

A[Ti_{1-x}(Cu_{1/3}Nb_{2/3})_x]O₃ (A=Ba, Sr 및 Pb)계에 대한 X-선 회절 및 분광학적 연구

朴焯範 · 安泰杼[†] · 金 廷[‡] · 金 健 · 金始中

고려대학교 이과대학 화학과

[†]한국화학연구소 분석화학연구실

[‡]서남대학교 화학과

(1993. 4. 6 접수)

X-Ray Diffraction and Spectroscopic Studies for A[Ti_{1-x}(Cu_{1/3}Nb_{2/3})_x]O₃ (A=Ba, Sr and Pb)

Hyu-Bum Park, Tae-Ho Ahn[†], Jeong Kim[‡], Keon Kim, and Si-Joong Kim

Department of Chemistry, Korea University, Seoul, 136-701, Korea

[†]Korea Research Institute of Chemical Technology, Daejeon, 305-606, Korea

[‡]Department of Chemistry, Seonam University, Namwon, 590-170, Korea

(Received April 6, 1993)

BaTiO₃, SrTiO₃ 및 PbTiO₃는 Perovskite(Pe) 구조를 이루는 물질이며, 유전 재료로 널리 사용되고 있다. 이들의 유전 특성은 결정 구조와 밀접한 관계가 있으며 BaTiO₃와 PbTiO₃의 강유전-상유전 상전이는 결정 구조가 정방정계에서 입방정계로 바뀔 때 일어난다. 이들이 다른 Pe와 고용체를 형성하는 경우에는 그 고용체의 상전이 온도가 결정 구조의 정방성과 관계 있는 것으로 알려져 있다¹.

Pe 구조의 B 자리 주위에는 음이온에 의해 팔면체 장이 형성되어 있으며, Cu²⁺는 팔면체 장 내에서 Jahn-Teller 일그러짐을 잘 일으키는 이온으로 알려져 있다. Cu²⁺가 Pe의 B 자리, 즉, 산화 이온에 의해 형성된 팔면체 장으로 치환되어 들어갈 때는 z축이 늘어난 CuO₆ 팔면체(elongated octahedron)가 형성될 가능성이 클 것으로 기대된다. 그러므로 BaTiO₃, SrTiO₃ 및 PbTiO₃의 Ti를 Cu²⁺가 포함된 Cu_{1/3}Nb_{2/3}로 치환시킨다면 전체 격자의 구조가 정방정계로 바뀔 가능성이 높다. 본 연구에서는 ATiO₃ (A=Ba, Sr 및 Pb)의 B 자리를 Cu_{1/3}Nb_{2/3}로 치환 시킴에 따라 나타나는 현상을 XRD와 IR 및 확산 반사 분광법(diffuse reflectance spectroscopy)로 알

아보았다.

각 계의 모든 시료들을 고상 반응시켜 얻었으며 이때 사용한 시약들은 BaTiO₃, SrTiO₃, BaCO₃, SrCO₃, PbO, TiO₂, Cu(CH₃COO)₂·H₂O 및 Nb₂O₅이다. 시약 분말들은 에탄올과 함께 볼 밀로 혼합하였으며, Ba[Ti_{1-x}(Cu_{1/3}Nb_{2/3})_x]O₃계와 Sr[Ti_{1-x}(Cu_{1/3}Nb_{2/3})_x]O₃계는 950°C에서 3시간 동안, 그리고 Pb[Ti_{1-x}(Cu_{1/3}Nb_{2/3})_x]O₃계는 800°C에서 3시간 동안 1차 반응시켰으며, 1차 반응된 시료들은 분쇄하고 원관형으로 가압 성형하였다. 성형된 시편들은 조성의 변화를 막기 위해 동일한 조성의 1차 반응된 분말로 덮은 상태로 2차 반응시켰으며, Ba[Ti_{1-x}(Cu_{1/3}Nb_{2/3})_x]O₃계는 1100°C에서 30시간 동안, Sr[Ti_{1-x}(Cu_{1/3}Nb_{2/3})_x]O₃계는 1100°C에서 50시간 동안, 그리고 Pb[Ti_{1-x}(Cu_{1/3}Nb_{2/3})_x]O₃계는 조성에 따라 900°C에서 5~15시간 동안 2차 반응시켰다.

X-선 회절. Pe 상의 형성 여부와 생성된 Pe의 격자 구조를 X-선 회절법으로 살펴보았다. Ba[Ti_{1-x}(Cu_{1/3}Nb_{2/3})_x]O₃계와 Sr[Ti_{1-x}(Cu_{1/3}Nb_{2/3})_x]O₃계에서는 모두 Pe 상이 형성되었다. Pb[Ti_{1-x}(Cu_{1/3}Nb_{2/3})_x]O₃계의 경우는 x=0.00일 경우에만 Pe 단일상이

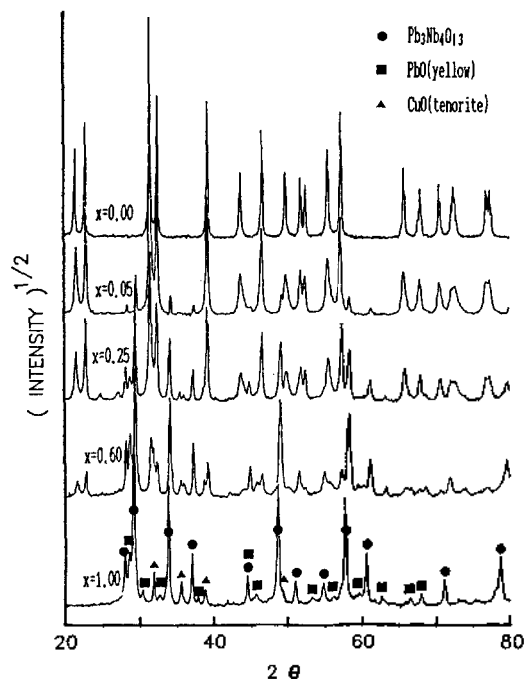


Fig. 1. XRD patterns of $\text{Pb}[\text{Ti}_{1-x}(\text{Cu}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_x]\text{O}_3$.

얻어졌으며, $x=0.05$ 이상에서는 항상 Pyrochlore (Py) 상($\text{Pb}_3\text{Nb}_4\text{O}_{13}$)이 관찰되었다(Fig. 1). 이러한 $\text{Pb}_3\text{Nb}_4\text{O}_{13}$ 상이 형성되는 것은 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 나 $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 와 같은 Pb와 Nb를 포함하는 Pe를 합성할 때 나타나는 일반적인 현상이다²³.

$\text{Ba}[\text{Ti}_{1-x}(\text{Cu}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_x]\text{O}_3$ 계와 $\text{Sr}[\text{Ti}_{1-x}(\text{Cu}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_x]\text{O}_3$ 계에 대한 몰분율(x) 변화에 따른 결정 구조 및 격자 상수의 변화를 Fig. 2에 도시하였다. $\text{Ba}[\text{Ti}_{1-x}(\text{Cu}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_x]\text{O}_3$ 계의 경우, 격자의 크기는 x 가 증가함에 따라 증가하였다. 이는 평균 이온반경이 큰 $\text{Cu}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}$ (0.67 \AA)가 이온반경이 작은 Ti^{4+} (0.605 \AA)를 치환하기 때문이다⁴. 격자 구조는 BaTiO_3 의 정방정계, 정방정계와 입방정계의 혼합 상, 입방정계 그리고 $\text{Ba}(\text{Cu}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 의 정방정계로 변화한다. $x=0.50\sim 0.75$ 영역에서 입방정계가 형성되는 것은 B 자리에 세 가지 다른 이온이 섞여 들어가면서 격자 내에 있는 회전면 간의 거리가 평균화되어 나타나는 현상으로 추측된다. $x=0.80$ 이상에서의 정방정계 상은 강한 방정성이 나타내고 있는데, 이는 Cu^{2+} 의 Jahn-Teller 효과의 기여에 의한 것으로 판단된다. $\text{Sr}[\text{Ti}_{1-x}(\text{Cu}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_x]\text{O}_3$ 계는 $x=0.00$ 부근

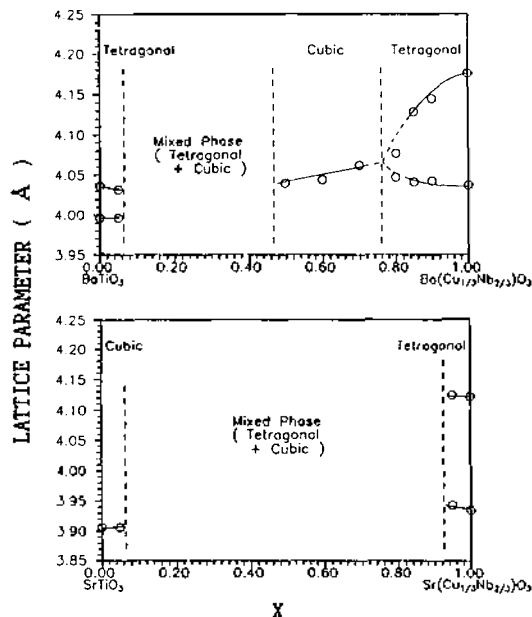


Fig. 2. Variations of lattice parameters of $\text{Ba}[\text{Ti}_{1-x}(\text{Cu}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_x]\text{O}_3$ and $\text{Sr}[\text{Ti}_{1-x}(\text{Cu}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_x]\text{O}_3$.

에서는 입방정계, $x=1.00$ 부근에서는 정방정계의 단일상이 나타났으며, 이를 제외한 전 영역에서는 입방정계와 정방정계의 혼합 상이 관찰되었다. 두 계 모두 $\text{Cu}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}$ 의 분율이 높은 영역에서는 정방성이 강한 정방정계가 나타났는데, 이는 격자 구조가 B 자리에 치환되는 Cu^{2+} 에 의해 영향받는다는 것을 의미한다. 그러나, 두 계에 대한 고용체 형성 범위가 각 상의 경계는 반응 온도나 반응 시간에 따라 약간 변화하는 현상을 관찰할 수 있었다.

적외선 스펙트럼. Pe 구조에서는 대개 A 자리 이온에 비해 B 자리 이온의 이온반경은 작고 그 전하는 크기 때문에 B-O의 결합이 A-O의 결합보다 훨씬 강하므로 BO_6 팔면체를 분자 단위체로 가정하고 적외선 스펙트럼을 해석하는 근사법을 많이 사용하고 있다⁵⁶. BO_6 팔면체를 군론으로 고려해 보면 15개의 기준 진동 방식이 있으며, 그 중 두 개의 T_{1u} 진동 방식이 IR 활성이다. T_{1u} 진동 방식 중 하나는 신축 진동이며 다른 하나는 굽힘 진동에 해당한다. 본 연구에서 측정된 진동수 영역($900\sim 400 \text{ cm}^{-1}$)에서는 신축 진동에 의한 흡광 봉우리가 나타난다.

Last는⁸ 몇 가지 MTiO_3 ($M=\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Pb}$)에 대해

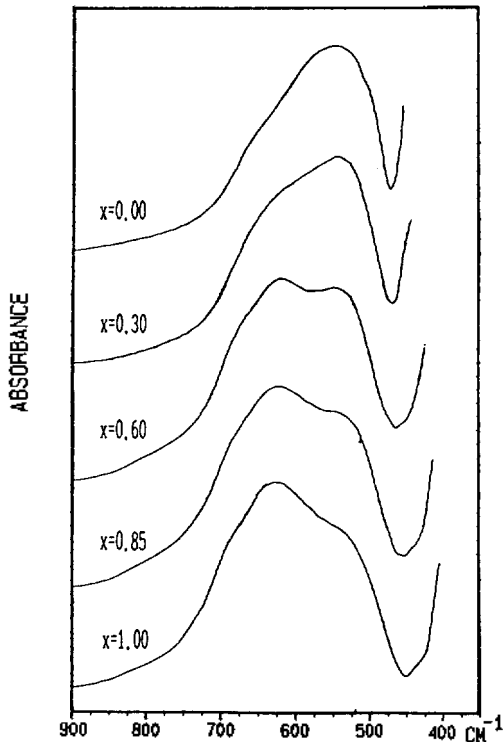


Fig. 3. IR spectra of Ba[Ti_{1-x}(Cu_{1/3}Nb_{2/3})_x]O₃.

적외선 스펙트럼을 연구한 바 있으며, 그에 의하면 Ti-O 신축 진동은 BaTiO₃가 545 cm⁻¹에서 SrTiO₃가 610 cm⁻¹에서 나타나는 것으로 알려져 있다. 또한 Nb가 B 자리를 차지하는 몇 가지 화합물들의 T_{1u} 신축 진동은 590~660 cm⁻¹에서 나타나는 것으로 보고된 바 있다^{6,9,10}.

Ba[Ti_{1-x}(Cu_{1/3}Nb_{2/3})_x]O₃계의 적외선 스펙트럼 (Fig. 3)을 보면 T_{1u} 신축 진동 봉우리는 500~700 cm⁻¹에서 관찰되며, Cu_{1/3}Nb_{2/3}의 분율이 증가함에 따라 흡광 봉우리는 점차 높은 에너지 쪽으로 이동하였다. 이것은 결합력이 약한 Ti-O 결합의 분율이 줄어들고 결합력이 강한 Nb-O 결합의 분율이 증가함에 따라 나타나는 현상으로 설명된다. x=0.00의 스펙트럼은 Last⁸에 의해 보고된 것과 동일하였다. x=1.00인 경우, 즉 B 자리가 Cu_{1/3}Nb_{2/3}만으로 구성된 경우를 보면 흡광 봉우리가 몇 개의 작은 봉우리가 합쳐진 것으로 보인다. 이러한 현상은 정방 정계의 격자 구조가 B 자리의 팔면체에 영향을 주어 B 자리 팔면체가 일그러져 대칭성이 감소하기 때

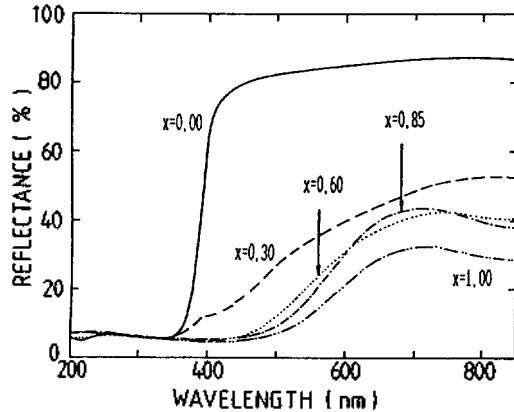


Fig. 4. Diffuse reflectance spectra of Ba[Ti_{1-x}(Cu_{1/3}Nb_{2/3})_x]O₃.

문으로 판단된다.

확산 반사 스펙트럼. 이온성 고체의 띠 간격은 화합물내에 있는 결합의 이온성에 의존하며, 결합의 이온성이 클수록 전자가 음이온에 편재되어 음이온에서 양이온으로 전자 전이가 어렵다. Blasse 등¹⁰은 1:1 규칙 구조를 가지는 A₂(BW)O₆ 화합물의 확산 반사 스펙트럼을 연구한 바 있으며, 그들은 흡수끝 (absorption edge)의 위치는 산화 이온에 있는 2p의 π 궤도함수(HOMO)에서 W⁶⁺의 t_{2g} 궤도함수(LOMO)로의 전하 이동 전이에 의해 결정된다고 하였다.

Ba[Ti_{1-x}(Cu_{1/3}Nb_{2/3})_x]O₃계의 확산 반사 스펙트럼 (Fig. 4)의 변화를 보면 물분율이 증가함에 따라 400~500 nm 영역 및 근적외선 영역에서 새로운 흡광 봉우리가 나타나는 것을 볼 수 있다. 근적외선 영역의 봉우리는 Cu²⁺의 d-d 전이에 기인하는 것으로 생각되며, 400~550 nm 부근에서 나타나는 흡광은 산소 음이온에서 Nb⁵⁺로의 전이에 의해 나타나는 것으로 판단된다. Nb-O간의 전이가 Ti-O간의 전이보다 낮은 에너지에서 나타나는 이유는 Nb-O 결합이 Ti-O 결합보다 공유결합성이 강하여 전하 이동이 쉽기 때문이다.

본 연구는 한국과학재단의 1992~1993년 연구비 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

인 용 문 헌

1. J. M. Herbert, "Ceramic Dielectrics and Capaci-

- tors", Gordon and Breach Science Publishers, New York, 1985.
2. S. I. Swartz and T. R. Shrout, *Mat. Res. Bull.*, **17**, 1245 (1982).
 3. T. R. Shrout and A. Halliyal, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **66**, 704 (1987).
 4. R. D. Shannon and C. T. Prewitt, *Acta Cryst.*, **B25**, 925 (1969).
 5. A. F. Corsmit, H. E. Hoefdraad, and G. Blasse, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **34**, 3401 (1972).
 6. G. Blasse and A. F. Corsmit, *J. Solid State Chem.*, **10**, 39 (1974).
 7. K. Nakamoto, "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", 4th ed., John Wiley and Sons, New York, 1986.
 8. J. T. Last, *Phys. Rev.*, **105**, 1740 (1957).
 9. E. Husson, L. Abello, and A. Morell, *Mat. Res. Bull.*, **25**, 539 (1990).
 10. G. Blasse and A. F. Corsmit, *J. Solid State Chem.*, **6**, 513 (1973).