

## PbO-TiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-BaO계에서 PbTiO<sub>3</sub> 결정의 상전이 특성에 대한 유리질상의 영향

이선우 · 심광보\* · 오근호\*

한양대학교 신소재 공정 공학원  
\*한양대학교 세라믹 공정 연구 센터  
(1998년 4월 22일 접수)

### Effect of Glassy Phases on the Ferroelectric Anomaly of PbTiO<sub>3</sub> in PbO-TiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-BaO System

Seon W. Lee, Kwang Bo Shim\* and Keun Ho Auh\*

Graduate School of Advanced Materials & Chemical Engineering, Hanyang University

\*Ceramic Processing Research Center (CPRC), Hanyang University

(Received April 22, 1998)

#### 요 약

열시차분석(DTA)에서 관측되는 PbO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-BaO계 유리의 강유전성 상전이 이상특성의 원인과 큐리온도에 대한 화합물내 BaO 함량의 영향을 조사하였다. DTA분석에서 냉각시 관측되는 강유전성 상전이 온도는 BaO 함량의 증가에 비례하여 낮아졌다. 결정화된 시료에 대해서 강유전성 상전이 특성은 DTA 냉각시만 관측되었으나, 반면에 결정화된 시료로부터 화학침출된 결정분말 시료의 경우는 가열 및 냉각 측정시 모두 강유전성 이상특성이 관측되었다. 유리내 BaO함량이 증가함에 따라 PbTiO<sub>3</sub>의 상전이 온도는 낮아지고 PbTiO<sub>3</sub>유리에서 DTA에 의한 상전이 특성은 주로 유리상에 의한 개개의 PbTiO<sub>3</sub> 결정의 분리효과에 영향을 받는다.

#### ABSTRACT

Ferroelectric anomaly in PbO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-BaO glasses, which is observed in DTA measurements, was investigated together with the effect of BaO content on the shift of Curie temperature. The temperature where the ferroelectric anomaly appears on cooling in DTA decreased in proportion with increasing BaO content. For as-crystallized samples the ferroelectric anomaly was not observed on heating but on cooling, whilst for powder samples leached chemically from the crystallized samples both endothermic and exothermic peaks were observed. This fact suggests that the appearance of the ferroelectric anomaly in DTA largely depends on glassy phases surrounding individual PbTiO<sub>3</sub> crystals rather than effects of grain size and crystallinity.

**Key words :** Lead titanate, Barium, Glass-ceramics, Transformation, Curie temperature, Ferroelectric anomaly, DTA

#### 1. 서 론

순수한 PbTiO<sub>3</sub>는 소결 혹은 결정화 온도로부터 냉각시 약 490°C에서 cubic상에서 tetragonal perovskite상으로 상전이를 일으킨다.<sup>1)</sup> 이러한 상전이 효과는 DTA (differential thermal analysis) 측정시 상전이 온도에서 승온시 흡열피크로서 그리고 냉각시 발열피크로서 관찰될 수 있다. 그러나 PbTiO<sub>3</sub> 유리에 대한 DTA 실험에 따르면<sup>2)</sup> PbTiO<sub>3</sub> 유리를 900°C 이상으로 가열하지 않는 한 냉각시 상전이에 의한 발열피크를 관측할 수 없었

으며, 이와 같은 현상은 결정입경의 크기에 의존한다고 보고되었다. 만약 결정입경이 어떤 임계 크기 이하라면 이들 결정립들은 이웃하는 결정립들로부터 발휘되는 매우 큰 응력을 경험하게 된다. 따라서 강유전성 분역의 배열이 매우 불안정하게 된다. 반대로 결정입경이 충분히 크다면 이들 강유전성 분역이 응력 완화과정을 통하여 분리 형성됨으로써 결정의 강유전적 상전이 특성이 더욱 뚜렷하게 나타날 것이다. 이러한 PbTiO<sub>3</sub> 결정의 임계크기는 약 500 nm인 것으로 보고되고 있다.<sup>3)</sup>

또한 PbTiO<sub>3</sub> gel의 경우,<sup>4)</sup> 550°C 이하에서 결정화되었

을 때 X선회절패턴은 샘플에 존재하는 상이  $PbTiO_3$  결정임을 나타내고 있음에도 DTA 측정에서는 강유전적 상전이 가 관찰되지 않았으며, 이는 낮은 결정화도에 기인할 것이라고 설명되고 있다. 그러나  $PbTiO_3$  유리 또는 겔에 대하여 DTA 측정시 이러한 강유전적 상전이 특성이 나타나지 않는 것이 결정입경 효과에 기인한 것인지 아니면 저결정화도(low crystallinity) 혹은 결정입자들에 대한 상존하는 유리상의 상분리 효과에 의한 것인지 분명하지 않다. 이와같은  $PbTiO_3$  유리/gel에 있어서 상전이 특성은 기존의 분말 소결법에 비해 정량화학적 조성을 갖는  $PbTiO_3$  결정을 비교적 낮은 온도에서 소결할 수 있는 장점을 제한하는 한 요소가 되기에 충분하다.

따라서 본 연구에서는  $PbTiO_3$  글라스/gel에서 관측되는 열적이상 혹은 강유전적 이상(thermal or ferroelectric anomaly)로 기술되고 있는 상전이(phase transformation)와 관련된 DTA상의 흡열 및 발열피크의 발현 여부에 대한 원인을 조사하였다. 이를 위하여 4성분계  $PbO-B_2O_3-TiO_2-BaO$ 로부터 자연냉각법으로 제조된  $PbTiO_3$  유리와 이를 결정화시킨  $PbTiO_3$  글라스-세라믹(glass-ceramic)에 대한 상전이 특성과  $PbTiO_3$  유리 조성내 BaO의 함량에 따른 상전이 온도의 변화를 DTA를 이용하여 조사하였으며, 또한 상전이에 대한 미세구조의 영향을 주사전자 현미경(SEM)을 이용하여 조사하였다.

## 2. 실험방법

$30PbO-(30-x)B_2O_3-30TiO_2-xBaO$ (mol%)의 조성을 갖는 유리를 용융액으로부터 자연냉각시켜 제조하였다. 예비실험결과 3성분계( $PbO-B_2O_3-TiO_2$ )에서는 자연냉각법에 의한 유리형성 가능 조성이 대단히 제약되었기 때문에 BaO를 modifier로서 첨가하였다. 조성중 BaO의 함량  $x$ 는 0~20 mol%였으며(Table 1 참조), 용융온도는 800~1200°C였다. 용융액은 백금도가니로부터 copper

Table 1. Compositions of  $30PbO-(30-x)B_2O_3-30TiO_2-xBaO$

Sample No.	Composition, mol%			
	PbO	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	BaO
PBT3	60	30	10	0
PBTB2-2	30	37.5	30	2.5
PBTB2-3	30	35	30	5
PBTB2-4	30	32.5	30	7.5
PBTB2-5	30	30	30	10
PBTB2-6	30	27.5	30	12.5
PBTB2-7	30	25	30	15
PBTB2-8	30	22.5	30	17.5
PBTB2-9	30	20	30	20

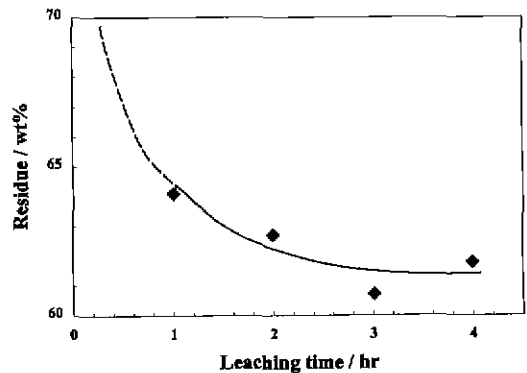


Fig. 1. Weight percentage residue of  $PbTiO_3$  crystals after leaching in 1 N nitric acid solution with the variation of leaching time.

mould(직경 11 mm, 길이: 40 mm)에 주입하여 성형한 후, 약 400°C에서 30분 이상 어닐링하였으며, 두께 1~2 mm인 디스크형으로 절단한 후 열처리하였다. 예비실험 결과<sup>5)</sup>로부터 유리 샘플의 핵형성 및 결정화 온도의 범위는 유리시료에 따라 각각 430~500°C 그리고 540~700°C였다. DTA 측정을 위해 Perkin-Elmer 700 DTA기기를 사용하였으며, 시료 및 표준샘플의 용기로서 동일한 알루미늄 도가니가 사용되었다. 표준시료(reference sample)은 알루미늄 분말이었으며, scan rate는 15°Cmin<sup>-1</sup>였다. DTA를 측정하기 전에 비어있는 알루미늄 용기를 사용하여 base line 보정을 행하였다.

결정화시킨 샘플의 유리상으로부터  $PbTiO_3$  결정을 분리시키기 위하여 1N의 질산용액을 사용하였다. 먼저 결정화된 벌크샘플을 알루미늄 소형 펠러라이저를 이용하여 분말이 직경 43 μm인 체를 통과하도록 분쇄하였다. 다음에 약 4 gr의 분말시료를 200 ml의 질산용액에 넣고 상온에서 침출실험을 행하였다. 적정 침출시간은 선행실험을 통하여 3시간으로 고정하였다(Fig. 1). 화학 침출에 의해 얻은 결정분말의 밀도는 gas pycnometer 법<sup>6)</sup>을 이용하여 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. $PbTiO_3$ 유리의 상전이 온도에 대한 BaO의 영향

$PbTiO_3$  as-solidified 유리샘플을 800°C까지 가열 후 냉각하면서 DTA를 행하였을 때, 앞서 언급한  $PbTiO_3$  유리<sup>2)</sup>와는 달리 본 실험샘플에서는 800°C까지 가열하였음에도 냉각시 상전이 효과가 약 450°C 전후에서 관찰되었다. 이는 본 실험에서 사용된 유리샘플의 경우 700°C 이상에서 열처리할 경우 결정이 크게 성장하기 때문이라 사료된다(Fig. 8c의 SEM 사진참조). Fig. 2와

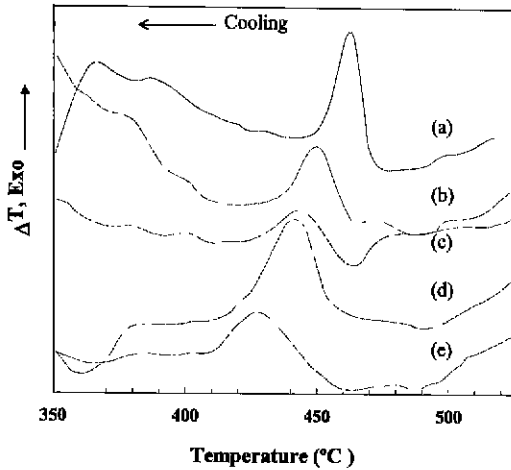


Fig. 2. Shift of exothermic peaks due to phase transformation from cubic to tetragonal with different BaO contents; a) 0, b) 10, c) 12.5, d) 15 and e) 17.5 mol% BaO.

Fig. 3에 DTA 곡선의 피크 및 이들 피크의 정점으로부터 얻어진 상전이 온도를 BaO 함량의 함수로서 나타내었다. Fig. 3은 상전이 온도 즉 Curie 온도가 유리 조성 중 BaO 함량의 증가에 따라 직선적인 감소경향을 보여주고 있다. 이는 PbTiO<sub>3</sub> 결정의 Pb 이온들이 Ba 이온들에 의해 치환되고 있으며, 치환되는 농도가 유리 조성 중 Ba 함량의 증가에 따라 증가하고 있음을 시사하고 있다. BaO가 첨가되지 않은 3성분계 조성의 PBT3 샘플의 경우 DTA 발열피크의 정점온도인 큐리온도는 461°C에서 관측되었다. 이는 Saunder와 그 동료들이<sup>7)</sup>

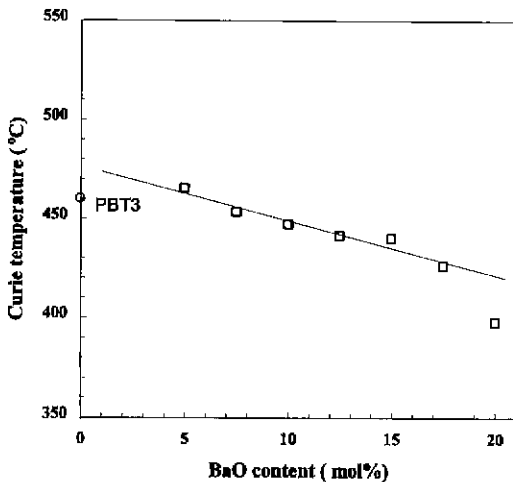


Fig. 3. The Curie temperature of PbTiO<sub>3</sub> obtained from the DTA as a function of BaO contents.

보고한 바와 같이 DTA로 측정된 PbTiO<sub>3</sub> 결정의 큐리점이 467°C인 것과 매우 근사한 값을 보여주고 있다. 일반적으로 X선 회절법에 의해 관찰되는 상전이 온도가 약 490°C인 것과는 달리 DTA상에서 관측되는 상전이 피크의 온도는 이보다 낮은 온도에서 관찰된다.

### 3.2. PbTiO<sub>3</sub> glass-ceramics에 있어서 상전이 특성

본 실험에 사용된 PBTB2 샘플들에 있어서 DTA 측정시 상전이 특성의 발현이 임계크기 이상으로의 PbTiO<sub>3</sub> 결정의 성장과 관련이 있는지를 확인하기 위하여 결정화시킨 샘플에 대하여 DTA실험을 행하였다. DTA를 측정하기 전에 PBTB2-6 유리 샘플을 30분, 2시간, 그리고 11시간동안 570°C에서 열처리하여 PbTiO<sub>3</sub> 결정성장을 도모하였다. Fig. 4에 이들 샘플에 대한 DTA곡선을 나타내었다. 이 그림에서 결정화 열처리 시간이 30분인 샘플의 경우 약 590°C에서 예리한 발열피크를 나타내고 있다. 이는 결정화 열처리 시간이 너무 짧아 결정화가 완전히 끝나지 않았거나 혹은 제 2차 상의 발현과 관련이 있을 것으로 사료된다.

Fig. 4에서 볼 수 있듯이 DTA 측정시 승온과정에서는 ferroelectric tetragonal phase로부터 paraelectric cubic phase로의 상전이에 따른 흡열피크가 관찰되지 않는 반면에, 900°C까지 승온 후 다시 냉각하는 과정에서는 cubic-tetragonal 상전이 특성이 발열피크로서 관찰되었다. 승온과정에서의 상전이 특성이 나타나지 않는 이유로서는 다음과 같은 2가지 추론이 가능할 것이다. 첫째, 결정의 크기가 임계크기보다 작아서 DTA 상에 상전이 특성을 나타내지 못하기 때문이거나, 둘째, 개개의 PbTiO<sub>3</sub> 결정들을 둘러 쌓고 있는 유리질상이 상전

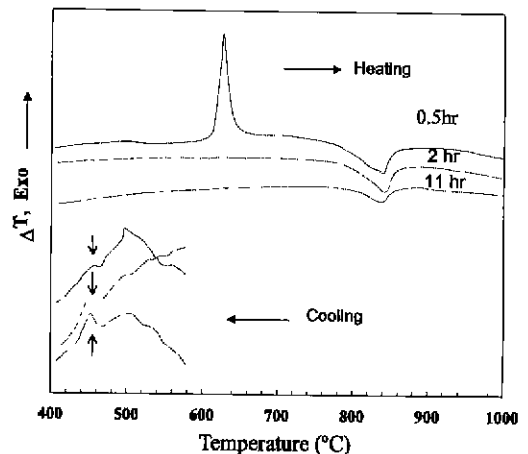


Fig. 4. DTA curves for PBTB2-6 samples crystallized for 0.5 hr, 2 hr and 11 hr at 570°C.

이 특성의 발현을 흡수 혹은 방해하기 때문이라고 생각할 수 있다. 그러나 Fig. 4의 냉각시 상전이 특성의 발현은 샘플이 900°C까지 가열됨으로써 임체크기 이상으로의 결정성장과 관련되어 있는 것이 분명하며, 이는 발열 피크의 강도가 결정화 시간의 증가와 더불어 증가하는 것으로부터 알 수 있다.

**3.3. 화학 침출된 PbTiO<sub>3</sub> 분말에 대한 상전이 특성**

앞서 설명된 결과들은 승온시 DTA상의 강유전적 특성이 나타나지 않는 것이 단순히 입자크기에 의한 효과 때문인지 혹은 낮은 결정화도 때문인지 분명하지 않다. 입자결정의 크기 및 결정화도의 영향을 조사하기 위하여 PBTB2-6 유리 샘플을 각각 540°C, 570°C, 610°C, 그리고 700°C에서 5시간동안 결정화시킨 후 분쇄하여 1 N 질산용액에서 3시간 동안 유리상을 제거하여 얻은 분말에 대하여 DTA를 행하였다. 결정화 시키지 않은 유리 샘플에 대해서도 유리상 제거 침출실험을 행한 바, 침출 후 잔류물이 약 6.06 wt%이었으므로, 결정화된 샘플의 경우 대부분의 유리상이 제거되었다고 볼 수 있다.

Fig. 5에 침출실험으로부터 얻은 잔류물(PbTiO<sub>3</sub> 결정립)의 질량비 및 밀도를 나타내었다. 결정화 온도가 540°C에서 570°C로 증가함에 따라 밀도 및 잔류물의 양에 있어 각각 급격한 감소 및 증가를 볼 수 있다. 그러나 결정화 온도가 570°C 이상일 경우 두 요소 모두 대단히 완만한 감소 및 증가 추세를 나타내고 있다. 540°C에서의 잔류물의 밀도는 약 7.9 g/cc로서 PbTiO<sub>3</sub>의 이론치인 8.0 g/cc에 가까운 값을 보여주고 있다. 그러나 570°C 이상에서는 약 7.65 g/cc로 감소하고 있다. 이는 결정화온도의 증가에 따라 PbTiO<sub>3</sub>의 결정에 치환되는

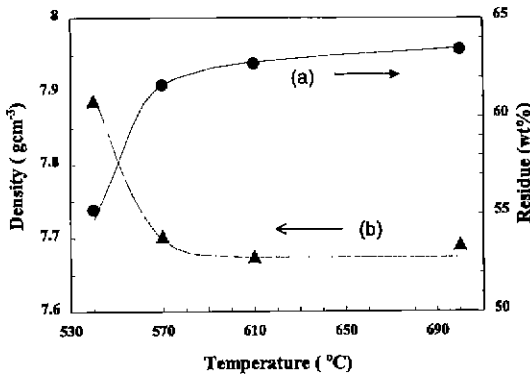


Fig. 5. Density and Residue of PbTiO<sub>3</sub> crystals as a function of crystallization temperature after a chemical leaching in the composition PBTB2-6; (a) amount of residue (wt%) and (b) true density (gcm<sup>-3</sup>).

Ba이온의 양이 증가하거나 혹은 결정의 응집에 의해 결정간의 계면에 존재하는 유리 상이 침출과정에서 완전히 용해되지 않았기 때문이라 여겨진다. 최초 유리화합물의 조성에서 PbO와 TiO<sub>2</sub>의 함량이 총 71.4 wt%인 것에 비하여 결정화시킨 샘플의 PbTiO<sub>3</sub> 함량은 530°C에서 55.5 wt% 그리고 700°C에서 64.5 wt%로 증가하는 것은 이를 간접적으로 증명하고 있다.

Fig. 6에는 화학침출 후 잔류물에 대한 승온시 DTA 곡선을 나타내었다. As-solidified 유리의 잔류물에 대한

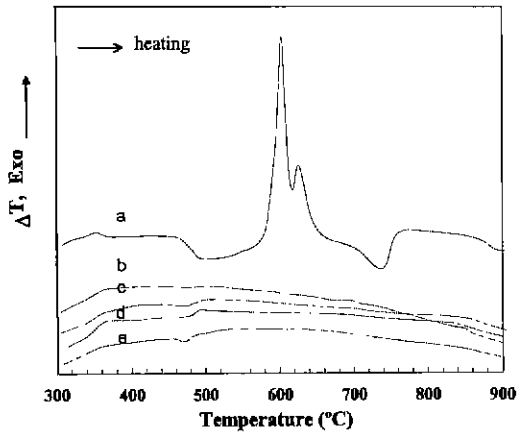


Fig. 6. DTA curves for residues after leaching (a) as-solidified glass, and glass-ceramics crystallized for 5 hr at (b) 540°C, (c) 570°C, (d) 610°C and (e) 700°C (composition: PBTB2-6).

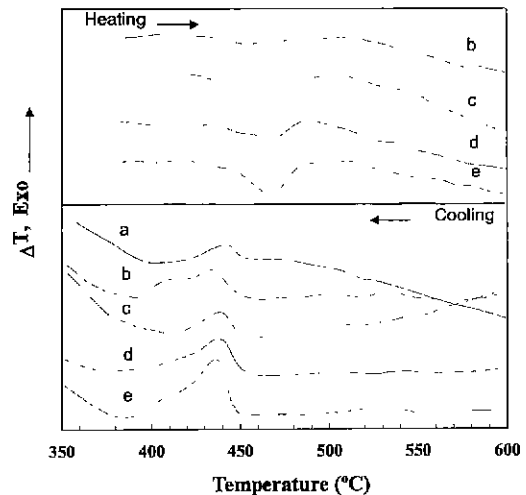


Fig. 7. DTA curves for residues after leaching (a) as-solidified glass, and glass-ceramics crystallized for 5 hr at (b) 540°C, (c) 570°C, (d) 610°C and (e) 700°C (composition PBTB2-6).

DTA 곡선은 화학침출 전의 유리의 DTA 곡선과 같은 전형적인 DTA 곡선을 보여주고 있다. 그러나 결정화시킨 샘플들의 잔류에 대한 DTA 곡선은 약 465°C에서 매우 약한 흡열피크를 나타내고 있다. 이들 샘플들은 DTA 실험 전에 화학침출에 의해 유리상을 제거하였기 때문에 이 흡열피크들은 유리상전이(glass transition)과 관련되어 있지 않다. Fig. 7은 이들 샘플에 대한 승온시 그리고 냉각시 DTA 곡선을 자세하게 나타내고 있다. 이 그림에서 승온시 흡열피크와 냉각시 발열피크가 분명하게 관찰되고 있다. 이들 피크들은 결정화 온도의 증가에 따라 더욱 분명하게 나타나고 있으며, 특히 발열피크가 흡열피크보다 더욱 뚜렷하게 나타나고 있는 것은

DTA 측정시 결정화 온도이상의 승온에 의해 결정성장이 촉진되었기 때문이라 사료된다. 또한 이그림에서 피크의 온도가 승온시와 냉각시 다르게 나타난 것은 승온/냉각(자연냉각) 속도가 다르기 때문이다.

흡열피크가 승온과정에서 관측되었다는 사실은 DTA 실험에서 냉각시 DTA 곡선은 결정화 온도 이상으로 이미 승온되므로써 결정크기가 영향을 받는 것과는 달리, 승온시 DTA 곡선은 이러한 영향이 배제되어 있음을 의미한다. 앞서 Fig. 4에서 보인 바와 같이 결정화된 샘플에 대한 DTA 곡선에서는 승온시 상전이에 따른 흡열피크를 관찰할 수 없었던데 반하여, 침출 후 잔류물에서는 이 흡열피크가 나타났다. 이러한 사실은 결

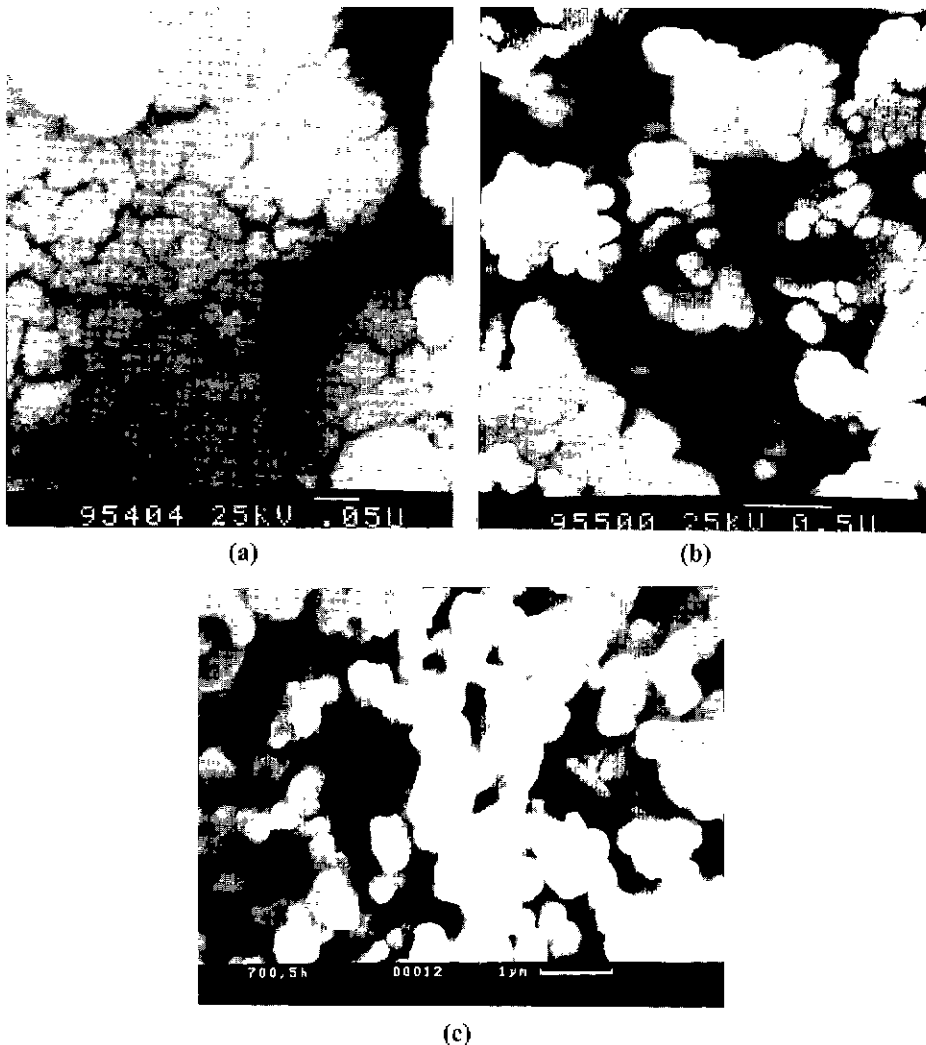


Fig. 8. SEM photographs of the polished and etched surfaces of the PBTB2-6 samples crystallized at (a) 570°C, (b) 610°C and (c) 700°C for 5 hr, respectively.

정 입자의 크기나 결정화도에 의한 것이라기 보다는 결정화 시킨 샘플에 존재하는 유리질상에 의한 영향이 더욱 크다는 것을 시사한다. Fig. 8의 이들 샘플들에 대한 SEM 관찰로부터 570°C에서 결정화된 샘플의 경우 약 10 nm 입자들이 50~100 nm의 응집군을 이루고 있었으며, 결정화도 온도가 610°C로 증가하면 입자의 크기는 약 200~300 nm로 성장하였다. 그리고 700°C에서 결정화된 샘플의 경우 입자의 크기는 약 500 nm 였다. 이는 앞서 서론에서 언급한 임계결정의 크기가 약 500 nm로 보고된<sup>4)</sup> 것과는 달리 입자의 크기가 임계크기 이하임에도 상전이 특성이 나타났다는 사실은 유리질상의 영향이 더욱 크다는 것을 입증하고 있다.

이미 보고된 연구결과<sup>2,4)</sup>들과의 이러한 차이는 유리 화합물의 조성의 차이에 기인한 점도의 차이때문이라고 사료된다. 본실험에 사용된 유리 화합물은 10 mol%의 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 함유하고 있는 Tagasige의<sup>2)</sup> 샘플에 비하여 27.5 mol%의 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 함유하고 있다. 따라서 본 실험에 사용한 유리 샘플의 점도는 상전이 온도에서 Tagasige의 샘플보다도 더 낮은 점도를 가질 것으로 예상할 수 있다. 상전이 온도에서의 낮은 점도는 결정화 온도로부터 냉각시 이웃하는 미립의 결정들에 의한 응력을 완화시키는 효과를 발휘할 것이며 이는 곧 cubic상으로부터 tetragonal perovskite상으로 상전이를 촉진할 것이다.

#### 4. 결 론

4성분계 조성을 가진 lead titanate glass에서의 상전이 특성을 조사한 결과를 종합하면 다음과 같다.

1. 유리 샘플에서 상전이와 관련된 발열피크는 DTA 측정이 약 800°C까지 행해졌을 때 관찰되었다. 발열피크의 온도 즉 큐리온도는 유리 화합물 조성 중 BaO의 함량이 증가함에 따라 결정내 Ba 이온에 의한 Pb이온의 치환량이 증가함에 따라 감소하였다. 즉 0 mol% BaO에서는 큐리온도가 461°C였으나 17.5 mol% BaO에서는 427°C로 감소하였다.

2. 본 실험에서 사용된 샘플의 경우 상전이 특성은 입자크기나 결정화도에 의한 영향보다 결정화 후 샘플내 잔존하는 유리상에 의한 영향이 더욱 큰 것으로 나타났

다. 이러한 사실은 승온시 흡열피크의 발현 및 샘플내 결정의 크기가 700°C에서도 약 500 nm에 불과하다는 사실로부터 입증되었다. 그러나 결정화 시간이 증가함에 따라 그리고 결정화 온도 이상으로 승온 후 냉각시 측정된 DTA 곡선에서 발열피크가 더욱 뚜렷하게 나타나고 있는 사실은 상전이 특성이 결정의 성장에 의해 또한 영향 받고 있음을 시사하고 있다.

#### 감사의 글

본 연구는 한양대학교 신소재공정공학원의 Post-Doc. 지원 연구비에 의해서 수행되었으며 이에 감사드립니다.

#### REFERENCES

1. G. Shirane, S. Hoshino and K. Suzuki, "X-ray Study of the Phase Transition in Lead Titanate," *Phys. Rev.*, **80**, 1105-6 (1950).
2. M. Takashige, T. Nakamura, H. Ozawa, R. Uno, N. Tsuya and K. I. Arai, "Crystallization Process from Amorphous PbTiO<sub>3</sub>," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **19**(5), L 255-8 (1980).
3. M. Takashige and T. Nakamura, "Raman Spectroscopic Studies on Rapid and Slow Crystallization from Amorphous PbTiO<sub>3</sub>," *Ferroelectrics*, **52**, 115-22 (1983).
4. S. R. Gorkovish and J. B. Blum, "Crystallization of Amorphous Lead-titanate Prepared by a Sol-Gel Processes," *Ferroelectrics*, **62**, 189-94 (1985); "Sol-gel Derived PbTiO<sub>3</sub>," *J. Mat. Sci.*, **20**, 4479-83 (1985).
5. S. W. Lee, V. Deshpande, R. Stevens and P. Knott, "Determination of the Nucleation Curve for Lead Titanate Glass by Differential Thermal Analysis," *Phys. Chem. Glasses*, **37**(6), 223-6 (1996).
6. BS 1734; Section 1.2 Methods for Determination of Density and Porosity, British Standard Institution, 1989.
7. V. V. S. S. Sai Sunder, A. Halliyal and A. M. Umarji, "Investigation of Tetragonal Distortion in PbTiO<sub>3</sub>-Bi-FeO<sub>3</sub> System by High Temperature X-ray Diffraction," *J. Mater. Res.*, **10**(5), 1310-6 (1995).