

## 희토류원소(Y, Nd, Sm, Gd)의 치환에 의한 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 의 결정화학 및 유전물성

고태경 · 방규석

인하대학교 무기재료공학과

(1995년 7월 6일 접수)

### Crystal Chemistry and Dielectric Properties of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ by the Substitution of Rare Earth Elements (Y, Nd, Sm, Gd)

Taegyung Ko and Kyuseok Bang

Dept of Ceramic Eng., Inha Univ.

(Received July 6, 1995)

#### 요 약

$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BIT) 및 이의 희토류원소(Y, Nd, Sm, Gd) 치환 유도체를 솔-겔 합성법으로 합성하여 치환원소에 따른 미세조직, 결정구조 및 유전물성의 변화를 조사하였다. Nd 혹은 Sm 치환은 비교적 잘 일어났으나, Y 혹은 Gd 치환은 pyrochlore 상을 함께 수반하였다. 이는 보다 작은 삼가 희토류 이온이 BIT 구조에서 호의적이지 않음을 보여준다. 희토류원소 치환물에서 입자형태 및 크기는 치환원소에 따라 크게 달라졌다. Y 치환은 비교적 고른 입자크기 및 치밀한 미세조직을 발달시켰다. 희토류원소 치환유도체의 결정구조는 의사방상 BIT의 것과 매우 비슷하나 상유전상인 정방상에 가까울 것이다. BIT의 것에 비해 치환유도체의 a(혹은 b) 축은 상대적으로 크게 감소하였다. 이러한 변형은  $\text{TiO}_6$  팔면체의 비틀림의 감소를 야기할 것이다. BIT 및 기타 치환화합물의 1~10 MHz 범위에서 유전상수는 40~120이었으며, 유전손실은 0.03 이내이었다. Y 치환물의 유전손실은 가장 작았으며 주 파수에 따라 크게 변하지 않았다. 큐리점이 모든 치환유도체에서 관찰되었으며, 이들은 강유전성을 가질 것으로 예상된다. 유전물성의 온도안정성은 대체로 치환화합물이 BIT보다 좋은 것으로 나타났다.

#### ABSTRACT

$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  (BIT) and its rare earth (Y, Nd, Sm, Gd)-substituted derivatives were synthesized using a sol-gel method to investigate their microstructures, crystal structures and electrical properties depending on the substituted elements. Nd- or Sm-substitution into BIT appeared to be favorable, while Y- or Gd-substitution occurred with a pyrochlore phase. This suggests that a smaller trivalent rare earth ion may not be favorable in the structure of BIT. The rare earth derivatives showed that their particle sizes and shapes were considerably different depending on the kinds of substituted elements. Y-substitution resulted in developing a relatively even particle size and a dense microstructure. In structure, they may be similar to the pseudo-orthorhombic BIT but close to a paraelectric tetragonal phase. Their a (or b) axes were shortened, compared to the one of BIT. Such a distortion may result a decrease in the tilting of  $\text{TiO}_6$ . BIT and the derivatives showed that their dielectric constants and losses were 40~120 and less than 0.03, respectively in the frequency range of 1~10 MHz. The dielectric loss of Y-substituted derivative was the lowest one and changed a little to frequency. Curie points were observed in all the derivatives like BIT to suggest that they would be ferroelectric. The temperature stability of the dielectric properties of the derivatives below the Curie points were relatively better than the one of BIT.

**Key words:** Bismuth titanate, Rare earth elements, Substitution, Crystal chemistry, Ferroelectric

#### 1. 서 론

층상구조를 가지는 일군의 티탄산 비스무스계 화합물

은 강유전체로 잘 알려져 있다<sup>1,2</sup>. 이들 화합물은 강유전성 페롭스카이트계 화합물에 비하여 높은 큐리점, 높은 자발분극 및 이방성 결정형에 의한 높은 입자배향성을

가져 강유전 및 압전소재로서 응용이 기대되어 왔다<sup>3,4)</sup>. 이들은 결정구조적으로 페롭스카이트계 화합물과 유사하지만 비대칭 전자구름을 가지는  $Bi^{3-}$ 을 함유하는 층이 존재하며 이 층간에 여러가지 크기의 페롭스카이트 구조단이 존재할 수 있다. 이러한 구조적 특징으로 결정 구조 내에 매우 다양한 화학조성이 허용될 수 있고 복합적인 유전물성<sup>5)</sup>을 가지는 화합물의 개발이 가능하다.

티탄산 비스무스계 화합물중  $Bi_4Ti_3O_{12}$ (BIT)는 자발분극의 두 성분이 독립적으로 외부전압에 의하여 제어될 수 있는 독특한 강유전성을 가지고 있다<sup>6)</sup>. BIT의 큐리점은 675°C이고 이 온도에서 단사정상에서 정방정상으로 상전이가 일어난다<sup>6,7)</sup>. 상온의 단사상은 사방상과 결정 격자가 비슷하기 때문에 이 결정상을 의사방상이라고 불리워져 왔다<sup>7)</sup>. 알려진 격자상수<sup>6,7)</sup>는  $a=5.411 \text{ \AA}$ ,  $b=5.448 \text{ \AA}$ ,  $c=32.83 \text{ \AA}$ ,  $\beta \approx 90^\circ$ 이고 광학적인 견지에서 보면 BIT는 광학이축성 화합물이다. 보고된 유전물성에서 분극방향은 단사정의  $a \sim c$  면에 놓여 기저면에 대략  $4.5^\circ$  정도 기울어져 있고,  $a$  축을 따라  $50 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ,  $c$  축을 따라  $4 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  값을 나타낸다<sup>7,8)</sup>. 이 결정에 있어서  $c$  축을 따라 반대 방향의 두 분극성분은 광학적으로 구별되는 두 종류의 분역에 상응되며 외부전장인가에 의하여 반전될 수 있다. 따라서, 단결정<sup>9)</sup> 혹은 박막<sup>10)</sup>으로 이러한 분극반전을 광전소자로 응용하고자 하는 연구가 활발히 이루어져 왔다. 그리고, 자발분극의  $c$  축 성분은 충분히 낮은 외부전압으로 조절될 수 있고 변환시간이 매우 짧아 메모리소자<sup>11)</sup>로서 그 응용가능성이 제시되고 있다.

층상구조를 갖는 티탄산 비스무스계 화합물은  $(Bi_2O_7)^{2+}(A_{m+1}B_mO_{m+1})^{2-}$ 의 화학식을 가진다<sup>1)</sup>. A 자리와 B 자리는 화학적 전자 균형과 적당한 이온반경을 갖는 이온들에 의해서 치환이 가능하다. 일반적으로 A에 위치할 수 있는 원소는 Bi, Pb, Ba, Sr, Ca, Na, K와 희토류원소 등이고, B자리는 Ti, Nb, Ta, W, Mo, Fe, Co, Cr 등이다<sup>12)</sup>. 이들 화합물들의 공통된 결정구조는 고립 전자쌍을 가지는  $Bi^{3-}$  이온이 네개의 산소이온으로 사각피라미트 구조를 이루는  $(Bi_2O_7)$  층과 이들 층간에 페롭스카이트 구조에 해당하는 구조단  $(ABO_3)$ 을 가진다<sup>1)</sup>. 이 구조단의 크기는  $m$  값으로 나타내는 데  $m$ 은 대략 1~5 등으로 알려져 있다. BIT는  $m=3$  값을 가진다. Fig. 1은 BIT 결정구조이다.  $m=2, 4, 5$ 의 화합물 연구<sup>13)</sup>에서 A와 B자리에 전기적 중성을 유지하도록 여러 전자기를 가지는 혼합이온으로 치환이 가능하나,  $(Bi_2O_7)$  층의 비대칭 전자구름을 가지는  $Bi^{3-}$  이온에 대한 치환은 불가능하다고 알려져 있다.

재료의 물성을 개량하기 위하여 결정구조의 일부인

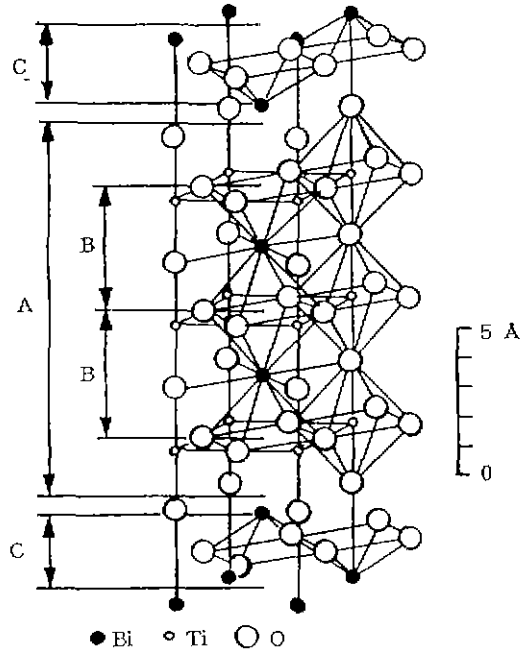


Fig. 1. One half of the orthorhombic unit cell of  $Bi_4Ti_3O_{12}$ .

페롭스카이트 구조단을 이루는 금속이온을 치환하는 경우에는 화학조성의 전자가 평형이 요구된다.  $m=3$ 인 화합물에서 이온치환에 따른 결정화학적 연구<sup>8)</sup>는 많지 않으나, Popper 등<sup>13)</sup>에 의해 BIT의  $Bi^{3+}$ 를  $La^{3+}$ 로 치환한 단상 화합물의 합성이 보고되고 있다.  $Bi^{3+}$  이온을 희토류원소 삼가이온으로 치환하는 경우, 구조의 변화를 크게 일으키지 않고 금속이온의 변화에 따른 유전물성의 변화를 추적할 수 있다. BIT의  $a$  방향의 자발분극은 페롭스카이트 구조단의  $Bi^{3+}$ 의 변위에 따른  $TiO_6$ 의 비틀림에 크게 영향을 받는다<sup>13,14)</sup>. 치환가능한 희토류원소는 Y, La, Sm, Nd, Gd 등을 고려할 수 있다. Shannon과 Prewitt 유효이온반경을 따르면 페롭스카이트 구조단에 속하는  $Bi^{3+}$  이온반경은 1.11 Å이다.  $La^{3+}$ 의 이온반경은 1.18 Å로서 가장 크고  $Y^{3+}$ 의 이온반경이 1.015 Å로서 가장 작다.  $Bi^{3+}$ 와 희토류원소 이온간의 크기 차이는 페롭스카이트 구조단에서  $TiO_6$  팔면체의 비틀림에 영향을 줄 것이다. 본 연구에서는 이미 보고된  $La^{3+}$ 를 제외한 희토류원소 삼가이온으로 치환하여 일군의 BIT 치환화합물을 합성하고, 이들의 결정화학적 및 유전물성의 변화로부터 BIT 재료의 물성 개선 가능성을 조사하고자 하였다.

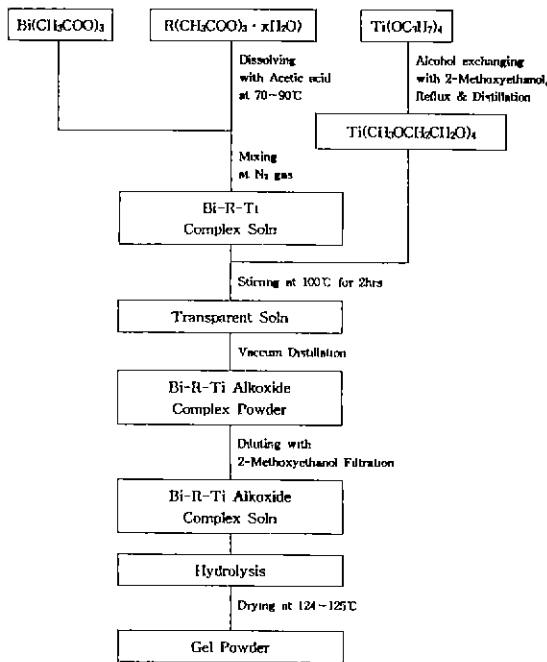


Fig. 2. Experimental procedure for the preparation of BRT ( $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ;  $\text{R}=\text{Y}, \text{Bi}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$ ) dried gel powders.

## 2. 실험방법

Fig. 2는 솔-겔법을 이용하여 겔분말을 제조하기 위한 공정도이다. 모든 공정은 질소분위기에서 수행되었다. BIT 및 희토류원소 치환 화합물의 출발원료로  $\text{Bi}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ , 희토류원소 초산염( $\text{R}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , Aldrich사)과  $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (Aldrich사)를 사용하였다.  $\text{Bi}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ 는 본 연구실에서  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ (Shinyo사)로부터 합성되었다. 중량분석법으로 점검한 이들 출발원료의 순도는 99.7~99.9%이었다.

$\text{Bi}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ 와 희토류원소 초산염은 함께 70~90°C 이상에서 초산으로 용해시켜 이들 금속염을 포함하는 용액을 준비하였다.  $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 은 과량의 methoxyethanol( $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ )에 희석시킨 후 100°C에서 30분 그리고 124~125°C에서 1시간 동안 알콜교환반응시켜  $\text{Ti}(\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})_4$  용액을 만들었다. 그 다음 이들 초산염 및 Ti을 포함하는 두 용액을 혼합하고, 이에  $\text{CH}_3\text{COOH} : \text{methoxyethanol}(1 : 3 \text{ 중량비})$ 의 용액을 첨가한 후 이를 100°C 정도에서 2시간 동안 환류(reflux)시켰다. 이 혼합용액을 진공증류하여, 초산기와 알콜기 간에 에스테르 반응이 일어나게 하고, 반응 부산물인 methoxye-

thyl acetate( $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ )와  $\text{H}_2\text{O}$ 을 동시에 제거하면서 복합 알콕사이드 분말을 제조하였다. 이 분말을 methoxyethanol에 녹여 0.05M인 알콕사이드 용액을 만들고, 이를 삼각플라스크에 일정량 취하고, 이에 BIT는 50배, 희토류원소를 첨가한 경우는 150배의 물비가 되도록  $\text{H}_2\text{O}$ 를 첨가하여 상온에서 20분간 교반하면서 알콕사이드 용액을 가수분해하여 슬용액을 제조하였다. 슬용액은 상온에서 24시간동안 숙성시킨 후 124~125°C에서 2일간 건조시켜 겔화시켰다.

건조겔에 대하여 TA Instrument SDT 1500 열분석기를 이용하여 50~900°C 온도범위에서 10°C/min의 승온 및 냉각속도로 공기중에서 열중량분석과 시차열분석하여 유기물질의 분해온도와 결정화 및 상전이온도를 조사하였다. 건조겔의 결정상의 생성과 변화를 알아보기 위하여 BIT에 대해서는 500~800°C의 범위에서 100°C 간격으로 1시간씩 열처리하였고, BIT와 희토류원소 첨가량에 따른 상형성의 변화를 알아보기 위해서는 각 시료를 700°C에서 2시간 열처리하여 X-선 회절분석을 위한 분말시료를 얻었다. 측정기로 Phillips사 PW 1710의 X-선 회절분석기를 사용하여, 10~60°(2 $\theta$ ) 범위에서 X-선 회절도를 얻었다.

건조겔을 700°C에서 1시간 열분해하고, 이를 알루미늄 유발에서 분쇄한 후 건조하여 1000 kg/cm<sup>2</sup>의 압력으로 일축가압 성형하여 직경 10 mm, 두께 2 mm인 그린시편을 준비하였다. 이 성형체를 900~1050°C 범위의 온도에서 1시간 동안 소결하여 요구하는 시편을 제조하였다. 이 후, 소결시편의 표면을 SiC 연마지를 사용하여 Grit No 600, 800, 1200의 순으로 연마한 후 0.3  $\mu\text{m}$   $\text{Al}_2\text{O}_3$  분말로 최종연마 하였다. 연마한 시편은  $\text{HNO}_3(65\%) : \text{HF}(10\%)$ 를 1 : 1로 혼합한 용액에 10초 정도 화학에칭시켜 주사전자현미경(Hitachi X-650)을 사용하여 각 소결체의 미세조직을 조사하였다. 소결체의 부피비중의 측정은 KS L 3114에 준하여 시행하였다. 포수무게는 시편을 증류수에 넣고 3~4시간 정도 충분히 끓여 시편내부를 증류수로 포화시킨 무게로 하고, 건조무게는 100°C 진공에서 24시간 건조한 무게로 하였다.

유전상수, 정전용량 및 유전손실 값들의 측정을 위하여 소결시편의 양면에 고온용 은으로 도포하고, 이를 620°C에서 2~3분간 열처리하여 전극을 만들었다. 온도변화에 따른 유전물성의 측정은 상온에서 700°C 정도까지 승온속도를 3°C/min로 하여, 매 10°C마다 1분간 유지한 후 측정하였다. 주파수변화에 따른 유전물성의 측정은 1 kHz~10 MHz의 주파수 범위에서 수행되었다. 측정기로 Hewlett Packard사의 4192A LF impedance analy-

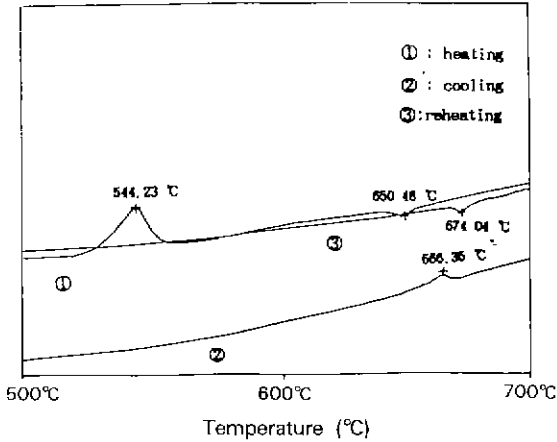


Fig. 3. DTA curves of  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  dried gel.

zer를 사용하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 건조젤의 열분석

건조젤 분말에 대하여 열분석을 실시하여 유기물 분해 현상, 결정화 온도 및 상전이 온도를 조사하였다. Fig. 3은 BIT 조성의 건조젤의 시차열분석 곡선이다 544°C의 발열곡선은 BIT의 결정화 반응과 관련되는 것으로 추정된다. 결정화된 BIT의 의사방상에서 정방정으로 가는 상전이는 승온시에서는 650°C에서 흡열곡선, 냉각시 674°C에서 발열곡선으로 나타났다. 이들 상전이 온도의 차이는 상전이에 수반하는 이력현상 및 결정화도 차이에서 기인하는 것으로 추정된다. 재가열시 상전이는 다소 변이되어 666°C에서 관찰되었다. 본 연구에서 BIT 큐리점은  $670(\pm 4)$ °C로 보고된 BIT 큐리점 675°C<sup>7)</sup>와 비슷하다. 또한, BIT 젤의 결정화 온도 및 상전이온도는 알콕사이드 합성법으로 제조한 Yamaguchi<sup>19)</sup>의 BIT 건조젤에 대한 열분석 결과와 잘 일치하고 있다.

Fig. 4는 BIT 젤 및 희토류원소로 치환된 건조젤의 시차열 분석곡선이다. BIT의 경우 400°C 이하에서 유기물 분해반응에 해당되는 두개의 시차열분석 곡선이 206°C 및 265°C에서 보여진다. 이 분해반응은 300°C 부근에서 종결된다. 이 온도는 Yamaguchi<sup>15)</sup>의 BIT 젤의 중량 감소가 끝나는 380°C에 비해 비교적 낮다. 희토류원소 치환의 경우에서 유기물 분해반응에 해당되는 발열곡선의 형태는 치환원소에 따라 다르다. 이 현상은 젤 고분자의 형성이 치환원소 혹은 합성조건에 매우 민감함을 보여준다. 그리고, BIT와는 달리 이들 건조젤에서는 655~

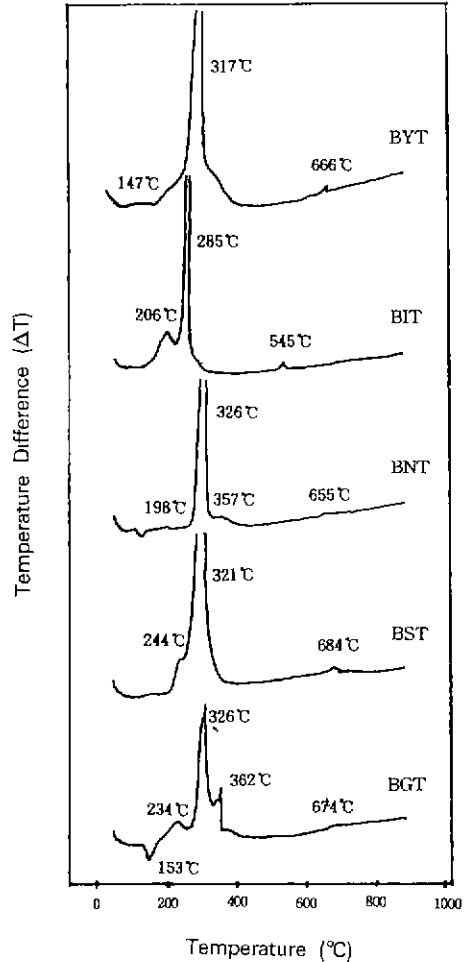


Fig. 4. DTA curves of  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  dried gels (R=Y, Bi, Nd, Sm, Gd).

684°C에서 발열곡선이 관찰되는 데 이는 결정화와 관련된 것으로 추정된다. 희토류원소 치환의 건조젤은 BIT의 것에 비해 대체로 결정화 온도가 높게 나타나고 있다. BIT와는 달리 이들 젤의 승온시 상전이온도를 관찰하지 못했는데 이는 상전이에 따른 열량변화가 크지 않았거나 높은 결정화온도에 기인했을 것으로 추정된다.

#### 3.2. BIT 건조젤의 열처리온도에 따른 결정화 거동

결정화 온도 부근부터 BIT 젤분말의 결정화 거동을 알아보기 위하여 500~800°C까지 100°C 간격으로 각각 1시간 열처리하여 X-선 회절분석하였다(Fig. 5). 소결온도에 따른 회절도의 비교에서 500°C 및 600°C 소결온도에서 BIT 결정상은 pyrochlore 상과 혼재하여 존재하고

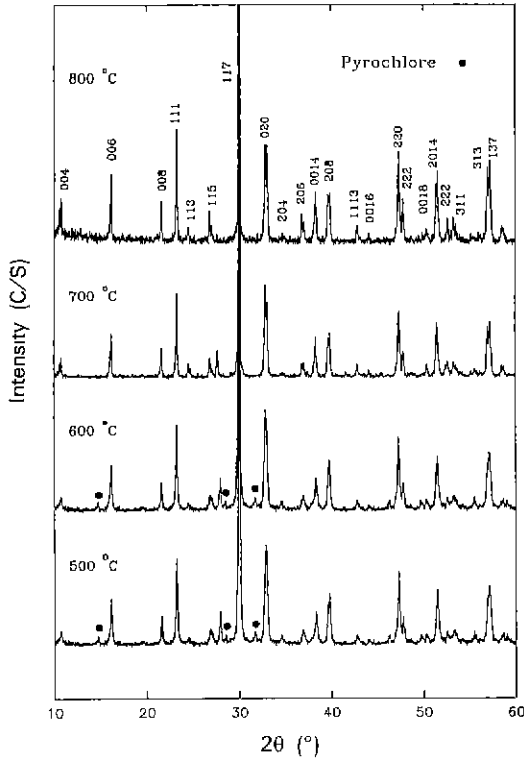


Fig. 5. Powder X-ray diffraction patterns of  $\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  gel pyrolyzed at various temperatures for 1 hr.

있음이 보여지고 있다. BIT 결정상은 500°C에서 1시간 열처리에 의하여 나타나는 데, 이 온도는 시차열분석에서 관찰된 544°C보다 이른다. 따라서, 결정화는 500°C 부근에서 시작되어 열처리 유지에 따라 계속 진행되는 것으로 생각된다. 그리고, 700°C 이상에서는 pyrochlore 상은 완전히 사라지고, 800°C에서는 입자의 성장으로 인하여 BIT 결정도가 더욱 향상되고 있음을 나타내고 있다. 단상의 BIT를 합성하기 위한 온도는 적어도 700°C 부근으로 추정된다.

### 3.3. 미세조직 관찰

Fig. 6은 700°C에서 하소한 BIT 분말을 900~1050°C 범위에서 50°C 간격으로 열처리한 시편에 대한 SEM 사진이다. 일반적으로, BIT는 c 축 길이가 a 및 b 축 길이에 비해 6배 정도 신장되어 있다. 이러한 결정격자의 이방성은 판상형 결정성장이 일어나도록 한다. BIT를 고상법으로 합성한 경우 일반적으로 입자형태가 판상형 임이 보고되고 있다<sup>16,17</sup>. 900°C의 시편인 경우 입자형태는 판상이며 기저면에서 길이는 1~2 μm 임에 비해 주면의

길이는 10 μm 정도에 이르는 이방성을 보여준다. 이 입자형태는 고상법으로 합성한 판상 BIT와 비슷하다. 입자형태는 소결온도가 증가함에 따라 기저면의 길이는 크게 변하지 않으나 주면의 길이가 신장하는 특징을 보여준다. 주면의 길이는 1000°C부터 급격히 증가한다.

희토류원소로 치환된 화합물의 경우 BIT와는 현저하게 다른 입자형태를 보여준다. Fig. 7은 1000°C에서 소결한 이들 시편에 대한 SEM 사진이다. 구형에 가까운 입자형태가 Nd 및 Y 치환경우에서 관찰되었다. Nd로 치환된 경우 입자크기는 약 0.15 μm이었고 Y를 첨가한 경우 입자크기는 약 0.25 μm이었다. Sm 및 Gd로 치환된 경우 에칭시 침식이 일어났으나, 원판형에 가까운 형태가 관찰되었으며 입자크기는 1~2 μm 정도이었다. 이 결과는 입자형태와 크기가 희토류원소의 종류에 크게 의존하고 있음을 나타내고 있다. BIT의 경우 결정성장이 상대적으로 큰 것으로 미루어, 용점을 낮추는 Bi 산화물의 함량이 감소함에 따라 치환 화합물의 결정성장은 느려질 것으로 예상된다. 하지만, Nd의 경우 입자크기의 감소는 현저하여 이에 대한 앞으로 연구가 요망된다.

### 3.4. 상대밀도 및 겉보기 기공률의 변화

900~1050°C 범위 내에서 소결온도를 달리한 BIT 시편의 상대밀도는 950°C와 1000°C 사이에서 급격히 감소하였다(Fig. 8). 이러한 치밀도의 증가는 앞서 언급한 입자형태의 변화, 즉 1000°C에서 급격히 신장하는 주면길이의 변화에 상응하고 있다. 이때 상대밀도는 1000°C에서 약 87%에 이른 이후 1050°C에서 크게 변화하지 않았다. 겉보기 기공률의 비교에서 치환화합물 중 Y 치환물이 가장 낮은 값을 나타냈다. Nd 혹은 Y의 치환물은 비교적 입자형태가 구형에 가까웠으나(Fig. 9) Nd의 경우 입자간 응집현상이 현저하였다. Nd에 비해 입자크기가 두배에 이르는 Y 치환의 경우보다 겉보기 기공률이 낮은 점으로 미루어 치밀한 미세조직을 얻기 위해서는 적절한 입자형태 및 크기가 요구됨을 알 수 있다.

### 3.5. X선 회절분석

열분석 결과에 의하면 BIT 및 희토류원소 치환화합물의 결정화는 700°C 부근에서 일어난다. 따라서, 이 온도에서 건조젤을 1시간 열처리하여 분말시료를 준비하고 X선 회절분석을 수행하였다(Fig. 10). 전반적으로 희토류원소 치환화합물의 X선 회절도는 BIT의 것과 비슷하다. 이는 이들 화합물이 전형적인 층상 페롭스카이트 결정구조를 가지고 있음을 나타낸다. 회절도는 BIT 및 Nd 치환물은 단상으로 구성되어 있음을 보여주는 데

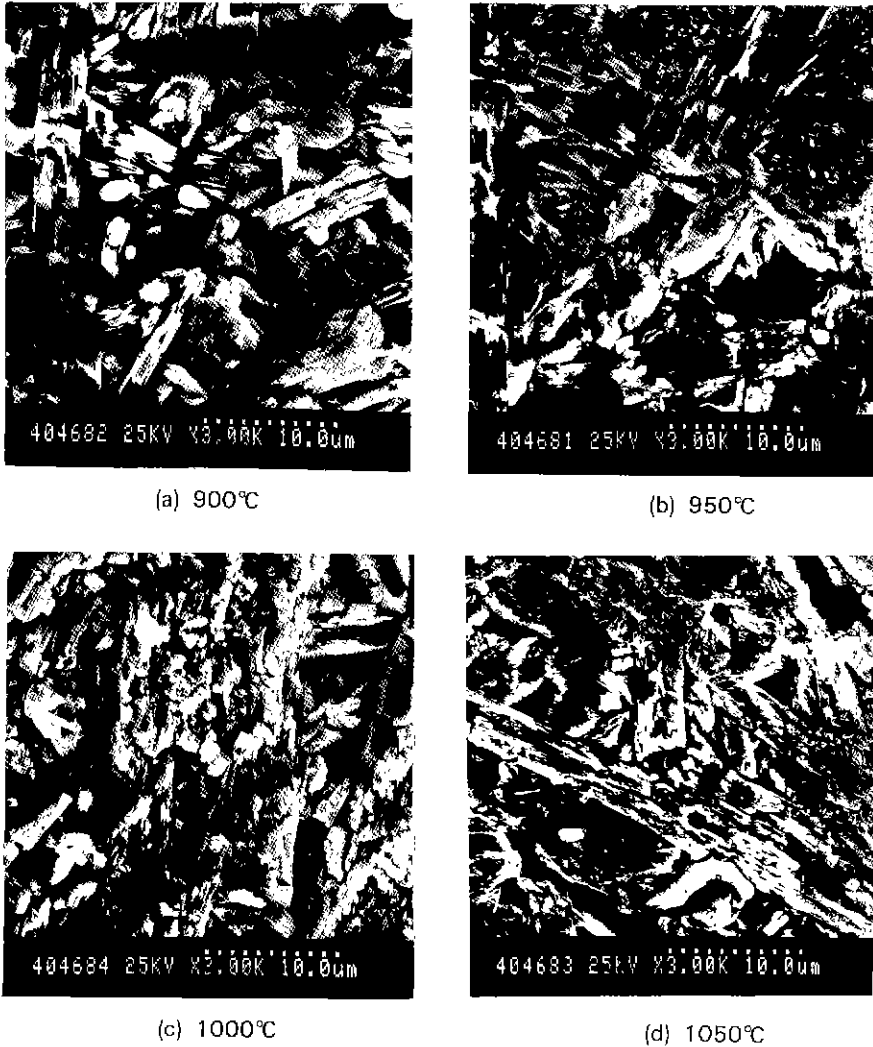


Fig. 6. SEM photographs of  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  sintered at various temperatures for 1 hr.

비해, Sm 치환물에서는 미량의 pyrochlore가 있었고, Y 혹은 Gd 치환 화합물에서는 상당량 pyrochlore 상이 함께 존재하는 것을 보여주었다.

La의 치환의 경우 단상의 결정상을 고상법에 의해 합성할 수 있었다고 알려져 있다<sup>12)</sup>. 본 연구의 결과는 Bi의 이온반경과 비슷한 Nd 혹은 Sm 치환의 경우 단상의 결정상이 가능함을 보여준다. 이에 비해, Y 및 Gd 치환의 경우 pyrochlore 상이 비교적 많이 존재하였다. 추가실험에서 이들의 경우 열처리 온도를 900°C로 높여도 pyrochlore 상은 사라지지 않았으나, Y는 0.8몰의 치환에서, Gd는 1.0몰의 치환에서 각각 pyrochlore상이 현저히 감소하는 것을 관찰할 수 있었다. pyrochlore 상의

존재는 건조젤의 유기물 분해의 차이에서 나타나듯이 솔-젤 합성시 Ti-알루미늄과 금속염 아세테이트 간의 중합정도에 어느 정도 기인될 수 있겠지만, 이의 출현은  $\text{Bi}^{3+}$  이온과 치환이온 간의 이온반경 차이와 밀접한 연관이 있을 것으로 예상할 수 있다.

$\text{La}^{3+}$ 의 이온반경은 1.18 Å,  $\text{Bi}^{3+}$ 의 이온반경은 1.11 Å으로 이온반경의 차이는 0.07 Å이다.  $\text{La}^{3+}$  치환의 경우 단상의 화합물 합성이 가능하다고 알려져 있다.  $\text{Gd}^{3+}$ 의 이온반경은 1.06 Å으로 이온반경의 차이는 0.05 Å으로  $\text{La}^{3+}$ 에 비해 작으나 회절도의 비교는 pyrochlore 상이 Gd 치환에서 생기고 있음을 나타내고 있다 따라서, pyrochlore 상의 생성과 Gd 치환정도는 서로 연관성이

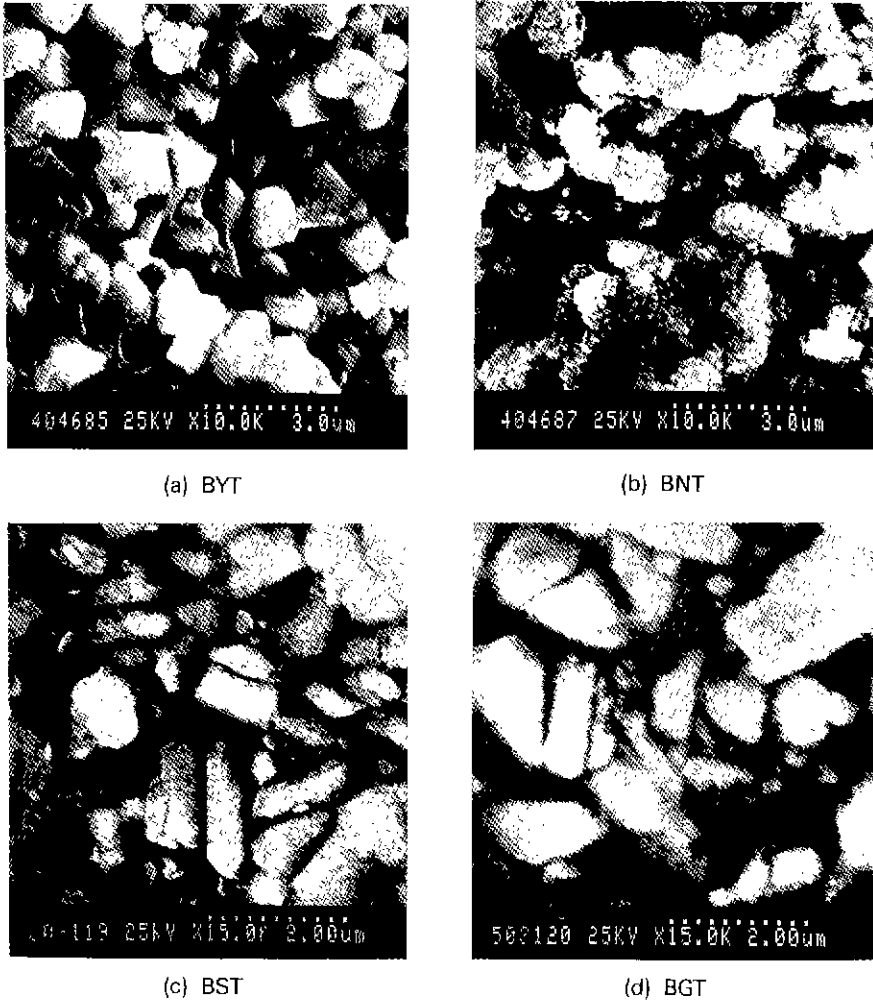


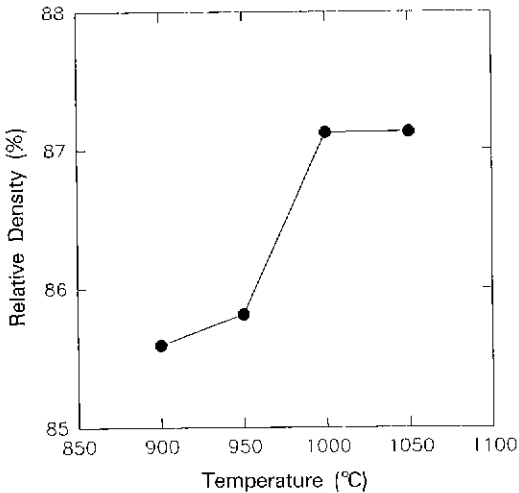
Fig. 7. SEM photographs  $\text{Bi}_2\text{R}_2\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  ( $\text{R}=\text{Y}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$ ) sintered at  $1000^\circ\text{C}$  for 1 hr.

있다. 즉, BIT 결정구조는 Bi 이온이 차지하는 자리보다 큰 이온의 치환되는 경우 비교적 무리가 없으나 작은 이온이 치환될 경우 매우 불안정하여 질 수 있다. Y 치환의 경우 pyrochlore 상의 생성은 BIT 상에 비해 상대적으로 유리할 것으로 예상된다.  $\text{Y}^{3+}$ 의 이온반경은  $1.015 \text{ \AA}$ 으로  $\text{Bi}^{3+}$ 의 것에 비해 크게 작다.  $\text{Gd}^{3+}$  이온에 비하여도 작은  $\text{Y}^{3+}$  이온은  $\text{Bi}^{3+}$  이온에 대한 치환이 용이하지 않을 것이다. 적은 량의 Y 치환에서도 관찰되는 pyrochlore 상의 존재는 페롭스카이트 구조단 자리의 Bi에 대한 Y 치환이 상대적으로 효과적이지 않음을 보여준다.

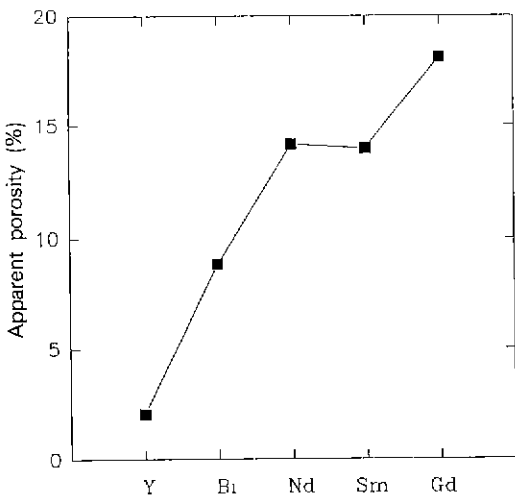
BIT의 격자상수는 사방상을 가정하여  $a=5.411 \text{ \AA}$ ,  $b=5.448 \text{ \AA}$ ,  $c=32.83 \text{ \AA}$ 이다<sup>9)</sup>. 하지만, 희토류원소 치환화합물의 분말회절도에서는  $h0l$ 과  $0kl$  회절선이 분리되지 않아 사방상을 기본으로 격자상수를 구할 수 없었다. 따라서, 격자상수의 비교를 위하여 BIT 및 희토류원소 치환 화합물의 격자상수를 정방상으로 가정하여 최소승법에 의하여 정산하였다. 이의 결과는 Table 1에 실었다. 정산된  $c$  격자상수는  $a$  혹은  $b$  격자상수에 비해 편차가 크게 나타났는데, 이는  $a$  혹은  $b$  격자크기에 비해 6배 정도 긴  $c$  격자크기에 기인한 것으로, 이를 감안한 상대적인 편차비율은 비슷하다. BIT의 경우, 정방상으로

**Table 1.** Lattice Parameters of  $\text{Bi}_2\text{R}_2\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  (R=Y, Bi, Nd, Sm, Gd) (단위: Å)

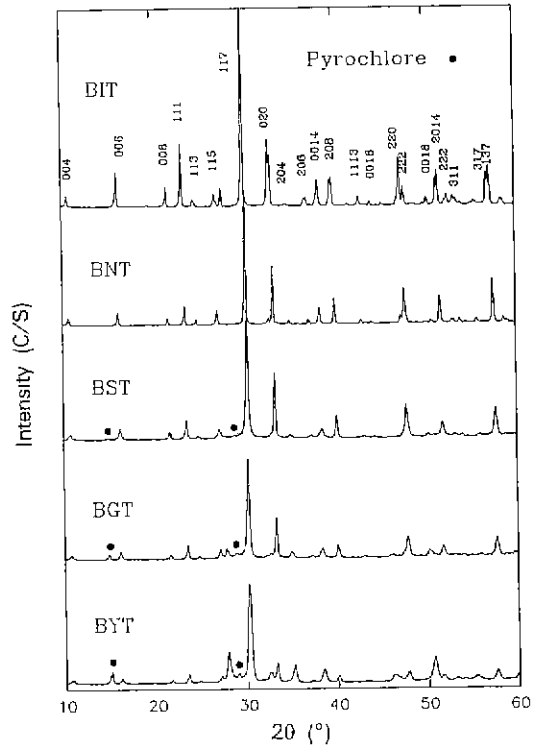
	a (or b)	c
Y	5.398 (2)	32.84 (4)
Bi	5.426 (1)	32.84 (3)
Nd	5.404 (2)	32.85 (6)
Sm	5.390 (3)	32.81 (7)
Gd	5.400 (1)	32.97 (1)



**Fig. 8.** Relative densities of BIT depending on sintering temperatures for 1 hr.



**Fig. 9.** Apparent porosities of  $\text{Bi}_2\text{R}_2\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  (R=Y, Bi, Nd, Sm, Gd) sintered at 1000°C for 1 hr.



**Fig. 10.** XRD patterns of pyrolyzed BRT gels ( $\text{Bi}_2\text{R}_2\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ; R=Y, Bi, Nd, Sm, Gd) pyrolyzed at 700°C for 2 hrs.

가정환 a 값은 사방상의 a와 b의 평균값에 근사하다. 치환원소에 따른 격자상수의 변화에서 BIT의 것에 비교하여 c보다 a에서 상대적으로 크게 격자상수가 감소하고 있어 치환이온이 c에 비해 a 혹은 b 격자에 상대적으로 크게 영향을 미치는 것으로 보여진다. Gd 치환의 경우 c가 크게 신장되었는데 이온크기를 고려하면 다소 결정구조에 이상변화가 있을 가능성이 있어, 이에 대한 보다 자세한 조사가 요망된다. 더욱이, 치환화합물에 있어서 pyrochlore 상이 존재함으로써 Bi 이온에 대하여 희토류원소의 치환이 완전히 일어났다고 하기는 어렵다. 격자상수의 변화에는 치환 정도의 차이에 의한 영향을 어느 정도 고려해야 할 것이다.

BIT의 결정구조는  $\text{Bi}_2\text{O}_2$  층과 세개의  $\text{TiO}_6$  층으로 구분할 수 있다. 희토류원소의 치환은 BIT 결정구조에 보이듯이  $\text{TiO}_6$ 로 둘러 쌓이는 자리에 위치하는 Bi에 대하여 이루어진다. 보다 작은 원소들인 Y, Gd, Nd, Sm의 치환은 횡적인 a(혹은 b) 방향에서 결정구조의 수축을 야기하는 것으로 나타나고 있다. 치환화합물의 회절도에서  $h0l$ 와  $0kl$  회절선의 중첩은 어느 정도 입자



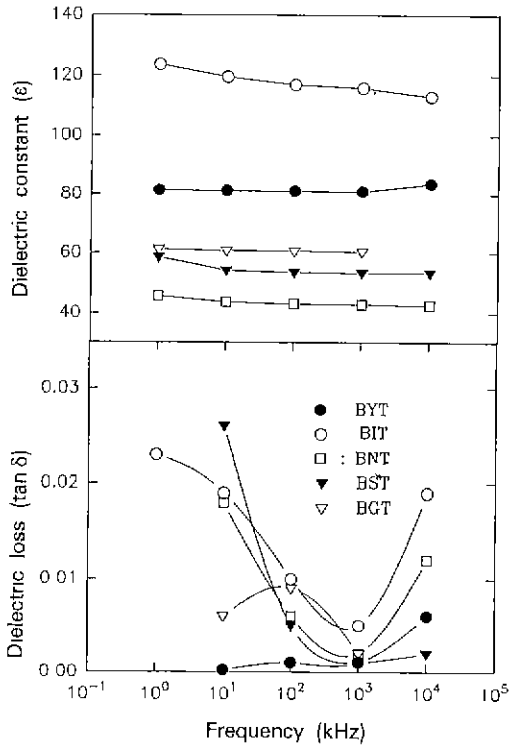


Fig. 11. Dielectric constants and losses of BRT ( $\text{Bi}_2\text{R}_2\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ; R=Y, Bi, Nd, Sm, Gd).

크기 미세화(Y 및 Nd의 경우)에 의한 영향도 있을 것이나, BIT에 비해 이들 화합물에 있어서 a 및 b 축 간의 크기에 있어서 차이가 감소되었을 가능성이 높다. 이러한 수축은 치환화합물의 결정구조 내에서  $\text{TiO}_6$  팔면체의 비틀림의 감소를 야기하였을 가능성이 있으며, 이에 따라 치환화합물은 BIT 결정구조에 비해 보다 상유전상인 정방상에 가까운 결정구조를 가질 것으로 예상된다. 페롭스카이트 격자단의 Bi과 Ti 변위는 자발분극의 크기에 영향을 주는 요인이다<sup>13,14</sup>. 치환화합물의 격자변형의 감소와 상유전적인 결정구조로 감에 따라 이들 원자들의 변위는 감소할 것이다.

3.6. 유전물성의 주파수 의존성

1 kHz~10 MHz 영역에서 각 화합물의 유전상수( $\epsilon$ )와 유전손실( $\tan \delta$ )에 대한 측정 결과를 Fig. 11에 나타내었다. 1 kHz~10 MHz 영역에서 유전상수는 BIT는 120 정도이었다. 이 값은 보고된 BIT 세라믹의 유전상수  $107^{12}$ 에 잘 비교된다. Y, Nd, Sm, Gd 치환의 경우 40~80 범위의 값을 나타내었다. 다결정 소결체의 유전물성은

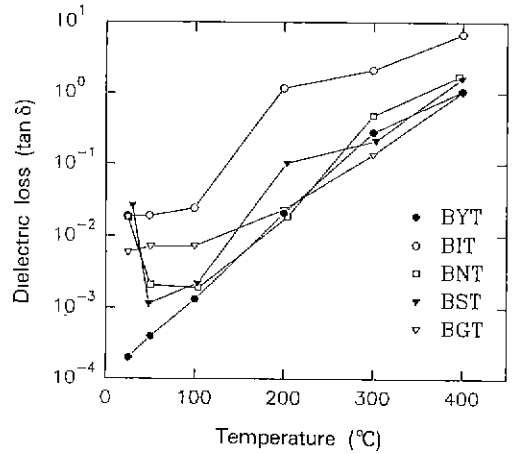
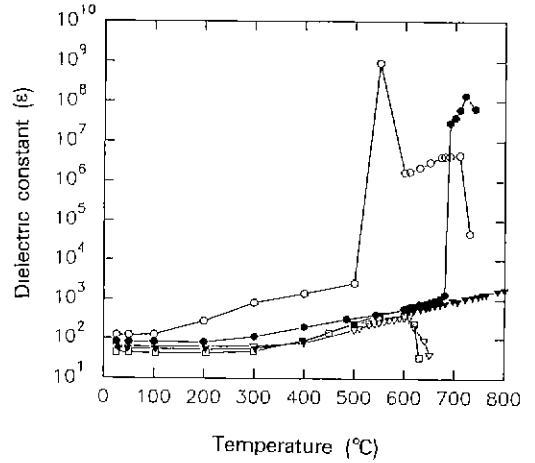


Fig. 12. Temperature variations of dielectric constants and dielectric losses of  $\text{Bi}_2\text{R}_2\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  (R=Y, Bi, Nd, Sm, Gd) at 10 kHz.

밀도와 불순물 그리고 기공율에 많은 영향을 받는다. 결보기 기공률이 높은 Nd, Sm 및 Gd의 경우 이에 의한 유전상수의 감소는 약 25~35%에 이른다. 따라서 첨가물에 의한 조성변화와 구조변화에 의한 영향을 배제한다면, 유전상수에 있어서 BIT가 가장 큰 값을 가지며 Nd 치환 화합물은 가장 낮은 값을 가질 것이다. 하지만, 소결체 간의 치밀도 차이 및 pyrochlore상의 존재를 고려한다면 기타 치환 화합물의 유전상수는 BIT의 것에 비해 낮지만 서로 비슷할 것으로 추정된다.

측정주파수 범위에서 BIT의 유전손실 값은 치환화합물에 비해 비교적 큰 값을 보여준다. 하지만, 1 MHz 부근에서의 유전손실 값은 대체로 비슷한 값을 가진다. Y 치환의 경우를 제외한다면, BIT 및 기타 치환화합물의

유전손실은 1 MHz 부근에서 최소가 되며 0.01 이내의 값을 가진다. 이 주파수 부근에서 나타나는 유전손실의 최소는 이온의 전자구름의 크기에 연관되는 것 같다. f 전자를 가지지 않는 Y인 경우 나타나지 않는 것으로 보아 다소 큰 전자구름을 형성하는 f 전자를 가지고 있는  $\text{Bi}^{3+}$  및 희토류원소 이온에 의한 이온분극의 공명효과가 한 요인으로 생각될 수 있을 것이다. Y 치환 화합물의 유전손실은 0.005 이내의 값을 가지며 다른 치환 화합물의 것에 비해 상당히 낮고 주파수에 따라 크게 변하지 않는다. 이러한 경향은 이차상인 pyrochlore상의 영향, 이온의 크기 및 쌍극자의 크기 등에 의한 복합적인 유전분극변화에 미치는 영향이 있었을 것으로 추정되나, 한편 Y 치환이 유전손실의 개선에 매우 효과적임을 보여준다.

### 3.7. 유전물성의 온도의존성

유전성의 대표적인 특징인 큐리점과 희토류원소의 치환에 따른 큐리점의 변화를 조사하기 위하여 온도변화에 따른 유전손실 및 유전상수를 측정하였다(Fig. 12). 유전손실은 Sm 및 Nd 치환의 경우 50~100°C 부근에서 유전손실이 최소가 되는 현상이 관찰되나 이후 온도증가에 따라 증가하는 경향을 보여준다. BIT 및 기타 치환화합물에서는 온도증가에 따라 유전손실은 단조롭게 증가한다. BIT 및 치환화합물의 유전상수는 200°C 이내에서는 거의 일정하나 이 이후부터 온도증가에 따라 증가한다. 이러한 유전물성의 증가는 온도증가에 따른 교류전도도의 변화 혹은 상승에 기인할 것으로 추정된다<sup>38, 40</sup>.

온도증가에 따른 유전손실의 변화는 대체로 크지 않으나, BIT에 비해 희토류원소 치환화합물이 보다 안정하게 나타난다. BIT에서 온도에 따른 유전상수의 큰 변화가 500°C 부근에서 있으며 뚜렷하지 않지만 670°C 부근에서 소폭적인 유전상수의 상승이 있다. BIT의 유전특성에 대한 기존의 보고에 의하면 500°C 부근에서의 큰 변화는 유기전하 혹은 교류전도도의 급격한 증가로 인하여 발생하며 의사방정에서 정방정으로의 전이에 의한 변화는 675°C에서 일어난다<sup>38, 40</sup>. 본 실험에서 관찰된 이들 유전상수의 변화는 기존의 연구결과에 잘 부합되고 있다. 치환화합물에서도 온도변화에 따라 유전상수의 변화가 관찰된다. Sm 치환의 경우 큐리점에서 유전상수변화는 비교적 작은 변곡점을 보여주나 기타 화합물에서는 유전상수의 큰 감소로 큐리점의 변화가 뚜렷하게 나타난다. Bi에 비해 Sm, Gd 및 Nd에 의한 치환 화합물에서의 큐리점은 BIT의 큐리점에 비해 100°C 낮은 온도범위에서, Y 치환 화합물의 큐리점은 BIT의 것과

비슷하게 700°C 부근에 존재한다. 희토류원소 치환 화합물에서 큐리점이 존재하는 것으로 보아 이들 화합물은 모두 강유전체임을 알 수 있다.

## 4. 결 론

1. 솔-젤 합성법에 의하여 층상구조를 가지는 강유전성  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 를 기본으로 Bi가 희토류원소에 의하여 치환된 화합물의 합성을 시도하였다. 이들 치환화합물의 조성은  $\text{Bi}_2\text{R}_2\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (R=Y, Nd, Sm, Gd)이었다. BIT의 결정화에서는 솔-젤로부터 500°C 부근에서 pyrochlore상과 BIT 결정상이 함께 생성되어 700°C에서 완전한 BIT 결정상이 얻어졌다. 희토류원소 치환화합물에서도 결정화는 700°C에서 완결되었으나 치환원소에 따라 pyrochlore 존속량이 달랐다. pyrochlore 상의 존속은  $\text{Bi}^{3+}$ 에 비해 이온반경이 작은  $\text{Gd}^{3+}$ 와  $\text{Y}^{3+}$  치환에서 현저하였으나, 비슷한 크기를 가지는 이온인  $\text{Nd}^{3+}$ 와  $\text{Sm}^{3+}$  치환에서는 미미하였다.  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 에서 희토류원소의 고용범위는 치환이온과  $\text{Bi}^{3+}$ 의 이온반경의 차이에 크게 영향을 받는 것으로 생각된다.  $\text{Bi}^{3+}$ 와 비슷한 이온크기를 가지는  $\text{Nd}^{3+}$  혹은  $\text{Sm}^{3+}$ 으로의 치환은 완전히 일어날 것으로 예상된다.

2.  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 의 입자 형태는 주상형으로 1000°C 부근에서 급격히 결정성장이 일어났다. 이는 소결시편의 치밀화에 기여하는 것처럼 보인다. 희토류원소 치환화합물에서 입자형태는 구상 혹은 원판에 가까운 형태를 가졌으며, Nd 치환의 경우 입자크기는 0.15  $\mu\text{m}$ 로 가장 작았다. 소결체의 치밀성에서는 Y 치환 화합물이 가장 양호하였다.

3. 희토류원소 치환 화합물의 결정구조는 BIT의 것과 유사하여 강유전성을 가질 수 있는 의사방정 혹은 사방상 결정구조를 가질 것으로 예상되었다. 결정격자는 치환원소에 따라 다소 변화하고 있으나 c 축에 비해 a 혹은 b 축의 변화가 다소 크게 감소하였다. 또한 *h0l* 및 *OkI* 회절선의 중복을 고려하면, a 및 b 축 차이가 감소할 가능성이 높으며 이들 결정상은 상유전적인 정방상에 가까울 것이다. 따라서, BIT에 비해 치환화합물의 자발분극은 감소할 것으로 예상된다.

4. BIT의 유전상수는 약 120 정도이었으며 희토류원소의 치환에 의하여 40~80까지 감소하였다. 하지만, 희토류원소의 종류에 따른 유전상수의 변화는 크지 않을 것으로 생각된다. 이들 화합물의 주파수 1 kHz~10 MHz 범위에서 유전손실은 0.03 이내이었으며, 주파수 1 MHz에서 최소값을 가졌다. Y 치환 화합물에서 유전손실은

0.005 이내로서 주파수 변화에 대하여 거의 일정한 값을 나타내었다. 이는 유전손실에 영향을 주는 이온분극의 공명효과가 전자구름의 크기와 관련된 것으로 생각된다.

5. BIT 및 희토류원소 치환 화합물의 유전물성은 상온에서 200°C 범위 내에서 매우 안정하였다. 유전물성은 온도의 증가에 따라 점이적으로 증가하며 큐리점에서 급격히 변화하는 양상을 보여주었다. 이들 화합물의 큐리점은 치환원소에 따라 다르게 나타나는 데, 큐리점은 Y 치환 화합물은 BIT와 비슷하게 700°C 부근에서, Sm, Gd, Nd 치환화합물에서는 600°C 부근에서 관찰되었다. BIT에서는 500°C 부근에서 유전물성이 급격히 변화하는 것이 관찰되었으나 이는 희토류원소 치환화합물에서는 뚜렷하게 나타나지 않았다. 온도에 따른 유전물성의 안정성은 희토류원소 치환화합물에서 보다 양호한 것으로 보인다.

### 감사의 글

본 연구는 1993년도 교육부 학술 연구조성비 지원에 의하여 이루어진 것으로 이에 감사드립니다.

### REFERENCES

1. E.C. Subbarao, "Crystal Chemistry of Mixed Bismuth Oxides with Layer-Type-Structure," *J. Am. Ceram. Soc.*, **45**, 166-169 (1962).
2. E.C. Subbarao, "A Family of Ferroelectric Bismuth Compounds," *J. Phys. Chem. Solids.*, **23**, 665-676 (1962).
3. S. Ikegami and I. Ueda, "Piezoelectricity in Ceramics of Ferroelectric Bismuth Compound with Layer Structure," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **13**, 1572-1577 (1974).
4. H. Igarashi, K. Machunaga, T. Tamai and K. Okazaki, "Dielectric and Piezoelectric Properties of Grain-Oriented  $PbBi_2Nb_2O_9$  Ceramics," *Cer. Bull.*, **57**, 815-817 (1978).
5. I.G. Ismailzade, V.I. Nesterenko, F.A. Mirishi and P.G. Rustamov, "X-ray and Electrical Studies of the System  $Bi_4Ti_3O_{12}-BiFeO_3$ ," *Sov. Phys. Crystallography*, **12**, 400-404 (1987).
6. S.E. Cummins and L.E. Cross, "Electrical and Optical Properties of Ferroelectric  $Bi_4Ti_3O_{12}$  Single Crystals," *J. Appl. Phys.*, **39**, 2268-2274 (1968).
7. J.M. Herbert, "Ferroelectric Transducers and Sensors," Gordon & Breach Science, New York, 1982.
8. E.C. Subbarao, "Ferroelectricity in  $Bi_4Ti_3O_{12}$  and Its Solid Solutions," *Phys. Rev.*, **122**, 804-807 (1960).
9. G. Marie and J. Donjon, "Single Crystal Ferroelectrics and Their Application in Light-valve Displays," *Proc. IEEE*, **61**, 942-958 (1973).
10. S.E. Cummins, "Domain Structures and Polarization Reversal in Films of Ferroelectric Bismuth Titanate," *Ferroelectrics*, **3**, 217-224 (1972).
11. K. Sugibuchi, Y. Kurogi and N. Endo, "Ferroelectric Field-effect Memory Device Using  $Bi_4Ti_3O_{12}$  Film," *J. Appl. Phys.*, **46**, 2877-2881 (1975).
12. P. Popper, S.N. Rudlesden, and T.A. Ingles, "Double Oxides with Layer Structures Related to Perovskite: I, Structure and Electrical Properties of  $Bi_4Ti_3O_{12}$  and Its Application in Dielectrics," *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, **56**, 356-365 (1957).
13. R.E. Newnham, R.W. Wolfe and J.F. Dorrian, "Structure Based of Ferroelectricity in the Bismuth Titanate Family," *Mat. Res. Bull.*, **6**, 1029-1040 (1971).
14. R.L. Withers, J.G. Thompson and A.D. Rae, "The Crystal Chemistry Underlying Ferroelectricity in  $Bi_4Ti_3O_{12}$ ,  $Bi_3TiNbO_9$ , and  $Bi_2WO_6$ ," *J. Solid State Chem.*, **94**, 404-417 (1991).
15. O. Yamaguchi, N. Maruyama and K. Hirota, "The Formation and Characterization of Alkoxy-Derived  $Bi_4Ti_3O_{12}$ ," *Br. Ceram. Trans. J.*, **90**, 111-113 (1991).
16. T. Takanaka and K. Sakata, "Grain Orientation and Electrical Properties of Hot-forged  $Bi_4Ti_3O_{12}$  Ceramics," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **19**, 31-39 (1980).
17. H. Chazono, T. Kumura and T. Yamaguchi, "Fabrication of Grain-oriented  $Bi_4Ti_3O_{12}$  Ceramics by Normal Sintering: I. Tape Casting and Sintering," *Yogyo Kyokaishi*, **93**, 485-490 (1985).
18. J.A. Deverin, "Some Peculiar Properties of Bismuth Titanate," *Ferroelectrics*, **23**, 51-56 (1980).
19. A. Fouskova and L.E. Cross, "Dielectric Properties of Bismuth Titanate," *J. Appl. Phys.*, **41**, 2834-2838 (1970).
20. S. Ehara, K. Muramatsu, M. Shimazu, J. Tanaka, M. Tsukioka, Y. Mori, T. Hattori and H. Tamura, "Dielectric Properties of  $Bi_4Ti_3O_{12}$  Below the Curie Temperature," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **20**, 877-881 (1981).