

BaTiO₃에서 Cd₅(PO₄)₃Cl의 첨가로 인한 Curie 온도변화

김 광 철[†]

[†]한국기술교육대학교 교양학부

Variation of the Curie Temperature in BaTiO₃ Doping Cd₅(PO₄)₃Cl

Gwang Chul Kim[†]

[†]School of Liberal Arts, Korea University of Technology and Education

ABSTRACT

(1-x)BaTiO₃ + (x)Cd₅(PO₄)₃Cl ceramics were prepared by the conventional ceramic technique, i.e., solid state reaction at high temperature. The concentration of Cd₅(PO₄)₃Cl was varied from 0.01 to 0.15 mole fraction. In order to study the phase transitions of our ceramics, the Raman scattering spectra were measured as functions of concentration x and temperature. It was found that the soluble limit of Cd₅(PO₄)₃Cl in BaTiO₃ was the x=0.05 composition and BaTiO₃ phase disappeared above x=0.10. A new phase identified as Ba₄Ti₃P₂O₁₅ was detected in all samples of our compositions. The Curie temperature shifts up to 130°C as the concentration x increases from zero to 0.05 and shift down to 95°C as further increases to 0.08. For the increase of the Curie temperature, it is suggested that it can result from the inhibition of displacement of Ti⁴⁺ in the distorted octahedron due to well dispersed Ba₄Ti₃P₂O₁₅ and Cd₅(PO₄)₃Cl phase.

Key Words : English Key Word: Curie temperature, Raman scattering spectroscopy, ferroelectric, phase transition

1. 서 론

BaTiO₃는 범용의 유전체 물질 중에서 화학적 및 역학적으로 안정되어 있으므로 유전적 특성을 이용하는 소자에 다양한 형태로 응용되고 있다. 특별히 PDP전극의 유전체 층, EL (electroluminescence) 디바이스의 절연 층 그리고 강유전성 후막으로 사용되고 있다. BaTiO₃는 강유전 -상유전 상전이 온도인 Curie 온도가 110°C 부근이기 때문에 그 이상의 온도 상승에서는 유전특성이 소멸된다. 따라서 이 Curie 온도의 영역이 고온으로 확장됨에 따라 고온 응용 범위를 넓혀갈 수 있다. 이를 달성하기 위하여 Pb²⁺, Ca²⁺ 등의 이온들을 BaTiO₃의 Ba²⁺ 자리에 치환시키는 방법과 분자 자체를 불순물로 첨가하는 연구들이 시도되었다[1-3]. Perovskite 형 구조인 BaTiO₃는 110°C 이상에서는 입방정계(cubic, O_h)를 가지며, 110°C 이하에서 0°C까지는 정방정계 (tetragonal, C_{4v}) 그리고 -70°C이하에서는

능방정계 (rhombohedral, C_{3v})를 가진다. 불순물로 첨가된 Cd₅(PO₄)₃Cl는 chlorapatite 군에 속하는 물질로서 상온에서 육방정계에 속하는 공간 군 p6₃/m을 가지며, 약 700°C 근방에서 P6₃/mcm로 상전이 한다 [4].

BaTiO₃ - Cd₅(PO₄)₃Cl 계에 대한 연구는 분자상태의 Cd₅(PO₄)₃Cl를 BaTiO₃에 첨가하여 응용 가능한 온도 영역을 BaTiO₃의 Curie 온도 이상으로 상승 시켜 일정한 강유전적 특성을 얻는 것이다[5]. BaTiO₃의 온도에 따른 상전이 형태가 1차 상전이에서 Cd₅(PO₄)₃Cl의 첨가로 인하여 혼합 상전이(diffuse phase transition)로 변화하며, Curie 온도 이상의 영역까지 안정된 유전상수 값을 가지는 현상이 유전상수 측정 결과에서 나타났다[6].

본 연구에서는 BaTiO₃ - Cd₅(PO₄)₃Cl 계의 세라믹에 대한 상온의 Raman 스펙트럼에서 BaTiO₃ Cd₅(PO₄)₃Cl, Ba₄Ti₃P₂O₁₅ 의 Raman mode를 결정한다. 그리고 온도에 따른 Raman 산란 스펙트럼을 통하여 나타나는 Raman mode들의 변화를 분석하여 Cd₅(PO₄)₃Cl첨가량에 따른 BaTiO₃의 Curie 온도 변화와 그 원인을 고찰한다.

[†]E-mail : kim@kut.ac.kr

2. 실험방법

2.1. 시료제작

Cd₅(PO₄)₃Cl은 H₃PO₄와 CdCl₂를 900°C에서 6시간 동안 합성하였으며 XRD로 확인 하였다. 합성된 Cd₅(PO₄)₃Cl의 x mole을 (1-x) mole의 BaTiO₃에 첨가하여 x=0.03, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.09, 0.10, 0.15인 8개의 세라믹을 제조하였다. 세라믹은 균일하게 혼합된 분말을 800°C에서 6시간 하소한 후에 200 kg중/cm²의 압력으로 직경 1 cm의 원통 형태로 성형하였다. 이 펠렛을 1100°C로 24시간 동안 1차 소결하였으며, 다시 잘게 부수어서 성형하여 같은 조건으로 4차례 반복 하였다.

2.2. 측정

Raman 산란 실험은 후광산란 배치(back scattering geometry)로 측정하였으며, 여기에서 사용한 기기들은 Spex Ramalog 1400 spectrometer, RCA 31034 photomultiplier tube와 photon counting electronics 등 이다. 그리고 여기 광은 Ar⁺ laser(Spectra Physics 164)의 5145Å 선을 사용하였다. 온도에 따른 Raman 스펙트럼은 여기 광 및 산란 광이 투과할 수 있는 전기로 내에서 시료를 고정시키고 온도 변화에 따라 측정 되어졌다. 실험장치의 개략도는 Fig. 1에서 보여준다.

3. 결과 및 논의

상온에서 BaTiO₃는 정방정계를 가지므로 격자진동은 A₁, E, B₁ mode이다. A₁ mode는 c 혹은 z 축 편극에 대하여 적외선 활성이며, E mode는 a 혹은 x, y축 편극에 대하여 활성이다. 반면에 B₁ mode는 적외선 불활성이다. 그러나 이들 3개의 mode들은 Raman 활성

$$\alpha [A_1(z)] = \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{pmatrix} \quad \alpha [b_1] = \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & -c & 0 \\ 0 & 0 & b \end{pmatrix}$$

$$\alpha [E(x)] = \begin{pmatrix} 0 & 0 & d \\ 0 & 0 & 0 \\ d & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \alpha [E(y)] = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & d \\ 0 & d & 0 \end{pmatrix}$$

이다. 각 mode 들은 다음과 같은 편극 tensor로 주어진다[7].

여기에서 x, y, z는 광편극 축이다. A₁과 E mode는 종광학(LO)과 횡광학(TO) mode로 분리 된다. 그러므로 BaTiO₃의 정방정계는 A₁(TO), A₁(LO), E(TO), E(LO) mode들이 존재한다.

불순물로 첨가된Cd₅(PO₄)₃Cl은 상온에서 p6₃/m의 공간 군을 가진다. 이 구조에서는 12개의 A_g mode를 이론적으로 예측하였으나, 실험 결과는 16개의 A_g mode가 나타났다[5]. 이는 혼합 편극으로 인하여 낮은 파수의 Raman mode가 더 나타난 것으로 해석되었다.

(1-x)BaTiO₃ + (x)Cd₅(PO₄)₃Cl 세라믹의 x=0.03, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.09, 0.10, 0.15에 대한Raman 스펙트럼을 Fig. 2에서 보여준다. 여기에서는 산란강도가 가장 큰 520 cm⁻¹ mode를 중심으로 340 cm⁻¹부터 790 cm⁻¹까지 나타내었다. x=0.03과 0.05에서 5개의 mode중 산란 강도가 가장 큰 520 cm⁻¹ mode는 BaTiO₃의 A₁(z)TO mode이며, 720 cm⁻¹와 470 cm⁻¹ mode도 역시 BaTiO₃의 A₁(z)LO mode이다[7]. 394 cm⁻¹와 410 cm⁻¹에서 약한 산란 강도를 가지는 2개의 mode는Cd₅(PO₄)₃Cl의 Raman mode들이 아니므로 XRD 분석 결과 Ba₄Ti₃P₂O₁₅의 Raman mode이다. x=0.06에서부터 Cd₅(PO₄)₃Cl의 A_g mode가 나타나기 시작하며, x=0.07, 0.08, 0.09로 갈수록 이들 mode의 산란 강도는 점점 커진다. x=0.10부터 BaTiO₃의 Raman mode들은 완전히 없어지며 Cd₅(PO₄)₃Cl와 Ba₄Ti₃P₂O₁₅ mode 만 존재한다. 이들 Raman 스펙트럼을 분석한 결과로부터 x=0.05까지 [BaTiO₃]와 [Ba₄Ti₃P₂O₁₅]의 두 개의 상이 존재한다. 새로운 화합물상인 Ba₄Ti₃P₂O₁₅는 BaTiO₃에 Cd₅(PO₄)₃Cl가 분해되어 생겼으며, 이 분해 과정에서 Cd이온이 BaTiO₃의 Ba 혹은 Ti 자리에 치환되지 않는다. x=0.06부터 0.09까지는 [BaTiO₃], [Ba₄Ti₃P₂O₁₅], [Cd₅(PO₄)₃Cl]의 3개 상이 존재한다. 여기에서 불순물 Cd₅(PO₄)₃Cl과 새로운 화합물인 Ba₄Ti₃P₂O₁₅는 BaTiO₃ 세라믹에서 자발분극 간의 상호작용에 영향을 미쳐 강유전적 특성 및 상전이 현상에서 변화를 초래한다. x=0.10 이상에서는 [Ba₄Ti₃P₂O₁₅]와 [Cd₅(PO₄)₃Cl]의 2개의 상이 존재하며 [BaTiO₃]상은 사라졌다. 이 현상은 두 불순물

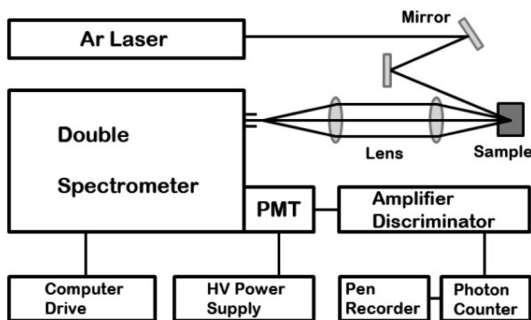


Fig. 1. Schematic Diagram of Raman scattering measurement.

Ba₄Ti₃P₂O₁₅와 Cd₅(PO₄)₃Cl의 농도가 증가함에 따라 BaTiO₃에서 쌍극자 상호작용이 급격히 감소하여 [BaTiO₃]상이 나타나지 않는 것으로 설명된다. 그러므로 (1-x)BaTiO₃ + (x) Cd₅(PO₄)₃Cl 세라믹의 강유전-상유전 상전이는 x=0.09와 0.10사이에 존재한다.

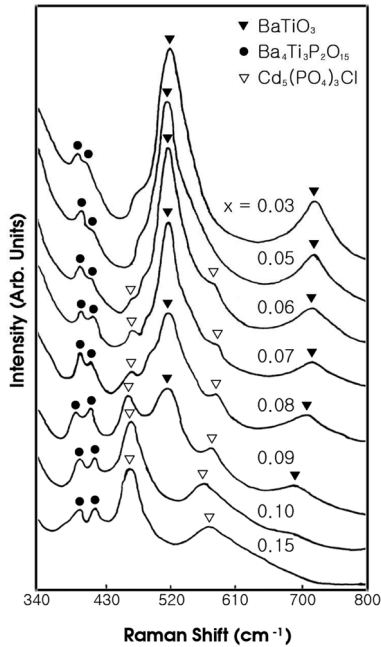


Fig. 2. The Raman spectra of (1-x)BaTiO₃ + (x) Cd₅(PO₄)₃Cl ceramics at room temperature.

BaTiO₃의 Curie 온도는 상유전상에서 강유전상으로 상전이되는 온도로서 결정구조는 입방정계(O_h)에서 정방정계(C_{4v})로 변화한다. Curie 온도 이상에서 존재하는 입방정계는 단위세포(unit cell) 당 5개의 원자를 가지므로 15개의 자유도가 존재한다. 이 자유도는 O_h 점군의 기약 표현(irreducible representation)인 4F_{1u} + 1F_{2u}로 표현된다. F_{1u} mode 중 1개는 음향분지(acoustical branch)이고, 나머지 3F_{1u} + 1F_{2u}는 광학분지(optical branch)이다. F_{1u}와 F_{2u} mode는 Raman 불활성이기 때문에 Curie 온도 이상의 입방정계에서 Raman 효과가 나타나지 않는다[8]. 입방정계가 강유전상인 정방정계로 변환됨에 따라 입방정계의 F_{1u} mode는 A₁ + E mode로 그리고 F_{2u} mode는 B₁ + E mode로 분리 된다. 그러므로 Curie 온도를 기점으로 한 BaTiO₃의 상전이(O_h⇒C_{4v})는 기약표현 3F_{1u}(optical) + 1F_{2u}(optical) + 1F_{1u}(acoustic)에서 3A₁(optical) + 1B₁(optical) + 4E(optical) + A₁(acoustic) + 1E(acoustic)로 변화한다.

Fig. 3은 BaTiO₃세라믹의 온도 변화에 따른 Raman 스펙트럼이다. 여기에서는 파수 200 cm⁻¹ 이상에서 나타나는 산란강도가 큰 mode들에 중점을 두었다. 상온 스펙트럼에서 267 cm⁻¹ mode는 A₁(z)TO, 305 cm⁻¹는 E(x)TO, 470 cm⁻¹는 A₁(z)LO, 520 cm⁻¹는 A₁(z)TO, 720 cm⁻¹는 A₁(z)LO이다. 이 중에서 267 cm⁻¹과 520 cm⁻¹ mode는 Curie 온도 이상인 150°C에서도 존재함을 볼 수 있다. 이 현상은 BaTiO₃의 단결정에서도 관측되었다[8]. 그러나 나머지 mode들은 102°C와 111°C 사이에서 사라지는 것을 볼 수 있다. 이 현상으로부터 BaTiO₃세라믹의 Curie 온도는 110°C 근방이라는 것을 알 수 있다. Fig. 4는 0.95BaTiO₃ + 0.05Cd₅(PO₄)₃Cl 세라믹의 온도 변화에 따른 Raman 스펙트럼이다. 상온 스펙트럼에서 BaTiO₃와 Ba₄Ti₃P₂O₁₅의 Raman mode가 나타난다. 온도가 상승함에 따라 BaTiO₃의 305 cm⁻¹, 479 cm⁻¹, 720 cm⁻¹ mode는 점점 약해지다가 125°C와 135°C 사이에서 사라지는 것을 볼 수 있다. 이 현상에서 Curie 온도가 125°C에서 135°C 사이라는 것을 알 수 있다. 이 온도는 순수한 BaTiO₃의 Curie 온도보다 20°C정도 상승하였다. 이와 같이 Curie 온도가 상승하는 현상은 새로운 화합물인 Ba₄Ti₃P₂O₁₅가 BaTiO₃의 8면체에서 Ti⁴⁺이온의 변위를 방해하기 때문에 발생할 것이다. Fig. 5는 0.92BaTiO₃ + 0.08Cd₅(PO₄)₃Cl 세라믹

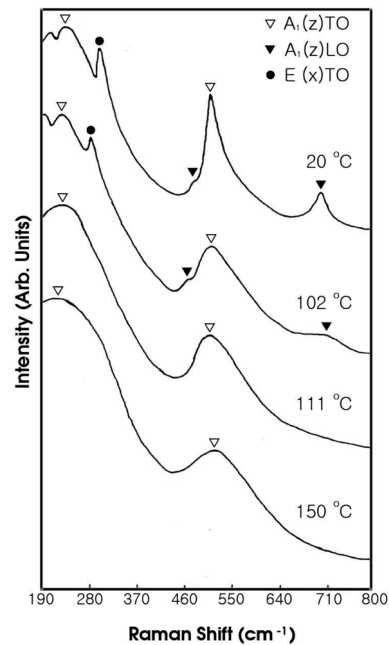


Fig. 3. The Raman spectra of BaTiO₃ ceramics at 20°C, 102°C, 111°C, and 150°C.

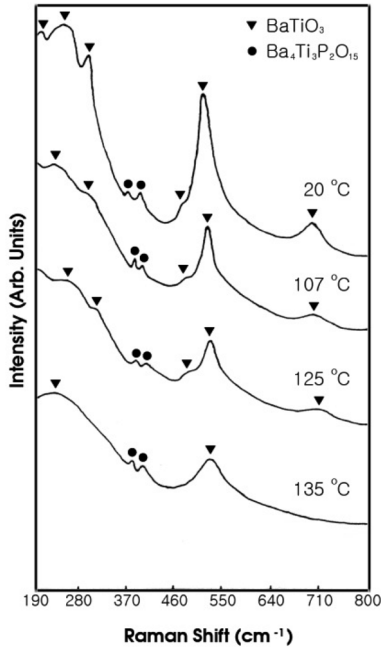


Fig. 4. The Raman spectra of 0.95BaTiO₃ + 0.05Cd₅(PO₄)₃Cl ceramics at 20°C, 107°C, 125°C, and 135°C.

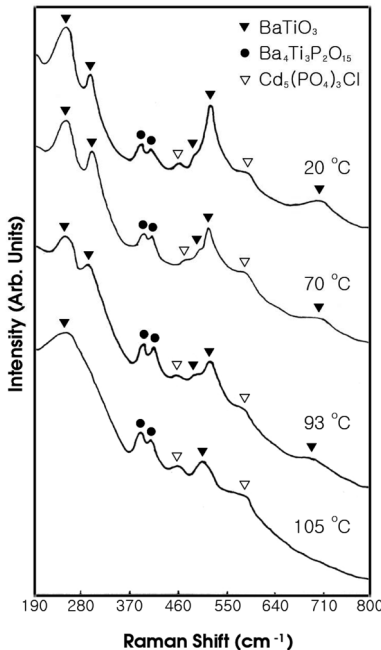


Fig. 5. The Raman spectra of 0.92BaTiO₃ + 0.08Cd₅(PO₄)₃Cl ceramics at 20°C, 70°C, 93°C, and 105°C.

의 온도 변화에 따른 Raman 스펙트럼이다. [BaTiO₃], [Cd₅(PO₄)₃Cl], [Ba₄Ti₃P₂O₁₅]의 3개 상이 존재하며,

Curie 온도는 93°C 와 105°C사이에 있다. 왜냐하면 BaTiO₃의 mode 중 270 cm⁻¹와 520 cm⁻¹ 를 제외한 나머지 mode 들이 이 온도 구간에서 사라지기 때문이다. 그러므로 0.92BaTiO₃ + 0.08Cd₅(PO₄)₃Cl 세라믹의 Curie 온도는 순수한 BaTiO₃보다 15°C 정도 하강 한다. 이 현상은 강유전 물질이 아닌 Cd₅(PO₄)₃Cl와 Ba₄Ti₃P₂O₁₂에 의하여 BaTiO₃의 쌍극자 간의 평균거리가 증가함에 따라 서로의 상호작용이 감소하기 때문에 발생할 것이다. 이와 같은 현상은 BaTiO₃·Co, Ba(Ti_{1-x}Zr_x)O₃에서도 관측되었다[9,10].

(1-x)BaTiO₃ + (x)Cd₅(PO₄)₃Cl세라믹에 대한 Curie 온도를 Table 1에서 나타내었다.

Table 1. Curie temperatures of (1-x)BaTiO₃ + (x) Cd₅(PO₄)₃Cl ceramics.

Composition	Curie Temperature
x=0	110°C
x=0.03	128°C
x=0.05	130°C
x=0.06	124°C
x=0.08	95°C

4. 결 론

(1-x)BaTiO₃ + (x)Cd₅(PO₄)₃Cl세라믹에 대한 Raman 스펙트럼을 분석하여 BaTiO₃에서 Cd₅(PO₄)₃Cl의 가용성한계는 x=0.05이다. x=0.09와 0.10 사이에 Cd₅(PO₄)₃Cl 첨가량에 따른 강유전-상유전 상전이 점이 존재한다.

Ba₄Ti₃P₂O₁₅의 Raman mode는 394 cm⁻¹와 410 cm⁻¹의 약한 산란 강도를 가지는 2개의 mode임을 관측하였다. 온도 변화에 따른 Raman 스펙트럼에서 BaTiO₃의 267 cm⁻¹와 520 cm⁻¹ mode는 정방정계에서 입방정계로 상전이됨에 따라 선택율을 따르지 않는다는 사실을 확인 하였으며, 그 외의 BaTiO₃에 mode들은 Curie 온도 이상에서 사라짐을 볼 수 있었다.

x=0.05에서 Curie 온도는 순수한 BaTiO₃에 비하여 20°C 정도 상승하였으며, 이 효과는 Ba₄Ti₃P₂O₁₅가 BaTiO₃의 8면체에서 Ti⁴⁺이온의 변위를 방해하기 때문에 발생할 것이다. x=0.08에서 Curie 온도는 순수한 BaTiO₃에 비하여 15°C 정도 하강하였으며, 이 효과는 Cd₅(PO₄)₃Cl와 Ba₄Ti₃P₂O₁₂에 의하여 BaTiO₃의 쌍극자 간의 평균거리가 증가함에 따라 서로의 상호작용이 감소하기 때문에 발생할 것이다.

감사의 글

이 논문은 한국기술교육대학교 교육연구 진흥비 지원 프로그램의 지원에 의하여 수행되었음.

참고문헌

1. H. Ikushima, "Electron Spin Resonance of Mn²⁺ in BaTiO₃ Single Crystal," J. of The Physical Society of Japan, Vol. 21, pp. 1866-1872, 1966.
2. L. Benguigui and Y. Beaucamps, "Tricriticality in Co-doped BaTiO₃," Physical Review B, Vol.23, pp. 5866-5870, 1981.
3. A. Chen and Y. Zhi, "Dielectric Properties and Defect Structure in Lanthanum Doped SrTiO₃ Ceramics," J. Applied Physics, Vol. 71, pp. 6025-6028, 1992.
4. G. C. Kim, H. K. Kim, and H. L. Park, "Miscibility of Cd₅(PO₄)₃Cl in BaTiO₃," J. of Materials Science Letters, Vol. 8, pp. 279-280, 1989.
5. H. L. Park and M. S. Jang, "Phase Transition in Cadmium Chlorapatite [Cd₅(PO₄)₃Cl]," Solid State Communication, Vol. 48, pp. 109-110, 1983.
6. H. L. Park, G. C. Kim, H. K. Kim, and S. W. Shin, "Study on the Temperature Dependent Dielectric Constant of the BaTiO₃-Cd₅(PO₄)₃Cl System" Physica Status Solidi (a), Vol. 119, pp. 177-180, 1990.
7. M. DiDomenico, Jr., S. H. Wemple, S. P. Porto, and R. P. Bauman, "Raman Spectrum of Single-Domain BaTiO₃," Physical Review, Vol. 174, pp. 522-530, 1968.
8. A. Pinczuk, W. Taylor, E. Burstein, and I. Lefkowitz, "The Raman Spectrum of BaTiO₃," Solid State Communication, Vol. 5, pp. 429-433, 1967.
9. D. Hennings, A. Schnell, and G. Simon, "Diffuse Ferroelectric Phase Transitions in Ba(Ti_{1-y}Zr_y)O₃ Ceramics," J. of the American Ceramic Society, Vol. 65, pp. 539-544, 1982.
10. C. J. Kang, G. C. Kim, H. L. Park, M. S. Jang, and H. K. Kim, "A Study of the Phase Transition in BaTiO₃ : Co Ceramics by Heat Capacity Measurement" J. of the Korean Physical Society, Vol. 21, pp. 216-218, 1988.

접수일: 2011년 2월 25일, 심사일: 2011년 3월 9일,
 게재확정일: 2011년 3월 15일