

## 강탄성 구역구조 및 구역벽에 관한 연구

정희태<sup>a</sup> · 정세영<sup>a,b</sup>

<sup>a</sup>부산대학교 유전체물성연구소

<sup>b</sup>부산대학교 물리학과

### A Study on the Ferroelastic Domain Structure and Domain Walls

Hee-Tae Jeong<sup>a</sup> and Se-Young Jeong<sup>a,b</sup>

<sup>a</sup>Research Center for Dielectric and Advanced Matter Physics,  
Pusan National University, Pusan 609-735, Korea

<sup>b</sup>Department of Physics, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea

#### 요 약

강탄성 구역구조와 구역벽에 대한 이론적 해석 결과를 소개하였고 monoclinic 구조로 강탄성 상 전이를 하는 몇몇 대표적인 강탄성 결정을 육성하여 이론적 접근방법을 적용하였다. 이론적 접근 방법으로 구한 결과는 이전의 strain method 및 기하학적인 방법으로 구한 결과와 잘 일치하였으며 이전의 방법으로는 알 수 없었던 구역구조와 구역벽에 관한 추가적인 정보도 구할 수 있었다. 그리고 모든 강탄성 구역벽은 정해진 지수를 갖는 결정학적인 면이며 그 면을 특징짓는 대칭요소에 의해 분류되어야함을 보였다. 위의 결과로부터 이러한 이론적 접근방법은 강탄성 구역구조 및 구역벽을 해석하는 새로운 방법이 됨을 제시하였다.

#### Abstract

The group-theoretical approach analyzing the domain structure and the domain wall orientations of the ferroelastic crystal was introduced. These theoretical results were investigated by comparing them with the experimental results of several ferroelastic crystals, CsPbCl<sub>3</sub>, Pb<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, and LiCsSO<sub>4</sub>, which were grown by the Czochralski and solution methods, respectively. Both results were agreed well and also consistent with those of previous works such as the strain method and the geometrical consideration. The group-theoretical approach showed that the ferroelastic domain walls must be the crystallographical prominent planes with fixed indices and classified by the symmetry elements characterizing the permissible domain walls. So the group-theoretical approach could be suggested as a new method for analyzing the structure of the ferroelastic domain and domain walls.

#### 1. 서 론

강탄성 결정(ferroelastic crystal)은 그것의 강탄성 상(ferroelastic phase)에서 구조는 동일하나 공간적 배향이 서로 다른 둘 이상의 배향상태(orientation state, 이하 OS)들을 가지며, 이 OS들은 기계적인 응력(mechanical stress)에 의해 한 OS에서 다른 OS로 변환 될 수 있는 물질을 말한다.<sup>1-4)</sup> 이러한 변환과정

을 강탄성 switching이라 하며 이 switching의 결과로 가해주는 기계적인 응력을 제거하였을 때도 영이 아닌 변형이 존재하게 되고 이러한 변형을 자발변형(spontaneous strain)이라 한다. 각 OS는 서로 다른 거시적인 자발변형 텐서를 가지며 이 2계대칭 텐서는 광학적 굴절타원체와 유사하게 변환하므로<sup>5)</sup> 강탄성 결정의 OS들, 즉, 구역상태(domain state)는 편광 현미경으로 쉽게 관측 할 수 있다. 임의의 구역들 사

이의 강탄성 switching은 구성원자의 미세한 변위에 의해서 일어나며 따라서 모든 강탄성 구역들은 그것의 원형(prototype)<sup>6)</sup>이라 하는 이상적인 구조의 미세한 변이의 결과로 생각할 수 있다. 그리고 그들은 결정내에 공존하며 강탄성 구역벽(domain wall, 혹은 composition plane)에 의해 분리되어 있다.

Ferroc 결정의 구역과 구역벽에 관한 연구는 물질의 기본물성 조사나 그것의 응용측면에서 아주 중요한 역할을 한다. 강유전체의 경우 구역구조는 분극반전 과정의 특성을 결정하고, 각 구역간에 구역벽이 존재함으로 인해 결정의 특성에 영향을 주게되며 다른 모든 쌍정(twinned crystal)에서와 같이 서로 다른 구역들은 외부 전기장에 대해 서로 다르게 반응하게 된다. 강탄성체의 경우 강탄성 구역의 형성, 외부 장에 의한 구역들의 switching, 그리고 다른 물리적 성질들과 결합하여 나타나는 2차적인 현상들을 이용하여 미세위치조정기(micropositioner)<sup>7)</sup>나 가변음향지연선<sup>8)</sup> 등 여러분야에 응용되고 있다. 강탄성 결정의 물성연구와 응용성 개발에 기초가 되는 강탄성 구역구조와 구역벽에 관한 연구는 1969년 Aizu<sup>1)</sup>가 강탄성 결정을 정의하면서부터 시작되었다. 그는 강탄성 결정을 원형상과 강탄성상에 따라 총 94가지의 가능한 종(species)으로 분류하였으며 각 종에 대한 상태변수(state parameter), 즉, 자발변형 텐서를 구하였다.<sup>2)</sup> Sapriel은<sup>9)</sup> Fousek 등의<sup>10)</sup> 기계적공존 조건을 강탄성체에 적용하여 모든 강탄성 종에 대한 허용된 구역벽의 방향을 이론적으로 구하였다. 그는 주어진 두 구역간에는 그들의 배향에 따라 두 개의 서로 수직인 구역벽이 허용되며 강탄성 결정에서는 방향이 온도에 무관하고 정수의 Miller 지수를 갖는 결정학적으로 뚜렷한 면인 W-wall과 무리수의 Miller 지수를 가지며 그의 방향이 온도에 따라 변화하는 W'-wall의 두 종류의 구역벽이 존재한다고 하였다. Jeong 등은<sup>11)</sup> 강탄성 상전이는 모두 군-부분군(group-subgroup) 관계를 만족하며 저대칭상에서 각 구역들은 잘 정의된 공간적 배향을 갖는다는 사실로부터 군론을 이용하여 강탄성 구역과 구역벽의 구조를 해석하였다.

본 연구에서는 Jeong 등의 방법을 사용하여 몇몇 강탄성 결정의 구역과 구역벽의 구조와 방향을 구하였으며 실제 결정에 대한 관측 결과와 비교 분석하였다.

## 2. 이 론

강탄성 상전이시 형성된 구역들은 원형상의 대칭성이 허용하는 범위내에서 모두가 같은 확률을 가지고 형성되며 이들은 자발변형텐서에 의해 구분된다. 이 자발변형텐서는 강탄성 상전이에서의 전이 변수(transition parameter)이며<sup>12)</sup> 각 구역에 해당하는 전이변수의 공간적 대칭성은 각 구역의 공간적 대칭성과 동일하다. 즉,  $\mathbf{P}^{(i)} = t_{ij}\mathbf{P}^{(j)}$ ,  $D_j = t_{ij}D_i$ ,  $t_{ij} \in G$ 이다. 여기서  $G$ 는 원형상의 점대칭군이며  $\mathbf{P}^{(i)}$ 와  $\mathbf{P}^{(j)}$ 는 각각 구역  $D_j$ 와  $D_i$ 의 전이변수이다. 강탄성상의 어느 한 구역  $D_i$ 의 점대칭군을  $\mathbf{F}^{(i)}$ 라 하면 이  $\mathbf{F}^{(i)}$ 는  $G$ 에 대한 구역  $D_i$ 의 isotropy group이며  $G$ 는  $\mathbf{F}^{(i)}$ 의 left coset으로 분해할 수 있다.

$$G = t_{i1}\mathbf{F}^{(i)} + t_{i2}\mathbf{F}^{(i)} + \dots + t_{iq}\mathbf{F}^{(i)}, \quad t_{i1} = E, \quad t_{ij} \in G. \quad (1)$$

여기서 left coset의 수  $q$ 는 형성 가능한 구역의 수이고 이는  $G$ 와  $\mathbf{F}^{(i)}$ 의 차수(order)의 비이다. 식(1)에서  $t_{ij}$ 는 coset representative들이고 left coset  $t_{ij}\mathbf{F}^{(i)}$ 는 전이변수  $\mathbf{P}^{(i)}$ 와 구역  $D_i$ 를 각각  $\mathbf{P}^{(j)}$ 와  $D_j$ 로 변환시키는 요소들의 집합, 즉, 정렬된 쌍( $D_i$ ,  $D_j$ )의 twinning complex  $T_{ij}$ 와 같다. 즉,

$$t_{ij}\mathbf{F}^{(i)}\mathbf{P}^{(i)} = t_{ij}\mathbf{P}^{(i)} = \mathbf{P}^{(j)}, \quad t_{ij}\mathbf{F}^{(i)}D_i = t_{ij}D_i = D_j, \quad t_{ij} \in G, \quad (2)$$

이다. 강탄성상에서  $q$ 개의 가능한 구역이 있다면  $q^2$ 개의 정렬된 구역쌍( $D_i$ ,  $D_j$ )를 만들 수 있다.  $i=j$ 인 경우를 제외한 모든 구역쌍들은 구역벽  $W_{ij}$ 를 경계로 하여 결정내에 공존할 수 있다. 그러나 항상  $W_{ij}$ 가 존재하는 것은 아니다. Sapriel은 그의 기계적 공존 조건(mechanical compatibility condition)으로부터 다음 식이 성립하는 경우에만 허용된 벽  $W_{ij}$ 가 존재한다고 하였다.<sup>9)</sup>

$$\det |S_{ki}^{(i)} - S_{ki}^{(j)}| = 0 \quad (3)$$

여기서  $S_{ki}^{(i)}$ 와  $S_{ki}^{(j)}$ 는 각각 구역  $D_i$ 와  $D_j$ 의 자발변형텐서의 성분들이다.

군론적 관점에서 보면 강탄성구역들은 모두가 같은 class에 속하므로 가능한 구역쌍들은 모두가 정렬된 구역쌍이다. 같은 class에 속하는 구역들은  $\mathbf{GP}^{(i)}$ 로 표시할 수 있고  $\mathbf{GP}^{(i)}$ 는  $G$ 에 속하는 모든 대칭요소에 대해 invariant하기 때문에 저대칭상의 모든 구

역들의 집합의 점군은 전체적으로 고대칭상의 점군  $G$ 라 할 수 있다. 저대칭상의 모든 구역들의 집합에는 구역들뿐만 아니라 구역들간의 구역벽도 존재하므로 이들이 대칭성  $G$ 를 만족한다는 것은 구역벽도 만족하는 대칭요소가 존재한다는 뜻이다.

강탄성 상에서의 한 구역쌍( $D_i, D_j$ )를 고려해보자. 이들은 같은 class에 속하므로  $D_i$ 와  $D_j$ 는 결정학적으로 동등하다. 즉,

$$D_j = t_{ij} D_i, \quad t_{ij} \in G. \quad (4)$$

구역  $D_i$ 를  $D_j$ 로 변환시키는 요소들의 집합, 즉, 구역쌍( $D_i, D_j$ )의 twinning complex  $T_{ij}$ 는 식(2)와 같이 주어지고 구역쌍( $D_i, D_j$ )의 twinning complex  $T_{ij}$ 는 식(4)로부터  $T_{ij} = T_{ij}^{-1} = (t_{ij} F^{(0)})^{-1} = F^{(0)} t_{ij}^{-1}$  이므로

$$D_i = F^{(0)} t_{ij}^{-1} D_j \quad (5)$$

로 쓸 수 있다.  $F^{(0)}$ 를 구역  $D_j$ 의 isotropy group이라 하면  $G$ 를  $F^{(0)}$ 의 left coset으로 분해할 수 있다.

$$G = u_{j1} F^{(0)} + u_{j2} F^{(0)} + \dots + u_{jq} F^{(0)}, \quad u_{jk} \in G.$$

여기서 left coset  $u_{jj} F^{(0)}$ 의 요소는 구역  $D_j$ 를  $D_j$ 로 변환시키는 요소들의 집합이며 이것은 twinning complex  $T_{jj}$ 와 같다. 즉,  $T_{jj} = (T_{jj})^{-1} = u_{jj} F^{(0)} = F^{(0)} t_{jj}^{-1}$ 이다. 식(4)와  $F^{(0)} = t_{ij} F^{(0)} t_{ij}^{-1}$ 로부터  $t_{ij}^{-1} F^{(0)} = F^{(0)} t_{ij}^{-1}$ 이므로  $u_{jj} = t_{ij}^{-1}$ 가 된다. 따라서 식(5)는  $D_i = F^{(0)} t_{ij}^{-1} D_j = t_{ij}^{-1} F^{(0)} D_j = t_{ij}^{-1} D_j = u_{jj} D_j$ ,  $u_{jj} \in G$ 로 쓸 수 있다.

주어진 구역쌍( $D_i, D_j$ )에 허용된 구역벽  $W_{ij}$ 가 만족해야 할 대칭요소는 구역상태(domain state)를 invariant하게 하는 요소이므로 두 구역쌍( $D_i, D_j$ )와  $(D_j, D_i) = (D_i, D_j)$ 가  $G$ 에 대해 결정학적으로 동등하여야 한다( $(gD_i, gD_j) = (D_j, D_i)$ ,  $g \in G$ ).

즉, 구역쌍( $D_i, D_j$ )가 ambivalent pair일 때( $D_i, D_j$ ) 사이에 허용된 구역벽  $W_{ij}$ 가 존재하게 된다. 구역쌍( $D_i, D_j$ )가 ambivalent pair일 조건은  $a_{ij} D_i = D_j$  그리고  $a_{ji} D_j = D_i$ ,  $a_{ij} \in G$ 이다. 따라서 대칭요소  $a_{ij}$ 는( $D_i, D_j$ )의 twinning operation인 동시에( $D_j, D_i$ )의 twinning operation이어야 한다. 그러므로

$$a_{ij} \in T_{ij} \cap T_{ji} \quad (6)$$

이다. 식(6)을 만족하는 요소  $a_{ij}$ 의 집합은  $W_{ij}$ 를 결정

하고 이를 wall-characterizing element(WCE)의 집합이라 한다.  $W_{ij}$ 를 결정하는 WCE의 집합을  $w(i, j)$ 라 하면  $w(i, j) = T_{ij} \cap T_{ji}$ 이다.

이상과 같이 강탄성 구역쌍들 사이에 허용된 벽이 존재하려면 그 구역쌍이 ambivalent 해야 하고 이는 어느 한 구역쌍과 그것의 transpose된 구역쌍의 twinning complex들간에 공통요소가 있어야함을 의미한다. 그러한 공통요소에 의해 구역쌍에 허용된 구역벽  $W_{ij}$ 가 결정되므로 강탄성 구역벽을 그것을 결정하는 대칭요소, 즉 WCE에 따라 분류할 수 있다. 만일  $x$ 라는 대칭요소에 의해 구역벽이 결정된다면 그러한 구역벽을  $W_x$ -wall이라 표시하기로 하자. 모든 가능한 94가지의 강탄성 중에 대해 조사해본 결과 WCE가 될 수 있는 대칭요소는 2회 회전(two fold rotation 혹은 binary rotation), 거울면(mirror plane) 그리고 4회 회전(four fold rotation)요소들이며 3회 회전과 6회 회전요소는 WCE가 될 수 없었다. 주어진 구역쌍에 대한 WCE는 하나 이상이므로 그 대칭요소의 약지를 따서 2회 회전요소에 의해 결정되는 구역벽을  $W_b$ , 거울면에 의한 것을  $W_m$ , 4회 회전요소에 의한 것을  $W_r$ , 그리고 요소들의 결합에 따라  $W_{mb}$ ,  $W_{mr}$ ,  $W_{br}$ ,  $W_{mbr}$ -wall로 분류할 수 있다. 그리고 이 모든 구역벽은 대칭요소에 의해 결정이 되므로 모두가 정수의 지수를 갖는 결정학적인 면이라 할 수 있다.

### 3. 실험결과 및 논의

#### 3-1. CsPbCl<sub>3</sub>

CsPbCl<sub>3</sub>는 상온 근처의 낮은 온도에서 3 번의 연속적인 상전이를 하는 물질로 알려져 있는데, 47°C 이상에서는 cubic 구조(공간군 Pm3m)를 가지며 tetragonal(P4/mbm), orthorhombic(Cmcm)을 거쳐 37°C 이하에서는 monoclinic 구조(P2<sub>1</sub>/m)을 가진다.<sup>13)</sup> 강탄성상에서 monoclinic의 2회 회전축이 원형상의 주축 중 하나와 나란하기 때문에 CsPbCl<sub>3</sub> 결정은 m3mF2/m(p) 종으로 분류할 수 있다.<sup>1)</sup> m3mF2/m(p) 종에 대한 stereogram 관계는 Fig. 1과 같으며, Fig. 1로부터 상탄성상의 점군  $G = \{m3m\}$ 를 강탄성상의 한 구역  $D_i$ 의 점군  $F^{(i)} = F = \{2_x/m_x\}$ 의 left coset으로

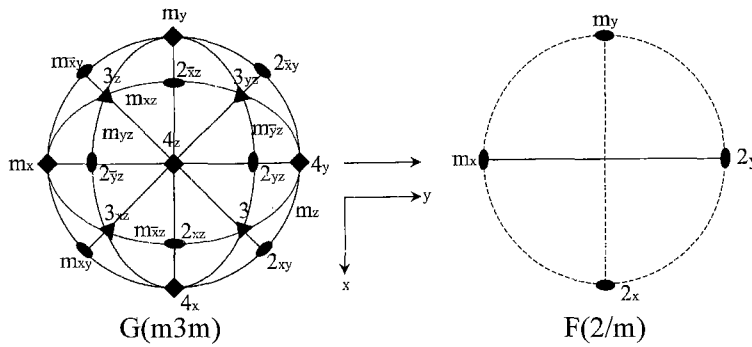


Fig. 1. Stereographic projections of  $G(m3m)$  and  $F(2/m)$  for  $m3mF2/m(p)$  species. Subscripts in symmetry elements indicate orientations of axes in the standard coordinate system of the cubic system; at diads zero components are omitted, at triads only positive components are given.

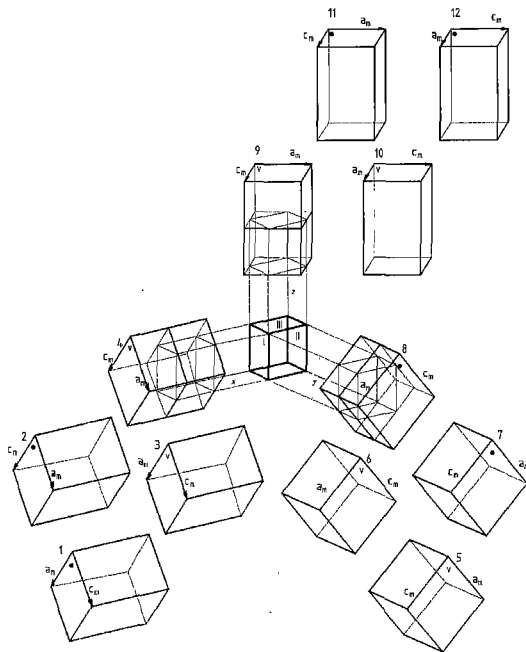


Fig. 2. 12 possible monoclinic orientation states derived from cubic phase (V : an acute angle  $89.47^\circ$ , ● : an obtuse angle  $90.53^\circ$ ).

분해 하면,

$$G = F + 2_{xy}F + 2_{xz}F + 2_{yz}F + 2_{xz}F + 2_{xz}F + 2_{yz}F + 4_xF + 3F + 3^2F + 3_{yz}F + 3_{yz}^2F, F = \{2_x/m_x\}.$$

와 같이되고, 같은 등방균을 갖는 4개의 구역들이 원형상의 세 좌표축 방향으로 형성되어 모두 12개의 구역이 가능하게 된다. Fig. 2는 12개의 가능한 구역

들을 도식적으로 나타낸 것이다. 각 구역쌍(domain pair)에 허용되는 구역벽에 관한 해석 결과는 Table 1과 같다. 표의 첫 번째 열은 가능한 구역쌍  $D_iD_j$ 를 그리고 각 구역쌍에 대한 DGE(domain-generating elements)와 WCE(wall-characterizing element)의 집합을 각각 두 번째와 세 번째 열에 나타내었다. 각 구역쌍에 대해 허용된 구역벽의 방정식과 구역벽의 type을 네 번째 열에 나타내었는데 구역벽의 방정식은 Fig. 1의 stereogram과 기준좌표축으로부터 구할 수 있다.  $D_1D_2$  구역쌍의 경우 허용된 구역벽은 거울면  $m_z$ 와 2회 회전축  $2_y$  그리고  $m_y$ 와  $2_z$ 로 결정되는 두 개의  $W^{mb}$ -wall( $y=0, z=0$ )이 허용되고,  $D_1D_7$ 의 경우에는 거울면  $m_{xy}$ 로 결정되는  $W_m$ -wall( $x=y$ )과 이면에 수직이고  $2_{xy}$  회전축을 포함하는 면인  $W_b$ -wall( $(x-y)+Az=0$ )이 허용된다. 여기서 주목할 만한 사실은 구역쌍  $D_1D_4$ 의 경우인데 이 구역쌍에 대한 WCE는  $w(1, 4) = \{4_x, \bar{4}_x, 4_x^3, \bar{4}_x^3\}$ 이므로  $W_{14}$ 는 4회 회전축에 의해 결정되는 구역벽이 되고 그 면은  $x$ 축을 포함하는( $y, z$ 축은 포함하지 않음) 서로 수직인 두 면이므로 그것의 방정식은 각각  $y=Nz, y=-(1/N)z$ 가 된다. 이러한 4회 회전축에 의해 결정되는 강탄성 구역벽은 처음 보고 되었으며, 이를  $W_F$ -wall이라 표기한다. 최근  $BiVO_4$  결정에서  $W_F$ -wall이 실험적으로 관측되었다.<sup>14)</sup>

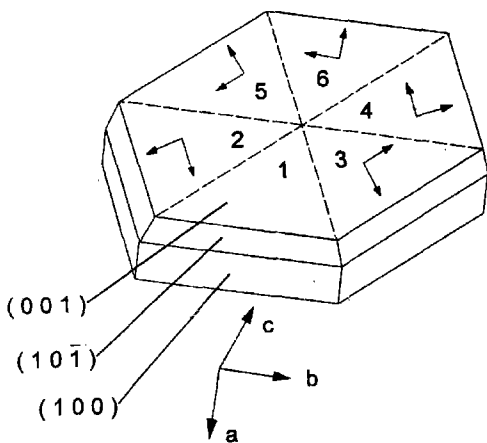
### 3-2. $LiCsSO_4$

$LiCsSO_4$ (이하 LCS) 결정은 상온에서 orthorhombic 구조(공간군  $Pcmm$ )를 가지며 약 220 K에서 mo-

**Table 1.** The partial results of the group-theoretical analysis for  $m3mF2/m(p)$  species. The equations of the permissible domain walls can be determined from the stereographic projection and the corresponding  $w(i, j)$ .  $g(i, i)$  is the point group of domain  $D_i$

Damain Pairs	Set of D G E [ $g(i, j)$ ]	W C E [ $w(i, j)$ ]	Possible Walls [Type of Wall]	Sapriel's Results
$D_1D_2$	$g(1,2)$ $2_{y^2}, m_{y^2}, 2_z, m_z$ $g(2,1)$ $2_{y^2}, m_{y^2}, 2_z, m_z$	$w(1,2)$	$2_{y^2}, m_{y^2}$ $y=0$ [ $W_{mb}$ ] $2_z, m_z$ $z=0$ [ $W_{mb}$ ]	$y=0$ $z=0$
$D_1D_3$	$g(1,3)$ $2_{yz^2}, m_{yz^2}, 2_{y^2z}, m_{y^2z}$ $g(3,1)$ $2_{yz^2}, m_{yz^2}, 2_{y^2z}, m_{y^2z}$	$w(1,3)$	$2_{yz^2}, m_{yz^2}$ $y=z$ [ $W_{mb}$ ] $2_{y^2z}, m_{y^2z}$ $y=-z$ [ $W_{mb}$ ]	$y=z$ $y=-z$
$D_1D_4$	$g(1,4)$ $4_x, \bar{4}_x, 4_x^3, \bar{4}_x^3$ $g(4,1)$ $4_x, \bar{4}_x, 4_x^3, \bar{4}_x^3$	$w(1,4)$	$4_x, \bar{4}_x$ $y=Nz$ [ $W_f$ ] $4_x^3, \bar{4}_x^3$ $y=-(1/N)z$ [ $W_f$ ]	$y=nz$ $y=-(1/n)z$
$D_1D_7$	$g(1,7)$ $2_{xy^2}, m_{xy^2}, 4_x, \bar{4}_x$ $g(7,1)$ $2_{xy^2}, m_{xy^2}, 4_x^3, \bar{4}_x^3$	$w(1,7)$	$2_{xy^2}, m_{xy^2}$ $x=-y$ [ $W_m$ ] $(x-y)+Az=0$ [ $W_b$ ]	$x=-y$ $(a-b)(x-y)+2dz=0$
$D_1D_8$	$g(1,8)$ $2_{xy^2}, m_{xy^2}, 4_z^3, \bar{4}_z^3$ $g(8,1)$ $2_{xy^2}, m_{xy^2}, 4_z, \bar{4}_z$	$w(1,8)$	$2_{xy^2}, m_{xy^2}$ $x=y$ [ $W_b$ ] $(x-y)+Az=0$ [ $W_b$ ]	$x=y$ $(a-b)(x+y)+2dz=0$
$D_1D_{11}$	$g(1,11)$ $3^2, \bar{3}^2, 3_z^2, \bar{3}_z^2$ $g(11,1)$ $3, \bar{3}, 3_{xz}^2, \bar{3}_{xz}^2$	$w(1,11)$	-	No permissible walls No permissible walls

noclinic 구조(공간군  $P2_1/n$ )로 강탄성 상전이를 하는  $mmmF2/m$  종에 속하는 결정이다.<sup>15,16</sup> LCS 결정의 격자상수는 293 K에서  $a=9.456(2)$  Å,  $b=5.456(1)$  Å,  $c=8.820(3)$  Å이고, 164 K에서는  $a=9.379(2)$  Å,  $b=5.423(1)$  Å,  $c=8.834(3)$  Å,  $\gamma=89.45^\circ$ 이며 LCS의 상전이는  $SO_4$  사면체의 정렬과 관계가 있는 것으로 알



**Fig. 3.** The room temperature growth habit of  $LiCsSO_4$  crystals, composed of six twin-domains. The orientations of the crystal  $a, b$  axes for domain 1 are indicated below the figure, while those for domains 2-6 are indicated by small arrows in the domains themselves.

려져있다.<sup>17)</sup>

LCS 결정은 원료분말  $LiSO_4 \cdot H_2O$ (Aldrich, 99%)와  $CsSO_4$ (Aldrich, 99%)를 각각 1 : 1 몰 비로 칭량 하여 100 cc 증류수에 30°C에서 용해시켜 포화용액을 만든 후 이 용액에서 생성된 종자 결정을 이용하여 육성하였다. 종자 결정의 생성 시간은 약 24시간이었으며, 결정육성은 항온조 내에서 30°C로 유지하여 약 1주일 동안 육성하였다. 정상적인 조건하에서 성장한 LCS 결정의 모양은 여섯 개의 쌍정구역(twin domain)으로 이루어진 육각형의 형태를 가진다(Fig. 3).

$mmmF2/m$  종에 대한 stereogram 관계는 Fig. 4와 같으며, 상탄성상의 점군  $G(=mmm)$ 를 강탄성상의 한 구역  $D_i$ 의 점군  $F^{(i)} \equiv F = \{2_z/m_z\}$ 의 left coset으로 분해하면,

$$G = F + 2_x F, F = \{2_z/m_z\}.$$

와 같이 되고 같은 등방군을 갖는 2개의 구역이 존재하며 이들간에는 2개의  $W_{mb}$ -wall이 허용된다.

Fig. 5는 온도 변화에 따른 LCS 결정의 쌍정구역의 변화를 편광현미경으로 관측한 결과이다. 알려진 바와 같이 약 200 K에서 orthorhombic  $\rightarrow$  monoclinic의 강탄성 상전이를 볼 수 있으며 이 때 형성되는 구역은 2개이고 구역벽은 Fig. 5(f)에서 보는바와 같이  $x=0, y=0$ 의 두 개이다. 이는 군론을 이용한 해석결과

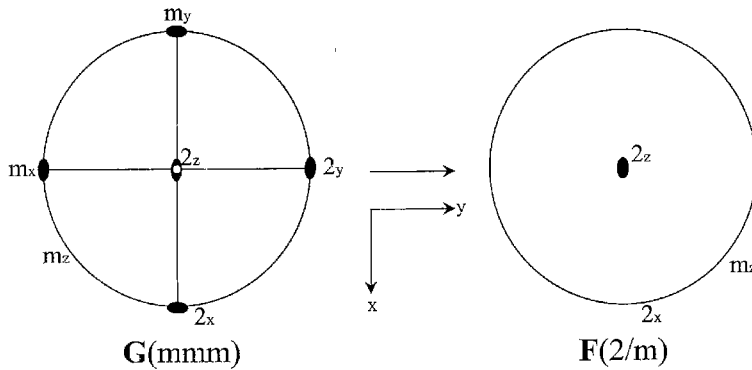


Fig. 4. Stereographic projections of G(mmm) and F(2/m).

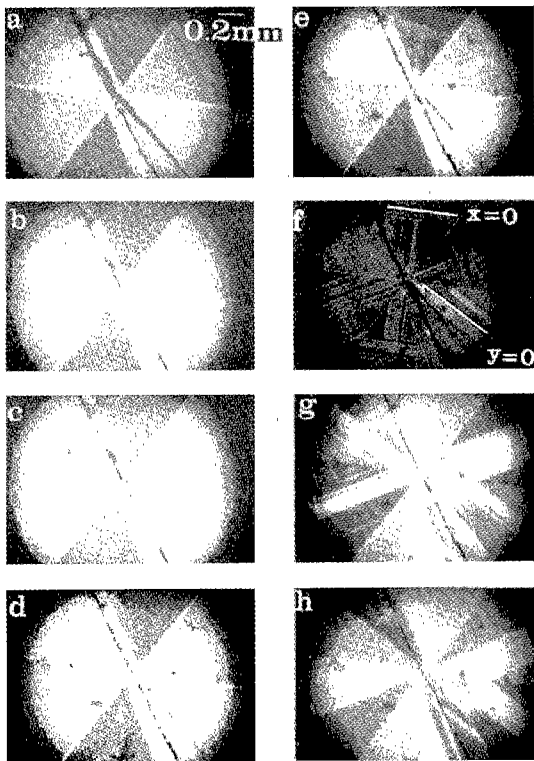


Fig. 5. The temperature dependence of the twin-domains of LiCsSO<sub>4</sub> crystal. (a) 673 K (b) 423 K (c) 300 K (d) 203 K (e) 199 K (f) 197 K (g) 173 K (h) 133 K.

와 잘 일치함을 알 수 있다(Table 2).

3-3. Pb<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>

Pb<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(이하 PPO)는 잘 알려진 대표적인 강탄성 결정으로 180°C에서 rhombohedral 구조(공간군 R3/m)에서 monoclinic 구조(공간군 C2/c)로 강탄성 상전이를 하는 물질이다.<sup>18,19</sup> PPO 단결정은 1973년 Brixner 등이<sup>20</sup> Czochralski법으로 처음으로 육성하였으며, 이 후 여러 연구자들에 의해 구역 및 구역벽의 구조가 조사되었다.<sup>21,22</sup> Sapriel은<sup>9)</sup> 기계적 공존 조건을 이용하여 PPO의 구역벽에 대한 방정식을 얻었으며 3개의 가능한 구역에 대해 각각 3종류의 W-wall과 W'-wall이 허용된다고 하였다. W-wall은 (100) 벽개면에 수직이고(113)의 Miller 지수를 가지며 W'-wall은 (100)면으로부터 73° 기울어진 면이라고 보고하였다. 그리고 W'-wall은 무리수의 Miller 지수를 가지며 그 기울기는 온도에 의존한다고 하였다. Jeong 등은<sup>23)</sup> PPO의 구역벽을 결정학적으로 조사하여 Sapriel의 W'-wall도 정수의 지수를 가지고 온도 변화에 무관한 W-wall임을 보였고 그 결과로부터 PPO 결정의 강탄성 구역벽을(113) 혹은 (113)의 지수를 갖는 W<sub>m</sub>-wall과 (111) 혹은 (111)의 지수를 갖는 W<sub>b</sub>-wall로 분류하였다. Fig. 6에 각 구역벽에 대

Table 2. The result for the mmmF2/m species

Domain Paris	Set of DGE [g(i, j)]	W C E [w(i, j)]	Permissible Walls [Type of Wall]	Saperiel's Results
D <sub>1</sub> D <sub>2</sub>	g(1,2) g(1,2)	2 <sub>x</sub> , m <sub>x</sub> , 2 <sub>y</sub> , m <sub>y</sub> 2 <sub>x</sub> , m <sub>x</sub> , 2 <sub>y</sub> , m <sub>y</sub>	w(1,2) 2 <sub>x</sub> , m <sub>x</sub> , 2 <sub>y</sub> , m <sub>y</sub>	x=y, y=0 [W <sub>mb</sub> ] x=0 y=0

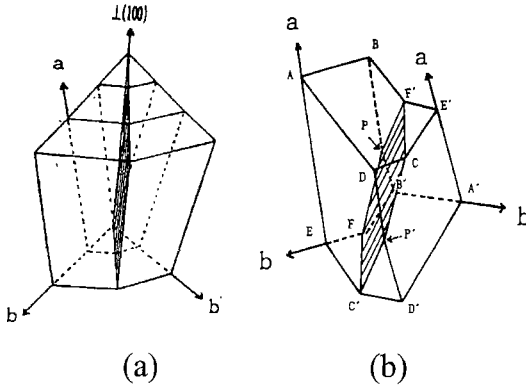


Fig. 6. Twin lattice model for (a)  $W_m$ -wall and (b)  $W_b$ -wall of  $Pb_3(PO_4)_2$  crystal.

한 twin lattice 모형을 도식적으로 나타내었으며, 각각은 구역벽에 대해 거울대칭과 2회 회전 대칭을 만족함을 볼 수 있다. PPO 결정은  $\bar{3}mF2/m$  중에 속하며 이 중에 대한 stereogram관계는 Fig. 7과 같다. 강탄성상의 한 구역  $D_1$ 의 점군  $F^{(1)} \equiv F = \{2_4/m_1\}$ 의 left coset으로  $G = \{\bar{3}m\}$ 를 분해하면

$$G = F + m_2F + 2_3F, \quad F = \{2_4/m_1\},$$

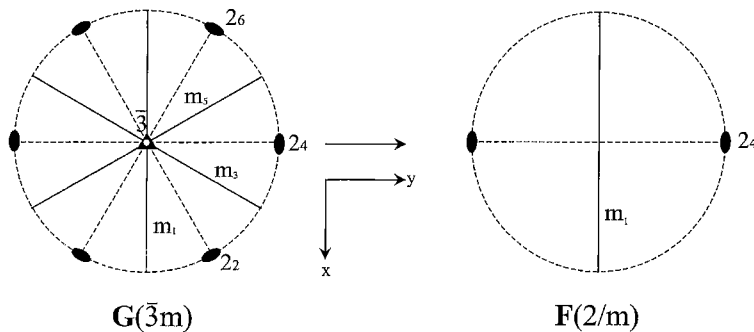


Fig. 7. Stereographic projections of  $G(\bar{3}m)$  and  $F(2/m)$ .

Table 3. The result for therm  $3mF2/m$  species

Domain Pairs	Set of DGE $[g(i, j)]$	WCE $[w(i, j)]$	Permissible Walls [Type of Wall]	Sapriel's Results
$D_1D_2$	$g(1,2)$ $2_6, m_3, 3, \bar{3}$ $g(1,2)$ $2_6, m_3, 3^2, \bar{3}^2$	$w(1,2)$ $2_6, m_3$	$y = \sqrt{3}x$ [ $W_m$ ] $(x + \sqrt{3}y) + Az = 0$ [ $W_b$ ]	$y = \sqrt{3}x$ $a(x + \sqrt{3}y) - 2cz = 0$
$D_1D_3$	$g(1,3)$ $2_2, m_5, 3, \bar{3}$ $g(3,1)$ $2_2, m_5, 3^2, \bar{3}^2$	$w(1,3)$ $2_2, m_5$	$y = -\sqrt{3}x$ [ $W_m$ ] $(x - \sqrt{3}y) + Az = 0$ [ $W_b$ ]	$y = -\sqrt{3}x$ $a(x - \sqrt{3}y) - 2cz = 0$
$D_2D_3$	$g(2,3)$ $2_4, m_1, 3, \bar{3}$ $g(3,2)$ $2_4, m_1, 3^2, \bar{3}^2$	$w(2,3)$ $2_4, m_1$	$y = 0$ [ $W_m$ ] $z = Bx$ [ $W_b$ ]	$y = 0$ $cz + ax = 0$

이 되어 monoclinic 구조로 강탄성 상전이 시 서로 다른 등방군을 갖는 3개의 구역들이 형성되며 이들은 모두 ambivalent 쌍을<sup>12)</sup> 이루고 각 구역쌍에는 하나의  $W_m$ -wall과 하나의  $W_b$ -wall이 허용되어 모두 6개의 허용된 구역벽이 존재한다. 이 중에 대한 군론적 해석 결과는 Table 3에 나타내었으며, 이는 PPO에 대한 Jeong 등의 기하학적 해석결과<sup>23)</sup>와 잘 일치함을 볼 수 있다.

#### 4. 결 론

Aizu에 의해 물질의 강탄성 적인 성질이 정의된 이래 강탄성 구역벽에 대한 많은 연구가 있었으나, 결정학적인 대칭요소에 근거하지 않은 것들이 대부분이었으며 그에 근거한 연구들도 체계적이지 못하였다. 본 연구그룹에서는 이전의 몇몇 연구로부터 강탄성 결정에 나타나는 모든 구역벽들이 정수의 지수를 갖는 결정학적인 면임을 밝혔고, 이 후 군론적인 접근으로 모든 강탄성 중에 대한 구역벽의 방정식을 구하여 이를 증명하였으며 강탄성 구역벽의 새로운 분류법을 제안하였다. 본 연구에서는 몇몇 대표적인

강탄성 결정을 육성하여 강탄성 구역구조와 구역벽을 조사하였고, 균론적 접근 방법을 적용하여 이들의 구역구조와 구역벽의 방정식을 구하여 이전의 연구 결과 및 strain method로 구한 결과와 비교 분석함으로써 균론적 접근방법이 강탄성 구역구조 및 구역벽을 연구하는 새로운 방법임을 제시하였다.

### 감사의 글

본 연구는 한국과학재단 산학협력연구비(962-0201-01-3) 지원으로 수행되었으며 지원에 감사드립니다.

### 참고문헌

- 1) Aizu, K., *J. Phys. Soc. Jpn.*, **27**, 387 (1969).
- 2) Aizu, K., *J. Phys. Soc. Jpn.*, **28**, 706 (1970).
- 3) Aizu, K., *Phys. Rev.*, **B2**, 754 (1970).
- 4) Wadhawan, V. K., *Phase Transition*, **3**, 3 (1982).
- 5) Nye, J. F., *Physical Properties of Crystals* (Oxford University Press, Clarendon, 1969) pp. 22, pp. 237.
- 6) Aizu, K., *J. Phys. Soc. Jpn.*, **44**, 683 (1978).
- 7) Lemons, R. A. and Coldren, L. A., *Rev. Sci. Instrum.*, **49**, 1650 (1978).
- 8) Coldren, L. A., Lemons, R. A., Glass, A. M. and Bonner, W. A., *Appl. Phys. Lett.*, **30**, 506 (1977).
- 9) J. Sapriel, *Phys. Rev.*, **B12**, 5128 (1975).
- 10) Fousek, J. and Janovec, V., *J. Appl. Phys.*, **40**, 135 (1969).
- 11) Jeong, H. T. and Jeong, S. Y., *Europhys. Lett.* (submitted, 2000).
- 12) Janovec, V., *Czech. J. Phys.*, **B22**, 974 (1972).
- 13) Hiritsu, S., *J. Phys. Soc. Jpn.*, **31**, 552 (1971).
- 14) Jeong, H. T., Jeong, S. Y., Kim, W. T. and Kim, D. H., *J. Phys. Soc. Jpn. Lett.*, **69**, 306 (2000).
- 15) Aleksandrov, K. S., Zhrebtsova, L. I., Iskornev, I. M., Kruglik, A. I., Rozanov, O. V. and Flerov, I. N., *Sov. Phys. Solid State*, **22**, 2150 (1980).
- 16) Anistratov, A. T., Zamkov, A. V., Kot, L. A., Stolvinskaya, I. N. and Shabanova, L. A., *Sov. Phys. Solid State*, **24**, 1565 (1982).
- 17) Kruglik, A. I., Simonov, M. A., Zhelezin, E. P. and Belov, N. V., *Sov. Phys. Dokl.*, **24**, 596 (1979).
- 18) Hodenberg, R. F., *Ber. Deutsch Keran. Ges.*, **39**, 69 (1962).
- 19) Keppler, U. and Kristallogr. Z., **132**, 228 (1970).
- 20) Brixner, L. H., Bierstedt, P. E., Jaep, W. F. and Barkley, J. R., *Mat. Res. Bull.*, **8**, 497 (1973).
- 21) Chabin, M., Ildefonse, J. F. and Gilletta, F., *Ferroelectrics*, **13**, 333 (1976).
- 22) Jeong, S. Y., Jang, M. S., Kim, H. J., Cho, C. R. and Yu, Y. S., *Ferroelectrics*, **142**, 121 (1993).
- 23) Jeong, S. Y., Jang, M. S. and Lim, A. R., *Phys. Rev.*, **B48**, 13340 (1993).