

질산납과 사염화티탄으로부터 제조된 공침물의 결정화

최병철·이문호

영남대학교 금속공학과

Crystallization of Coprecipitates Prepared from Lead Nitrate and Titanium Tetrachloride

Byung-Cheul Choi and Moon-Ho Lee

Department of Metallurgical Engineering, Yeungnam University

초 록 공침법으로 제조된 비정질 $PbTiO_3$ 전구체의 결정화거동과 구조적 변화를 XRD, 라만스펙트럼, TEM, RDF 등으로 조사하였다. 전구체는 이온안정제로 H_2O_2 혹은 NH_4NO_3 를 사용하여 제조된 질산납과 사염화티탄의 혼합수용액으로부터 $45^\circ C$, pH 9에서 제조되었다.

이온안정제로 H_2O_2 를 사용한 경우보다 NH_4NO_3 를 사용하여 제조된 공침물이 더 낮은 온도에서 결정화가 시작되며 결정화의 활성화에너지도 더 작은 값을 가진다. 비정질의 공침물은 transient phase를 거쳐 결정 $PbTiO_3$ 로 변태된다. 비정질 상태의 평균 원자간거리는 열처리온도의 증가에 따라 감소한다.

Abstract The crystallization behavior and structural change of amorphous $PbTiO_3$ precursors prepared by coprecipitation method were investigated by XRD, Raman spectra, TEM, and RDF. The precursors were prepared at $45^\circ C$ and pH of 9 from a mixed solution of lead nitrate and titanium tetrachloride derived using H_2O_2 or NH_4NO_3 as an ion stabilizer.

The activation energy and temperature for crystallization of the coprecipitate prepared using NH_4NO_3 as an ion stabilizer were lower than that derived from the solution containing H_2O_2 stabilizer. The amorphous coprecipitate transformed to transient phase and then to crystalline $PbTiO_3$. Average interatomic distances of amorphous states decreased with increasing heat-treatment temperature.

1. 서 론

세라믹 산화물의 습식화학적 제조에 관한 연구가 최근에 증가하고 있다. 용액중에서 화학반응을 이용하는 졸-겔(sol-gel)법과 공침(coprecipitation)법으로 세라믹 분말을 제조할 경우에는 전통적인 공정기술에 비하여 고순도, 화학조성의 용이한 조절, 균일 조성, 재료 성질의 향상, 낮은 공정온도 등의 잇점이 있다. 그러나 알콕사이드를 주로 사용하는 졸-겔법은 조절이 어려운 많은 공정변수들을 가지며, 특히 복잡한 알콕사이드 용액의 상태는 매우 불안정하고 반응시간이 길며, 복잡한 화학반응을 일으키는 유기용매 및 촉매를 사용해야 하는 단점을 가진다. 반면에 공침법은 금속염이나 염화물을 주로 사용하므로 졸-겔

법에 비해 비교적 적은 공정변수를 가진다¹⁾.

$PbTiO_3$ 는 다른 종류의 ABO_3 계 강유전체에 비해 유전율은 다소 낮지만 큐리온도가 높고, 물성의 경시변화가 작기 때문에 고온 고주파용 압전재료로 사용되며, 또한 초전성(pyroelectricity)이 우수하므로 적외선 센서 재료로도 주목을 받고 있다.

순수한 $PbTiO_3$ 는 공침법에 의하여 비정질 상태로 제조될 수 있는데, 비정질 $PbTiO_3$ 를 $450\sim 600^\circ C$ 에서 열처리하여 결정 $PbTiO_3$ 로 제조할 수 있다. 이때의 결정화과정은 시차열분석, 라만 분광분석, 유전 특성 측정 등을 이용하여 연구되어 왔다^{2,3)}. 결정화 온도는 등속승온 중에 시차열분석 곡선상에서 발열 peak로 나타난다. 승온시에 비정질 $PbTiO_3$ 는 평형 상태가 아니며, 안정한 결정 상태로 구조적

변화를 일으킨다. 이때에 다수의 선행 연구자들이 서로 다른 중간 천이상 혹은 준안정상의 존재를 주장하였다^{2,4,5}). 본 연구자들은 졸-겔 및 공침법으로 제조된 $PbTiO_3$ 분말에 대하여 결정화 온도와 입도 및 형상변화를 조사한 바 있는데^{6,7}), 전구체 제조에 사용된 원료와 제조 공정 등에 따라 서로 다른 결정화거동을 나타내었다. 그러므로 원료 및 제조공정 등에 의해 좌우되는 전구체의 특성이 결정화거동에 영향을 미치는 주 인자임을 알 수 있으나, 전구체의 특성이라 할 수 있는 비정질 상태의 원자 구조와 열에 의한 구조 변화를 조사하여 결정화거동을 규명한 연구는 아직 미미한 실정이다.

본 연구에서는 $Pb(NO_3)_2$ 와 $TiCl_4$, 그리고 이온안정제로 H_2O_2 혹은 NH_4NO_3 를 사용하여 공침법으로 제조된 비정질 $PbTiO_3$ 전구체의 결정화거동을 규명하기 위하여, 비정질 상태의 평균 이웃 원자간거리와 열에 의한 구조 변화를 조사하였으며, 결정화동안의 중간상의 존재를 조사하였다.

2. 실험 방법

$PbTiO_3$ 전구체는 질산납($Pb(NO_3)_2$)⁺과 사염화티탄($TiCl_4$)⁺을 원료로 사용하여 1몰의 화학양론비로 혼합된 수용액으로부터 제조되었다. 혼합 수용액 내에서 Pb^{2+} 및 Ti^{4+} 이온이 안정하게 존재할 수 있도록 하기 위하여 H_2O_2 와 NH_4NO_3 를 이온 안정제로 사용하였다^{8,9}). H_2O_2 를 사용하여 제조된 혼합수용액과 NH_4NO_3 를 사용하여 제조된 혼합 수용액으로부터 두 종류의 공침물(이하 두 종류의 공침물을 각각 COP, SOP로 칭함)을 제조하였는데, 제조과정은 다음과 같다. $Pb(NO_3)_2$ 정량을 증류수에 용해시켜 1M의 수용액을 제조하고, $TiCl_4$ 정량을 냉수(chilled water)에 천천히 첨가하여 1M의 티타닐(titanyl)수용액을 제조하였다. 두 수용액을 혼합한 것에 1몰(mol)의 $PbTiO_3$ 에 대하여 1.1몰의 H_2O_2 를 첨가한 후, 이 혼합 수용액을 5ml/min의 속도로 반응기(reactor)에 공급하면서 동시에 NH_4OH 를 적하시켜 노란색의 공침물(COP)을 제조하였는데, 이때 반응기를 45°C, pH9, 질소분위기로 하였다. 흰색을 띠는 공침물(SOP)은 1몰의 $PbTiO_3$ 에 대하여 10몰의 NH_4NO_3 를 첨가한 +) ACS reagent, Alfa, Danvers, MA, U.S.A.

혼합 수용액으로부터 제조하였으며, 반응조건은 COP를 합성한 경우와 동일하였다. 각 공침물들을 isopropyl alcohol로 수세 및 여과하여 60~70°C에서 72시간 동안 진공 건조시켰다.

열처리에 따른 상변태와 결정화거동을 조사하기 위하여 공침물들을 350~700°C에서 0.1시간 동안 공기중에서 열처리하였다. 생성물들의 상은 X-선 회절시험(XRD)*, 라만(Raman)분광**, 투과전자현미경***등을 통하여 분석하였다. 라만 분광분석에서는 100~1500 cm^{-1} 의 범위에서 Ar(514.5nm) laser를 이용하였다. 또한 X-선 산란 자료로부터 $G(r)$ (reduced radial distribution function)을 계산하여 결정화 동안의 구조적 변화를 조사하였다. $G(r)$ 의 계산에 사용된 X-선 산란 강도는 Cu $K\alpha$ (1.5419Å)와 Ni 필터 그리고 Mo $K\alpha$ (0.709Å)와 Zr필터를 사용하여 $2\theta=4\sim 140^\circ$ 구간에서 step scan mode(step width ; 0.2°, step time ; 50sec)로 구하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 공침물(COP와 SOP)을 10°C/min의 승온속도로 380~700°C의 온도 구간에서 0.1시간 동안 열처리할 경우에 비정질 상태에서 정방정 $PbTiO_3$ 상변태가 일어나는 것을 보여주는 XRD 결과이다. COP의 경우에 410°C에서 여전히 비정질 상태이지만, 440°C에서는 결정화가 다소 이루어진 것을 보여주고 있으며, SOP의 경우에는 COP의 경우보다 더 낮은 410°C에서도 결정화가 부분적으로 일어났다. 10°C/min의 승온조건으로 측정된 시차열분석(DTA)의 결과에서 COP와 SOP의 결정화 온도(T_M : maximum peak temperature)는 각각 480°C, 475°C이었는데⁹), 이들 발열 peak의 onset 온도를 고려하면 XRD 결과를 이해할 수 있다. 즉, COP의 경우에 결정화가 일어나지 않은 410°C에서 열처리시간이 증가하면 부분적으로 결정화가 일어나게 된다. Fig. 2는 이러한 저온 결정화(low-temperature crystallization) 거동³)을 보여주는 결과이다.

DTA에서 승온속도를 7, 10, 13, 16, 19°C/min

*) D-500 Diffractometer, Siemens, Germany

**) JASCO NR-1000, Japan Spectroscopic Co., Japan

***) Hitachi H-600, Hitachi Electric Co., Japan

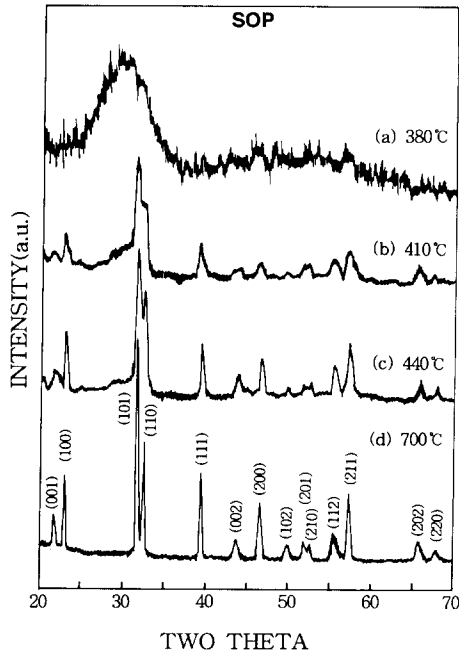
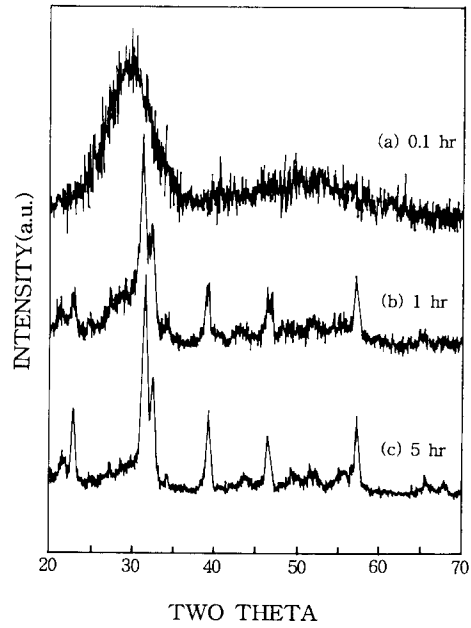
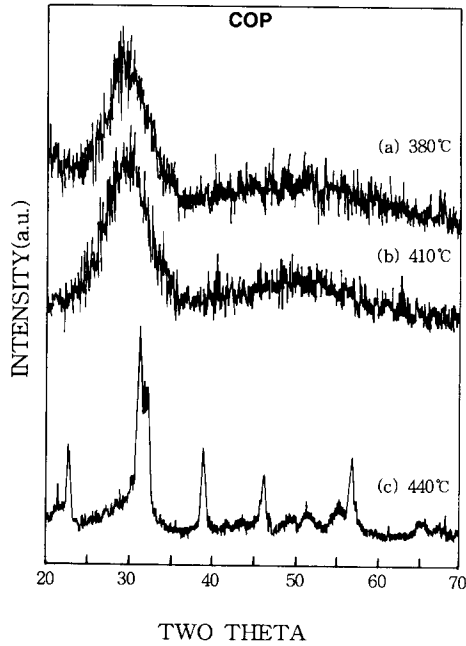


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of coprecipitated PbTiO₃(COP, SOP), calcined for 0.1h.

으로 변화시켜 나타나는 발열 peak의 위치(T_M) 변화로부터 Kissinger 방법¹⁰⁾을 이용하여 결정화에 대한 활성화에너지(E)를 계산한 결과 (Fig. 3), COP에 비하여 SOP가 더 작은 값의 활성화에너지를 나타내었다.

Fig. 2. Variation of X-ray diffraction patterns with calcination time for coprecipitated PbTiO₃ (COP) calcined at 410°C.

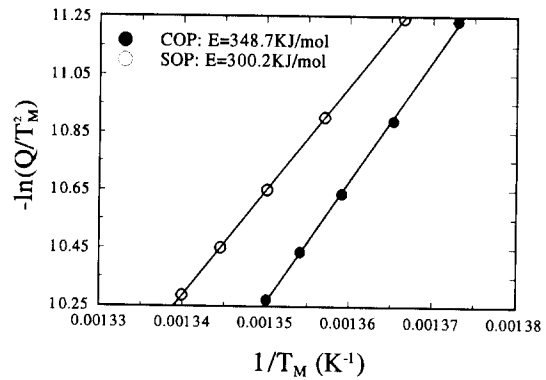


Fig. 3. Activation energies for the crystallization.

COP와 SOP의 색(color), 결정화온도, 활성화에너지 등이 서로 다르고, 열처리에 의한 분말의 형상변화⁷⁾가 서로 다른 점으로 미루어 결정화동안에 두 비정질 전구체의 구조 변화가 서로 다를 것으로 예측되어 열처리에 따른 라만 스펙트럼의 변화를 관찰하였는데, 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 두 전구체의 라만 스펙트럼 변화는 유사한 경향을 나타내지만, SOP의 경우가 COP에 비하여 낮은 온도에서 결정화되는 것을 보여주고 있으며, 이는

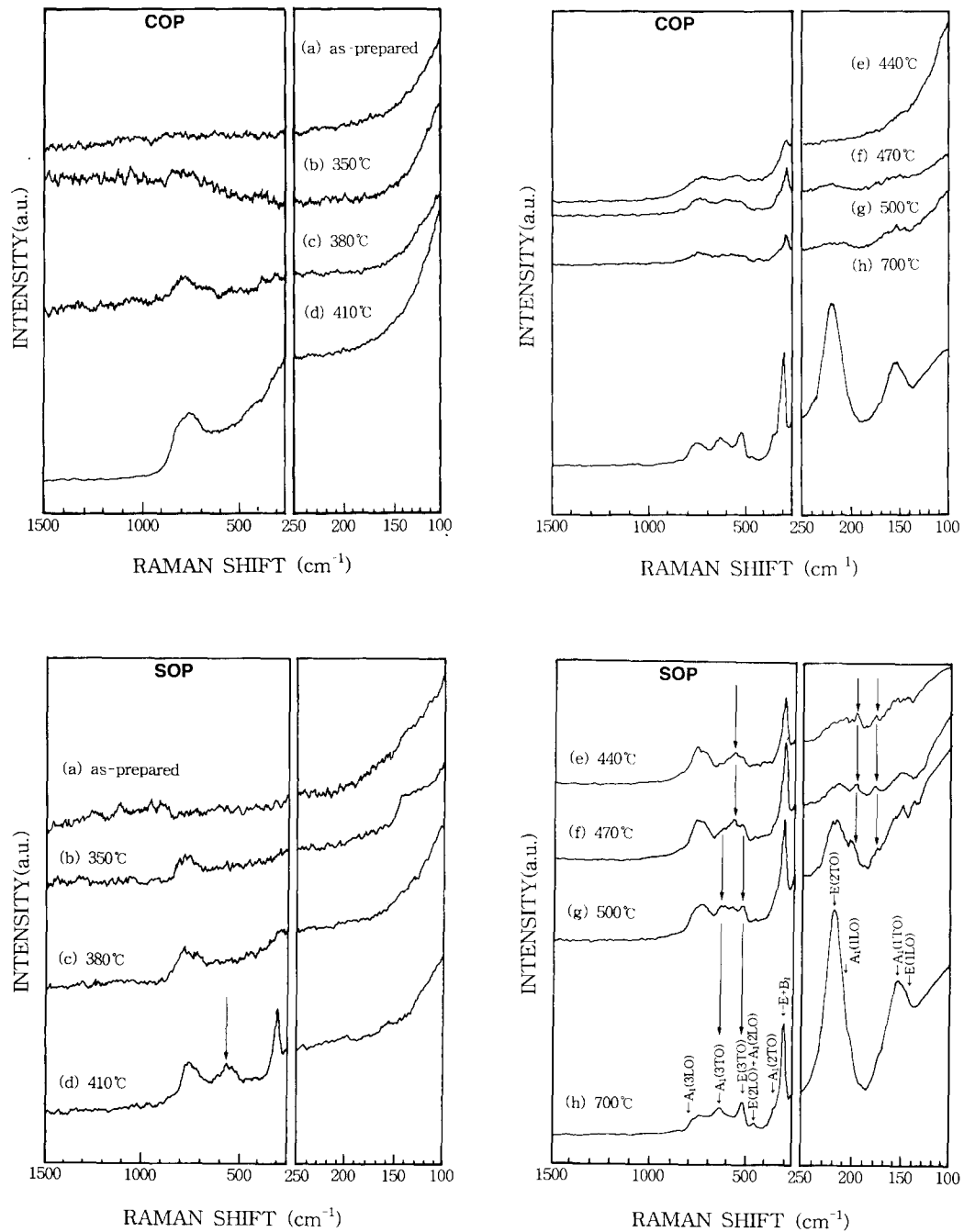


Fig. 4. Raman spectra of coprecipitated PbTiO_3 (COP, SOP), calcined for 0.1h.

XRD 결과와도 잘 일치한다. XRD 결과에서 결정화가 일부 진행된 것으로 나타난 440°C에서 열처리된 COP와 410°C에서 열처리된 SOP의 경우에, 700~850 cm^{-1} 에서의 broad한 peak와 300 cm^{-1} 에서의 peak가 관찰되는데,

이들 보다 높은 온도인 700°C에서 열처리된 경우에 700~850 cm^{-1} 에서의 peak 강도는 감소하였으나, 300 cm^{-1} 에서의 peak 강도는 증가하였다. 이는 열처리온도가 높아짐에 따라 결정화가 보다 많이 진행된 것에 기인하는 것

으로, $700\sim 850\text{cm}^{-1}$ 에서의 peak는 상태진동 밀도(vibrational density of state)의 변화로 인하여 형성되는 것으로 비정질상태의 내부 구조 변화를 의미하며¹¹⁾, 300cm^{-1} 에서의 peak는 온도 증가에 따라 강도가 증가하였으므로 결정 PbTiO_3 의 특성을 나타내는 것으로 추측된다. 실제로 300cm^{-1} 의 파수(wave number)는 정방정 PbTiO_3 의 $E+B_1$ mode에 해당한다^{12~15)}. COP의 경우에는 명확하게 관찰되지 않지만, SOP의 경우에는 635cm^{-1} , 562.5cm^{-1} , 515cm^{-1} 의 3개의 peak들이 서로 중첩되어 broad한 peak를 형성하고 있는데, 열처리온도가 증가함에 따라 이들중에서 635cm^{-1} , 515cm^{-1} 의 두 peak들의 강도는 증가하고, 562.5cm^{-1} 의 peak는 강도가 감소하여, 700°C 에서는 562.5cm^{-1} 의 peak는 관찰되지 않고 있다. 또한 200cm^{-1} 와 180cm^{-1} 의 두 peak들도 열처리온도가 낮을 때는 관찰되나, 700°C 에서는 완전히 사라졌다. 따라서 562.5cm^{-1} , 200cm^{-1} , 180cm^{-1} 의 peak들이 뚜렷이 관찰되는 440°C , 470°C 의 결과는 결정화 과정중에 일시적으로 나타나는 상(transient phase)의 존재 가능성을 보여주는 것으로 생각되지만, XRD 결과에서는 발견되지 않았다. PbTiO_3 의 큐리온도가 490°C 인 점을 고려하면, 열처리온

도가 500°C 나 700°C 일 경우에 비정질 전구체는 바로 입방정 PbTiO_3 로 결정화된 후, 열처리가 끝나고 냉각시에 입방정에서 정방정 PbTiO_3 로 상변태가 일어나 상온에서 안정한 정방정 PbTiO_3 결정으로 관찰될 것이다. 한편 $410\sim 470^\circ\text{C}$ 에서 열처리되면, 전구체는 정방정 PbTiO_3 로 부분적으로 결정화가 일어나며, 열처리가 종료된 후에 상온에서 부분적으로 결정화된 정방정 PbTiO_3 로 관찰될 것이다. 562.5cm^{-1} , 200cm^{-1} , 180cm^{-1} 의 peak들이 사라지면서 새로이 나타난 635 , 515 , 220 , 153cm^{-1} 의 peak들은 각각 $A_1(3\text{TO})^+$, $E(3\text{TO})^{++}$, $E(2\text{TO})$, $A_1(1\text{TO})$ 의 mode에 해당되는데, 이들은 입방정 PbTiO_3 의 T_{1u} mode가 정방정 PbTiO_3 로 상변태가 일어나면서 splitting된 mode들이다^{13, 16)}. 그런데 T_{1u} 는 Raman inactive mode이므로 라만 스펙트럼상에 나타날 수 없다. 따라서 562.5cm^{-1} , 200cm^{-1} , 180cm^{-1} 의 peak들은 입방정 PbTiO_3 와 무관하며 부분적으로 결정화된 정방정 PbTiO_3 와 밀접한 관계가 있는 transient phase로 사라진다. 700°C 에서 열처리시킨 분말에 대하여 측정된 Raman shift 값들을 다른 연구자들의 결과^{12~15)}와 함께 Table 1에 나타내었으며, C'_{4v} 공간군을 가지는 정방정 PbTiO_3 에서 기대되는

Table 1. Phonon energies in Raman spectrum of PbTiO_3

Mode	Raman Shift [cm^{-1}]				
	Blum ¹²⁾	Burns ¹³⁾	Frey ¹⁴⁾	Cerdeira ¹⁵⁾	Meas.
E(1TO)	86	89	88	85 ± 0.3	-
$A_1(1\text{TO})$	142	127	147	117 ± 3	153
E(1LO)		128			
$A_1(1\text{LO})$		215			
E(2TO)	213	221	220	205 ± 3	220
E+B ₁	287	295	289	289 ± 0.5	295
A(2TO)	337	364	359	350 ± 1	350
$A_1(2\text{LO})+E(2\text{LO})$		445			450
E(3TO)	504	508	505	501 ± 0.6	515
$A_1(3\text{TO})$	613	651	646	634 ± 1.5	635
E(3LO)		717			720
$A_1(3\text{LO})$		797			775
quasi phonon	106		109		109
Sample Form	powder	single crystal	powder	single crystal	powder

+) A_1 mode : 결정의 C(혹은 z)축을 따라 편광되는 extraordinary ray에 대하여 활성을 나타내는 진동.
 ++) E mode : 결정의 a(혹은 x) 축을 따라 편광되는 ordinary ray에 대하여 활성을 나타내는 진동.

활성 mode들을 정리하였다. 그 값들의 비교에서 본 실험의 측정치 뿐만아니라 타 연구자들의 결과간에도 다소 차이가 있다. 이러한 차이는 분석시료의 형태(단결정 혹은 다결정), 제조방법 및 원료, 결정성, 내부 결함 등에 의하여 발생될 수 있다¹¹⁾. 특히 다결정 분말 시료에는 입방정에서 정방정으로의 상변태중에 유도된 변형에 기인하는 정수압(hydrostatic pressure)이 잔류할 수 있는데, 이것에 의하여

활성 mode의 파수(혹은 위치)가 변하기도 한다¹²⁾.

410°C와 440°C에서 열처리한 COP분말에 대하여 투과전자현미경으로 얻은 전자 회절 pattern을 Fig. 5에 나타내었다. 410°C에서 열처리시킨 경우의 전자 회절 pattern이 diffuse halo를 보이는 것은 열처리된 분말의 구조가 여전히 비정질 상태임을 의미하는 것이며, 이는 XRD나 라만 스펙트럼 결과와도 일치한다.

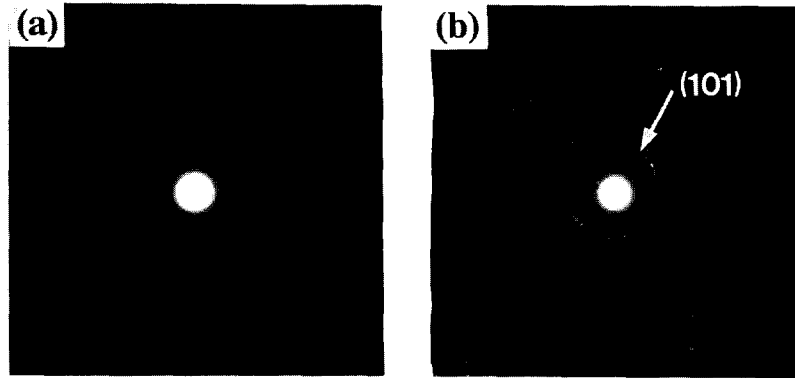


Fig. 5. Electron diffraction pattern of coprecipitated $PbTiO_3$ (COP), calcined for 0.1h at (a) 410°C and 440°C.

다. 440°C에서 열처리된 경우의 ring pattern에 대하여 식 (1)에 의해 d 값을 계산하여 정방정 $PbTiO_3$ 의 X-선 분말회절 자료(JCPDS No. 6-452)와 비교한 결과, 정확히 일치하였다. 410°C에서 열처리된 경우의 전자 회절 pattern에서 가장 밝은 diffuse ring의 반경은 결정상에 대한 (101) ring의 반경보다 작은 것으로 보이는데, 이 diffuse ring에 대하여 가상적인 면간거리(d)를 식 (1)에 의해 구하면, d는 3.0122 Å이다.

$$Rd = L\lambda \quad (1)$$

여기서 R은 pattern에 나타난 halo의 반경이고, $L\lambda$ 는 카메라 상수($L\lambda = 1.65671 \text{ cm}\cdot\text{Å}$)이다. d를 가상적인 면간거리라고 표현한 것은 분말이 비정질상이어서 결정격자에서 나타나는 뚜렷한 면간거리를 정의할 수 없기 때문이다. 전자회절의 diffuse halo로부터 계산된 가상적인 d값은 정방정 $PbTiO_3$ 에서 가장 강한 회절을 나타내는 (101)의 면간거리(2.842 Å)보다 큰 값을 나타내었다. 이는 Fig. 1의 X-선 회절시험 결과에서, 비정질상태를 보여주는 broad peak의 중심 위치($2\theta \approx 29.5^\circ$)가 정

방정 $PbTiO_3$ 의 (101) peak($2\theta = 31.48^\circ$)보다 작은 회절각에 나타나 있는 것과 같은 결과이다. Diffuse ring의 경우에 밝게 보이는 diffuse ring의 안쪽과 바깥쪽에 또 다른 희미한 ring들이 보였으나 명확하게 구분을 할 수 없었으므로, 이 분말에 대하여 4~140°의 회절 범위에서 step scan mode로 X-선 회절시험을 하였는데, 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 이 경우의 X-선 회절 pattern은 3개의 폭 넓은 회절 peak를 보이는데, 이 peak들의 대

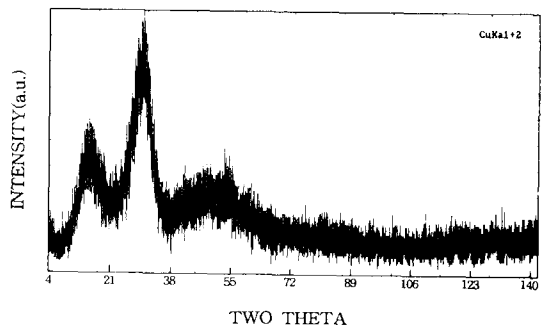


Fig. 6. X-ray diffraction pattern indicating amorphous nature of coprecipitated $PbTiO_3$ (COP) calcined at 410°C for 0.1h.

략적인 위치로부터 결정한 2θ 를 Bragg의 법칙에 대입하여 변간거리(d)를 계산하였다. 첫 번째 peak에 대한 d 는 6.109 \AA 으로 두 번째 peak의 d 값에 대하여 약 두 배이었으며, 두 번째 peak에 대한 d 값은 3.0281 \AA 으로 전자회절에 의한 diffuse ring으로부터 계산한 값과 거의 같았다. 세 번째 peak의 d 값은 1.8807 \AA 이었다. 이러한 d 값들을 PbTiO_3 결정에서의 d 값들과 비교하면, 비정질상에 대한 X-선 회절 특성이 결정상태와는 전혀 무관함을 알 수 있다. Fox 등¹⁷⁾은 질산납과 사염화티탄으로부터 공침법으로 제조된 비정질 PbTiO_3 전구체에 대한 X-선 회절 pattern에서 약 3.05 \AA 와 1.86 \AA 의 d 값을 가지는 broad한 peak들은 Pb-O와 Ti-O의 결합거리와 관계있는 것으로 보고한 바 있다. 이들이 제시한 d 값은 본 연구에서 비정질상에 대한 3개의 broad한 peak들 중에 두 번째와 세 번째 peak의 d 값과 거의 일치하였다. 또한 이들이 발견하지 못한 낮은 회절각에서 나타난 첫 번째 peak의 d 값은 두 번째 peak의 d 값에 거의 두배가 되므로, 이 첫 번째 peak는 Pb-O-Pb의 결합거리와 관계가 있을 것이다. 공침법으로 비정질 전구체를 제조할 경우에, 혼합용액내의 용해도적(solubility product)이 서로 다른 원소들이 함께 침전되는 과정에서 화학적인 결합을 할 것이므로, 비정질 전구체의 회절 pattern은 결정 상태보다 구성 원소들간의 결합거리(bonding distance)에 관계있는 것으로 추측된다. X-선 회절 pattern에서 비정질 특성을 나타내는 broad한 peak가 어떠한 의미를 가지는지 조사하기 위하여 RDF(radial distribution function)를 구해 보았다.

X-선 산란강도에 대하여 absorption, polarization, 비탄성산란세기 및 multiple scattering 등을 보정하여 전자단위(electron unit)계로 표현된 원자당 탄성산란세기($I_s(K)$)를 구하고, 식 (2)에 의해 total interference function(혹은 structure factor, $I(K)$)¹⁸⁾를 계산하였다.

$$I(K) = \frac{I_s(K) - [\langle f^2(K) \rangle - \langle f(K) \rangle^2]}{\langle f(K) \rangle^2} \quad (2)$$

여기에서 $K(=4\pi\sin\theta/\lambda)$ 는 scattering vector이며, $\langle f(K) \rangle^2$ 는 평균 원자산란진폭의 제곱이고, $\langle f^2(K) \rangle$ 는 원자산란진폭의 제곱의 평균이다.

$$\text{RDF} = 4\pi r^2 \rho(r) \quad (3)$$

$I(K)$ 와 식 (3)으로 정의되는 RDF를 연결시켜 주는 일반적인 관계식은 다음과 같다¹⁹⁾.

$$I(K) = 1 + \int_0^\infty 4\pi r^2 [\rho(r) - \rho_0] \frac{\sin Kr}{Kr} dr \quad (4)$$

RDF는 포물선에 대하여 oscillation이 일어나는 함수이므로, 이보다 해석이 용이한 $G(r)$ 을 구하는 것이 편리한데, 이는 아래의 식 (5)와 같이 정의된다.

$$G(r) = 4\pi r [\rho(r) - \rho_0] \quad (5)$$

식 (3)이나 (5)는 origin으로 정한 어떤 임의의 원자로부터 r 만큼 떨어진 곳에서 발견되는 이웃 원자의 평균 수를 나타낸다. ρ_0 는 평균 수 밀도(average number density)이며 $\rho(r)$ 은 원자 분포 확률 함수이다²⁰⁾. 식 (5)를 고려하면, 식 (4)로부터 $G(r)$ 은 다음과 같이 표현될 수 있다¹⁹⁾.

$$G(r) = -\frac{2}{\pi} \int_0^\infty K [I(K) - 1] \sin Kr \, dK \quad (6)$$

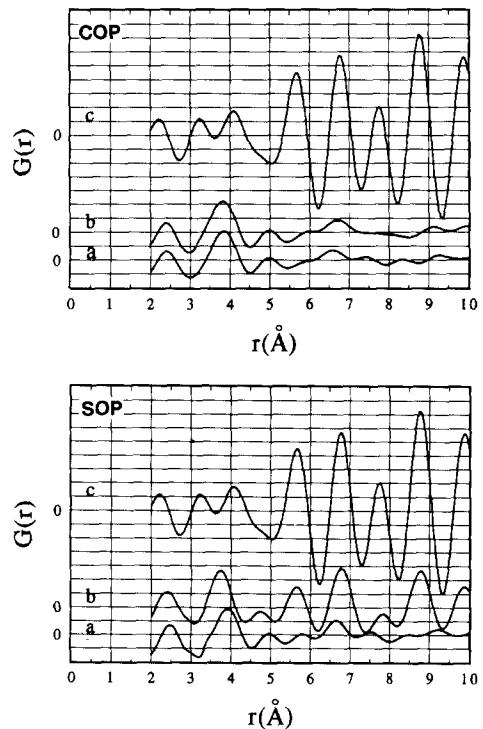


Fig. 7. Reduced radial distribution functions of coprecipitated PbTiO_3 (COP, SOP) calcined for 0.1h at (a) 380°C , (b) 410°C , and (c) 700°C .

따라서 식 (2)에서 구한 $I(K)$ 를 이용하여, $K[F(K)-1]$ 를 Fourier 변환함으로써 $G(r)$ 을 구하였다. 380°C, 410°C, 700°C에서 열처리된 분말들에 대하여 X-선 산란 자료로부터 구한 $G(r)$ 을 위치 r 에 대해서 나타내면 Fig. 7이 된다. r_1 은 첫번째 peak의 위치로서 평균 nearest-neighbour distance를, r_2 는 두번째 peak의 위치로서 next-nearest-neighbour distance를 의미한다. 380°C에서 열처리된 경우에 COP의 r_1 과 r_2 는 각각 2.4, 3.85 Å, SOP의 r_1 과 r_2 는 각각 2.45, 3.9 Å으로, COP에 비하여 SOP가 보다 큰 평균 이웃 원자간거리를 가진다. 비정질 고체의 $G(r)$ 곡선에서 static disorder와 thermal disorder에 기인되어 1st peak보다 2nd peak의 폭이 더 넓게 나타나는데²⁰⁾, 380°C, 410°C에서 열처리한 경우의 $G(r)$ 곡선에서도 이것을 관찰할 수 있다.

$I(K)$ 은 식 (7)과 같이 partial interference function, $I_{ij}(K)$ 과 중량계수(weighting factor, $W_{ij}(K)$)를 곱한 것의 합으로 표현될 수도 있다¹⁹⁾.

$$I(K) = \sum_i \sum_j I_{ij}(K) \cdot W_{ij}(K) \quad (7)$$

이때의 weighting factor는 다음과 같이 정의되며,

$$W_{ij}(K) = \frac{C_i C_j \{f_i(K) f_j^*(K)\}}{\langle f(K) \rangle^2} \quad (8)$$

$I_{ij}(K)$ 는 다음과 같이 표현된다.

$$I_{ij}(K) = 1 + \int_0^\infty 4\pi r^2 [(\rho_{ij}(r)/C_j) - \rho_0] \frac{\sin Kr}{Kr} dr \quad (9)$$

여기에서 C_i 와 C_j 는 각각 i 와 j 종 원소의 농도이다. Table 2에 나타난 구성원소들의 이온반경(ionic radius)의 합(D_{ij})과 중량계수를 동시에 고려하면, (7)식으로부터 $G(r)$ 곡선의 peak들에 대응되는 원자쌍(atom-pair)을 짐작할 수 있다. 즉 한 쌍의 원자간거리가 크면 클수록 이 원자쌍에 대한 $I_{ij}(K)$ 는 보다 작은 K 값에서 첫번째 peak가 나타나므로, D_{ij} 로부터 $G(r)$ 곡선의 작은 K 에서 먼저 나타날 peak에 대응되는 원자쌍을 짐작할 수 있으며, K 가 0 \AA^{-1} 일때의 $W_{ij}(0)$ 의 값으로부터 특정 원자쌍에 해당하는 peak의 존재를 예측할 수 있다. O-O의 경우에 D_{ij} 는 가장 크지만 $W_{ij}(0)$

Table 2. Weighting factors and interionic distances of atom-pairs for the Pb-Ti-3O system

atom-pair	atomic mass [amu]	constituent ratio	$W_{ij}(0)$	D_{ij} [Å]
Pb-O	223.2	0.2	0.3110	2.60
Ti-O	63.9	0.2	0.0890	2.08
Pb-Ti	255.1	0.1	0.1777	1.88
Pb-Pb	414.1	0.1	0.2887	2.40
Ti-Ti	95.8	0.1	0.0667	1.36
O-O	32.0	0.3	0.0669	2.80

의 기여도가 아주 작으므로 $G(r)$ 곡선상에 peak가 나타나지 않을 것으로 판단된다. Pb-O는 $W_{ij}(0)$ 가 가장 크면서 D_{ij} 도 큰 값을 가지므로 $G(r)$ 곡선에서 첫번째 peak로 나타나며, Pb-Pb의 경우에 $W_{ij}(0)$ 와 D_{ij} 는 Pb-O보다는 작지만 다른 경우보다 크므로 두번째 peak로 나타나고, Ti-O 혹은 Pb-Ti는 그 다음의 peak로 나타날 것이다. 비정질 상태에 대한 $G(r)$ 곡선에서 첫번째, 두번째 peak들의 폭은 매우 넓게 나타났는데, 이는 앞에서 언급한 여러개의 원자쌍들에 대응되는 peak들이 서로 중첩되어 나타난 것으로 생각할 수 있다. 그러므로 $G(r)$ 곡선의 peak에 관계된 원자쌍들을 명확히 구분할 수는 없으나, 적어도 D_{ij} 와 $W_{ij}(0)$ 의 값이 다른 경우에 비하여 월등히 큰 Pb-O 원자쌍을 r_1 의 peak에 해당되는 최근접 이웃 원자쌍으로 볼 수 있을 것이다. Pb-O에 대한 이온반경의 합과 metallic radius의 합은 각각 2.6, 2.35 Å인데, 이 값들의 사이에 $r_1(2.4, 2.45 \text{ \AA})$ 이 존재함을 알 수 있다.

$G(r)$ 곡선에서 peak들의 위치는 700°C에서 열처리된 경우가 380, 410°C에서 열처리된 경우에 비하여 작은 r 쪽으로 이동되어 있다. 이는 비정질 상태가 결정상에 비하여 내부의 자유부피(free volume)가 크기 때문에 이웃 원자간 거리가 크게 나타난 것이며¹⁹⁾, 특정 원자로부터 r 만큼 떨어진 곳에 존재하는 원자들까지의 평균거리를 의미하는 비정질 상태의 r 값이 열처리 온도가 높아짐에 따라 감소한 것을 뜻하므로, 결정화가 일어나는 동안에 전구체 구조의 수축이 일어남을 알 수 있다. 따라서 공침법으로 제조된 비정질 PbTiO_3 의 결정화거동은 느긋한 원자구조(atomic structure)

에서 더욱 치밀한 상태로 변하는 과정일 것이다.

한편, 결정화동안에 SOP는 침상형, 각주형을 거쳐 다면체형으로 다양한 형상 변화를 일으킨 반면에, COP는 모서리가 둥근 입자의 성장만이 관찰되었으며 별 다른 형상 변화를 보이지 않았다⁷⁾. 또한 COP에 비하여 SOP가 낮은 온도에서 결정화가 일어났으며, 결정화의 활성화에너지도 작았다. 이는 COP에 비하여 SOP가 비정질 상태에서 더 큰 평균 이웃 원자간 거리를 가지므로, 원자재배열이 보다 용이하였기 때문일 것이다.

4. 결 론

질산납과 사염화티탄으로부터 45°C, pH 9의 반응조건에서 공침법으로 제조된 비정질 PbTiO₃ 전구체에 대하여 열처리에 따른 결정화 거동과 구조적 변화를 조사한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 이온안정제로 H₂O₂를 사용한 경우 보다 NH₄NO₃를 사용하여 제조된 공침물이 더 낮은 온도에서 결정화가 시작되며, 결정화의 활성화 에너지도 더 작은 값을 가지는데, 이는 보다 큰 평균 이웃 원자간 거리를 가지는 비정질 상태의 구조적 특성에 기인된 것으로 판단된다.

2) 공침물이 정방정 PbTiO₃로 결정화가 일어나는 동안에 transient phase가 나타난다.

3) 열처리온도의 증가에 따라 평균 이웃 원자간 거리는 감소하므로, 결정화가 일어나는 동안에 전구체 구조의 수축이 일어남을 알 수 있다.

참 고 문 헌

1. D.W. Johnson, Jr., *Ceram. Bull.*, 60(2), 221 (1981).
2. S.R. Gurkovich and J.B. Blum, *Ferroelectrics*, 62, 189 (1985).
3. M. Takashige, T. Nakamura, Y. Aikawa, and M.S. Jang, *Ferroelectrics Lett.*, 44, 77 (1982).
4. O. Yamaguchi, A. Arai, T. Komatsu, and K. Shimizu, *J. Am. Ceram. Soc.*, 69(10), c256 (1986).
5. R.W. Schwartz and D.A. Payne, *Mat. Res. Soc. Symposia Proceedings*, April 1988.
6. M.H. Lee and B.C. Choi, *J. Am. Ceram. Soc.*, 74(9), 2309 (1991).
7. B.C. Choi and M.H. Lee, *Korean J. Cryst.*, 3(1), 1 (1992).
8. 村田充弘, *日本公用特許公報*, 531-534 (1972).
9. J. Thomson, Jr., *J. Am. Ceram. Soc.*, 53(5), 421 (1974).
10. H.E. Kissinger, *Analytical Chem.*, 29(11), 1702 (1957).
11. T. Nakamura and M. Takashige, *Ferroelectrics*, 52, 123 (1983).
12. J.B. Blum, *Mater. Lett.*, 3(9, 10), 360 (1985).
13. G. Burns and B.A. Scott, *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, 7(7), 3088 (1973).
14. R.A. Frey and E. Silberman, *Helv. Phys. Acta*, 49, 1 (1976).
15. F. Cerdeira, W.B. Holzapfel, and Bauerle, *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, 11(3), 1188 (1975).
16. N.E. Tornberg and C.H. Perry, *J. Chem. Phys.*, 53(7), 2946 (1970).
17. G.R. Fox, J.H. Adair, and R.E. Newnham, *J. Mat. Sci.*, 25, 3634 (1990).
18. B.E. Warren, *X-ray Diffraction*, pp.116, Addison-Wesley Pub. Co., Massachusetts, 1969.
19. C.N. J. Wagner, *Amorphous Metallic Alloys*, edited by F.E. Luborsky, pp.58, Butterworth & Co., London, 1983.
20. S.R. Elliott, *Physics of Amorphous Materials*, 2nd ed., pp.74, John Wiley & Sons, Inc., New York, U.S. 1990.