

## 형판 합성된 PbTiO<sub>3</sub> 나노-구조의 상전이

張起錫 · 부상돈<sup>a</sup> · Bernadez A. Hernandez<sup>b</sup> · Ellen R. Fisher<sup>b</sup> · Peter K. Dorhout<sup>b</sup>

공군사관학교 화학과, <sup>a</sup>전북대학교 물리학과, <sup>b</sup>미국 콜로라도주립대 화학과

## Phase Transitions of Template Synthesized PbTiO<sub>3</sub> Nano-structures

Ki-Seog Chang, Sang-Don Bu<sup>a</sup>, Bernadez A. Hernandez<sup>b</sup>,  
Ellen R. Fisher<sup>b</sup> and Peter K. Dorhout<sup>b</sup>

Department of Chemistry, Korea Air Force Academy, Chungbuk 363-849, Korea

<sup>a</sup>Department of Physics, Chonbuk National University, Chonbuk

<sup>b</sup>Department of Chemistry, Colorado State University, USA

### 요 약

졸-겔 형판 합성법으로 제조된 페로브스카이트 나노구조의 입자크기에 따른 상전이를 연구하였다. 티탄산납, PbTiO<sub>3</sub>, 화합물의 나노구조는 출발물질인 티타늄 테트라부톡사이드(Ti(OBu)<sub>4</sub>)와 아세트산 납(Pb(OAc)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O)을 선택된 용매에 녹이고, 산화 알루미늄 형판(AlO<sub>x</sub> template)을 이용한 졸-겔 합성과정으로 거쳐서 제조하였다. 이 때, 200-nm 직경의 세공을 가진 막(Whatman<sup>®</sup> anodisc membranes)이 형판으로 이용되었다. 선구물질이 코팅된 형판을 공기 중에서 말린 후, 650°C에서 소결하고, 6 M-NaOH 용액에서 형판을 제거하였다. PbTiO<sub>3</sub> 나노구조의 상전이는 DSC, DTA, 비선형 광학적 특성 등을 이용하여 조사하였다.

### Abstract

We report on the phase transitions of the perovskite nanostructures made by sol-gel template synthesis. The lead titanate (PbTiO<sub>3</sub>) nanostructures were prepared with a chelate sol-gel of titanium tetrabutoxide (Ti(O<sup>i</sup>Pr)<sub>4</sub>) and lead acetate (Pb(OAc)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O). Whatman<sup>®</sup> anodisc membranes (with about 200 nm pore size) served as the template. The template was dipped into the sol, allowed to air dry, and then calcined at 650°C. We have characterized the temperatures of the phase transitions in the PbTiO<sub>3</sub> nano-structures using DSC, DTA, and second harmonic generation (SHG).

### 1. 서 론

ABO<sub>3</sub>형 페로브스카이트 계열<sup>1)</sup>의 결정 재료에는 여러 종류가 있으나 대부분 A<sup>2+</sup>B<sup>4+</sup>O<sub>3</sub><sup>2-</sup> 형태나 A<sup>1+</sup>B<sup>5+</sup>O<sub>3</sub><sup>2-</sup> 형태의 화합물만이 강유전성을 나타낸다. Fig. 1 오른쪽은 ABO<sub>3</sub>형 페로브스카이트 계열인 강유전체와 상유전체로서의 PbTiO<sub>3</sub>의 정방정계와 입방정계의 단위세포를 각각 보여주고 있다. Fig. 1 왼쪽은 PbZrO<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub> 고용체 상그림<sup>2,3)</sup>으로 상전이온도(Curie temperature; T<sub>C</sub>)를 나타낸다. 마이크로미터(μm) 입자크기의 PbTiO<sub>3</sub> 분말화합물은

약 490°C의 상전이 온도를 갖는다. 페로브스카이트 ABO<sub>3</sub> 산화물은 입방정계와 정방정계의 두 가지 형태의 결정으로 보편화되어있다. 두 결정계에 있어서, Pb<sup>2+</sup> 양이온은 단위세포의 모서리의 A 격자에 위치한다. Ti<sup>4+</sup> 이온은 B 격자의 6개의 O<sup>2-</sup> 음이온으로 이루어진 육면체 혹은 뒤틀린 육면체의 중앙에 위치한다. 정방정계는 뒤틀린 육면체, TiO<sub>6</sub><sup>7-8)</sup> 분자구조를 갖는 강유전체의 결정구조이며, 비대칭성 결정구조로서 상온에서도 비선형 광학적 특성(second harmonic generation; SHG)을 보인다. 따라서 열역학적인 방법(DTA와 DSC)으로 측정

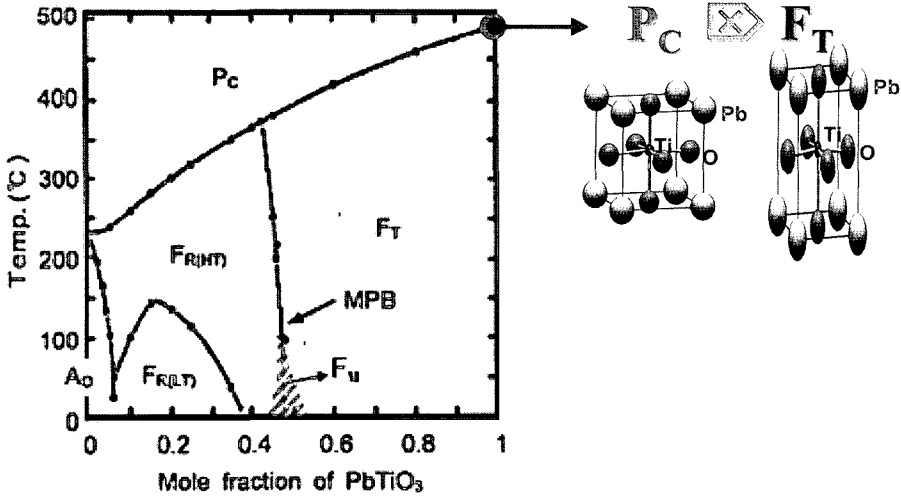


Fig. 1. (Left) Phase diagram of PbTiO<sub>3</sub>-PbZrO<sub>3</sub> solid state systems and (Right) systematic diagram of PbTiO<sub>3</sub> unit cell between tetragonal system for ferro-electrics and cubic system for para-electrics.

하는 상전이 온도 측정 (Fig. 1)<sup>4,5)</sup>와 함께, 물리적 특성인 SHG는 비대칭성을 지닌 정방정계의 구조를 확인하는 또 하나의 근거가 될 수 있다. 나노-크기의 소자를 다루는 전자공학분야에서는 강유전체 세라믹의 물리적 특성연구에 있어서 입자 크기와 양자역학적 특성의 상호관련성에 대한 관심이 크다. 이러한 물질들은 유전체, 압전체, 초전체, 강유전체와 광학물질로 응용되고 있으며, 이 분야의 발전된 기능성 세라믹재료시장의 60% 이상을 점유하고 있다. 또한, 편극을 유발할 수 있는 비대칭적 단위세포를 가지는 점이 강유전성 세라믹의 가장 기본적인 물리적 특성이다.<sup>6)</sup> 특별히, 졸-겔 합성법은 잘 알려진 페롭스카이트 구조의 초전체 및 강유전체 산화물 제조방법이다. 우리는 본 연구에서 PbTiO<sub>3</sub> 나노구조의 결정학적 상전이 온도를 측정하였고, PbTiO<sub>3</sub> 결정구조와 결정립 크기에 대한 상전이 온도특성의 상호관련성의 연구와 더불어 강유전성 세라믹재료의 합성방법으로 졸-겔 형판합성법을 제안하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 시료

용매로 이용할 에탄올(EtOH dehydrated)과 메톡시 에탄올(MeOEtOH)은 Pharmco로부터 구입하였

으며, 초산(HOAc)과 수산화나트륨(NaOH) 정제는 Mallinckrodt로 구입하여 사용하였다. Titanium tetrabutoxide(Ti(OBu)<sub>4</sub>)는 Aldrich, Lead acetate (Pb(OAc)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O)와 Whatman<sup>®</sup> (0.2 μm pore size, 50 μm length, 25 mm diameter) anodisc 필터는 Fisher로부터 구입하였다. 정제된 물은 실험실의 물을 Milli-Q(Millipore) 정류기로 여과하였다. 1500 grit 사포 (3M)는 AutoZone로부터, 순간 접착제는 Cole-Parmer Instrument Co.에서 구입하였다.

### 2-2. 합성

Fig. 2는 PbTiO<sub>3</sub> 나노-튜브의 합성에 대한 졸-겔 형판합성방법을 계통적으로 보여준다. Sharma 등이 사용한 졸-겔 합성법으로 PbTiO<sub>3</sub> 시료를 준비하였다.<sup>7)</sup> 납(Pb)이 포함된 용액은 4.779 g Pb(OAc)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O를 13 ml HOAc(~40°C)과 13 ml MeOEtOH (~124°C)의 용매에 녹여서 0.8 M PbTiO<sub>3</sub> 용액으로 만들었다. 용액은 상온으로 식히고, 2 ml EtOH를 용액에 첨가하였다. 다른 비커에는 두 번째 용액으로 4.083 g Ti(OBu)<sub>4</sub>를 5 ml EtOH와 5 ml MeOEtOH에 녹여서 준비하였다. 티타늄(Ti)이 포함된 용액을 실온에서 납(Pb)이 포함된 용액에 섞게 되면 무색의 투명한 혼합용액이 되었다. 구입한 형판을 혼합용액에 1분 동안 담근 후, PbTiO<sub>3</sub>가 코팅된 형판은 공기 중에서 약 30분간 건조시켰고, 50°C/

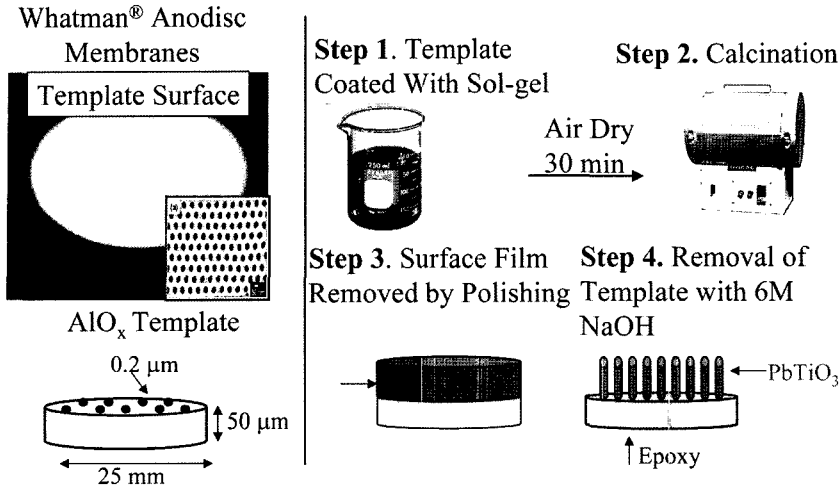


Fig. 2. Systematic diagram of sol-gel template synthesis of the PbTiO<sub>3</sub> nanostructures.

hr로 온도를 상승시켜서 550°C와 650°C에서 6시간 동안 소결하였다. 결정화된 시료는 다시 30°C/hr로 온도를 낮추었다. 접착제를 이용하여 종이타월에 고정시키고, 미세한 사포로 표면에 있는 여분의 시료를 제거하고, 6 M NaOH 용액에서 AlO<sub>x</sub> 형판을 제거하여 PbTiO<sub>3</sub> 나노재료(와이어와 튜브)를 제조하였다.

2-3. 분석방법

제조한 PbTiO<sub>3</sub> 나노튜브의 모양은 주사전자현미경 (SEM)을 이용하여 다음과 같은 절차를 따라서 확인할 수 있었다. Fig. 2의 단계 3과 단계 4에서처럼, 소결된 형판은 순간접착제를 이용하여 부엌에서 종이 타월에 고정시켰다. 접착제가 마르면, 접착된 시료의 반대편을 사포를 사용하여 시료가 코팅된 형판표면의 과잉으로 코팅된 시료와 불순물을 문질러 제거하였다. 그러면 원래 형판으로 사용한 무정질 AlO<sub>x</sub>의 일부가 노출되었다. AlO<sub>x</sub> 형판은 6 M-NaOH 용액에 약 1시간 동안 담가두면 녹았다. 염기용액에 담가서 형판을 제거한 후, 시료는 Millipore 물로 수산화나트륨을 여러 차례 씻어서 제거하였다. 이 시료를 양쪽 편에 접착제가 붙은 구리 테이프에 고정시켰고 SEM 분석을 위한 시료 고정막대에 부착시켰다. 이 시료는 Anatech sputter coater를 이용하여 20 nm-Au를 표면에 코팅하여 Phillips 505 microscope로 형상을 분석하였다.

이 과정에서 Energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) 기기인 KeveX Super 8000 Microanalyzer로 표면에 코팅된 원자들을 분석하였다.

분말 및 박막형태의 시료는 PhillipsPW1830(with Cu Kα radiation(1.5406 Å) X-선 회절기기를 이용하여 결정구조를 확인하였다.

비선형 광학특성 (SHG) 실험은 도식화된 Fig. 3에 보였다. 입사광의 비선형분극은 회전받침대 위의 결정매질에 따라서 이루어졌다. 분극화된 빛, Q-switched Nd-YAG laser(Continuum NY80) 제 2 고조파가 발생할 수 있도록 시료표면에서 위상정합이 이루어졌다. 기본파는 CuSO<sub>4</sub> 용액 필터에 차단되고 532 nm의 빛만이 보강간섭과 함께 여과

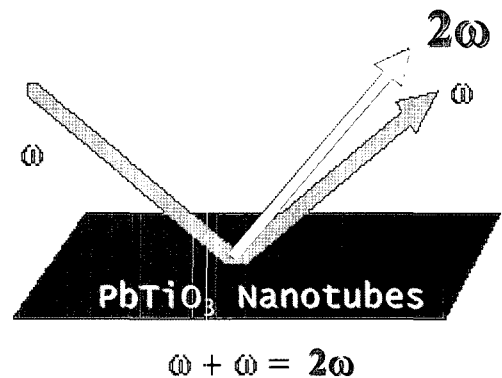


Fig. 3. Systematic frequency conversion of light on the surface of a PbTiO<sub>3</sub> polycrystalline medium.

하였다. 제2고조파(second harmonic beam)는 광전자 배증관(photomultiplier tube; Hamamasu R292)에 검파하여 전치증폭기(preamplifier)에 증폭되었다. 제2고조파(output signal)는 Boxcar averager에 평균화되었고 입사광분극각도의 기능으로 저장되었다. 이 실험은 시료(PbTiO<sub>3</sub> 나노구조)의 표면에 입사광(1,064 nm)을 비췌고 주파수가 2배로 변환된 반사광(532 nm)만을 측정하였다.

녹는점(melting points)과 상전이 온도(Curie temperature)는 TA Instruments Thermal Analysis와 Rheology DSC 2010를 이용하여 각각 측정하였다. DSC 측정의 경우, 시료를 담은 용기는 DSC용 알루미늄 팬(aluminum pans)이고 표준시료로 알루미늄 팬(aluminum pans)을 사용하였다. DTA는 알루미늄 팬을 대신하여 알루미늄 도가니를 사용하였다. 측정온도는 DSC의 경우는 50°C에서 600°C까지 가열시킨 후 냉각시켰고, DTA의 경우는 50°C에서 1,500°C까지 가열시켰다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3-1. AlO<sub>x</sub> 형판위에서 PbTiO<sub>3</sub> 나노튜브의 합성

일반적으로 페롭스카이트 나노재료의 합성은 졸-겔 형판합성법에 의해서 이루어진다.<sup>8)</sup> 페롭스카이트형 PbTiO<sub>3</sub> 나노재료도 titanium tetrabutoxide와 lead acetate의 킬레이트 졸-겔 합성법으로 제조하였다. 구입한 AlO<sub>x</sub> 형판을 PbTiO<sub>3</sub> 선구용액에 1분 동안 담가서 나노와이어나 튜브의 형판형태로 틀을 뗐다. 형판의 한 면을 막지 않았을 때, 나노튜브 형태의 박막을 제조하는데 도움이 되었다. 형판은 공기 중에서 건조하여 겔(Gel)-상태가 되었고 650°C에서 결정으로 소결하였다. 페롭스카이트형, PbTiO<sub>3</sub> 나노와이어와 튜브의 제조는 0.2 μm의 직경과 50 μm의 길이의 새공을 가지고 있는 Whatman<sup>®</sup> anodisc 필터에 코팅하여 형판과 같은 크기와 모양의 튜브를 제조하는 공정과 같았다. 이상의 과정으로 제조된 시료는 6 M NaOH 용액에서 AlO<sub>x</sub> 형판을 제거하였고, 튜브와 와이어 형태의 PbTiO<sub>3</sub> 나노구조를 합성하였다. 여기서 전구체를 포함한 용액은 시간에 따라서 두 가지 형태의 결정구조(Fig. 4)를 보였다. Fig. 4(a)의

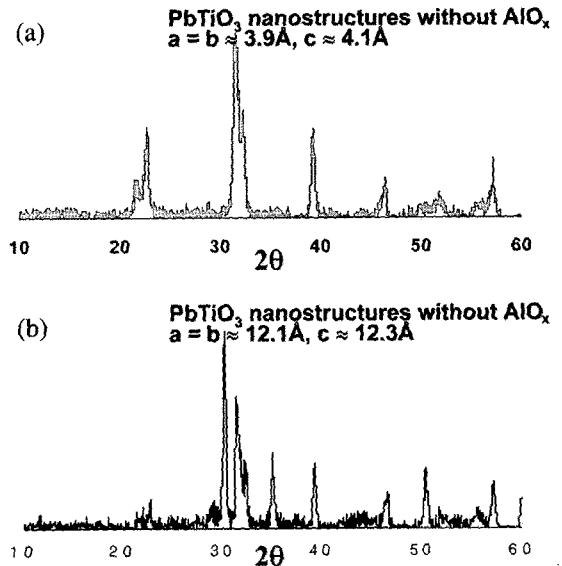
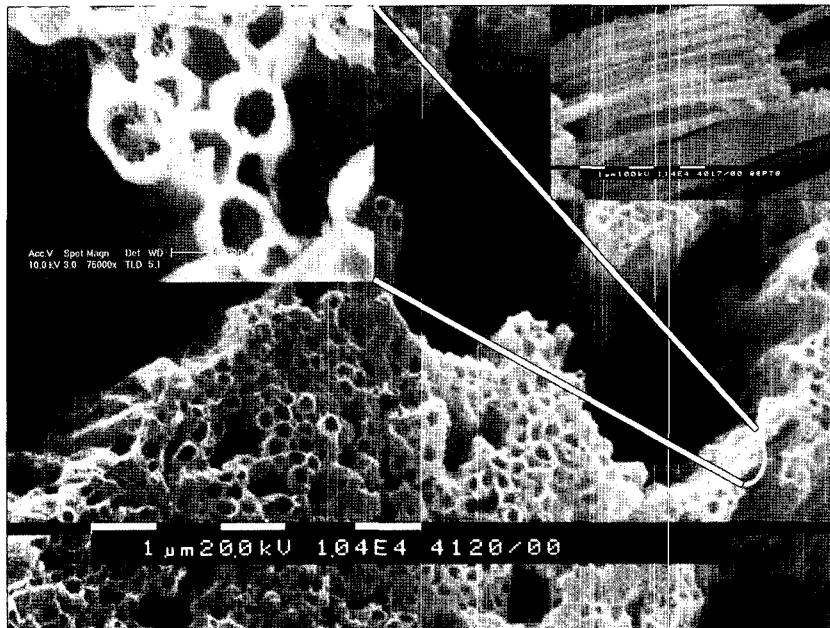


Fig. 4. XRD patterns for two phases of PbTiO<sub>3</sub> nanostructures calcined at 650°C. Two patterns have the tetragonal systems. After the solution was prepared, the powder crystal was allowed (a) to dry in air for about 1-day and (b) to stay in a sealed bottle for more than 3-days. And then the second solution was dried in air for about 1-day like in procedure (a).

XRD 패턴은 하루 정도의 짧은 시간 동안 용액상태를 유지하다가 결정화시킨 시료로부터 확인되었고, Fig. 4(b)의 XRD 패턴은 3일 이상의 용액상태로 두었다가 결정화시킨 시료로부터 측정하였다. 이상과 같이 언급한 용액의 피로실험(fatigue experiment of a PbTiO<sub>3</sub> solution)은 계속 진행할 계획이다.

#### 3-2. PbTiO<sub>3</sub> 나노튜브의 형상과 특성

650°C 소결한 PbTiO<sub>3</sub> 나노튜브와 AlO<sub>x</sub> 형판을 6 M NaOH 용액에 1시간 동안 담가서 AlO<sub>x</sub> 형판만을 제거하였다. 공기 중에서 건조시킨 시료는 Anatech sputter coater를 이용하여 20 nm-Au를 코팅하여 Phillips 505 microscope로 시료의 형상을 분석하였다. Fig. 5는 주사전자현미경(SEM) 분석에 의해서 확인한 결과였다. 또한, EDS(energy dispersive X-ray spectroscopy) 분석을 위해서 Kevex Super 8000 Microanalyzer를 사용하였다. 분석결과, SEM 사진의 PbTiO<sub>3</sub> 나노튜브는 납(Pb)원소, 티타늄(Ti) 및 산소(O)원소가 존재함을 확인하였



Label A: 0821-c. Tube 平

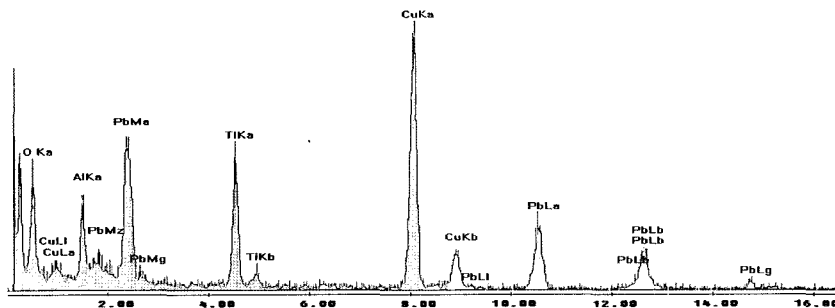


Fig. 5. Top) SEM images and Bottom) EDS images of  $\text{PbTiO}_3$  nanotubes without  $\text{AlO}_x$  membrane on the epoxy (This work was put in progress with the aid of Mr. Jin-Tae Choi at the Hynix company in Korea and Prof. Peter K. Dorhout at the chemistry department of Colorado State University in USA).

다. EDS 실험결과, 여분의 피크는 시료받침으로 사용하였던 구리(Cu)의 피크와  $\text{PbTiO}_3$  나노튜브 다발 속에 묻혀있거나 6 M-NaOH 용액으로 제거되지 않았던  $\text{AlO}_x$  형판의 알루미늄(Al) 원소의 피크로 확인하였다.

### 3-3. $\text{AlO}_x$ 형판위에서 $\text{PbTiO}_3$ 나노재료의 X-선 회절분석

650°C와 900°C에서 소결한  $\text{PbTiO}_3$  분말시료의 X-선 회절모양은 X-선 회절분광학실험을 위한 비

교분석의 표준물질로 사용하였다. 나노수준의 재료는 입자의 크기에 따라서 입방정계와 정방정계의 결정으로 성장할 수 있었다. 우리는 주사전자현미경(SEM)과 원소분석장비(EDX)로 확인한  $\text{PbTiO}_3$  나노튜브의 구조에 대해서 입자의 크기와 관련하여 측정 확인하였다. 마이크로미터( $\mu\text{m}$ ) 입자크기의 분말시료에서 정방정계로 결정화가 확실하지만, 입자의 크기가 작아진 나노재료에서는 단위세포의 대칭성이 변화하게 되어 몇 개의 피크가 없어서  $\text{PbTiO}_3$  분말시료의 X-선 회절모양이

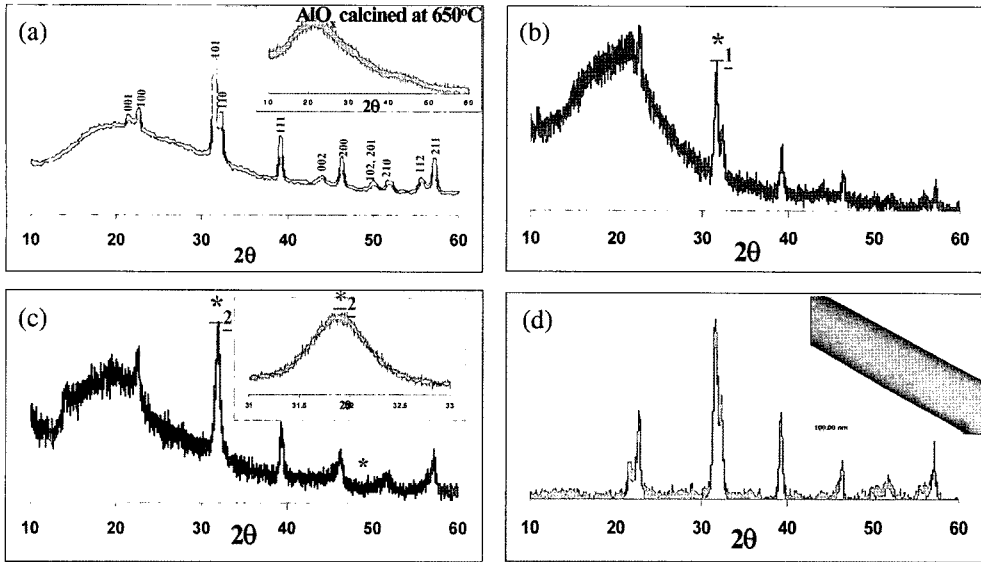


Fig. 6. Nanotubes X-ray diffraction trace of two displacive phases: a) Tetragonal phase of PbTiO<sub>3</sub> thin film with AlO<sub>x</sub> template (\*<sub>1</sub>: crystallite size 25 nm). b) Polycrystalline phase of PbTiO<sub>3</sub> nanotubes (\*<sub>2</sub>: crystallite size 11 nm). c) Another PbTiO<sub>3</sub> thin film with AlO<sub>x</sub> template. d) PbTiO<sub>3</sub> nanowires (TEM image) with removal of AlO<sub>x</sub> template in the 6 M-NaOH solution.

달라졌다.<sup>9)</sup> 입자크기의 감소로 X-선 피크의 수가 줄어드는 현상은 비대칭성인 정방정계의 결정이 대칭성이 높은 입방정계의 결정하여 새로운 X-선 보강간섭의 면이 생겨났다고 할 수 있다.<sup>9)</sup> PbTiO<sub>3</sub> 정방정계결정의 경우, 일반적으로 2θ=43°와 46°에 각각 위치한 (200) 피크와 (002) 피크의 분리로 확인할 수 있었다.<sup>10-13)</sup> Fig. 6(a), (c)와 (d)는 두 개의 피크가 분리되어 있음을 보여주고 있으나, PbTiO<sub>3</sub> 입자크기에 따라서 입방정계와 정방정계의 결정이 동시에 존재하는 다결정질 (polycrystalline)일 수 있다고 생각된다. Fig. 6(a), (c)와 (d)에서 보여준 PbTiO<sub>3</sub> 나노재료의 X-선 모형 및 피크의 위치는 정방정계결정의 표준시료와 일치하였다. 이때, PbTiO<sub>3</sub> 나노와이어의 입자크기는 25 nm 이상이었다. 반면, Fig. 6(b)에서 보여준 PbTiO<sub>3</sub> 나노튜브의 X-선 모형 및 피크의 위치는 표준시료와 달리 입방정계 구조로 결정화하였으며 입자크기는 11.2 nm이었다. Fig. 6(a), (b)와 (c)는 AlO<sub>x</sub> 형판을 제거하기 전의 X-선 회절모양이었고, Fig. 6(d)는 0.8 M-수산화용액에서 AlO<sub>x</sub> 형판을 제거한 후 TEM 사진을 찍고서 측정된 X-선 회절모양이었다. 우리는 피크의 위치에 따라서 단위세포의 상수를 계산하

였고, 계산된 정방성(a/c)을 비교분석하였다. 정방성 분석에 따라서 우리가 사용하였던 졸-겔 합성법과 형판을 이용한 코팅 합성법은 두 가지 형태의 결정계결정을 합성할 수 있었으며, 650°C에서 소결할 경우, PbTiO<sub>3</sub> 나노와이어만이 표준물질과 같이 강유전체 물리적 특성을 가질 수 있는 정방정계결정구조를 가졌다.

우리는 이상의 화제를 보충하기 위하여 분자 (TiO<sub>6</sub><sup>4-</sup>)\*구조 수준의 연구인 라만분광학적 추가실험을 할 예정이다.

### 3-4. PbTiO<sub>3</sub> 나노재료의 입자크기

나노재료의 연구는 앞선 논의에서 의문을 제기하거나 언급하였던 것처럼, 재료의 입자크기가 물리적 성질에 커다란 영향을 미친다는 것이다. 우리의 실험결과는 소결온도와 AlO<sub>x</sub> 형판의 크기에 의해서 입자크기가 결정되었고, 입자크기는 결정계와 중요한 관계를 보여주었다. 예를 들면, Lubrosky의 연구논문은 나노규모(nm)의 재료는 물성에 있어서 마이크로규모(μm) 재료와 다를 수 있다고 발표하였다. 그들은 비자성의 모체에 둘러싸여 고립된 강자성의 입자의 크기가 마이크로크기에서

**Table 1. The tetragonality and grain size of PbTiO<sub>3</sub> powder and nanostructures calcined at 650°C**

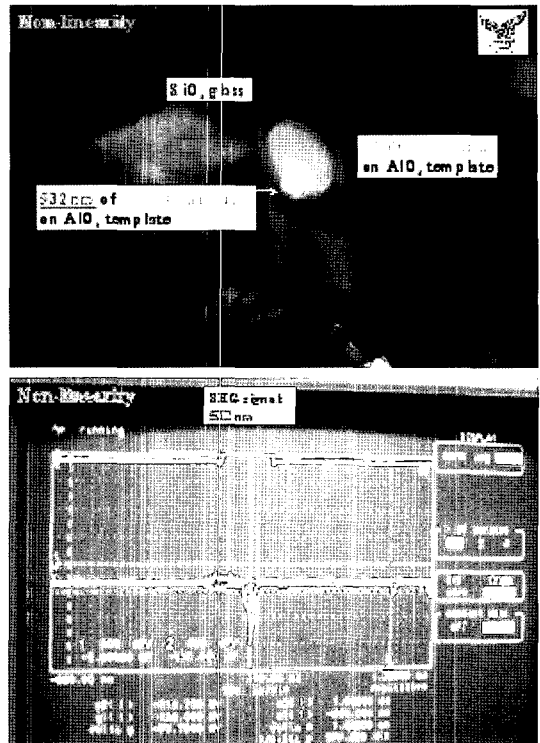
Sample type	Tetragonality c(Å)/a(Å)	Grain size	Calcined temperature
Nanotubes	≈ 1 (cubic)	≤ 11.2 nm	650°C
	4.1262/3.9311 = 1.0496	25 nm	
	4.1176/3.9027 = 1.0554	29 nm	
Powder	4.1523/3.9092 = 1.0622	35 nm	900°C
	4.153/3.899 = 1.065	≥ 35 nm	

나노크기로 작아지게 되면 강제적인 힘을 받게 된다고 발표하였다.<sup>14,15)</sup>

이상의 연구결과는 재료 내에 존재하는 자성 영역 (domains; 범위) 과 크게 관계가 되었다. 각각의 마이크로미터크기의 입자는 강제적인 힘이 미치는 여러 개의 자성 영역을 갖지만, 입자크기가 작아져 나노미터 크기의 입자는 단순히 하나의 영역만을 가졌다. PbTiO<sub>3</sub> 결정입자의 크기는 Scherrer 방정식(equation)을 이용한 X-선분광학적 분석방법, 투과전자현미경 (transmission electron microscopy; TEM) 과 라만분광학분석법에 의해서 결정되었다.<sup>6,16)</sup> PbTiO<sub>3</sub> 나노와이어는 25 nm 이상의 입자크기에서 정방정계로 존재할 수 있음을 확인하였다 (Fig. 6). 그러나 X-선 회절분석의 결과는 PbTiO<sub>3</sub> 나노구조(와이어와 튜브)가 다결정질상(polycrystalline phase)임을 보여주었다 (Table 1). 정방정계결정을 가질 수 있는 임계 입자크기 (critical particles size)는 25 nm 크기 이상의 와이어에서만 가능함을 확인하였으며, 보다 작은 세공크기 (pore size)의 AlO<sub>x</sub> 형판을 이용하여 만든 나노재료의 열역학적 상전이온도와 함께 계속 연구할 계획이다.

**3-5. PbTiO<sub>3</sub> 나노튜브의 광학적 특성**

PbTiO<sub>3</sub> 나노튜브의 비선형적 광학특성인 제 2 고조파 발생 (second order nonlinear optical process)은 PbTiO<sub>3</sub> 나노튜브의 전기적 분극의 대칭성 (결정의 입방정계)을 지니게 되면 관찰될 수 없다.<sup>17,18)</sup> 우리는 Kurtz와 Perry와 유사한 방법을 도입하여



**Fig. 7. Signal of second harmonic generation on the surface of the PbTiO<sub>3</sub> nanostructures with AlO<sub>x</sub> membrane.**

PbTiO<sub>3</sub> 나노튜브의 제 2 고조파 (second-harmonic generation; SHG)를 나노크기의 PbTiO<sub>3</sub> 튜브표면에서 측정하였다.<sup>19)</sup> 비선형 광학적 결과는 나노크기의 PbTiO<sub>3</sub> 튜브가 제 2 고조파 발생을 위한 시료의 분극에 위상정합의 평균적 방향성 (the average directionality of the second order polarization)을 나타냈다. 최근, 우리는 Fig. 7에 보인 것과 같이, 입사한 적외선 (1064 nm of Nd:YAG laser beam)이 AlO<sub>x</sub> 형판과 함께 한 PbTiO<sub>3</sub> 나노재료의 표면에서 제 2 고조파 발생 (a signal of second harmonic generation; 532 nm)을 측정하였다. 비선형 광학특성은 PbTiO<sub>3</sub> 나노와이어가 정방정계의 비대칭성 물질임을 보여주는 또 다른 예이며, 주파수 변환기로 응용 가능성을 보여준다.

**3-6. PbTiO<sub>3</sub> 나노재료의 녹는점과 상전이 온도 (TC; Curie Temperature)**

DTA와 DSC 실험은 컴퓨터 프로그램의 제어로

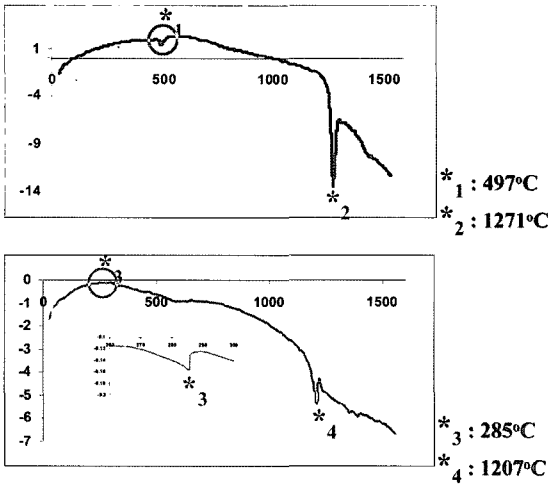


Fig. 8. DTA traces for the melting points of (Top) PbTiO<sub>3</sub> powder as a standard material and (Bottom) PbTiO<sub>3</sub> nanotubes with removal of AlO<sub>x</sub> template in the 6 M-NaOH solution.

진행되는 DTA(TA Instruments Thermal Analysis)와 DSC 2010(TA instruments thermal analyzer)를 각각 이용하였다. 일반적으로, 시료는 6 M-NaOH 염기 용액에서 AlO<sub>x</sub> 형판을 제거한 2mg의 PbTiO<sub>3</sub> 나노튜브와 PbTiO<sub>3</sub> 나노와이어를 알루미늄 도가니와 알루미늄 팬에 각각 담거나 담아서 봉인하여 전기로 안에 넣고, DTA는 실온에서 1,500°C까지, DSC는 실온에서 600°C까지 각각 가열하거나 가열/냉각하였다. 각각의 결과는 Fig. 8과 9와 같았다. Fig. 8에서 보여준 결과에서 PbTiO<sub>3</sub> 나노튜브의 녹는점 (melting point)은 1,207°C로 PbTiO<sub>3</sub> 분말시료의 녹는점, 1,271°C에 비해서 낮았다. 이 실험에서도 PbTiO<sub>3</sub> 나노와이어와 분말시료의 상전이온도가 285°C와 497°C를 각각 확인할 수 있었으나 피크의 세기가 상대적으로 분명하지 않았다. Fig. 9는 PbTiO<sub>3</sub> 나노와이어와 나노튜브의 상전이온도(Curie temperature)를 각각 보여주었다. PbTiO<sub>3</sub> 나노재료의 입자크기에 따라서 11.2 nm 입자크기의 나노튜브의 상전이 온도(Fig. 9(b))는 약 300°C로 25 nm 입자크기 이상의 나노와이어의 상전이 온도(Fig. 9(a)), 468°C와 비교하여 아주 낮았다. PbTiO<sub>3</sub> 나노와이어는 상전이온도에서 정방정의 상유전체 상(FT)으로부터 입방정의 상유전체 상(PC)으로 전이가 일어났다. 650°C에서 소결

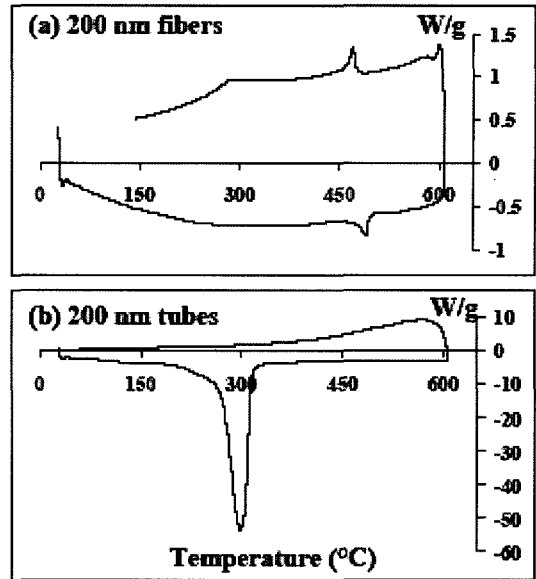


Fig. 9. DSC traces of 200-nm PbTiO<sub>3</sub> (a) fibers and (b) tubes calcined at 650°C. Thermal hysteresis of phase change is only observed in the fibers (This work was put in progress with the aid of Prof. Peter K. Dorhout at the chemistry department of Colorado State University in USA).

한 PbTiO<sub>3</sub> 나노튜브의 상전이 온도는 PbTiO<sub>3</sub> 입자의 크기가 X-선 회절실험을 통해서 계산한 11.2 nm로 작아졌기 때문에 약 300°C로 비정상적으로 낮아졌다. 이 과정에서 Fig. 9의 (a)와 (b)를 비교하면, (a) PbTiO<sub>3</sub> 나노와이어는 흡열과 발열과정 모두 거의 같은 온도위치에서 피크가 보여주었으나, (b) PbTiO<sub>3</sub> 나노튜브는 흡열과정에서만 피크를 보였다. PbTiO<sub>3</sub> 나노와이어는 정방정계와 입방정계의 두 가지 상을 가지며, 각각의 과정에서 정방정계로부터 입방정계로 상전이가 일어나거나, 다시, 입방정계에서 정방정계로 상이 전이함을 보여준 결과다. 반면, PbTiO<sub>3</sub> 나노튜브의 경우, 상유전체상인 입방정계만이 존재함을 보여준다. Fig. 10(a)와 같이, 2002년 PbTiO<sub>3</sub> 나노튜브의 상전이 온도가 234.4°C에서 일어난다고 보고하였다. 8 계속된 실험에서 234.4°C는 PbTiO<sub>3</sub> 나노튜브의 상전이온도가 아님을 확인하였다. Fig. 10(b)와 (c)에서 보여준 TGA와 MS 실험결과는 234.4°C 근처에서 물(H<sub>2</sub>O)이 증발하는 과정임을 재확인할 수 있었고, 이를 2005년에 보고하였다.<sup>8)</sup>



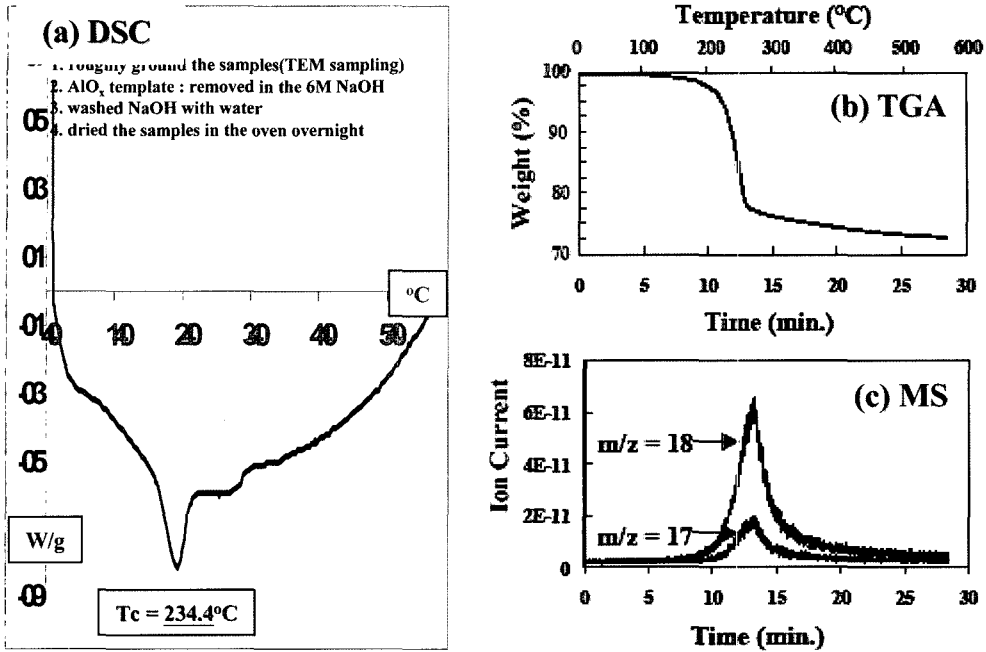


Fig. 10. (a) DSC traces of 200-nm PbTiO<sub>3</sub> tubes calcined at 650°C. (b) DSC traces of 200-nm PbTiO<sub>3</sub> tubes calcined at 650°C shows that a weight loss of 20% occurred during the temperature range for the endotherm. (c) Mass spectrometry of the weight loss shows water (m/z=18) as the source of the endotherm (This work was put in progress with the aid of Prof. Peter K. Dorhout at the chemistry department of Colorado State University in USA).

PbZrO<sub>3</sub> 분말시료의 DSC 분석은 상전이 온도가 입자크기와 용액의 노화에 따라서 커다란 온도범위, 213.7°C에서 229.9°C까지 확인되었다.<sup>20)</sup> 상전이 온도의 감소는 분말시료의 입자크기가 작아짐으로써 나타났다. 따라서 PbTiO<sub>3</sub> 나노튜브의 경우도 입자크기의 급격한 감소 때문에 상전이 온도가 비정상적으로 감소하였다. 이것은 입자크기의 감소로 대부분의 원자들이 입자 표면에 존재하기 때문이었다. 결합이 매우 높은 방향성을 지님에도 불구하고, 액체상과 고체상 사이의 표면장력에 기초한 열역학적인 모델을 이 체제에 적용할 수 있었다.<sup>21)</sup>

### 감사의 글

본 연구는 공군사관학교 동환 연구기금(Dong-Hwan Research Foundation at Korea Air Force Academy)으로 이루어졌으며, KSC는 기금을 제공한 최동환 회장(Mr. Dong-Hwan Choi)께 감사한다.

비선형광학 측정은 공군사관학교 물리학과 박용헌 교수와 청주대학교 레이저광정보공학과 정치섭 교수의 도움으로 수행되었다. 실험정보의 해석과 분석을 위해서 미국 콜로라도 대학 화학과의 Prof. Peter K. Dorhout 그룹의 Bernadette A. Hernandez-Sanchez와 토론하였다. 이에 감사를 드립니다.

### 참고문헌

- 1) 장지근, 임성규, 장호연, "Piezoelectric Ceramics 메모리 커패시터용 Pb(ZrxTl(1-x)O<sub>3</sub> 강유전 체 박막의 제작과 특성", 집문당 (1971).
- 2) Jaffe, B., Cook, W. R. and Jaffe, H., "Piezoelectric Ceramics", Academic Press (1971).
- 3) Noheda, B., et al., Jona, Appl. Phys. Lett., **74**, 2059 (1962).
- 4) Mitsui, T., Tatsuzakai, I. and Nakamura, E., Eds. An Introduction to the Physics of Ferroelectrics; Gordon and Breach Science Publishers: New York (1976).
- 5) Akdogan, E. K., Leonard, M. R. and Safari, A.,

- Size Effects in Ferroelectric ceramics; Nawala, H. S., Eds.; Handbook of Low and High Dielectric Constant Materials, Vol.; Academic Press: San Diego, 61 (1999).
- 6) Jona, F. and Shirane, G. *Ferroelectric Crystals*; MacMillan: New York (1962).
  - 7) Sharma, H. B. and Mansingh, A., *J. Mater. Sci.*, **33**, 4455-4459 (1998).
  - 8) Hernandez, B. A., Chang, K. S., Fisher, E. R. and Dorhout, P. K., *Chem. Mater.*, **14** & **17**, 480. & 5909 (2002 & 2005); Chang, K. S., Hernandez, B. A., Fisher, E. R. and Dorhout, P. K., *J. Kor. Chem. Soc.*, **46**(3), 242 (2002).
  - 9) Cullity, B. D., *Elements of X-Ray Diffraction*; Addison-Wesley: Massachusetts (1978).
  - 10) Asiaie, R., Zhu, W., Akbar, S. A. and Dutta, P. K., *Chem. Mater.*, **8**, 226-234 (1996).
  - 11) Golego, N., Studenikin, S. A. and Cocivera, M., *Chem. Mater.*, **10**, 2000-2005 (1998).
  - 12) Yukawa, K. and Wakino, K., *Interg. Ferroelect.*, **20**, 107-115 (1998).
  - 13) Ma, Y., Vileo, E., Suib, S. and Dutta, P. K., *Chem. Mater.*, **9**, 3023-3031 (1997).
  - 14) Lubrosky, F. E., *J. Appl. Phys.*, **32**, 171S (1961).
  - 15) Weissmuller, J. In *Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications*; Cammarata, A. S. E. a. R. C., Ed.; Institute of Physics Publishing: London, 266 (1996).
  - 16) Ishikawa, K., Yoshikawa, K. and Okada, K., *Phys. Rev. B*, **37**(10), 5852-5855 (1988).
  - 17) Zhang, W. L., Jiang, B., Zhang, P. L., Ma, J. M., Cheng, H. M., Yang, Z. H. and Li, Z. H., *J. Phys.: Condens. Matter*, **5**, 2619-2624 (1993).
  - 18) Franken, P., Hill, A., Peters, C. and Weinreich, G., *Phys. Res. Lett.*, **7**, 118 (1961).
  - 19) Kurtz, S. W. and Perry, T. T., *J. App. Phys.*, **39**, 3798 (1968).
  - 20) Chang, K. S. and Bu, S. D., *J. Kor. Instit. Mil. Sci. Tech.*, in press (2005).
  - 21) Goldstein, A. N., Echer, C. M. and Alivisatos, A. P., *Science*, **256**, 1425-1427 (1992).