

## La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-변형 BaTiO<sub>3</sub>의 안정한 결함구조

金鉉修 · 朴然範 · 安泰好<sup>†</sup> · 金始中

고려대학교 이과대학 화학과

<sup>†</sup> 한국화학연구소 분석화학연구소

(1993. 12. 17 접수)

## Stable Defect Structure of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Modified BaTiO<sub>3</sub>

Jeong-Soo Kim, Hyu-Bum Park, Tae-Ho Ahn<sup>†</sup>, and Si-Joong Kim

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

<sup>†</sup> Korea Research Institute of Chemical Technology, Daejeon 305-606, Korea

(Received December 17, 1993)

**요 약.** La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-변형 BaTiO<sub>3</sub>의 안정한 결함구조와 단일상 영역을 X-선 회절분석기와 주사전자현미경을 사용하여 연구하였다. La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-변형 BaTiO<sub>3</sub>의 안정한 결함구조는 La<sup>3+</sup> 이온이 격자구조내의 Ba<sup>2+</sup> 이온을 치환하고 Ti 빈자리가 전하 불균형을 보상하기 위한 결함으로 생성된 [(Ba<sup>2+</sup><sub>Ba</sub>)<sub>1-2x</sub>(La<sup>3+</sup><sub>Ba</sub>)<sub>2x</sub>][(Ti<sup>4+</sup><sub>Ti</sub>)<sub>1-x/2</sub>(V<sup>'''</sup><sub>Ti</sub>)<sub>x/2</sub>]O<sub>3</sub>이다. 안정한 결함구조가 형성되도록 BaTiO<sub>3</sub>에 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·3/2TiO<sub>2</sub>를 혼입할 때 단위격자는 약 3 mol%가 혼입될 때부터 정방정에서 입방정으로 변하였고, 고용한계는 약 14 mol%이었다. La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·3/2TiO<sub>2</sub>를 고용한계 이상으로 혼입할 때는 이차상으로 La<sub>4</sub>Ba<sub>2</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>18</sub>가 생성되었다. La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-변형 BaTiO<sub>3</sub> 조성에서 BaO가 과량 존재하면 소결성이 나쁘지만, TiO<sub>2</sub>가 과량으로 존재하면 액상소결에 의하여 소결성이 좋아짐을 확인할 수 있다.

**ABSTRACT.** The stable defect structure and the single phase region of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-modified BaTiO<sub>3</sub> have been studied by X-ray diffractometer and scanning electron microscope. The stable defect structure of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-modified BaTiO<sub>3</sub> has been identified as [(Ba<sup>2+</sup><sub>Ba</sub>)<sub>1-2x</sub>(La<sup>3+</sup><sub>Ba</sub>)<sub>2x</sub>][(Ti<sup>4+</sup><sub>Ti</sub>)<sub>1-x/2</sub>(V<sup>'''</sup><sub>Ti</sub>)<sub>x/2</sub>]O<sub>3</sub> which consists of La<sup>3+</sup> ion substitution for Ba<sup>2+</sup> ion in the lattice structure and the formation of Ti vacancies for the charge compensation. When 3 mol% of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·3/2TiO<sub>2</sub> was added to BaTiO<sub>3</sub>, the unit cell structure was transformed from tetragonal to cubic and the solubility limit was about 14 mol%. When La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·3/2TiO<sub>2</sub> was added above this solubility limit, the second phase, La<sub>4</sub>Ba<sub>2</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>18</sub>, was formed. In the La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-modified BaTiO<sub>3</sub>, it was found by the liquid phase sintering process that the sinterability was decreased by excess BaO but increased by excess TiO<sub>2</sub>.

### 서 론

BaTiO<sub>3</sub>는 대표적인 강유전성 물질이며 다양한 응용성 때문에 구조 및 물성에 관하여 많은 연구가 진행되었다. Haaijman 등<sup>1</sup>이 BaTiO<sub>3</sub>에 3가 희토류 원소를 혼입하여 반도체 BaTiO<sub>3</sub>를 얻은 이후 여러 가지 혼입제가 BaTiO<sub>3</sub>의 물성에 미치는 영향에 대하여 많은 연구가 진행되었다<sup>2-6</sup>. 혼입량이 적고(0.5 at% 이하) 소결과정에서 냉각속도가 빠르면(50~75 °C/hr) 짙은 청록색의 소결체가 제조되며 이때의 전기적 성질은 반도체성을 나타낸다. 그러나 서서히

냉각하면(5~10°C/hr) 옅은 노란색의 부도성 소결체를 얻게 된다. 또한 혼입량이 많을 때는 냉각속도에 관계없이 부도성의 소결체가 제조된다<sup>4,6</sup>.

최근에는 BaTiO<sub>3</sub>의 결함구조에 관하여 연구가 활발하게 진행되고 있다<sup>7-11</sup>. BaTiO<sub>3</sub>에 isovalent ion을 혼입하면 혼입 이온은 격자결함 없이 격자내로 치환된다. 그러나 BaTiO<sub>3</sub>에 aliovalent ion을 혼입하면 혼입 이온은 격자내로 치환되면서 발생하는 전하 불균형을 보상하기 위한 결함을 생성한다. 이때 생성되는 결함은 전자, 양전하 구멍(hole), 또는 빈

자리(vacancy)이며, BaTiO<sub>3</sub>의 전기적 물성에 많은 영향을 준다. 즉, 0.5 at%(atomic%) 이하의 3가 희토류 원소(M<sup>3+</sup>)를 BaTiO<sub>3</sub>에 혼입하면 혼입 이온이 격자내의 A 자리(Ba 자리)로 치환되고 이때 발생하는 M'<sub>Ba</sub> 결함의 양전하를 전자로 보상한다. 따라서 소결체의 전기적 성질은 생성된 전자에 의해서 반도체성이 된다. 그러나 0.5 at% 이상의 3가 희토류 원소를 BaTiO<sub>3</sub>에 혼입하면 혼입 이온이 격자내의 A 자리(Ba 자리)로 치환되고 이때 발생하는 전하 불균형은 금속 빈자리가 생성되면서 보상되고 그 전기적 성질은 반도체성이 된다<sup>9-11</sup>.

La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-혼입 BaTiO<sub>3</sub>의 물성과 결함구조는 lanthanum이 격자내로 혼입된 후에도 3가 이온으로 안정하며 혼입 원료로 사용되는 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 높은 소결온도에도 휘발하지 않으므로 다른 희토류 원소를 혼입한 BaTiO<sub>3</sub>에 비하여 많은 연구가 수행되었다<sup>11-18</sup>. 그 결과 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-혼입 BaTiO<sub>3</sub>의 결함구조와 물성은 혼입량이 적은 경우에 대해서는 잘 알려져 있다<sup>12</sup>. 또한 혼입량이 많았을 때의 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-혼입 BaTiO<sub>3</sub>에서 La<sup>3+</sup> 이온이 Ba<sup>2+</sup> 이온을 치환하면서 격자내로 혼입됨은 알려져 있다. 그러나 전하 불균형을 보상하기 위해서 생성되는 결함에 대해서는 명확하게 밝혀지지 않고 있다. 일반적으로 혼입량이 많았을 때의 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-혼입 BaTiO<sub>3</sub>의 전하보상을 위한 결함으로 Ti<sup>4+</sup> 이온의 유효 양전하가 Ba<sup>2+</sup> 이온보다 상대적으로 크기 때문에 Ba 빈자리가 형성된다고 알려져 있다<sup>11,13-15</sup>. 그러나 최근에 BaTiO<sub>3</sub>의 결함에너지 계산에 의하면 Ti 빈자리가 보다 적합한 결함으로 보고 되었으며<sup>16,17</sup>, 다른 형태의 결함이 가능성도 보고된 바 있다<sup>18</sup>.

본 연구에서는 위와 같이 서로 상이한 결과가 보고된 혼입량이 많은 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-혼입 BaTiO<sub>3</sub>의 안정한 결함구조를 X-선 회절 분석기와 주사전자현미경으로 연구하고, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-혼입 BaTiO<sub>3</sub>의 단일상이 형성되는 고용체 영역 및 이차상에 대해서 연구하였다.

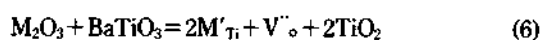
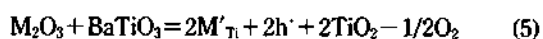
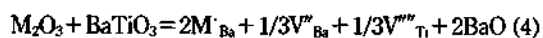
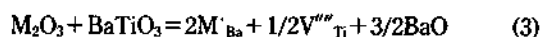
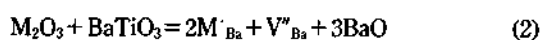
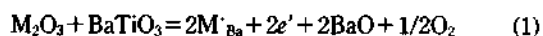
## 이 론

BaTiO<sub>3</sub>에 3가 금속 이온(M<sup>3+</sup>)이 격자내로 치환될 때 그 치환 위치에 따라서 치환형 결함구조 또는 틸새형 결함구조를 형성할 수 있다. 틸새형 결함은

BaTiO<sub>3</sub>의 큰 격자밀도 때문에 형성되기 어려운 것으로 예측되며, 격자 에너지 계산에 의하면 치환형 결함보다 2~5 eV/defect 정도가 불안정하다<sup>19</sup>.

BaTiO<sub>3</sub>에 3가 금속 이온(M<sup>3+</sup>)이 격자내의 이온과 치환되는 치환형 결함구조는 3가 금속 이온보다 낮은 산화상태를 갖는 A 자리(Ba<sup>2+</sup>)로 치환되는 경우, 높은 산화상태의 B 자리(Ti<sup>4+</sup>)로 치환되는 경우, A 자리와 B 자리로 동시에 치환되는 경우가 가능하다. A 자리 또는 B 자리로 치환되는 경우 격자내의 이온(Ba<sup>2+</sup>, Ti<sup>4+</sup>)과 산화상태가 다르므로 치환시 발생하는 전하 불균형을 보상하기 위한 결함이 필요하다. 즉, 3가 금속 이온이 A 자리(Ba<sup>2+</sup>)로 치환할 때는 주개중심(donor center)에 생성된 유효 양전하를 보상하기 위해서 유효 음전하를 갖는 결함이 필요하며, 반대로 B 자리(Ti<sup>4+</sup>)로 치환할 때는 유효 양전하를 갖는 결함이 필요하다<sup>10,16</sup>.

따라서 BaTiO<sub>3</sub>에 3가 금속 이온이 치환될 때 그 치환 위치 및 생성되는 결함에 따라서 7가지 치환형 결함구조 형성 반응이 아래와 같이 가능하다.



여기에서 반응식 (1)~(4)는 3가 금속 이온이 Ba<sup>2+</sup> 이온을 치환하고 전하 불균형을 보상을 하기 위한 결함으로 식 (1)은 전자, 식 (2)는 Ba 빈자리, 식 (3)은 Ti 빈자리, 식 (4)는 Ba 빈자리와 Ti 빈자리가 동시에 생성되는 반응이다. 반응식 (5)와 (6)은 3가 금속 이온이 Ti<sup>4+</sup> 이온을 치환하고 전하 불균형을 보상을 하기 위한 결함으로 식 (5)는 양전하 구멍, 식 (6)은 산소 빈자리가 생성되는 반응이다. 그리고 식 (7)은 3가 금속 이온이 Ba<sup>2+</sup> 이온과 Ti<sup>4+</sup> 이온을 동시에 치환하여 전하 불균형이 발생하지 않는 반응이다.

La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-혼입 BaTiO<sub>3</sub>의 틸새형 결함구조는 치환형 결함구조보다 불안정하므로 틸새형 결함의 형성은

가능성이 없다. 또한 혼입량이 많은 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-혼입 BaTiO<sub>3</sub>의 전기적 성질이 부도성이므로 치환형 결합구조 중에서 전하 운반체인 전자나 양전하 구멍을 생성하는 반응식 (1)과 (5)에 따른 결합구조의 형성도 가능성이 없다. 즉, 혼입량이 많았을 때의 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-혼입 BaTiO<sub>3</sub> 결합구조로 다섯 가지 반응식 (2), (3), (4), (6), (7)이 가능하다.

BaTiO<sub>3</sub>에 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 혼입할 때 안정한 결합구조가 반응식 (2), (3), (4)에 따라서 형성되면 BaO, 반응식 (6)에 따라서 형성되면 TiO<sub>2</sub>가 잉여량으로 남게 된다. 반응식 (7)의 경우에는 잉여량으로 존재하는 성분이 없다. BaO-TiO<sub>2</sub>로 구성된 복합 산화물은 BaO/TiO<sub>2</sub> 비율 달리하면서 다양한 화합물을 형성하므로 BaTiO<sub>3</sub>에 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 혼입하면 이차상으로 BaO나 TiO<sub>2</sub>가 생성되지 않고 다른 복잡한 산화물이 생성된다.

따라서 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-혼입 BaTiO<sub>3</sub>의 안정한 결합구조를 살펴보기 위해서 각 반응식에서 잉여량으로 존재하는 BaO나 TiO<sub>2</sub>상을 제거하고 단일상이 형성되도록 조성식을 Table 1과 같이 만들었다. Table 1에는 BaTiO<sub>3</sub>에 단일상이 형성되도록 혼입한, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, BaCO<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>의 조성식 및 다섯가지 조성식의 전하보상을 위한 결함(charge compensation defect)과 단위격자 구조식을 나타내었으며, 조성식 A, B, C, D, E는 반응식 (6), (7), (3), (4), (2)에 대응하는 조성식이 다<sup>20,21</sup>.

Table 1. Defect structures considered and their formulas

Formulation	Charge compensation	Addition
A	$[La'_{Ti}] = 2[V''_O]$	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·2BaCO <sub>3</sub>
B	$[La'_{Ba}] = [La'_{Ti}]$	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
C	$[La'_{Ba}] = 4[V''_{Ti}]$	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·3/2TiO <sub>2</sub>
D	$[La'_{Ba}] = 2[V''_{Ba}] + 4[V''_{Ti}]$ and $2[V''_{Ba}] = 4[V''_{Ti}]$	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·2TiO <sub>2</sub>
E	$[La'_{Ba}] = [V''_{Ba}]$	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·3TiO <sub>2</sub>

Formulation	Unit-cell formula
A	Ba[(Ti <sub>Ti</sub> ) <sub>1-2x</sub> (La <sub>Ti</sub> ) <sub>2x</sub> ][(O <sub>O</sub> ) <sub>3-x</sub> (V <sub>O</sub> ) <sub>x</sub> ]
B	[(Ba <sub>Ba</sub> ) <sub>1-x</sub> (La <sub>Ba</sub> ) <sub>x</sub> ][(Ti <sub>Ti</sub> ) <sub>1-x</sub> (La <sub>Ti</sub> ) <sub>x</sub> ]O <sub>3</sub>
C	[(Ba <sub>Ba</sub> ) <sub>1-2x</sub> (La <sub>Ba</sub> ) <sub>2x</sub> ][(Ti <sub>Ti</sub> ) <sub>1-x/2</sub> (V <sub>Ti</sub> ) <sub>x/2</sub> ]O <sub>3</sub>
D	[(Ba <sub>Ba</sub> ) <sub>1-x/3</sub> (La <sub>Ba</sub> ) <sub>2x</sub> (V <sub>Ba</sub> ) <sub>x/3</sub> ] [(Ti <sub>Ti</sub> ) <sub>1-x/3</sub> (V <sub>Ti</sub> ) <sub>x/3</sub> ]O <sub>3</sub>
E	[(Ba <sub>Ba</sub> ) <sub>1-x</sub> (La <sub>Ba</sub> ) <sub>2x</sub> (V <sub>Ba</sub> ) <sub>x</sub> ]TiO <sub>3</sub>

Table 1의 조성식에 의한 Table 2의 조성에 따라서 제조한 소결체의 단일상 형성 여부를 X-선 회절분석기와 주사전자현미경으로 살펴봄으로 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-혼입 BaTiO<sub>3</sub>의 안정한 결합구조를 연구하였다.

실 험

시편 제조는 BaTiO<sub>3</sub>(99.95% TAM Ceramics사),

Table 2. Composition of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-modified BaTiO<sub>3</sub>

Formulation	Additives	x mol%
A	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·2BaCO <sub>3</sub>	1 2 3 5 10
B	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1 2 3 5 10
C	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·3/2TiO <sub>2</sub>	1 2 3 5 10 15 20 30
D	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·2TiO <sub>2</sub>	1 2 3 5 10
E	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·3TiO <sub>2</sub>	1 2 3 5 10

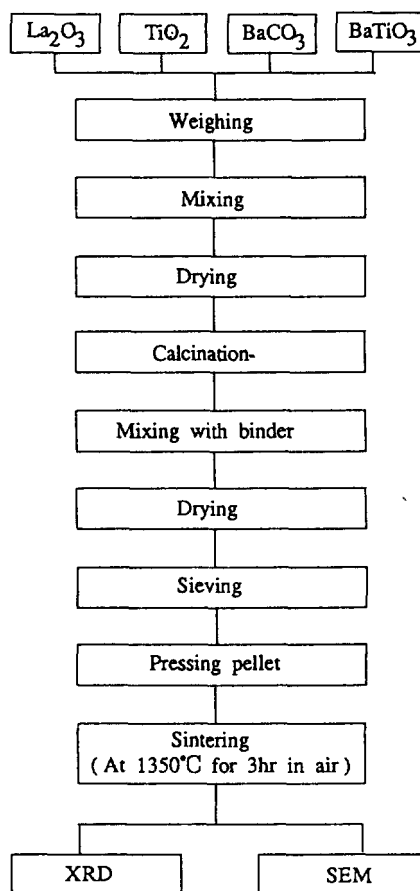


Fig. 1. Procedure of sample preparation.

La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(99.99% R.P사), BaCO<sub>3</sub>(G.R grade Haayashi 사), 그리고 TiO<sub>2</sub>(G.R grade Hayashi사) 시약을 원료로 사용하였다. 시편 제조과정에서 사용된 결합제와 분산매는 PVA 수용액과 에탄올이었다.

La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-혼입 BaTiO<sub>3</sub>의 각 시료는 Table 2의 다섯 가지 조성에 따라서 준비하였다. 시편은 Fig. 1의 순서에 따라서 제조하였다. 먼저 각 시약의 질량을 청량한 다음 각 조성에 따라서 혼합된 원료를 에탄올을 분산매로 사용하여 24시간 볼밀법으로 혼합하고 건조기에서 충분히 건조시켰다. 건조된 원료는 승온 및 냉각속도를 200°C/hr로 하여 950°C에서 2시간 동안 대기 중에서 하소하였다. 하소된 원료는 알루미늄 유발로 분쇄한 후 PVA를 3 wt% 되도록 첨가하여 혼합시켰다. 혼합된 원료를 충분히 건조한 후 알루미늄 유발로 분쇄하였다. 분쇄한 분말 중에서

표준망체 80번과 120번 사이의 분말(0.125~0.177 mm)을 모아서 직경이 18 mm인 원통형 금형을 사용하여 800 kg/cm<sup>2</sup>의 압력으로 가압 성형하였고, 가압 성형된 시편을 대기 중에서 승온 및 냉각속도를 200°C/hr로 하고 500°C에서 1시간 유지하여 결합제를 완전히 휘발시킨 후에 1,350°C에서 3시간 동안 소결하였다.

X-선 회절분석기 RIGAKU사의 D-MAX IIB 모델을 사용하였고, 측정은 CuK- $\alpha$ 선을 광원으로 출력을 30 kV-20 mA로 사용하여 4 deg./min의 주사속도로 20~80도 범위의 X-선 회절 패턴을 얻었다. 격자상수는 Nelson-Rielly 함수에 의한 외삽법으로 계산하였다. 주사전자현미경은 JEOL사의 JSM 840 A 모델을 사용하였고, 시편의 표면을 관찰하였다.

Table 3. X-ray diffraction peak patterns of BaTiO<sub>3</sub>, formulation A, and B

BaTiO <sub>3</sub>			La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·2BaCO <sub>3</sub>			La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			
			1 mol%			3 mol%		5 mol%	
<i>d</i>	<i>I/I</i> <sub>0</sub>	( <i>hkl</i> )	<i>d</i>	<i>I/I</i> <sub>0</sub>	( <i>hkl</i> )	<i>d</i>	<i>I/I</i> <sub>0</sub>	<i>d</i>	<i>I/I</i> <sub>0</sub>
4.081	13	(001)	4.030	19	(001)	4.048	17	3.994	21
4.035	20	(100)							
			3.717	1				3.687	2
			3.142	1				3.054	3
2.859	100	(101)	2.843	100	(101)	2.848	100	2.824	100
2.842	39	(110)						2.605	2
								2.304	28
2.327	35	(111)	2.319	25	(111)	2.320	28	1.996	34
2.027	19	(002)	2.005	28	(002)	2.008	33		
2.006	39	(200)							
			1.947	1					
1.809	6	(102)	1.795	9	(102)	1.794	10	1.785	10
1.797	10	(201)							
1.793	7	(210)							
1.647	25	(112)	1.638	32	(112)	1.638	37	1.629	35
1.639	45	(211)							
1.423	21	(202)	1.418	16	(202)	1.417	18	1.411	17
1.415	20	(220)							
1.340	5	(212)	1.336	5	(212)	1.336	5	1.330	6
1.336	3	(221)							
1.227	9	(103)	1.265	10	(103)	1.266	13	1.261	12
1.265	13	(301)							
1.216	4	(113)	1.207	2	(113)	1.207	6	1.203	3
1.207	10	(311)							

## 결과 및 고찰

La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-혼입 BaTiO<sub>3</sub>의 결함구조 및 고용체 영역.

BaO-TiO<sub>2</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계의 안정한 결함구조 및 고용체 영역을 살펴보기 위하여 X-선 회절피크 패턴을 BaTiO<sub>3</sub>와 비교 분석하였고, 주사전자현미경으로 소결체의 미세구조를 관찰하였다.

Table 3, 4에는 Table 1의 다섯 가지 조성식에 따라서 제조한 시료의 X-선 회절분석 결과를 실었다. Table 3에서 볼 수 있는 것처럼 1,350°C에서 3시간 동안 대기 중에서 소결한 BaTiO<sub>3</sub>의 격자구조는 정방정이었다<sup>22</sup>. La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2BaCO<sub>3</sub>를 BaTiO<sub>3</sub>에 혼입한 조성식 A 시료의 회절 패턴에서는 1 mol%의 혼입량에서도 *d*-값 3.717, 3.142, 1.947에서 BaTiO<sub>3</sub>의 회절 패턴에서 볼 수 없었던 피크가 나타남을 확인할 수 있다. La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 혼입한 조성식 B 시료에서는 3

mol%가 혼입할 때까지는 BaTiO<sub>3</sub>의 회절 패턴과 동일하였다. 그러나 5 mol%가 혼입되면 3.687, 3.054, 2.605에서 새로운 회절 피크가 나타남을 관찰할 수 있다. Table 4에서는 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·3/2TiO<sub>2</sub>를 혼입한 조성식 C 시료에서는 10 mol%까지는 BaTiO<sub>3</sub>와 동일한 회절 패턴을 얻었지만 15 mol%를 혼입하면 2.972, 2.707에서 새로운 피크를 확인할 수 있다. La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2TiO<sub>2</sub>를 혼입한 조성식 D 시료에서는 2 mol%를 혼입할 때부터 4.195, 2.862, 1.427에서 그리고 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·3TiO<sub>2</sub>를 혼입한 조성식 E에서는 1 mol%를 혼입할 때부터 4.199에서 새로운 피크가 나타남을 관찰할 수 있다. 각 조성식의 X-선 회절 패턴에서 새로이 나타나는 피크들은 그 위치와 세기로 보아 각 조성에 따라 첨가되었으나 반응하지 않고 남아 있는 반응물에 의한 것이 아니며 새로 생성된 상에 의한 것임을 알 수 있었다.

Table 4. X-ray diffraction peak patterns of formulation C, D, and E

La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·3/2TiO <sub>2</sub>				La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·2TiO <sub>2</sub>				La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·3TiO <sub>2</sub>	
10 mol%		15 mol%		1 mol%		2 mol%		1 mol%	
<i>d</i>	<i>I/I<sub>o</sub></i>	<i>d</i>	<i>I/I<sub>o</sub></i>	<i>d</i>	<i>I/I<sub>o</sub></i>	<i>d</i>	<i>I/I<sub>o</sub></i>	<i>d</i>	<i>I/I<sub>o</sub></i>
4.002	24	4.006	24	4.058	10	4.195	18	4.199	3
				4.038	15	4.029	13	4.209	13
		2.972	2						
						2.862	20		
2.837	100	2.827	100	2.851	100	2.842	100	2.848	100
		2.707	1						
2.314	28	2.306	28	2.324	35	2.318	31	2.321	32
2.002	48	1.997	48	2.017	10	2.005	31	2.017	12
				2.006	25			2.005	25
1.790	13	1.786	13	1.802	4	1.792	9	1.800	4
				1.795	7			1.797	4
1.636	43	1.630	43	1.644	12	1.636	39	1.643	13
				1.638	31			1.637	30
						1.427	3		
1.413	21	1.413	21	1.420	14	1.417	16	1.420	15
				1.416	8			1.415	7
1.332	6	1.329	6	1.338	4	1.335	4	1.337	3
				1.335	2			1.335	3
1.264	19	1.261	19	1.277	4	1.269	5	1.274	3
				1.226	10	1.266	12	1.272	4
								1.266	10
1.205	8	1.202	8	1.212	2	1.207	5	1.212	2
				1.207	5			1.207	5

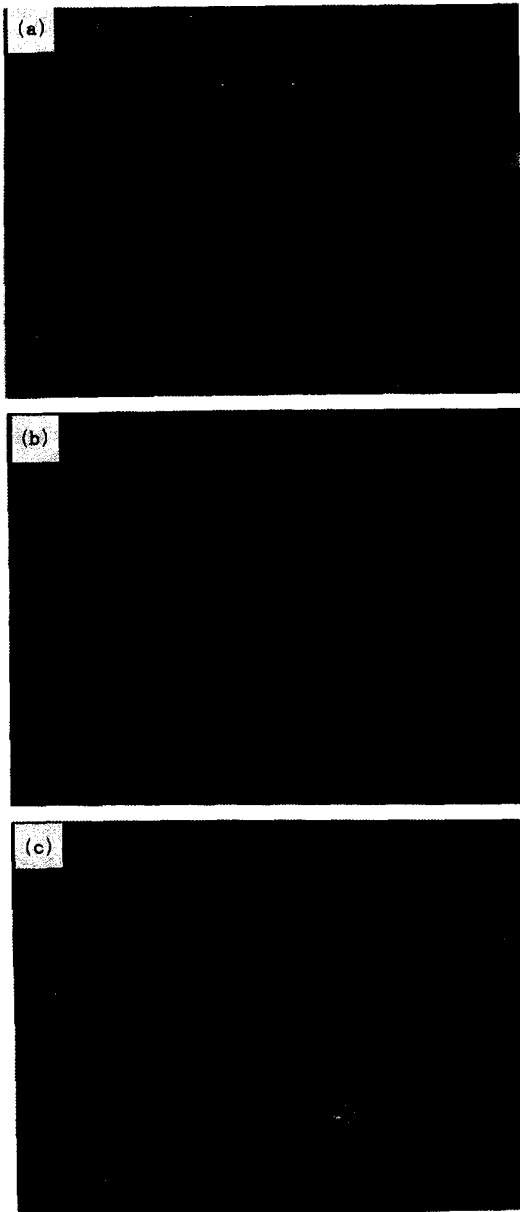


Fig. 2. SEM photograph of (a)  $\text{BaTiO}_3$ , (b) 5 mol%  $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{BaCO}_3$ -doped  $\text{BaTiO}_3$  and (c) 5 mol%  $\text{La}_2\text{O}_3$ -doped  $\text{BaTiO}_3$  sintered at  $1350^\circ\text{C}$  for 3 hr in air.

Fig. 2, 3에서는  $\text{BaTiO}_3$ 와 다섯 가지 조성식에 따라 제조한 시료의 주사전자현미경 사진을 실었다. 주사전자현미경 사진으로부터  $\text{BaTiO}_3$  소결체는  $10 \sim 30 \mu\text{m}$ 의 크기를 갖는 그레인으로 이루어졌음을 확인할 수 있다. 조성식 A와 B에 따라서 제조된

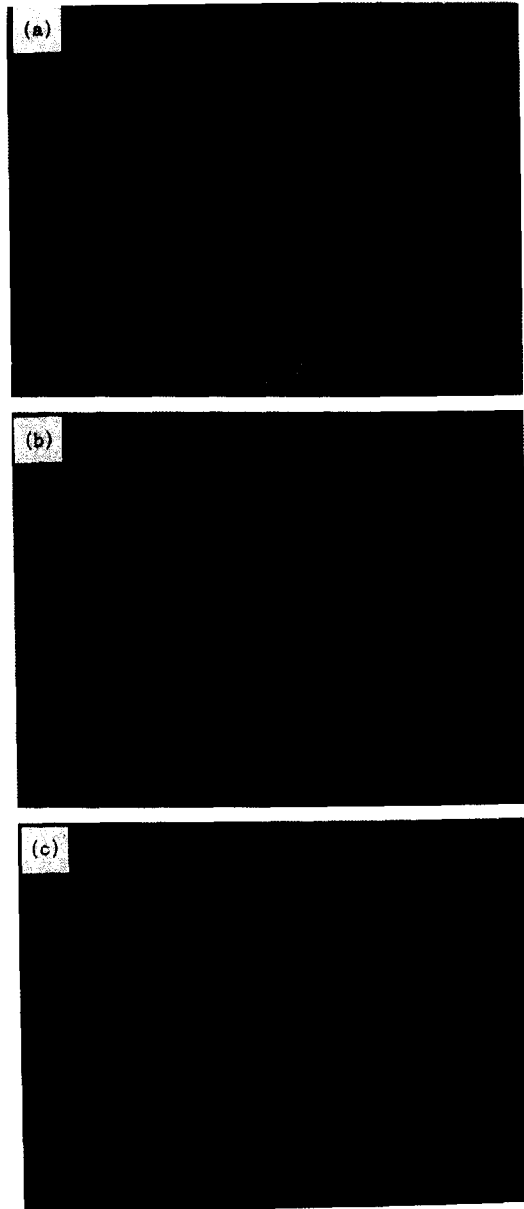


Fig. 3. SEM photograph of (a) 10 mol%  $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 3/2 \text{TiO}_2$ -doped  $\text{BaTiO}_3$ , (b) 5 mol%  $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{TiO}_2$ -doped  $\text{BaTiO}_3$  and (c) 5 mol%  $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{TiO}_2$ -doped  $\text{BaTiO}_3$  sintered at  $1350^\circ\text{C}$  for 3 hr in air.

소결체의 사진에서는 이차상의 생성을 판단할 수 없었다. 조성식 C, D, E의 조성을 갖는 소결체는 그라인이 잘 형성되었고 이차상의 생성을 관찰할 수 있다. 즉, 조성식 D와 E의 혼입량 5 mol%인 소결

Table 5. Summary of X-ray diffraction phase analysis\*

Formulation	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> mol%							
	1	2	3	5	10	15	20	30
A	BT+α	BT+α	BT+α	BT+α	BT+α			
B	BT	BT	BT	BT+β	BT+β			
C	BT	BT	BT	BT	BT	BT+γ	BT+γ	BT+γ
D	BT	BT+δ	BT+δ	BT+δ	BT+δ'			
E	BT+ε	BT+ε	BT+ε	BT+ε	BT+ε			

\*Crystalline phase detected: BT=BaTiO<sub>3</sub> and α, β, γ, δ, δ', and ε and unknown phase.

체에서 구형과 막대 모양의 두 가지의 그래인을 관찰할 수 있고, BaTiO<sub>3</sub> 소결체에서 볼 수 없었던 막대 모양의 그래인은 X-선 회절 피크 패턴에서 나타난 이차상이라고 생각된다. La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·3/2TiO<sub>2</sub>를 혼입한 조성식 C 소결체에서는 10 mol%가 혼입된 소결체에서도 조성식 D와 E에서 볼 수 있었던 막대 모양의 그래인을 관찰할 수 없고 구형 모형의 그래인으로만 이루어졌다.

따라서 위의 결과로부터 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2BaCO<sub>3</sub>를 BaTiO<sub>3</sub>에 혼입한 조성식 A와 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·3TiO<sub>2</sub>를 혼입한 조성식 E에서는 1 mol%를 혼입할 때부터 이차상 α가 ε가 생성되고, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2TiO<sub>2</sub>를 혼입한 조성식 D에서는 2 mol%부터 이차상 δ가 생성됨을 확인할 수 있었다. La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 혼입한 조성식 B에서는 5 mol%에서 그리고 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·3/2TiO<sub>2</sub>를 혼입한 조성식 C에서는 15 mol%에서 이차상 β와 γ가 생성되고, BaTiO<sub>3</sub>에 대한 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 고용체 한계영역이 3~5 mol%이고, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·3/2TiO<sub>2</sub>는 10~15 mol%라고 추정할 수 있다. 위의 X-선 회절 피크 패턴 분석 및 주사전자현미경 관찰 결과를 Table 5에 정리하였다.

BaO-TiO<sub>2</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계의 가능한 결합구조식은 위 결과에 따라서 조성식 B, C, D에 의해서 [(Ba<sup>2+</sup>)<sub>1-x</sub>(La<sup>3+</sup>)<sub>x</sub>][(Ti<sup>4+</sup>)<sub>1-x/2</sub>(La<sup>3+</sup>)<sub>x/2</sub>]<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, [(Ba<sup>2+</sup>)<sub>1-2x</sub>(La<sup>3+</sup>)<sub>2x</sub>][(Ti<sup>4+</sup>)<sub>1-x/2</sub>(V<sup>5+</sup>)<sub>x/2</sub>]<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, [(Ba<sup>2+</sup>)<sub>1-2x/3</sub>(La<sup>3+</sup>)<sub>2x/3</sub>][(Ti<sup>4+</sup>)<sub>1-x/3</sub>(V<sup>5+</sup>)<sub>x/3</sub>]<sub>2</sub>O<sub>7</sub>이고, 그 중에서 가장 안정한 결합구조는 반응식 (8)에 의해서 생성된 결합구조 [(Ba<sup>2+</sup>)<sub>1-2x</sub>(La<sup>3+</sup>)<sub>2x</sub>][(Ti<sup>4+</sup>)<sub>1-x/2</sub>(V<sup>5+</sup>)<sub>x/2</sub>]<sub>2</sub>O<sub>7</sub>이고, 이는 La<sup>3+</sup> 이온이 BaTiO<sub>3</sub> 격자구조내로 치환될 때 Ba<sup>2+</sup> 이온과 치환되고 이때 발생하는 전하불균형은 Ti 빈자리가 결합으로 생성되면서 보상하는 결합구조다.

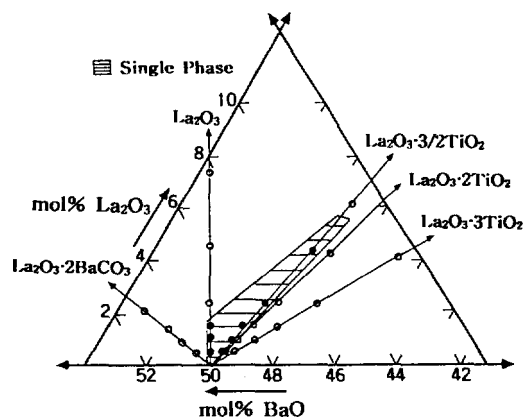


Fig. 4. Segment of phase diagram on La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-BaO-TiO<sub>2</sub> ternary system.

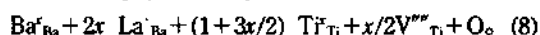
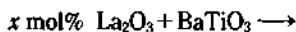


Fig. 4는 위 결과를 정리하여 나타낸 BaO-TiO<sub>2</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계의 상평형 그림이고, 빗금친 부분은 BaO-TiO<sub>2</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계의 단일상이 형성되는 고용체 형성 영역이다. 본 실험에서 밝힌 고용체 영역은 MacChesney 등<sup>11</sup>이 유전특성 연구를 토대로 보고한 결과와 대체로 일치하지만 약간 상이하고 이는 실험방법의 차이에서 기인되었다고 생각된다.

결합구조가 이차상과 미세구조에 미치는 영향. Table 5에 나타난 이차상 α, β, γ, δ, δ', ε의 X-선 회절 패턴을 Table 6에 정리하였다. 이차상 α, β, γ, δ, δ', ε의 X-선 회절 패턴으로 각 상을 정확하게 확인할 수 없었다. 그러나 Table 6의 회절 패턴과 회절선 상대세기로부터 이차상 α와 β가 유사하고, 이차상 δ, δ', ε가 서로 유사한 상임을 확인할 수

Table 6. *d* Spacings and relative intensities for unknown phases

α phase		β phase		γ phase		δ phase		δ' phase		ε phase	
<i>d</i>	<i>I/I</i> <sub>0</sub>	<i>d</i>	<i>I/I</i> <sub>0</sub>	<i>d</i>	<i>I/I</i> <sub>0</sub>	<i>d</i>	<i>I/I</i> <sub>0</sub>	<i>d</i>	<i>I/I</i> <sub>0</sub>	<i>d</i>	<i>I/I</i> <sub>0</sub>
3.687	100	3.711	100	2.988	100	4.318	3	3.910	7	4.209	75
3.207	22	3.046	66	2.722	83	4.209	100	2.927	100	3.254	4
2.605	39	2.587	66	2.263	67	3.926	3	2.339	79	2.869	100
2.134	22			1.708	50	3.252	5			2.289	8
1.933	28					3.121	3			2.146	4
1.367	11					2.869	94			1.708	4
1.349	8					2.289	6			1.532	7
						2.156	2			1.486	5
						2.148	3			1.429	22
						2.032	2			1.424	9
						1.708	3				
						1.532	4				
						1.487	4				
						1.429	18				
						1.425	5				

있었다. 가장 안정한 결합구조를 형성하는  $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 3/2 \text{TiO}_2$ 를 혼합한 조성식 C에서는 15 mol%에서부터 이차상 γ가 나타나고, 그 회절 패턴과 회절선 상대 세기로부터 γ상이  $\text{La}_4\text{Ba}_2\text{Ti}_5\text{O}_{18}(2\text{BaTiO}_3 \cdot 2\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{TiO}_2)$ 의 X-선 회절 패턴과 일치함을 확인할 수 있다<sup>23</sup>.

Fig. 2, 3의 주사전자현미경 사진으로 조성식 A와 B로 제조된 소결체는 소결이 잘되지 않았고, 조성식 C, D, E의 조성을 갖는 소결체는 소결이 잘되어 그레인이 잘 형성되었음을 관찰할 수 있다.

$\text{BaO-TiO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ 계의 가장 안정한 결합구조  $[(\text{Ba}^{2+}_{\text{Ba}})_{1-2x}(\text{La}^{3+}_{\text{Ba}})_{2x}][(\text{Ti}^{4+}_{\text{Ti}})_{1-x/2}(\text{V}^{5+}_{\text{Ti}})_{x/2}]\text{O}_3$ 를 형성하는 조성식 C의 이차상은 고용한계 이상의 과잉 혼입재  $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 3/2\text{TiO}_2(\text{La}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12})$ 가 이차상 γ로 나타나 것으로 생각된다<sup>17</sup>. 조성식 C에 의한 안정한 결합구조에 비해서 조성식 A와 B는 과량의 BaO가 혼입되어 BaO가 주성분인 유사한 이차상(α, β)이 생성되고, 과량의 BaO 때문에 소결이 잘 되지 않았다<sup>24</sup>. 그리고 조성식 D와 E는 과량의  $\text{TiO}_2$ 가 혼입되어  $\text{TiO}_2$ 가 주성분인 유사한 이차상(δ, δ', ε)이 생성되고, 생성된 이차상의 용융점이 낮거나 혹은  $\text{BaTiO}_3$ 와 함께 녹는 현상을 일으키면서 용융점이 낮아져 액상소결이 이루어지기 때문에 소결이 촉진되었다<sup>24,25</sup>.

$\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 3/2\text{TiO}_2$ -혼입  $\text{BaTiO}_3$ 의 격자구조 및 고

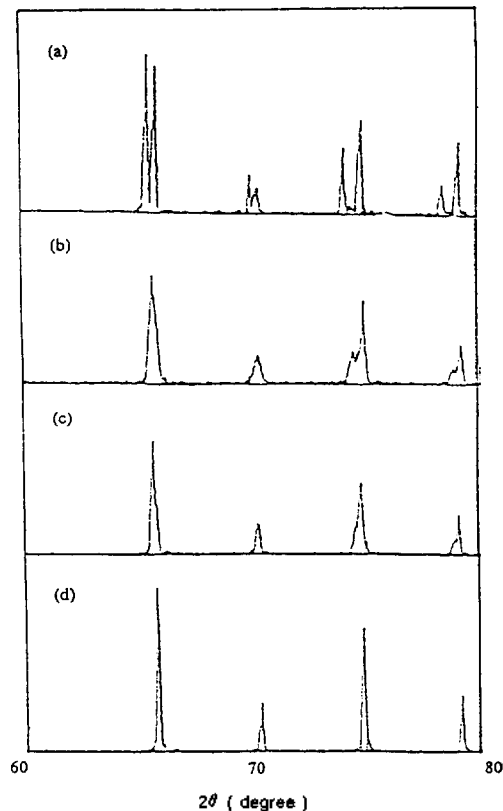


Fig. 5. X-ray diffraction peak patterns of (a)  $\text{BaTiO}_3$ , (b) 1 mol%  $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 3/2\text{TiO}_2$ , (c) 2 mol%  $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 3/2\text{TiO}_2$  and (d) 3 mol%  $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 3/2\text{TiO}_2$ -doped  $\text{BaTiO}_3$ .



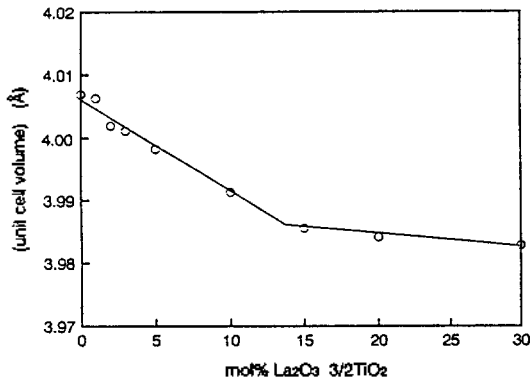


Fig. 6. Variation of (unit cell volume)<sup>1/3</sup> with mol% La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·3/2TiO<sub>2</sub>.

**용한계.** Fig. 5의 회절각(2θ)이 75~80도 영역의 X-선 피이크를 살펴보면 2 mol% La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·3/2TiO<sub>2</sub>가 BaTiO<sub>3</sub>에 혼입될 때까지는 격자구조가 정방정이지만 3 mol%부터는 입방정임을 관찰할 수 있다<sup>26</sup>. 그리고 Fig. 6의 혼입량에 따른 단위세포부피(unit cell volume)의 변화를 보면 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·3TiO<sub>2</sub>의 혼입량이 증가할수록 일정하게 감소하다가 약 14 mol%에서 꺾임을 보여준다. 따라서 BaTiO<sub>3</sub>에 대한 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·3/2TiO<sub>2</sub>의 고용한계가 약 14 mol%임을 알 수 있다<sup>17</sup>.

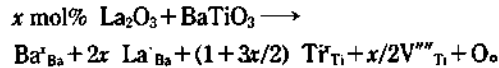
이는 La<sup>3+</sup> 이온(1.32 Å)이 BaTiO<sub>3</sub> 격자구조내로 치환될 때 상대적으로 이온 반지름이 큰 Ba<sup>2+</sup> 이온(1.60 Å)과 치환이 일어나므로 혼입량이 증가할수록 단위세포 부피는 감소하고 정방성은 증가하지만, 혼입량이 14 mol% 이상이 되면 과량의 혼입제 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·3/2TiO<sub>2</sub>가 격자내로 치환되지 않기 때문에 단위세포 부피에 변화가 없다<sup>27</sup>. 그리고 위의 결과는 BaO-TiO<sub>2</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계의 가장 안정한 결합구조 및 이차상의 결과와 잘 일치한다.

## 결 론

혼입량이 많은 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-혼입 BaTiO<sub>3</sub>의 안정한 결합구조와 고용체 영역 및 생성되는 이차상 연구, 그리고 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·3/2TiO<sub>2</sub>-혼입 BaTiO<sub>3</sub>의 격자구조 및 고용한계를 연구하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

BaO-TiO<sub>2</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계의 가장 안정한 결합구조는 La<sup>3+</sup> 이온이 BaTiO<sub>3</sub> 격자구조내로 치환될 때 Ba<sup>2+</sup>

이온과 치환되고 이때 발생하는 전하불균형은 Ti 빈자리가 결합으로 생성되면서 보상하는 결합구조 [(Ba<sup>2+</sup>)<sub>1-2x</sub>(La<sup>3+</sup>)<sub>2x</sub>][(Ti<sup>4+</sup>)<sub>1-x/2</sub>(V<sup>'''</sup>)<sub>x/2</sub>]O<sub>3</sub>이다. 그 반응식은 아래와 같다.



안정한 결합구조를 형성하는 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·3/2TiO<sub>2</sub>-혼입 BaTiO<sub>3</sub>의 격자구조는 정방정에서 혼입량 3 mol%부터 입방정이 되었고, 그 고용한계는 약 14 mol%이었으며 고용한계 이상에서는 과량의 혼입제 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·3/2TiO<sub>2</sub>에 의한 이차상 La<sub>4</sub>Ba<sub>2</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>18</sub>가 생성되었다.

안정한 결합구조를 형성하는 조성에 비해서 과량의 BaO가 혼입되면 BaO 주성분의 이차상이 생성되며 BaO 때문에 소결이 잘되지 않고, 과량의 TiO<sub>2</sub>가 혼입되면 TiO<sub>2</sub> 주성분의 이차상이 생성되며 TiO<sub>2</sub>에 의한 액상소결 때문에 소결이 촉진되었다.

또한 BaO-TiO<sub>2</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계의 단일상이 형성되는 고용체 형성 영역을 새롭게 정리하였다.

## 인 용 문 헌

1. Haaijman, P. W.; Dam, R. W.; Klasens, H. A. *Netherlands Pat.* 1951, 631, 321.
2. Saburi, O. J. *Phys. Soc. Jan.* 1959, 14, 1159.
3. Heywang, W. *Solid-State Electron.* 1961, 3, 51.
4. Peng, C. J.; Lu, H. Y. *J. Am. Ceram. Soc.* 1988, 71, C-44.
5. 김정수; 박휴범; 김시중 *이학논집(고려대학교)* 1992, 33, 47.
6. Murugaraj, P.; Cutty, T. N. R.; Subba Rao, M. *J. Mat. Sci.* 1986, 21, 3521.
7. Seuter, A. M. J. H. *Philips Res. Rept. Suppl.* 1974, 3.
8. Chan, N. H.; Smyth, D. M. *J. Electrochem. Soc.* 1976, 123, 1548.
9. Ting, C. J.; Peng, C. J.; Lu, H. Y.; Wu, S. T. *J. Am. Ceram. Soc.* 1990, 73, 329.
10. Shaikh, A. S.; Vest, R. W. *J. Am. Ceram. Soc.* 1986, 69, 689.
11. MacChesney, J. B.; Gallagher, P. K.; DiMarcello, F. V. *J. Am. Ceram. Soc.* 1963, 46, 197.
12. Shirasaki, S.; Tsukioka, M.; Yamamura, H.; Oshima, H.; Kakegawa, K. *Solid Stat. Com.* 1976, 19, 721.

13. Daniels, J.; Hardtl, K. H. *Philips Res. Rept.* **1976**, *31*, 489.
14. Chan, N. H.; Smyth, D. M. *J. Am. Ceram. Soc.* **1984**, *67*, 285.
15. Han, Y. H. *Korea J. Mat. Res.* **1992**, *2*, 248.
16. Lewis, G. W.; Catlow, C. R. A. *J. Phys. Chem. Solids* **1986**, *47*, 89.
17. Jonker, G. H.; Haviga, E. E. *Mater. Res. Bull.* **1982**, *17*, 345.
18. Shirasaki, S.; Yamamura, H.; Haneda, H.; Kakegawa, K.; Moori, J. *J. Chem. Phys.* **1980**, *73*, 4640.
19. Lewis, G. W.; Catlow, C. R. A. *Radiat. Eff.* **1983**, *73*, 307.
20. Rase, D. E.; Roy, R. J. *J. Am. Ceram. Soc.* **1955**, *38*, 102.
21. Kirby, K. W.; Wechsler, B. A. *J. Am. Ceram. Soc.* **1991**, *74*, 1841.
22. Power Diffraction File, Card No. 5-0626, Joint Committee on Power Diffraction Standards, Swarthmore, PA.
23. Power Diffraction File, Card No. 38-1039, Joint Committee on Power Diffraction Standards, Swarthmore, PA.
24. Swilam, M. N.; Gadalla, A. M. *Trans. J. Brit. Ceram. Soc.* **1975**, *74*, 165.
25. Negas, T. *J. Solid State Chem.* **1974**, *9*, 300.
26. Power Diffraction File, Card No. 31-174, Joint Committee on Power Diffraction Standards, Swarthmore, PA.
27. West, A. R. *Solid State Chemistry and its Application*; John Wiley & Sons: New York, U. S. A., 1984; p 367.