

$(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3\text{-PbTiO}_3$ 고용체의 강유전 상전이 거동

홍국선 · 조서용 · 박승익*

서울대학교 공과대학 무기재료공학과

*미국 펜실베니아 주립대학

(1995년 2월 23일 접수)

Ferroelectric Phase Transition Behavior in $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3\text{-PbTiO}_3$ System

Kug Sun Hong, Seo-Yong Cho and Seung-Eek Park*

Dept. of Inorg. Mater. Eng., College of Eng., Seoul Nat. Univ.

*Mater. Research Laboratory, Penn. State Univ., USA

(Received February 23, 1995)

요 약

완만한 형태의 특이한 강유전 상전이 거동을 나타내는 $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3$ 와 일반적인 강유전 상전이 거동을 나타내는 PbTiO_3 의 고용체에서 능면상과 정방정상 사이의 상온 상경계를 밝히고, 온도에 따른 유전율의 변화곡선과 상온구조, 그리고 상전이에 따른 열출입의 변화를 근거로 하여 조성에 따른 상전이 거동의 변화를 관찰하였다. 고용체의 상온 상경계는 14 mol% PbTiO_3 의 조성에 위치하거나 적어도 13~14 mol% 사이에서 14%에 가까운 조성부분에 존재함을 알 수 있었다. 상온으로부터 고온에 이르는 상전이의 순서는 PbTiO_3 의 고용량이 10 mol% 미만인 경우 $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3$ 와 같이 강유전 능면상 \leftrightarrow 상유전 정방정상 \leftrightarrow 상유전 입방정상이었으며 고용량이 14% 이상인 경우에는 PbTiO_3 와 같은 강유전 정방정상 \leftrightarrow 고온 상유전상(입방정상)의 일반적인 강유전 상전이 거동을 나타내었다. 그러나 고용량이 10~14% 사이일 경우에는 상온 능면상과 중간상의 전이온도에서 $\epsilon(T)$ 곡선의 급격한 변화를 관찰할 수 있었으므로 중간상이 상유전상이 아님을 알 수 있었다. 온도에 따른 유전율 변화의 모양으로부터 $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3\text{-PbTiO}_3$ 고용체의 상전이를 고찰하고 설명하였다.

ABSTRACT

The morphotropic phase boundary and phase transitions of the solid solution system, $(1-x)(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3 + x\text{PbTiO}_3$ were studied by investigating changes in crystal structure, variations in permittivity with temperature, and calorimetric behavior. It was observed that the morphotropic phase boundary (MPB) of this solid solution system was at near 14 mol% of PbTiO_3 . Compositions containing less than 10 mol% PbTiO_3 ($x < 0.1$) exhibited a phase transition, i.e. ferroelectric rhombohedral \rightarrow paraelectric tetragonal \rightarrow paraelectric cubic, with increasing temperature. Composition containing more than 14 mol% PbTiO_3 ($x \geq 0.14$) showed a phase transition from ferroelectric tetragonal to paraelectric cubic. In the composition range of $0.1 < x < 0.14$ an anomaly in $\epsilon(T)$ curve, which coincided with a phase transition from ferroelectric rhombohedral to an intermediate phase, was also found.

Key words: $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3$, PbTiO_3 , Morphotropic phase boundary, Phase transition

1. 서 론

$(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3$ (이하 NBT)는 상온에서 능면대칭구조를 가지며 온도에 따른 상전이가 일반적인 페로스카이트 화합물과는 다른 복잡한 양태를 보인다. 즉, 고온에서 입방정 구조를 가지는 상유전상은 540°C 부근에서 정방정

구조를 가지는 중간상으로 전이하지만 물성은 그대로 상유전상을 유지한다^{1,2)}. 이것은 다른 페로스카이트 화합물의 경우에 구조가 입방정대칭에서 벗어나고 격자비틀림(lattice distortion)이 관찰되면 거의 대부분 강유전성이거나 반강유전성을 가지는 거동과 비교하여 볼 때 매우 특이한 것이다. 그리고 약 350~200°C에서 정방정상 \leftrightarrow

상온능면상 간의 상전이(완만하게 일어난다^{4,2)}. 이는 완만형 상전이(diffuse phase transition)가 일반적으로 고온상(일반적으로 입방정상) \leftrightarrow 강유전상 간의 전이에서 발견되는 것을 고려하면 특이한 것이다. 또한 200~300°C 영역에 반강유전상이 존재하며 이의 존재가 $\epsilon(T)$ 곡선이 최대치를 갖는 이유라는 주장도 있다³⁾. 그러나 이렇게 높은 온도에서는 전기전도도 때문에 반강유전상의 이력곡선을 확인하는 것이 쉽지 않다. 그리고 일부에서는 반강유전상의 존재를 의심하는 경우도 있다. 이와 같이 NBT의 상전이 거동은 매우 이해하기 어려울 뿐만 아니라 각 상들의 구조 및 상전이 전후의 관계가 아직 완전하게 규명되어 있지 않다. 그리고 NBT는 상전이가 일어나는 온도에서 전기전도도가 증가하여 상전이를 관찰하기 위한 실험도 용이하지 않다. 그러나 NBT가 일반 강유전체인 PbTiO_3 와 고용체를 형성하면 고용량이 미량인 경우에는 상전이 거동이 순수 NBT의 경우와 같더라도 PbTiO_3 의 함량이 증가함에 따라 상전이 거동이 점진적으로 일반 강유전 상전이와 가깝게 된다. 그러므로 $(\text{Na}_x\text{Bi}_{1-x})_{1-x}\text{Pb}_x\text{TiO}_3$ (이하 NBPT : x) 고용체에서는 고용량 x의 증가에 따라 특이한 거동의 완만형 상전이로부터 일반적인 강유전 상전이로의 변화를 관찰할 수 있을 것이다. 그리고 이러한 관찰로부터 지금까지 확인된 NBT의 상전이 거동(강유전 능면상 \leftrightarrow 상유전 정방정상 \leftrightarrow 고온 입방정상)을 기초로 이 물질의 상전이를 이해하는데 중요한 실험적 설명을 제시할 수 있을 것이다. 본 연구에서는 지금까지 대부분에게 받아들여지고 있는 NBT의 상전이 거동(강유전능면상 \leftrightarrow 상유전정방정상 \leftrightarrow 상유전입방정상)을 기준으로 하여 NBPT : x 고용체의 조성에 따른 상전이 거동의 변화를 관찰하고자 한다.

$\text{A}(\text{B}_1, \text{B}_2)\text{O}_3$ 혹은 $(\text{A}_1, \text{A}_2)\text{BO}_3$ 로 대표되는 복합 페로스카이트 화합물과 PbTiO_3 가 고용체를 형성할 경우 상경계 조성은 복합페로스카이트 화합물의 구조에 의해 결정된다. A 위치 복합 페로스카이트인 NBT는 상온에서 능면대칭(rhombohedral symmetry) 구조를 가지지만 능면격자 비틀림(rhombohedral lattice distortion : $90^\circ - \alpha$)이 매우 적은 것으로 보고되어 있다(0.4°)²⁾. 그러나 PbTiO_3 는 정방정 구조를 가지고 정방정 격자 비틀림(tetragonality : c/a)이 매우 크므로 능면상과 정방정상 간의 상경계는 PbTiO_3 의 함량이 적은 NBT에 가까운 조성 부분에 존재할 것으로 쉽게 예측할 수 있다. 또한 페로스카이트 구조를 모체로 하면서 서로 다른 구조를 가지는 화합물이 고용체를 이룰 경우 구조의 변화가 관찰되는 조성은 상전이 현상 이외에도 실질적인 의미

에서 매우 중요한 의미를 가진다. 즉, 많이 알려진 바와 같이 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ 고용체에서 구조의 변화가 일어나는 상경계 조성(morphotropic phase boundary) 부근에서는 압전물성들이 가장 높은 값을 나타내어서 상경계의 조성이 실제 응용에 적용되기 때문이다⁵⁾. NBPT : x 고용체에 있어서도 능면상과 정방정상 사이의 상경계에 대한 연구가 있었지만 그 보고된 것이 서로 일치하지 않았다 (Isupov⁶⁾의 경우에는 PbTiO_3 10 mol%, Sakata⁷⁾의 경우에는 PbTiO_3 30 mol%). 이것은 NBPT 고용체가 휘발성이 강하고 단일상을 얻기 힘든 원소들로 이루어져 있어서 공정에 따라 많은 변수가 있기 때문으로 추측된다.

본 연구에서는 NBPT : x 고용체에서 구조변화와 상경계를 상온에서의 X-선 회절도로부터 관찰하고 이를 명확히 하고자 하였으며 PbTiO_3 의 첨가에 따른 상전이 거동의 변화를 관찰하여 이를 NBT의 상전이 거동과 관련하여 설명하고 상전이 순서의 변화를 제시하였다.

2. 실험방법

GR급 이상의 순도를 가진 일본 고순도화학의 Na_2CO_3 , Bi_2O_3 그리고 TiO_2 를 사용하여 각 분말을 원하는 조성으로 칭량한 후 24시간동안 ZrO_2 불과 함께 에탄올을 사용하여 혼합하고 건조시켰다. 건조된 분말을 800°C에서 2시간 하소하고 X-선 회절도로부터 상합성을 확인한 이후 다시 ZrO_2 불과 함께 에탄올을 사용하여 24시간 분쇄하고 건조하였다. 건조된 분말은 다시 650°C에서 열처리한 후 성형하여 1150°C에서 5시간, 같은 조성의 분말 속에 묻어서 소결하였다.

상합성 여부 및 고용체의 구조의 분석을 위하여 X-선 회절분석을 행하였으며 2 θ 의 범위는 20°에서 80°까지로 단계별 분석을 행하였다. 분석을 위한 단계의 크기와 단계별 분석시간은 0.002°, 5초로 하였다.

온도에 따른 유전상수와 유전손실의 변화를 측정하기 위하여 로 내부에 시편을 위치시킨 후 백금선을 전극을 입힌 시편과 접촉시켜서 로 외부의 측정선과 연결하였다. 시편과 연결된 측정선은 Hewlett Packard사의 HP4194에 연결하여 정전용량(Capacitance)과 유전손실을 100 kHz에서 측정하였다. 승온속도는 약 100°C/hr로 하여 1°C 간격으로 유전율이 측정되도록 하였다.

또한 상전이에 수반되는 열출입을 관찰하였다. 상전이시의 열출입량은 미세하여 DTA 로는 열적변화를 관찰할 수 없었으므로 Dupont사의 912 DSC를 사용하여 DSC 분석을 행하였다. 기기의 특성을 고려하여 측정 온도범위는 상온부터 550°C로 하였으며 승온속도는 20°C/

min였다.

모든 시편들의 강유전성을 확인하기 위하여 Sawyer-Tower 회로를 구성하여 전계에 따른 자발분극의 변화 곡선에서 강유전 전계 이력을 관찰하였다. 가능한 최대 전압은 80 kV/cm이었으며 제조된 모든 조성의 시편이 상온에서 강유전 이력곡선을 보였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. NBT-PbTiO₃ 고용체의 상전이

완만형 상전이 거동을 나타내는 완화형 강유전체(relaxor ferroelectrics)와 일반 강유전체(normal ferroelectrics)인 PbTiO₃가 고용체를 형성하면 PbTiO₃ 함량의 증가에 따라 상전이 온도가 더욱 명확해 지는 경향을 나타내며, 고용량이 증가하여 PbTiO₃의 결정구조인 정방정상으로 구조가 전이되면 일반 강유전 상전이(normal ferroelectric phase transition) 거동을 보인다. 이는 ε(T) 곡선의 완만한 극대값이 점점 급격하고 명확한 극대점으로 변하여 상전이 온도와 일치하게 되는 것을 의미한다. NBT는 완만형 상전이 거동을 보이는 점에 있어서 다른 완화형 강유전체와 비슷하므로 이와 비슷한 경향을 보일 것으로 예상되지만, 상전이 거동이 완화형 강유전체와는 또 다른 경향을 보이고 지금까지 잘 알려진 Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃(PMN), Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃(PZN) 등의 완화형 강유전체와는 다른 A-위치 복합 페로스카이트이므로 ε(T) 곡선의 변화로부터 다른 완화형 강유전체의 경우와는 다른 거동을 나타낼 것을 예측할 수 있다.

Fig. 1에는 NBT(NBPT : x=0) 소결체의 온도에 따른 유전율과 유전손실의 변화를 나타내었다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 순수 NBT의 강유전 상전이는 완만형 거동을 보이며 약 320°C 부근에 ε(T) 곡선의 극대값이 존재한다. 그러나 다른 완만형 상전이 거동을 보이는 화합물에서와 마찬가지로 ε(T)의 극대값에서 구조의 변화나 분역구조의 변화 등과 같은 상전이의 표시가 나타나는 것은 아니며, 따라서 ε(T) 곡선의 극대값이 상전이 온도로 정의될 수는 없다. 또한 Fig. 1의 250°C 부근에서 ε(T) 곡선의 기울기가 약간 변하는 것을 관찰할 수 있다(화살표로 표시한 부분). NBT의 상전이에서는 이 250°C 부근의 변화가 정방정상 ↔ 능면상의 거시적인 구조 변화가 관찰되는 전이온도와 밀접한 관련이 있어서 a로 표시한 온도영역이 능면대칭구조가 관찰되는 구간이고 b로 표시한 부분이 정방정 구조가 관찰되는 영역이다¹⁾. 그러나 이러한 구조의 변화는 외관상으로 관찰되는 구조의 변화일 뿐 사실은 200~350°C에 능면상과 정방정

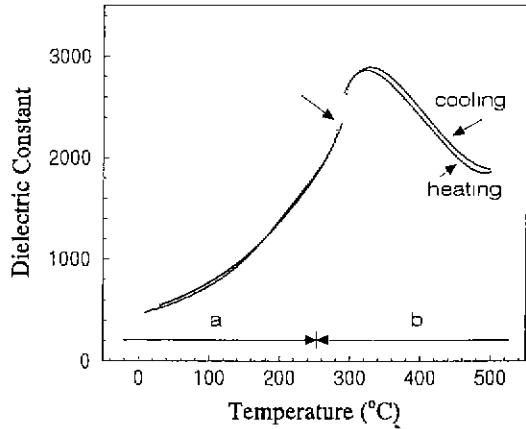


Fig. 1. Permittivity of (Na_{1-x}Bi_x)TiO₃ as a function of temperature at 100 kHz.

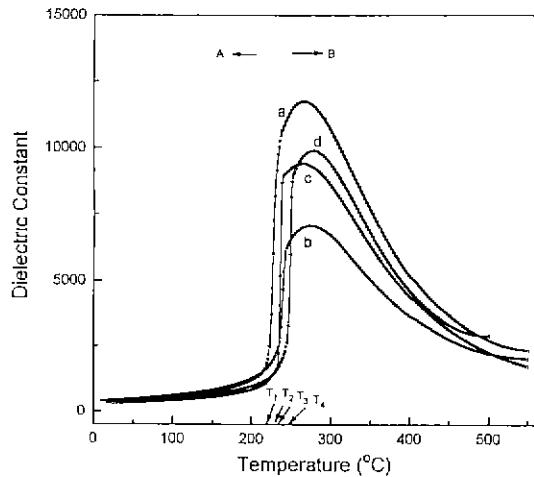


Fig. 2. Permittivity (Na_{1-x}Bi_x)_{1-x}Pb_xTiO₃ as a function of temperature at 100 kHz; (a) x=0.04, (b) x=0.06, (c) x=0.08, (d) x=0.10.

상이 공존하는 것으로 받아들여지고 있으며^{2,3)}, 이에 관한 것은 후에 다시 설명하도록 하겠다.

Fig. 2에는 NBPT : x에서 x=0.04, 0.06, 0.08, 0.10의 ε(T) 곡선을 나타내었다. ε(T) 곡선의 극대값이 관찰되는 온도와 유전율의 극대값에서 모두 차이를 나타내고 있지만 모두 같은 모양의 ε(T) 곡선을 나타낼을 알 수 있다. NBT에 가까운 조성에서의 상전이는 순수 NBT와 같은 순서를 가질 것이므로 이로부터 이 조성의 상전이 순서는 상온 능면상 ↔ 중간 정방정상 ↔ 고온 입방정상 임을 유추할 수 있다. 그러므로 Fig. 1에서의 경우와 같이 Fig. 2의 A로 표시한 온도구간에서는 능면대칭의 결정구조를

가질 것이고 B로 표시한 부분에서는 정방정상의 구조를 가질 것으로 예측할 수 있다. 그러나 아직 결정상의 분석이 완전히 이루어진 상태가 아니므로 능면상의 고온한계와 정방정상의 저온한계를 표시하지는 않았다. 그러나 Fig. 1과 Fig. 2를 비교하면 $PbTiO_3$ 의 첨가효과는 그 첨가량이 미량일지라도 크게 나타남을 알 수 있다. 즉 Fig. 1의 $\epsilon(T)$ 곡선에서는 약간의 꺾임이 존재하지만 전체적으로 완만한 형태를 보이는 것과는 대조적으로 $PbTiO_3$ 를 첨가하면 Fig. 2에서와 같이 일정한 온도(T_1, T_2, T_3, T_4)에서 상승폭이 매우 큰 급격한 유전율의 변화를 관찰할 수 있다. 그러나 Fig. 2의 $\epsilon(T)$ 곡선은 아직 $PbTiO_3$ 와 같이 완전한 일반 강유전 상전이의 $\epsilon(T)$ 곡선은 아니며, $\epsilon(T)$ 곡선의 급격한 상승 이후 다시 완만하게 상승하여 극대값을 나타내고 다시 완만히 감소하는, 마치 일반형 강유전 상전이와 완만형 강유전 상전이 거동이 혼합된 듯한 모양을 나타내고 있음을 알 수 있다. 이와 같은 $\epsilon(T)$ 곡선의 거동은 지금까지 제시되어 있는 순수 NBT의 완만형 상전이의 설명을 기반으로 하여 설명하는 것이 가능하다. 즉 온도가 상승하면서 일어나는 NBT의 완만형 상전이의 경우 강유전성을 가지는 능면상의 모체에 상유전성을 가지는 정방정 고립상(isolated tetragonal phase)들이 출현하고, 온도의 상승에 따라 정방정상의 함량이 서서히 증가하여 결국 일정한 온도에서 정방정상의 함량이 충분한 경우에 거시적인 구조의 변화를 나타내는 것으로 설명된다[2]. 그리고 이 온도 부분에서 광학적으로 등방성을 나타낸다. 온도가 더욱 높아지면 결국 완전한 상유전 정방정상으로 전이되며 이에 따른 $\epsilon(T)$ 최대값을 나타낸다. 그러므로 Fig. 2에서 나타난 $\epsilon(T)$ 곡선의 모양은 상전이가 시작되는 온도에서의 초기 정방정상의 출현이 매우 급격한 것으로 해석할 수 있으며 이러한 현상은 $PbTiO_3$ 가 매우 큰 정방정 격자비틀림(tetragonality)를 가지는 것에 기인한 것으로 생각된다. 만일 기존의 능면상 모체에 새로운 정방정상의 출현이 극단적으로 급격하여 모든 부분이 정방정상으로 변하게 된다면 $\epsilon(T)$ 곡선의 모양은 일반 강유전체의 상전이에서 나타나는 모양을 보일 것이다. 그러나 Fig. 2에서는 $\epsilon(T)$ 곡선의 급격한 변화에 이어서 계속적으로 완만한 상전이 거동이 남아있으므로 능면상 \rightarrow 정방정상의 상전이가 초기에 크게 진전되었음에도 불구하고 아직 두 상이 공존하는 온도영역이 계속 존재한다는 것을 의미한다. 이상의 설명은 NBT 계 고용체에 있어서 상온구조가 능면상이며 중간상인 정방정상이 상유전성을 가지는 경우에만 적용될 수 있는 것이다. 이 조성에서는 300°C 이상에서 더 이상 $\epsilon(T)$ 곡선의 급격한 변화가 관

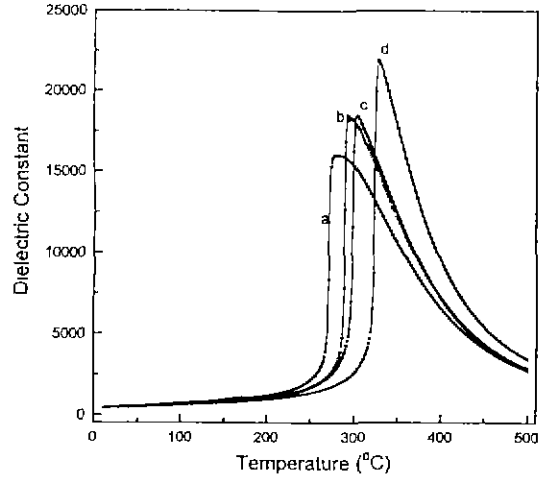


Fig. 3. Permittivity of $(Na_{0.5}Bi_{0.5})_{1-x}Pb_xTiO_3$ as a function of temperature at 100 kHz; (a) $x=0.12$, (b) $x=0.13$, (c) $x=0.14$, (d) $x=0.16$.

찰되지 않았으므로 이 조성의 정방정상은 상유전성을 유지하는 것으로 간주할 수 있고(상유전 정방정상 \leftrightarrow 상유전 입방정상의 전이인 경우에는 $\epsilon(T)$ 곡선에 급격한 변화는 관찰되지 않으므로), 따라서 이러한 설명의 적용이 가능하다.

$PbTiO_3$ 의 함량증가로 상온구조가 정방정상으로 전이하면 PMN-PT, PZN-PT [8]의 경우에서와 같이 $\epsilon(T)$ 곡선에서 더 이상 완만한 영역이 존재하지 않고 강유전 정방정상 \leftrightarrow 상유전 입방정상의 일반적인 강유전 상전이 거동을 나타낼 것으로 예측할 수 있다. Fig. 3에는 $x=0.12, 0.13, 0.14, 0.16$ 인 경우 $\epsilon(T)$ 곡선을 나타내었다. Fig. 3에서 $\epsilon(T)$ 곡선의 모양은 예측한 바와 같이 거의 일반적인 강유전상전이의 거동을 나타냄을 알 수 있다. 그러므로 이 조성영역의 상전이 현상은 상온 구조를 규명한 이후에만 설명되어질 수 있다. 즉, 상온구조가 정방정상이면 앞서 기술한 바와 같이 이 조성구간의 상전이는 강유전 정방정상 \leftrightarrow 상유전 입방정상의 일반 강유전 상전이임을 의미하지만 만일 상온구조가 정방정상이 아니면 다른 상전이 순서를 가질 것이다.

3.2. NBT- $PbTiO_3$ 고용체의 상온 상관계

Fig. 4에는 NBPT : x에서 고용량 x의 변화에 따른 X-선 회절도의 변화를 나타내었다. 이 그림에서 $0 \leq x < 0.14$ 인 조성들은 능면격자를 유지하나 $x \geq 0.14$ 인 조성들은 정방정 격자로 전이된다. 이로부터 NBPT 고용체에 있어서 능면상-정방정상의 상관계는 $PbTiO_3$ 의 고용량이 약

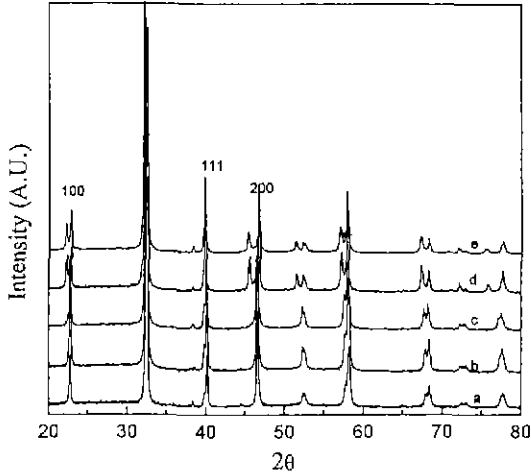


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of (Na_{1/2}Bi_{1/2})_{1-x}Pb_xTiO₃; (a) x=0, (b) x=0.06, (c) x=0.12, (d) x=0.14, (e) x=0.20.

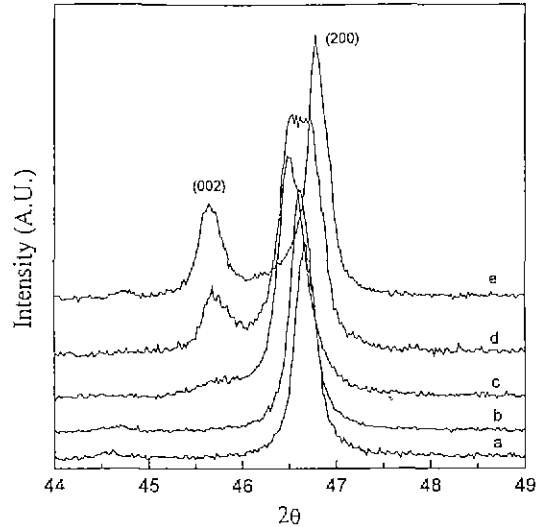


Fig. 6. {200} reflections of (Na_{1/2}Bi_{1/2})_{1-x}Pb_xTiO₃; (a) x=0, (b) x=0.08, (c) x=0.13, (d) x=0.14, (e) x=0.16.

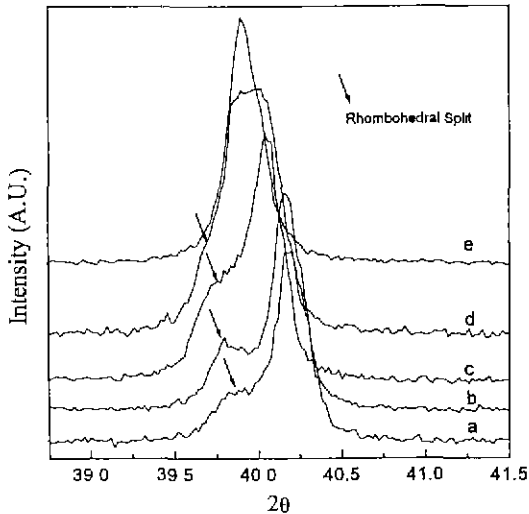


Fig. 5. {111} reflections of (Na_{1/2}Bi_{1/2})_{1-x}Pb_xTiO₃; (a) x=0, (b) x=0.08, (c) x=0.13, (d) x=0.14, (e) x=0.16.

12~14 mole%인 조성에 존재함을 알 수 있다.

상경계 조성을 더욱 자세히 관찰하기 위하여 Fig. 5와 Fig. 6에는 조성에 따른 (111) 회절선과 (200) 회절선만을 확대하여 나타내었다. Fig. 5의 (111) 회절선의 변화에서 볼 수 있는 바와 같이 능면대칭에 의한(111) 회절선과 (111)의 분리가 고용량 14%까지 남아 있음을 알 수 있다. 이것은 14 mole% 조성의 고용체도 능면상이 남아 있음을 의미한다. 그러나 Fig. 6에서 (200) 회절선의 정방정대칭

에 의한 분리를 14 mole%에서 관찰할 수 있다. 그러므로 Fig. 5와 Fig. 6으로부터 14 mole% 조성의 고용체는 능면대칭과 정방정대칭을 모두 가지고 있는 것으로 설명될 수 있으며 이렇게 두가지의 결정구조가 한 화합물에 동시에 존재하는 것은 바로 이 조성이 상경계 조성임을 의미한다. 그러나 상경계 조성이 한 조성으로 한정되어 정의되기보다는 어떠한 조성범위로 주어지는 것을 고려하면, NBPT 화합물의 상경계 조성범위는 PbTiO₃ 고용량이 13~14 mole%인 조성 사이에서 14 mole% 쪽에 가까운 쪽에 존재하는 것으로 보는 것이 타당하다.

3.3. 상온구조에 근거한 상전이의 고찰

1장에서 언급한 바와 같이 상온구조가 결정되면 NBPT 고용체의 조성과 온도에 따른 상전이 순서를 더욱 명백히 할 수 있다. Fig. 2에 해당하는 조성(NBPT: x≤0.1)의 경우에는 상온구조가 능면상이므로 1절에서와 같이 [강유전 능면상] ↔ [상유전 정방정상] ↔ [상유전 입방정상]의 상전이 순서를 가질 것이라고 생각할 수 있다. 이를 확인하기 위하여 DSC(Differential Scanning Calorimetry)를 이용하여 온도에 따른 열출입을 관찰하였으며 이를 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7의 (a), (b)에서 볼 수 있는 바와 같이 x=0.04, 0.08 조성의 첫번째 열출입이 나타나는 온도는 Fig. 2에서 ε(T) 곡선이 급격히 증가하는 온도와 거의 일치함을 알 수 있으며 이보다 고온에 존재하는 또 하나의 열출입으로부터 상유전 정방정상 ↔

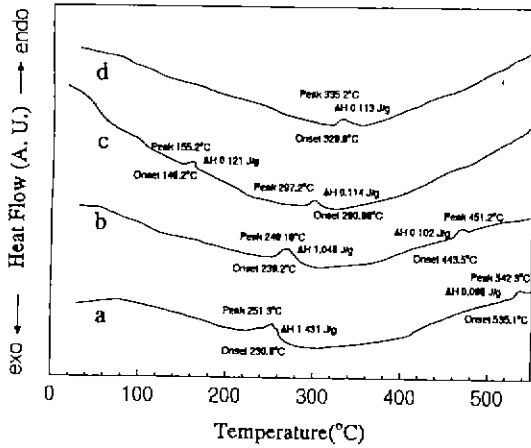


Fig. 7. Calorimetric variation of $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{1-x}\text{Pb}_x\text{TiO}_3$ as a function of temperature using a differential scanning calorimeter; (a) $x=0.04$, (b) $x=0.08$, (c) $x=0.12$, (d) $x=0.16$.

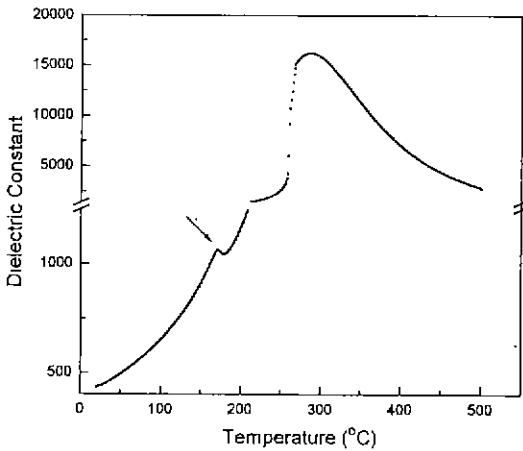


Fig. 8. Permittivity of $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.88}\text{Pb}_{0.12}\text{TiO}_3$ as a function of temperature at 100 kHz.

상유전 입방정상의 전이가 존재함을 확인할 수 있었다. 앞서 설명한 바와 같이 이러한 고온 상전이에서 $\epsilon(T)$ 의 급격한 변화가 관찰되지 않는 것은 중간상이 상유전상임을 의미한다.

Fig. 3에 해당하는 조성 중 $x=0.14$ 와 0.16 의 조성은 상온구조가 정방정상이므로 [강유전 정방정상] \leftrightarrow [상유전 입방정상]의 일반 강유전상전이의 거동을 나타낼 것이며 이는 Fig. 3(c), (d)의 $\epsilon(T)$ 곡선의 모양과 일치한다. Fig. 7(d)에서 $x=0.16$ 일 경우 상전이에 의한 열출입이 관찰되는 온도 또한 Fig. 3의 $\epsilon(T)$ 곡선에서 극대값을 나타내는 온도와 일치함을 알 수 있다. 그러나

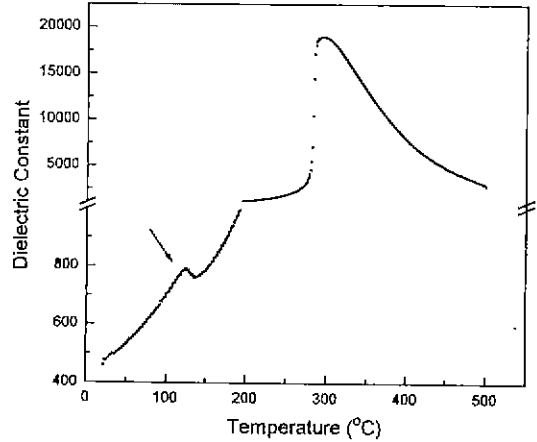


Fig. 9. Permittivity of $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.87}\text{Pb}_{0.13}\text{TiO}_3$ as a function of temperature at 100 kHz.

$x=0.12$ 와 0.13 의 조성의 경우에는, 상온 구조가 능면상이므로 $x<0.1$ 이나 $x\geq 0.14$ 의 경우에는 다른 순서가 적용되어야 한다는 것을 의미한다. 그런데 Fig. 7(c)에 나타낸 NBPT : $x=0.12$ 의 DSC 분석의 결과로부터 이 조성의 상전이는 상온 강유전상 \leftrightarrow 고온 상유전상의 1회의 상전이가 아니고 상온에서 고온에 이르기까지 두 번에 걸쳐 일어남을 볼 수 있다. 또한 Fig. 3의 $\epsilon(T)$ 곡선에서 극대값이 나타나는 상전이 온도는 Fig. 7(c)에서 첫번째 열출입이 아닌 280°C 부근의 두번째 열출입과 관련이 있음을 알 수 있다. 이것은 Fig. 2(a), (b)에서 극대값을 나타내는 온도 이전에 한번의 상전이가 존재함을 나타내는 것이다. 이를 근거로 NBPT : $x=0.12$ 의 $\epsilon(T)$ 곡선을 확대하여 자세히 관찰하였으며 이를 Fig. 8에 나타내었다. Fig. 8에서는 Fig. 3에서 볼 수 없었던 작은 극대값을 Fig. 7(c)의 첫번째 열출입이 관찰된 150°C 부근에서 관찰할 수 있었다. 이는 이 조성의 상전이 순서에서는 $x<0.1$ 의 조성을 가지는 경우와 같이 중간상이 존재하지만 중간상의 물성이 바뀌어 상전이 순서가 강유전 능면상 \leftrightarrow 강유전(또는 반강유전) 중간상 \leftrightarrow 상유전 입방정상임을 의미한다. 이러한 설명은 Sakata⁷⁾가 보고하였던 결과와 잘 일치하고 있다. 그러나 Fig. 9에는 NBPT : $x=0.13$ 의 $\epsilon(T)$ 를 확대하여 나타낸 것으로 역시 $x=0.12$ 의 경우와 같은 상전이 순서를 가지고 있음을 알 수 있으며 이는 NBPT : $x=0.13$ 가 능면상으로서 상경계가 이 조성에 존재하는 것이 아님을 증명하는 결과이다.

NBPT의 상관계에 있어서 구조에 대한 보고가 없으므로 $x<0.1$ 일 때 중간상과 $x=0.12, 0.13$ 일 때의 중간

상에 대하여 확실히 정의할 수는 없지만 Sakata⁷⁾의 보고에 근거하면 x=0.12, 0.13인 경우 중간상은 강유전 정방정상으로 생각된다. 그러나 구조와 관련하여 NBPT 고용체의 상관계를 밝히기 위해서는 중간상 및 고온상의 결정구조와 온도 및 조성에 따른 구조의 변화를 명확히 하여야 하며 현재 이에 대한 연구가 진행중이다.

4. 결 론

1. NBT-PbTiO₃ 고용체의 상전이 거동은 PbTiO₃의 첨가에 의해 ε(T) 곡선에서 급격한 변화를 보였으며 이는 상전이가 시작되는 온도에서 새로운 상의 출현에 의한 것으로 해석된다.

2. 강유전 능면상과 강유전 정방정상간의 상온상계는 13~14% PbTiO₃ 사이의 조성에서 14%에 가까운 조성범위에 존재하였다.

3. PbTiO₃의 고용량이 10% 미만인 경우에는 상전이 순서가 NBT와 같이 [강유전능면상] ↔ [상유전정방정상] ↔ [상유전입방정상]이며 14% 이상인 경우에는 PbTiO₃와 같이 [강유전 정방정상] ↔ [상유전입방정상]의 일반 강유전 상전이 거동을 보였다.

4. PbTiO₃의 고용량이 10~14%인 경우에는 상전이 순서가 NBT, PbTiO₃와는 다른 강유전능면상 ↔ 강유전(혹은 반강유전) 중간상 ↔ 상유전입방정상이었으며 이는 열분석과 ε(T) 곡선으로부터 확인될 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 1994년도 서울대 발전기금 연구비 지원에

의해 이루어진 것으로 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. I.P. Pronin, P.P. Syrnikov, V.A. Isupov, V.M. Egorov and N.V. Zaitseva, "Peculiarities of Phase Transitions in Sodium-Bismuth Titanate," *Ferroelectrics*, **25**, 395-397 (1980).
2. S.B. Vakhrushev, V.A. Isupov, B.E. Kvyatkovsky, N.M. Okuneva and I.P. Pronin, "Phase Transitions and Soft Modes in Sodium Bismuth Titanate," *Ferroelectrics*, **63**, 153-60 (1985).
3. J. Shuchanicz, K. Rolender, A. Kania and J. Handerek, "Electrostrictive Strain and Pyroeffect in the Region of Phase Coexistence in Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃," *Ferroelectrics*, **77**, 107-110 (1988).
4. Chang-lin G., *Acta Physics Sinica*, Wu Li Husuen Pao, **31**, 1119 (1982).
5. B. Jaffe, W.R. Cook, Jr. and H. Jaffe, "Piezoelectric Ceramics," pp. 91-92. Academic Press, New York, 1971.
6. V.A. Isupov, P.L. Strelets, and I.A. Scrova, "Peculiarities of Ferroelectric Phase Transitions in Solid Solutions of the Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃-PbTiO₃ System," *Soviet Physics-Solid State*, **6**(3), 615-619 (1964).
7. K. Sakata, T. Takenaka and Y. Naitou, "Phase Relations, Dielectric and Piezoelectric Properties of Ceramics in the System Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃-PbTiO₃," *Ferroelectrics*, **131**, 219-226 (1992).
8. J. Kuwata, K. Uchino and S. Nomura, "Phase Transitions in the Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃ System," *Ferroelectrics*, **37**, 579-582 (1981).
9. J.A. Zvirgzds, P.P. Kapostins and J.V. Zvirgzde, "X-ray Study of Phase Transitions in Ferroelectric Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃," *Ferroelectrics*, **40**, 75-77 (1982).