik 등^[5]이 pulse optical heterodyne 방법으로 측정하였다. 이 수대 등^[6,7]이 10MHz에서

*본 연구는 대구산업정보대학 안경광학연구소 '99 학술연구비의 지원에 의하여 수행되었음.

pulse overlapping 방법을 이용하여 종파 및 횡파의 속도를 측정하여 탄성상수 및 압전상수의 온도 의존성을 연구하였다.

압전효과에 관한 연구와 primary pyroelectricity secondary pyroelectricity에 관한 연구도 여러 연구자에 의해 진행되었다. Bhalla 등^{3,4)}에 의하면 primary pyroelectric 효과는 실온에서 $-110.5 \mu\text{C}/\text{m}^2\text{K}$ 이며 secondary pyroelectric 효과는 실온에서 $+15.5 \mu\text{C}/\text{m}^2\text{K}$ 이었다. 이상과 같은 실험은 많은 연구자에 의하여 연구되었으나, 열적 실험은 연구가 적었으며 열전도에 관한 실험은 확인되지 않았다. 따라서 본 연구에서는 가열효과와 열전도에 의한 냉각현상을 이용하여 curie point 전후에서 Lead geramnate 단결정의 상전이 특성을 조사하여 보았다.

II. 이 론

물체의 두 부분 사이에 온도차가 있으면 열의 이동이 생긴다. 물질 속에서 생기는 열의 이동은 전도, 대류, 복사에 기인된다. 특히 고체 물질인 경우 대류는 일어나지 않으며, 복사선이 없을 경우 복사에 의한 열의 이동도 없다.

고체 물질에서 열의 이동은 대부분 전도에 의한 것이며, 본 장에서 단결정 속에서 열전도 현상을 기술하여 보기로 한다. 점(x, y, z)에서 온도의 변화는 이 점에서 열의 출입이 있음을 의미한다. 단위 시간당, 단위면적당 없어지는 열량, 즉 열류(flux of heat)를 f 라 하면 그리고 단위면적당, 단위시간당 열량을 합한 식은 다음과 같다.

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} + \nabla \cdot f = 0 \quad (1)$$

여기서 ρ 는 밀도, c 는 비열이다.

열류 f 는 다음과 같다.

$$f = -K \nabla T \quad (2)$$

(2)식을 (1)식에 대입하면

$$\nabla^2 T - \frac{\rho c}{K} \frac{\partial T}{\partial t} = 0 \quad (3)$$

여기서 K 는 열전도도이다.

(3)식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\nabla^2 T - \frac{1}{k} \frac{\partial T}{\partial t} = 0 \quad (4)$$

만약 점(x, y, z)에 시간에서 단위부피당, 단위시간 공급되는 열이 $A(x, y, z)$ 이라면 (4)식은

$$\nabla^2 T - \frac{1}{k} \frac{\partial T}{\partial t} = -\frac{A(x, y, z, t)}{K} \quad (5)$$

이 되어 열전도 방정식이 된다. 비 등방성 물질에서 열류 벡터(flux vector)의 성분은

$$-f_x = K_{11} \frac{\partial T}{\partial x} + K_{12} \frac{\partial T}{\partial y} + K_{13} \frac{\partial T}{\partial z} \quad (6-1)$$

$$-f_y = K_{21} \frac{\partial T}{\partial x} + K_{22} \frac{\partial T}{\partial y} + K_{23} \frac{\partial T}{\partial z} \quad (6-2)$$

$$-f_z = K_{31} \frac{\partial T}{\partial x} + K_{32} \frac{\partial T}{\partial y} + K_{33} \frac{\partial T}{\partial z} \quad (6-3)$$

이 된다. 여기서 K_{rs} 는 열전도도 계수이다. 온도 기울기와 열저항 관계식은

$$-\frac{\partial T}{\partial x} = R_{11} f_x + R_{12} f_y + R_{13} f_z \quad (7-1)$$

$$-\frac{\partial T}{\partial y} = R_{21} f_x + R_{22} f_y + R_{23} f_z \quad (7-2)$$

$$-\frac{\partial T}{\partial z} = R_{31} f_x + R_{32} f_y + R_{33} f_z \quad (7-3)$$

이 된다. R_{rs} 는 열저항 계수이다. 열전도도 계수나 열저항 계수의 matrix 성분은 단결정의 대칭성의 수에 따라 zero가 되는 성분이 생긴다. 벡터 f 의 발산은

$$\begin{aligned} \nabla \cdot f = & - \left[K_{11} \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + K_{12} \frac{\partial^2 T}{\partial x \partial y} + K_{13} \frac{\partial^2 T}{\partial x \partial z} \right] \\ & - \left[K_{21} \frac{\partial^2 T}{\partial y \partial x} + K_{22} \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + K_{23} \frac{\partial^2 T}{\partial y \partial z} \right] \\ & - \left[K_{31} \frac{\partial^2 T}{\partial z \partial x} + K_{32} \frac{\partial^2 T}{\partial z \partial y} + K_{33} \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} = & - \left[K_{11} \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + K_{22} \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + K_{33} \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right] - (K_{23} + K_{32}) \frac{\partial^2 T}{\partial y \partial z} \\ & - (K_{31} + K_{13}) \frac{\partial^2 T}{\partial z \partial x} - (K_{12} + K_{21}) \frac{\partial^2 T}{\partial x \partial y} \quad (8) \end{aligned}$$

(8)식을 (1)식에 대입하면

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} = \left[K_{11} \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + K_{22} \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + K_{33} \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right]$$

$$\begin{aligned}
 &+ (K_{23} + K_{32}) \frac{\partial^2 T}{\partial y \partial z} \\
 &+ (K_{31} + K_{13}) \frac{\partial^2 T}{\partial z \partial x} + (K_{12} + K_{21}) \frac{\partial^2 T}{\partial x \partial y} \quad (9)
 \end{aligned}$$

이 되어 비 등방성 물질에서 열전도 방정식이 된다.
(9)식의 오른쪽 2차항은

$$K_1 \frac{\partial^2 T}{\partial \xi^2} + K_2 \frac{\partial^2 T}{\partial \eta^2} + K_3 \frac{\partial^2 T}{\partial \psi^2} \quad (10)$$

으로 나타낼 수 있으며 따라서 (9)식을

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} = K_1 \frac{\partial^2 T}{\partial \xi^2} + K_2 \frac{\partial^2 T}{\partial \eta^2} + K_3 \frac{\partial^2 T}{\partial \psi^2} \quad (11)$$

으로 나타낼 수 있다.

새로운 축 ξ, η, ψ 를 열전도도의 주축(principal axes)라 하고, K_1, K_2, K_3 를 주 열전도도라 한다.

여기서

$$U = \xi \sqrt{\frac{K}{K_1}}, V = \eta \sqrt{\frac{K}{K_2}}, W = \psi \sqrt{\frac{K}{K_3}} \quad (12)$$

이라하면 (11)식은 다음과 같다.

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} = K \left(\frac{\partial^2 T}{\partial U^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial V^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial W^2} \right) \quad (13)$$

(13)식은 등방성 물체에서 열전도 방정식으로 환원된다.

(13)식의 해는

$$T = N \cdot t^{-\frac{1}{2}} \exp \left[-\frac{u^2 + v^2 + w^2}{4kt} \right], \quad t > 0 \quad (14)$$

이 된다. 여기서 $k = \frac{K}{\rho c}$ 이다.

III. 실험

1. 시료 준비

Lead germanate 단결정의 원료분말인 Pb₅Ge₃O₁₁ 은 PbO(99.9%)와 GeO₂(99.9999%) 분말을 5대 3의 mole 비율로 혼합하여 550℃에서 48시간 동안 고상반응시켜 얻었다. 고주파 유도가열로를 사용하여

Czochralski법으로 Pb₅Ge₃O₁₁ 분말을 녹여 단결정을 성장시켰다. 이렇게 성장시키면 c-축으로 비교적 잘 자란다.

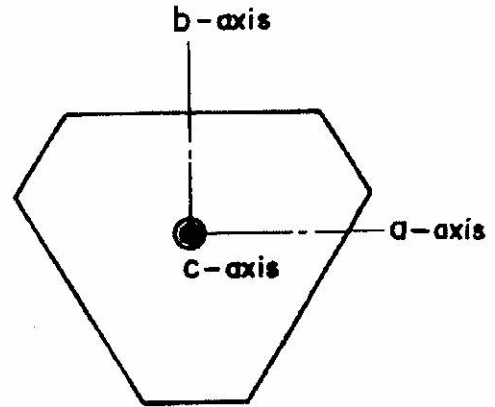


그림 1. 단결정의 c-plate 외형.

성장된 단결정의 c-plate 단면은 그림 1과 같다.

이렇게 시료의 외형으로 정한 축이 정확한지를 확인하기 위하여 c-plate의 conoscope상을 관측하였다. 편광 현미경으로 관측한 c-plate의 conoscope상은 그림 2에 나타내었다.

이렇게 축이 정확히 결정된 Pb₅Ge₃O₁₁ 단결정을 a-축, b-축의 길이가 2cm정도 되게 절단하고 c-축의 길이가 1.5cm되게 절단하여, 광학적 실험이 가능하



그림 2. c-plate의 conoscope상.

도록 연마하여 시료를 준비하였다.

2. 실험장치

그림 3과 같이 진공전기로 속에 시료를 눈쇠로 고정시키고 시료에 국부적으로 가열할 수 있는 point heater를 달고 그 근방에 온도를 감지할 수 있는 CA-thermocouple를 연결시켰다. 여기서 시료에 연결시킨 CA-thermocouple 끝단에는 직류 증폭기를 달고, 다시 직류증폭기에서 나오는 신호를 AD-converter를 통하여 computer에 입력되도록 하였다. 그리고 시료에 집착되어 있는 heater는 수초간 가열하도록 computer에 의해 DA-converter를 통하여 수행되도록 하였다.

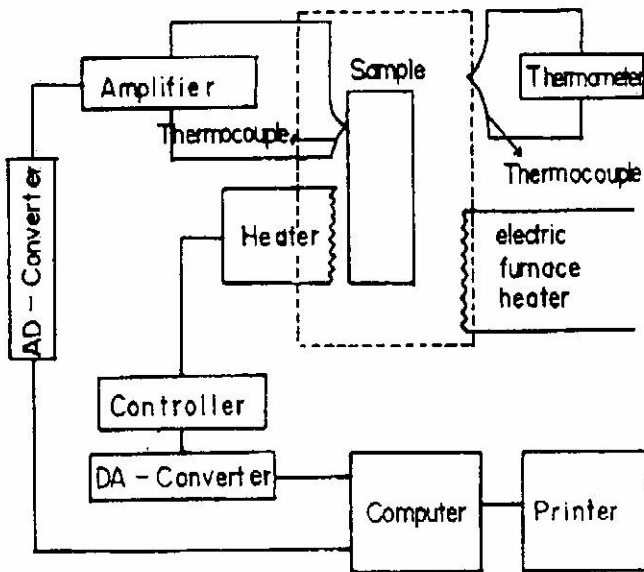


그림 3. 측정장치의 개략도.

3. 측 정

진공전기로 속의 시료 고정장치에 시료를 고정하고 시료가열용 heater를 c-축의 가장자리에 위치시켰다. 그리고 heater로부터 b-축으로 1mm 정도 떨어진 c-plate의 heater접촉면과 같은 면에 직경이 0.2mm 크기의 CA-thermocouple를 설치하였다. 진공전기로의 온도를 충분히 천천히 상승시키면서 시료에 접촉되어 있는 heater를 수초간 전류를 올려 가열함과 동시에 시료로부터 1mm 떨어져 있는

CA-thermocouple이 단결정속으로 퍼져 가는 열류를 감지하도록 하였다. 이렇게 감지된 열류는 computer의 CRT 및 printer에 기록되도록 하였다. 한편 진공전기로의 온도가 1°C 상승하는 동안에 수십 번의 기록 결과가 나오도록 하였으며 온도 상승률에 따른 기록의 오차를 software로 처리 보상하였다.

IV. 결과 및 논의

그림 4는 시료에 순간적으로 가열하는 가열의 모양과 가열된 열류가 흘러 CA-thermocouple에 임혀지는 신호의 모양을 나타낸 개략도이다. 그리고 시료에 부착되어 있는 heater는 진공전기로의 온도

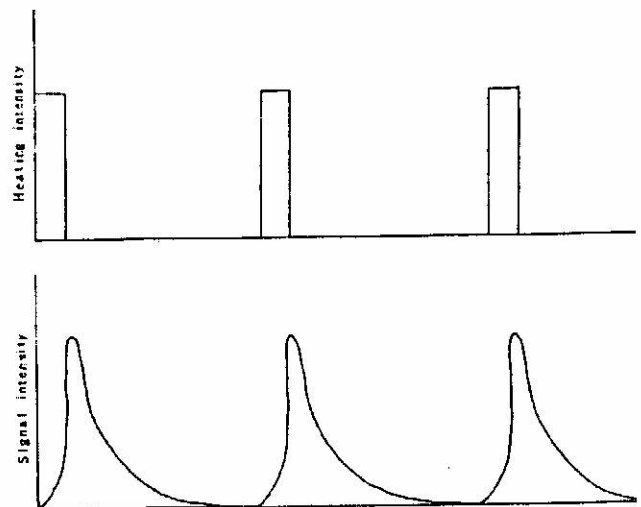


그림 4. 시료의 국부가열 모양과 신호 모양.

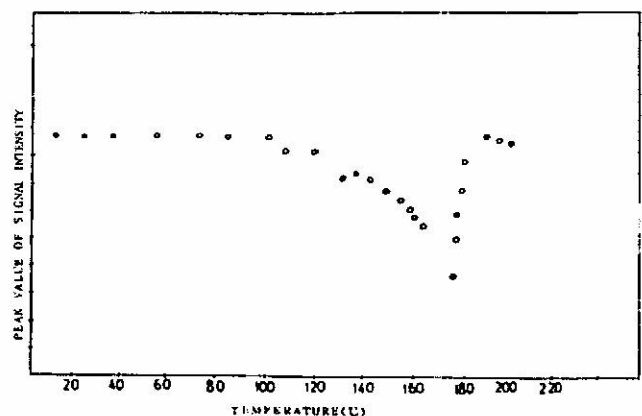


그림 5. 순간국부 가열 후 얻어진 시간에 따른 온도변화의 신호.

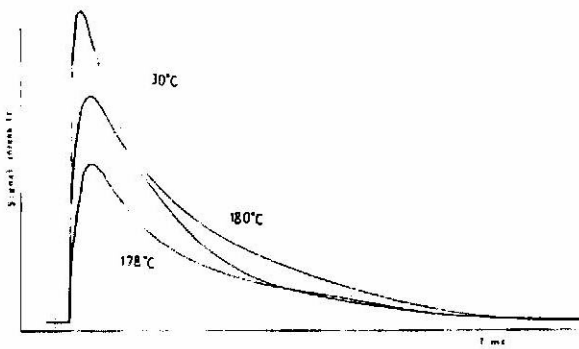


그림 6. 시료의 온도변화에 따른 국부 가열에 의한 peak치 변화

상승에 관계없이 짧은 시간동안 일정한 열량을 내도록 하였다. 따라서 시료의 비열 등이 증가하여 열용량이 커지면 같은 열량으로 가열하였을 때 열용량이 적은 경우보다는 온도가 작게 올라가게 된다. 그리고 시료의 한 부분에 순간적으로 가열된 열은 비 등방성인 $Pb_5Ge_3O_{11}$ 단결정속을 열류가 되어 낮은 온도 쪽으로 흘러 결국 시료 전체가 같은 온도가 되어 열적 평형 상태에 도달하게 된다. 그림 5는 진공전기로의 온도가 30°C, 178°C, 180°C에서 순간 국부가열후 얻어진 시간에 따른 냉각곡선이다. 온도가 30°C인 경우 $Pb_5Ge_3O_{11}$ 단결정의 결정 구조는 trigonal이며 178°C 근방에서는 curie point가 된다는 것이 여러 실험에 의해 알려져 있다. 180°C에서는 hexagonal 구조를 갖는다. 그림 5에서 보여진 사실과 같이 curie온도 근방인 178°C의 peak신호가 가장 낮다. 이것은 curie 온도에서 비열이 커져 열용량이 증가한 것으로 생각되어지며, 역으로 단위열량으로 가열했을 경우 온도 상승이 잘 되지 않음을 의미한다. 그림 5에서 30°C의 그래프를 비교하여보면 180°C인 경우가 서서히 식어짐을 나타내고 있다.

V. 결 론

시료의 한 부분에 순간적으로 가열하여 시료의 특정 부분의 온도변화를 조사함으로써 시료의 열

확산도를 측정하였다. $Pb_5Ge_3O_{11}$ 단결정의 환산 열확산도는 trigonal 구조인 30°C에서는 $0.0117\text{cm}^2/\text{°C}$, curie point 근방인 178°C에서는 $0.0105\text{cm}^2/\text{°C}$ 이며 hexagonal 구조인 180°C에서는 $0.0112\text{cm}^2/\text{°C}$ 로 각각 나타났다.

이는 $Pb_5Ge_3O_{11}$ 단결정을 같은 열량으로 가열하였을 때, 실온에서 curie온도 쪽으로 갈때가 열효과가 적었으며 Curie point에서 최소가 되었다가 curie온도 이상에서는 갑자기 증가하여 일정하게 되었다.

따라서 $Pb_5Ge_3O_{11}$ 단결정의 상전이 온도가 177°C 근방임을 확인하였다.

참고문헌

- [1] Hiroshi Iwasaki, Kiyomasa Sugii, Tomoaki Yamada and Nobukazu Niizeki, Appl. Phys. Lett. 18(10), 444(1971).
- [2] Hiroshi Iwasaki, Shintaro Miyazama, Hideo Koizumi, Kiyomasa Sugii and Nobukazu Niizeki, J. Appl. Phys. 43(12), 4907(1972).
- [3] Tomoaki Yamada, Hiroshi Iwasaki and Nobukazu, J. Appl. Phys. 43(3), 771(1972).
- [4] Satoshi Nansmatsu, Hiroshi Sugiyama, Kikuo Doi and Yojiro Kondo, J. Phys. Soc. Japan 31, 616(1971).
- [5] E. P. Maishchik, B. A. Strukov and V. G. Monya, Sov. Phys. Solid state. 17(12), 2394 (1976).
- [6] 이수대, 장민수, 이재현, 새물리 27(2), 141 (1987).
- [7] 김영훈, 경남대학교 대학원 이학석사 학위 청구 논문(1987).
- [8] A. S. Bhalla and R. E. Newnham, Phys. Stat. Sol.(a) 58, K19(1980).
- [9] A. S. Bhalla and L. E. Cross, Ferroelectrics 38, 935(1981).