

BaTiO₃의 강유전-상유전 상전이에 미치는 A(Cu_{1/3}Nb_{2/3})O₃(A=Pb, Ba 및 Sr)의 영향

박휴범 · 김 정* · 김시중
고려대학교 이과대학 화학과
*서남대학 화학과
(1991년 9월 3일 접수)

Influences of A(Cu_{1/3}Nb_{2/3})O₃ (A=Pb, Ba and Sr) on the Ferroelectric-Paraelectric Phase Transition of BaTiO₃ Ceramics

Hyu-Bum Park, Jung Kim* and Si-Joong Kim

Department of Chemistry, Korea University

*Department of Chemistry, Sunam College

(Received September 3, 1991)

요 약

BaTiO₃에 A(Cu_{1/3}Nb_{2/3})O₃(A=Pb, Ba 및 Sr)를 몰분율 0.10까지 치환시킨 세라믹체를 제조하여, A(Cu_{1/3}Nb_{2/3})O₃가 BaTiO₃의 강유전-상유전 상전이에 미치는 영향에 대하여 연구하였다. A(Cu_{1/3}Nb_{2/3})O₃의 몰분율이 증가함에 따라 상온에서 정방정계의 정방성이 감소하였으며, 격자의 정방성과 Curie 점의 비례관계는 관찰되지 않았다. A(Cu_{1/3}Nb_{2/3})O₃의 몰분율 증가에 따른 Curie 점의 변화는 세 계 모두 비슷한 경향을 보였으며, 몰분율이 작을 때는 감소하다가 몰분율이 큰 영역에서는 점차적으로 증가하는 현상을 보였다. 또한 몰분율이 증가할수록 상전이는 점차 확산되는 현상이 나타났다. 상전이 온도 변화는 내부응력과 Cu²⁺에 의한 B자리 팔면체의 Jahn-Teller 일그러짐으로 설명되며, 상전이의 확산현상은 조성의 요동에 기인하는 것으로 생각된다.

ABSTRACT

The influences of A(Cu_{1/3}Nb_{2/3})O₃ (A=Pb, Ba and Sr) on the ferroelectric-paraelectric phase transition of BaTiO₃ ceramics has been investigated. The tetragonality of crystal structure decreased with increasing A(Cu_{1/3}Nb_{2/3})O₃ content at room temperature. A linear correlation between Curie point and the tetragonality of lattice was not observed. In all three systems the variation of Curie point with the mole fraction showed similar tendency that the Curie point decreased at lower mole fraction but gradually increased in the region of higher mole fractions. Diffuse phase transitions were observed at higher mole fractions. The variation of Curie points could be explained by internal stress and Jahn-Teller distortion of BO₆ due to Cu²⁺, and it was thought that the diffuse character of phase transition was caused by compositional fluctuation.

1. 서 론

BaTiO₃는 페로브스카이트 구조를 가진 대표적인 강유전성 물질이며 다양한 분야에서 응용되기 때문에 구조 및 물성에 관한 많은 연구들이 진행되어 왔다¹⁻⁶. BaTiO₃는 온도가 증가함에 따라 삼방정계에서 사방정계로, 사방정계에서 정방정계로, 정방정계에서 입방정계로 세번의 상전이를 일으킨다. 특히 세번째 상전이는 강유전성

에서 상유전성으로의 유전성 변화를 동반하며, 콘덴서나 PTC 자기의 물성에 큰 영향을 주므로 집중적인 연구가 진행되어 왔다⁴⁻¹⁰.

BaTiO₃가 다른 페로브스카이트와 고용체를 형성하면 상전이 온도는 이동하게 되며 유전성이 바뀌는 온도인 Curie 점도 이동한다⁶⁻¹¹. 일반적으로 Curie 점은 양이온의 조성과 밀접한 관계가 있으며, 격자의 정방성에 비례한다고 알려져 있다. 최근에 Igarashi 등은¹⁰ 페로

브스카이트 구조를 가지는 강유전성 물질의 Curie 점은 A-O 결합의 공유결합 에너지에 반비례하며, 그 물질의 생성열과 밀접한 관계가 있음을 밝힌 바 있다. 또한, 순수 BaTiO₃의 경우에도 입자의 크기에 따라 상전이 온도가 변하며, 입자가 작아지면 상전이 온도는 약간 낮아지는 것으로 알려져 있다^{12,13}.

BaTiO₃가 고용체를 형성할 때 나타날 수 있는 또다른 현상은 상전이가 확산되는 현상이다^{7,11,14}. 순수한 BaTiO₃는 상전이가 아주 좁은 일정한 온도 영역에서 급격하게 일어나지만, 고용체는 격자 내부에 상전이 온도가 서로 다른 영역들이 분포하고 있기 때문에 상전이가 넓은 온도 영역으로 확산되어 일어나는 경우가 많다. 이러한 상전이를 확산 상전이라 하며, 그 원인은 주로 조성의 요동과^{15,16} B자리 이온들의 불규칙 배열로¹⁷⁻¹⁹ 알려져 있다.

본 연구에서는 강유전체인 BaTiO₃(BT)에 Pb(Cu_{1/3}Nb_{2/3})O₃(PCN), Ba(Cu_{1/3}Nb_{2/3})O₃(BCN) 및 Sr(Cu_{1/3}Nb_{2/3})O₃(SCN)를 몰분율 0.10까지 치환시킴에 따라 나타나는 Curie 점의 변화와 상전이 확산현상에 대해 XRD, 유전상수 측정, 그리고 DSC로 연구하였다.

2. 실험

각 시편은 일반적인 세라믹 자기 제조방법에 따라 제작하였다. 각 시료 분말은 BaCO₃, SrCO₃, PbO, Cu(CH₃COO)₂·H₂O, Nb₂O₅ 및 BaTiO₃로부터 두 단계에 걸쳐 혼합하였으며, 각 혼합 과정에서는 불밀을 사용하였다. 먼저 각 시약을 PCN, BCN 및 SCN의 조성으로 혼합하고, 500°C에서 15시간 열처리하여 Cu(CH₃COO)₂·H₂O를 CuO로 바꾸었으며, 다시 PCN, BCN 및 SCN 조성들과 BT를 혼합하여 실험에 필요한 시료 분말을 제조하였다.

혼합된 시료 분말은 950°C에서 3시간 동안 하소하였으며, 하소된 분말은 다시 분쇄하여 결합제로 PVA를 2 wt% 정도 첨가하고 1200 kg/cm²의 압력으로 원판형 시편을 성형하였다. 시편 소결 과정에서의 조성변화를 최소화하기 위해 각 시편을 같은 조성의 하소된 분말로 덮은 상태로 소결하였으며, (1-x)BT-xPCN계는 1300°C에서 3시간 동안, (1-x)BT-xBCN계와 (1-x)BT-xSCN계는 1300°C에서 5시간 동안 소결하였다. (1-x)BT-xBCN계와 (1-x)BT-xSCN계의 경우는 소결성이 매우 나쁘기 때문에 소결성을 증가시키기 위해 TiO₂를 3 mol% 과량으로 첨가하여 소결시켰다²⁰.

생성된 상을 확인하고 구조의 변화를 보기 위해 XRD (RIGAKU사 DMAX-IIIb)를 사용하였으며, 미세구조의

변화를 살펴보기 위해 SEM(JEOL사 JSM-35F)으로 소결된 시편의 표면을 조사하였다. 상전이 온도와 상전이 열량 변화를 DSC(DUPONT사 910)로 측정하였으며, 유전상수는 시편의 양면에 은전극을 부착한 후, 실리콘 오일내에서 온도를 증가시키면서, LCR 메타(KOKUYO사 KC-536)로 10 kHz의 주파수에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

BT에 PCN, BCN 및 SCN을 치환시킴에 따른 상온에서의 X-선 회절 패턴들을 Fig. 1~3에 나타냈다. 각 계의 회절 패턴을 보면 PCN, BCN 및 SCN의 몰분율이 증가하더라도 페로브스카이트상이 유지되는 것을 알 수 있다. 그러나 몰분율이 0.10로 증가하면 페로브스카이트 상 이외에 다른 상에 의한 약한 회절선이 나타나는 것을 볼 수 있다. 정방정계일 때 분리되는 회절선들[예를들면 (200)과 (002); (103)과 (301), (310)]을 비교해 보면, PCN, BCN 및 SCN의 몰분율이 증가함에 따라 회절선의 분리가 감소하는 현상을 관찰할 수 있으므로 결정구조의 정방성이 감소하는 것을 알 수 있다. SEM으로 관찰된 입자(grain)의 크기는 BT가 10~20 μm, 0.99BT-0.01

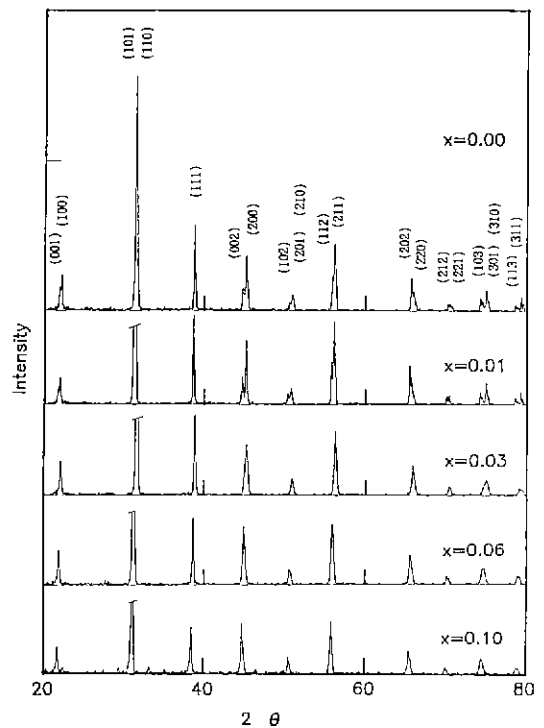


Fig. 1. XRD patterns of (1-x)BT-xPCN ceramics.

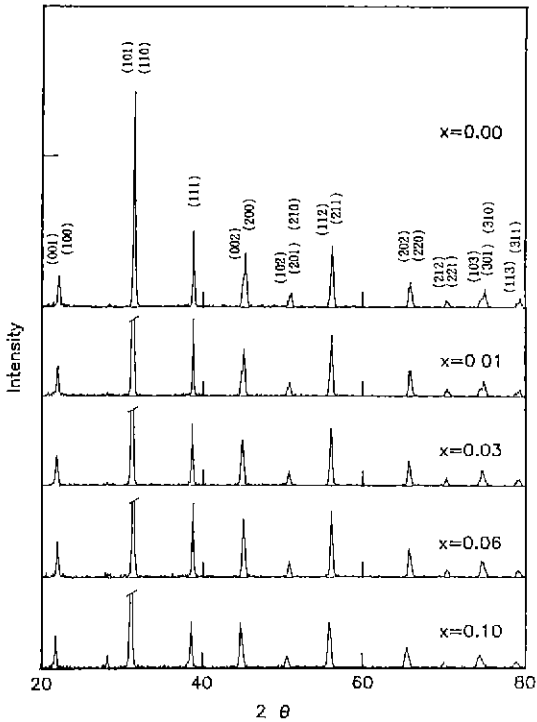


Fig. 2. XRD patterns of (1-x)BT-xBCN + 3 mol% TiO₂ ceramics.

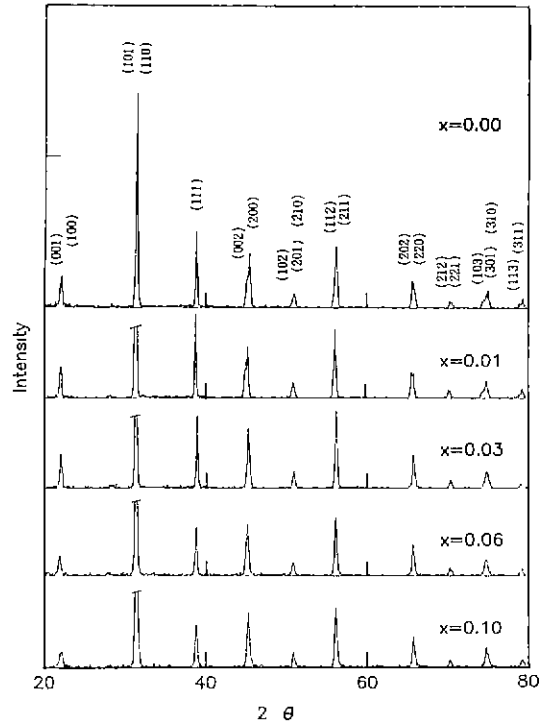


Fig. 3. XRD patterns of (1-x)BT-xSCN + 3 mol% TiO₂ ceramics.

PCN이 5~12 μm, BT+3 mol% TiO₂가 0.5~1.2 μm 정도이며, 나머지 조성들에서는 모두 1 μm 이하였다.

BT의 유전특성은 결정구조와 밀접한 관계가 있으며, 각 상전이는 결정구조의 변화에 기인한다. Curie 점에서는 정방정계에서 입방정계로 결정구조의 변화가 일어나며, 그와 동시에 유전성은 강유전성에서 상유전성으로 변화한다. BT가 정방정계일 때는 TiO₆ 팔면체내의 Ti⁴⁺ 이온이 중심에서 벗어나 어느 한 산소 음이온쪽으로 치우쳐 있기 때문에 자발 분극이 발생하여 강유전성을 나타낸다. 그러나, 온도가 증가하면 격자 내부에 있는 이온들의 열운동이 활발해져 자발 분극과 도메인(domain) 구조를 파괴하기 때문에 강유전성이 바뀌게 된다 따라서 상전이 온도는 결정 격자의 안정도와 밀접한 관계를 가지며, 정방정계의 안정도가 낮아지면 정방정계는 열운동에 의해 쉽게 입방정계로 바뀔 수 있기 때문에 Curie 점은 낮아지고, 반대로 안정도가 증가하면 Curie 점은 높아질 것으로 기대된다.

유전특성을 조사하기 위해서 25~175°C의 범위에서 온도증가에 따른 유전상수의 변화를 측정하였으며 그 결과를 Fig. 4~6에 실었다. PCN, BCN 및 SCN의 물분

율이 0.10을 넘은 경우에는 전기전도도의 증가로 인해 유전상수의 측정이 어려웠으며, 유전손실도 급격하게 증가하였다. 대체로 PCN, BCN 및 SCN의 양이 증가함에 따라 Curie 점은 감소하다가 다시 증가하는 경향을 보였으며, 상전이는 확산되는 경향을 보였다. 조성변화에 따른 Curie 점의 변화를 Fig. 7에 실었다.

TiO₂가 3 mol% 과량으로 첨가된 BT의 Curie 점은 순수 BT보다 3°C 정도 낮아졌다. Kinoshita 등³⁾, Uchino 등¹²⁾ 그리고 Saito 등¹³⁾ BT 입자의 크기가 작을 때 Curie 점은 낮아지는 것으로 보고한 바 있다. 또한, Smyth 등²¹⁾ BT에 TiO₂가 용해되는 정도가 0.1 mol% 이하인 것으로 보고하였으며, BT에 대한 TiO₂의 용해도가 매우 낮기 때문에 과량 첨가된 TiO₂는 주로 입자의 외부에 존재할 것으로 생각된다. 따라서 Curie 점이 낮아지는 이유는 입자크기 효과로 설명할 수 있다. 입자가 큰 경우에는 입방정계에서 정방정계로 전이하면서 발생하는 내부응력(internal stress)이 90° twin이 생성되면서 감소하나, 입자가 작은 경우에는 90° twin의 생성이 어려워 내부응력이 해소되지 않기 때문에¹²⁾, 혹은 입자가 작아지면서 입자 경계에 인접한 불안정한 격자를 형성

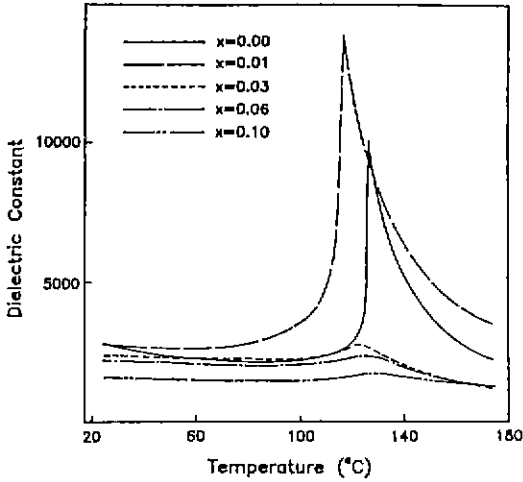


Fig. 4. Temperature dependence of dielectric constants of (1-x)BT-xPCN at 10 kHz.

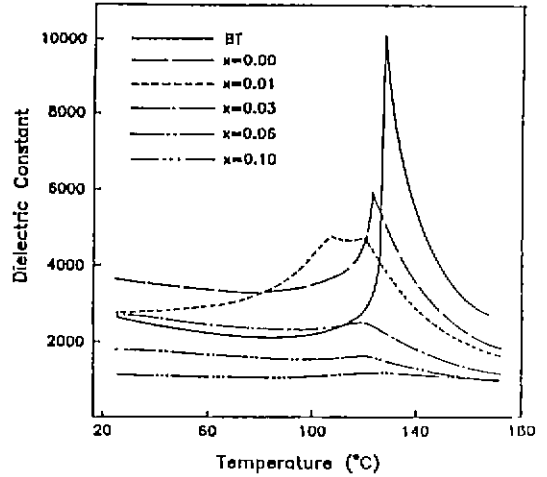


Fig. 6. Temperature dependence of dielectric constants of BT and (1-x)BT-xSCN + 3 mol% TiO₂ at 10 kHz.

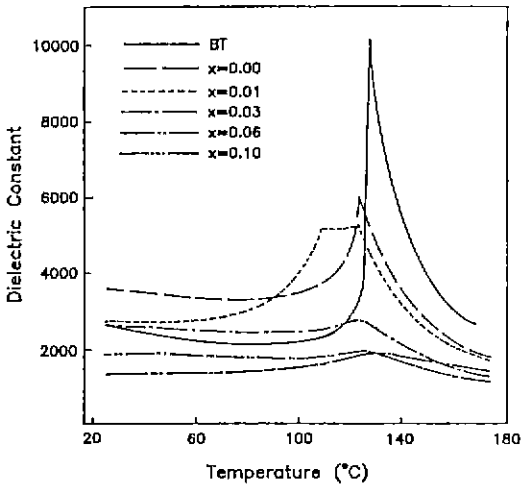


Fig. 5. Temperature dependence of dielectric constants of BT and (1-x)BT-xBCN + 3 mol% TiO₂ at 10 kHz.

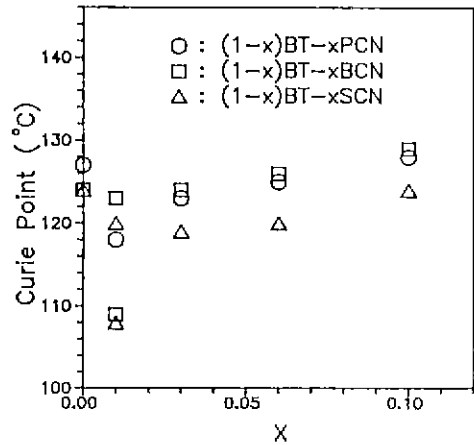


Fig. 7. Variation of Curie point with the mole fractions of PCN, BCN and SCN.

하고 있는 BT의 양이 증가하기 때문이라고 생각된다.

(1-x)BT-xPCN계에 대한 Curie 점의 변화를 보면 몰분율이 증가함에 따라 감소하다가 다시 점차적으로 증가하는 것을 알 수 있다. 그러나 XRD 패턴을 보면 PCN이 치환됨에 따라 격자의 정방성이 감소하기 때문에 Curie 점은 감소해야 할 것으로 기대되나, x=0.03부터는 오히려 증가하는 경향을 보이고 있다. x=0.01에서 일어나는 Curie 점의 감소는 격자의 정방성 감소와 BT의 격자 내부에 크기와 전하가 다른 이온들이 치환되어 들어가면서 발생하는 내부응력이 정방정계의 안정도를

낮추기 때문이라고 생각된다. 그러나 Curie 점이 증가하는 현상은 격자구조의 변화나 내부응력의 증가로는 설명될 수 없으며, BT의 B자리에 치환되어 들어가는 Cu²⁺ 이온의 영향에 기인하는 것으로 추측된다. Cu²⁺ 이온은 팔면체장내에서 Jahn-Teller 일그러짐을 일으키는 이온이므로 CuO₆ 팔면체를 한 축이 늘어난 형태(elongated octahedron)로 안정화시킨다²²⁾. 이러한 일그러진 CuO₆는 그 주위에 있는 Ti를 포함하는 단위 세포들을 정방정계로 안정화시킬 것으로 생각된다. PCN의 몰분율이 증가하면 치환되어 들어가는 Cu²⁺의 양이 증가하기 때문에 상전이 온도는 계속 높아질 것으로 예측된다^{8,22)}.

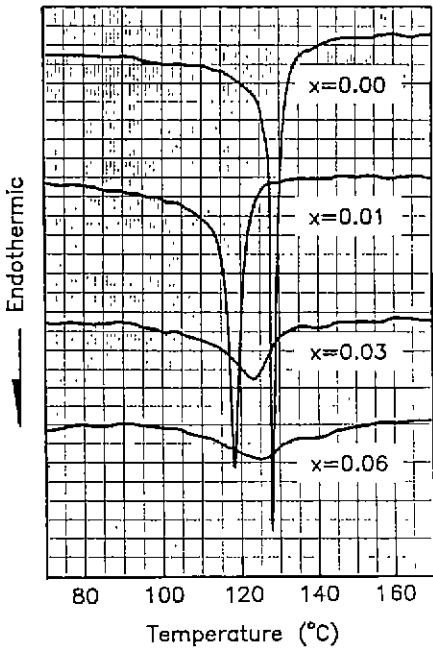


Fig. 8. DSC curves of (1-x)BT-xPCN for tetragonal-to-cubic phase transition.

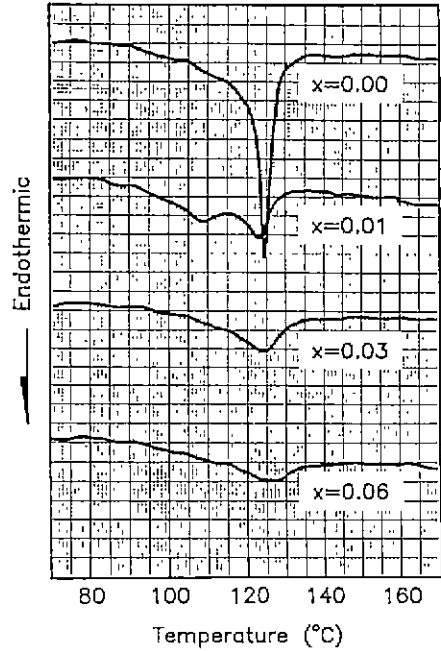


Fig. 9. DSC curves of (1-x)BT-xBCN+3 mol% TiO₂ for tetragonal-to-cubic phase transition.

따라서 (1-x)BT-xPCN계에 대한 Cuire 점의 변화는 PCN의 몰분율이 낮은 영역에서는 내부응력의 영향에 의해 감소하다가, 몰분율이 증가하면서 Cu²⁺에 의한 Jahn-Teller 효과가 내부응력의 영향을 극복하여 다시 증가하는 것으로 설명할 수 있다.

TiO₂가 과량으로 첨가된 (1-x)BT-xBCN계와 (1-x)BT-xSCN계에 대한 Curie 점의 변화는 (1-x)BT-xPCN계와 마찬가지로 몰분율의 증가에 따라 감소하다가 증가하는 경향을 나타내고 있으며, (1-x)BT-xPCN계와 마찬가지로 내부응력과 Cu²⁺의 Jahn-Teller 효과로 설명할 수 있다. 그러나 (1-x)BT-xPCN계와는 달리 x=0.01에서 두 개의 상전이 가 점진적인 유전상수의 봉우리를 보이고 있다(Fig. 5, 6). Fig. 2와 Fig. 3의 X-선 회절 패턴을 보면 회절선이 무디어지긴 하였으나 한 개의 상을 보이고 있으므로, 결정구조는 거의 동일하지만 Curie 점이 다른 두 상이 공존하는 것으로 추측할 수 있다. 그리고 (1-x)BT-xBCN계의 Curie 점들이 (1-x)BT-xSCN계보다 높는데, 이것은 이온반경이 다른 Sr²⁺ 이온이 BT의 Ba²⁺를 치환하면서 내부응력을 증가시키거나, Curie 점은 낮은 SrTiO₃가 형성되기 때문으로 생각된다.

또한 Fig. 4~6의 유전상수 봉우리의 모양을 살펴보면, 대체로 PCN, BCN 및 SCN의 몰분율이 증가함에 따라

상전이는 확산되어가는 경향을 보인다. 상전이가 확산되는 것은 유전체의 격자 내부에 다른 이온들이 치환되어 들어오며 따라 격자의 균질도가 감소하면서 조성의 요동이 발생하여 안정도가 조금씩 다른 작은 영역들이 형성되기 때문이다^{15,16,23}. 안정도가 다른 작은 영역들은 상전이 온도가 서로 다르기 때문에, 고용체의 상전이 온도는 넓은 범위에 분포되며 명확한 상전이 현상은 사라지게 된다고 판단된다.

확산 상전이 현상을 자세히 살펴보기 위해 DSC를 사용하여 (1-x)BT-xPCN계와 (1-x)BT-xBCN계에 대해 상전이 온도와 엔탈피 변화를 측정하였으며, 그 결과를 Fig. 8과 9에 실었다. DSC로부터 측정된 상전이 온도는 유전상수 측정으로부터 관찰된 Curie 점과 상당히 잘 일치함을 확인할 수 있으며, (1-x)BT-xBCN계의 x=0.01에서는 유전상수 측정에서 나타난 봉우리 겹침 현상과 마찬가지로 두 개의 흡열 봉우리가 겹쳐서 나타나고 있다. 또 상전이 흡열 봉우리의 크기는 몰분율이 증가함에 따라 감소하는 경향을 보이고 있으며, 이것은 확산 상전이가 일어날 때 나타나는 일반적인 현상이다^{11,17,18}. 상전이가 확산되는 것은 조성의 요동에 의해 정방정계에서 입방정계로의 구조변화가 명확하게 일어나지 않는데 그 원인이 있다고 알려져 있다.

4. 결 론

1) 상온에서 BaTiO₃에 PCN, BCN 및 SCN이 치환됨에 따라 정방정계의 정방성은 감소하였으며, 결정구조의 정방성과 상전이 온도의 변화와는 무관하였다.

2) 물분율의 증가에 따른 Curie 점의 변화는 다른 이온들이 격자 내부에 치환됨에 따라 발생하는 내부응력과 Cu²⁺에 의한 Jahn-Teller 일그러짐의 영향으로 감소하다가 증가하는 경향을 보였다.

3) 또한, BT의 상전이는 PCN, BCN 및 SCN의 물분율이 증가함에 따라 조성의 요동 때문에 점차적으로 확산되는 현상이 나타났다.

4) (1-x)BT-xBCN계와 (1-x)BT-xSCN계에서는 x = 0.01일 때 두 개의 상전이가 겹친듯한 형태의 유전상수 봉우리가 나타났다.

감사의 글

본 연구는 1991년도 한국과학재단 목적기초연구비의 일부에 의해 이루어졌으므로 당국에 감사를 표한다.

REFERENCES

1. W.P. Mason and B.T. Matthias, "Theoretical Model for Explaining the Ferroelectric Effect in Barium Titanate," *Phys. Rev.*, **74**(11), 1622-1636 (1948).
2. G. Shirane and A. Taketa, "Transition Energy and Volume Change at Three Transitions in Barium Titanate," *J. Phys. Soc. Japan*, **7**(1), 1-4 (1952).
3. K. Kinoshita and A. Yamaji, "Grain-Size Effects on Dielectric Properties in Barium Titanate Ceramics," *J Appl. Phys.*, **47**(1), 371-373 (1976).
4. O. Saburi, "Properties of Semiconductive Barium Titanates," *J. Phys. Soc. Japan*, **14**(9), 1159-1174 (1959).
5. M. Kuwabara, S. Suemura and M. Kawahara, "Preparation of High-Curie-Point Barium-Lead Titanates and Their PTCR Characteristics," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **64**(10), 1394-1398 (1985).
6. H. Ihrig, "The Phase Stability of BaTiO₃ as a Function of Doped 3d Elements: an Experimental Study," *J Phys C*, **11**, 819-827 (1978).
7. J.M. Herbert, "Ceramic Dielectrics and Capacitors," Gordon and Breach Science Publishers, New York, 1985.
8. S.M. Neirman, "The Curie Point Temperature of Ba (Ti_{1-x}Zr_x)O₃ Solid Solutions," *J. Mater. Sci.*, **23**, 3973-3980 (1988).
9. K. Igarashi, K. Koumoto, H. Yanagida and M. Shirasaki, "Curie Point of Perovskite-Type Oxides Containing Bivalent Ions of the 4th Period in the B-Site," *J. Mater. Sci.*, **23**, 2517-2520 (1988).
10. K. Igarashi, K. Koumoto and H. Yanagida, "Ferroelectric Curie Points at Perovskite-Type Oxides," *J. Mater. Sci.*, **22**, 2828-2832 (1987).
11. D. Hennings, A. Schnell and G. Simon, "Diffuse Ferroelectric Phase Transitions in Ba(Ti_{1-y}Zr_y)O₃ Ceramics," *J. Am Ceram. Soc.*, **65**(11), 539-544 (1982).
12. K. Uchino, E. Sadanaga and T. Hirose, "Dependence of the Crystal Structure on Particle Size in Barium Titanate," *J. Am Ceram. Soc.*, **72**(8), 1555-1558 (1989).
13. A. Hamano, T. Atake and Y. Saito, "Successive Phase Transitions of BaTiO₃ Ceramics Synthesized by Powder-Calcination," *Int. J. High Technology Ceramics*, **4**, 41-50 (1988).
14. A. Halliyal, U. Kumar, R.E. Newnham and L.E. Cross, "Stabilization of the Perovskite Phase and Dielectric Properties of Ceramics in the Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})-BaTiO₃ System," *Am Ceram. Soc Bull.*, **66**(4), 471-676 (1987).
15. V.A. Isupov, "Causes of Phase-Transition Broadening and the Nature of Dielectric Polarization Relaxation in Some Ferroelectrics," *Soviet Physics-Solid State*, **5** (1), 136-140 (1963).
16. B.N. Rolvo, "Effect of Composition Fluctuations on Unsharp Ferroelectric Phase Transitions," *Soviet Physics-Solid State* **6**(7), 1676-1678 (1965).
17. N. Setter and L. E. Cross, "The Contribution of Structural Disorder to Diffuse Phase Transitions in Ferroelectrics," *J Mater. Sci.*, **15**, 2478-2482 (1980).
18. C.G.F. Stenger and A.J. Burggraaf, "Order-Disorder Relations in the Ferroelectric Perovskites Pb(Sc_{1/3}Nb_{2/3})O₃ and Pb(Sc_{1/3}Ta_{2/3})O₃," *Phys. Stat. Sol (a)*, **61**, 653-664 (1980).
19. N. Setter and L.E. Cross, "The Role of B-Site Cation Disorder in Diffuse Phase Transition Behavior of Perovskite Ferroelectrics," *J Appl. Phys.*, **51**(8), 4356-4360 (1980).
20. H.-J. hagemann and H. Ihrig, "Valence Change and Phase Stability of 3d-Doped BaTiO₃ Annealed in Oxygen and Hydeogen," *Phys Rev. B*, **20**(9), 3871-3878 (1979).
21. R.K. Sharma, N.-H. Chan and D.M. Smyth, "Solubility of TiO₂ in BaTiO₃," *J Am Ceram. Soc.*, **64**(8), 448-451 (1981).
22. T. Sakudo, "Effect of Iron Group Ions on the Dielectric Properties of BaTiO₃ Ceramics," *J. Phys. Soc Japan*, **12**, 1050 (1957).
23. G. Smolensky, "Ferroelectrics with Diffuse Phase Transition," *Ferroelectrics*, **53**, 129-135 (1984).