

LiATiO₄ 스피넬 상의 결정구조 및 유전특성

김정석*, 김남훈**, 천재일**

호서대학교 디스플레이공학과*, 호서대학교 재료공학과**

Crystal Structure and Dielectric Property of LiATiO₄ Spinel Phase

Jeong Seog Kim*, Nam Hoon Kim**, and Chae H Cheon**

Dept. of Materials Sci. and Engineering*, and Digital Display*, Hoseo University

Abstract: The electrical properties such as dielectric constants and dielectric losses in the spinel samples of LiGaTiO₄, Li(Ga, Eu)TiO₄, Li(Ga, Yb)TiO₄ have been characterized by varying measuring temperature and frequency. The long range order structures are analyzed by rietveld refinement method, and local atomic disorder structures are analyzed by MEM (maximum entropy method). The relation between the crystal structure and dielectric properties are discussed. LiGaTiO₄ spinel has the IMMA with lattice constant, a = 5.86333, b = 17.5872, c = 8.28375 Å. Li-sites are partially substituted by Ga or Ti. Two crystallographic oxygen sites are partially occupied (40~50%). The dielectric constants of LiGaTiO₄, LiYbTiO₄, and LiGa_{2/6}Eu_{1/6}Ti_{1.5}O₄ ceramics were 127, 75 and 272, respectively at 100 kHz. The dielectric relaxation were observed in the LiGaTiO₃ ceramics and the temperature where dielectric loss shows maximum was 390°C at 1 kHz and increased with increasing the measuring frequency.

Key Words : spinel oxide, dielectric property, crystal structure, MEM (maximum entropy method)

1. 서론

AB₂O₄로 표현 되는 산화물 스피넬 재료들은 자성 페라이트(spinel ferrite)로 널리 알려져 있다. 이 중 Li-Ti-O 계의 스피넬재료는 재료의 성분과 결정구조 제어를 통해 초전도에서 반도체, 절연체 등의 다양한 전기적 특성을 나타낼 수 있다. 최근에 cubic 스피넬 황화물인 CdCr₂S₄에서 강유전-강자성 특성효과도 보고된 바 있다.

본 연구는 산화물 자성체로 널리 알려져 있는 Li-계 스피넬재료에서 결정구조, 조성 제어 등을 통해 다양한 유전 특성을 구현할 수 있을 것이라는 여상을 바탕으로 세라믹 시료들에 대한 기초적 전기적 특성과 결정구조를 분석하였다.

스피넬 재료는 단위정의 크기가 크기 때문에 미소 스케일의 결정 구조적 무질서(spacial inhomogeneity), 국소적 원자 변위(local atomic displacement)가 전기적 특성과 관련성이 클 것으로 예상된다. 따라서 단범위 무질서는 MEM(maximum entropy method, PRIMA)을 이용하여 분석하고, 장범위 결정구조는 Rietveld 정밀화법 (Rietan 2000 프로그램)을 이용하여 분석한다.

2. 실험

일반적인 세라믹 제조공정에 의하여 LiGaTiO₄, LiYbTiO₄, LiGa_{2/6}Eu_{1/6}Ti_{1.5}O₄를 제조하였다. 사용한 출발 원료는 Li₂CO₃, Ga₂O₃, Yb₂O₃, TiO₂였으며, 모두 99% 이상의 순도를 가진 분말이었다. 700°C에서 5시간 하소하였으며, 900°C ~ 1400°C에서 5시간동안 유지하여 소결하였다. 하소 및 소결한 시편에 대한 X-선 회절 분석을 하여 스피넬 상이 형성되었음을 확인하였다. 소결된 시편의 양면에 은 전극을 소부한 후 임피던스 어닐라이저(HP 4191A)를 이용하여 1kHz ~ 1MHz의 주파수 범위에서 유전특성을 측정하

였다. 또한 상온에서 650°C까지 5°C 간격으로 온도를 승온시키면서 유전특성의 온도에 따른 변화를 측정하였다. Rietveld 분석에 사용한 XRD 데이터는 RIGAKU International Co. (DIMAX2200HR)을 이용하여 step scan 0.02°/step, 40kV/40mA, divergence slit 1/2deg, scattering slit 1.0deg, receiving slit 0.15mm의 조건에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 결정구조

그림 1은 LiGaTiO₄ 시료의 XRD 회절데이터를 이용한 rietveld 정밀화 및 MEM 법으로 whole pattern fitting한 결과이다. rietveld 정밀화에 의해서는 Rwp 값이 15% 수준이었으나 MEM 법에 의한 whole pattern fitting 결과 Rwp가 13%로 감소하였다. Ga1 자리는 Li와 Ga가, Ga2는 Li와 Ti가 고공되어 있다.

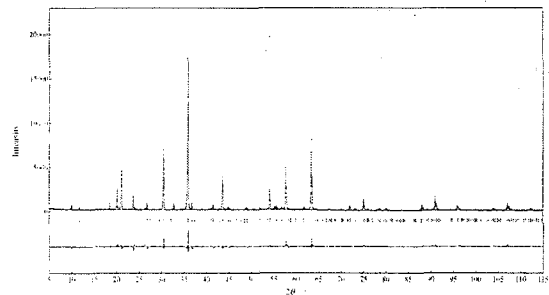


그림 1. Rietveld 정밀화 및 MEM 분석 결과

MEM 법에 의해 분석한 결정 내의 electron density map을 그림 2에 나타내었다. 산소자리의 전자 밀도가 매우 낮음을 볼 수 있다. y 축 방향으로 전자밀도가 퍼져있음

을 볼 수 있다. 다른 결정면들에서의 전자밀도와 전기적 특성, Li/Ga, Li/Ti, Ga 자리 등의 polyhedron 배위 및 전자 밀도는 추후 논의할 예정이다.

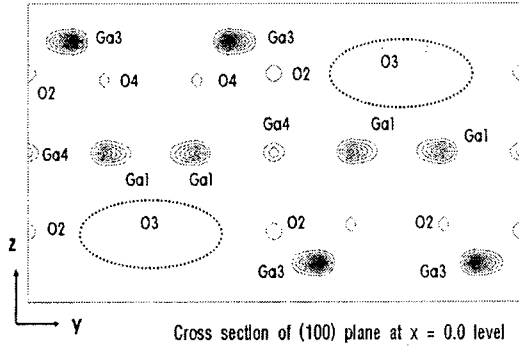


그림 2. Electron density map of LiGaTiO₄ (100면), MEM 분석

3.2. 유전 특성

Li계 스피넬 화합물, LiATiO₃(A=Ga, Yb, Eu)의 유전특성을 측정된 시편의 소결온도와 선속출율은 LiGaTiO₃의 경우는 1200℃에서 16.8%, LiYbTiO₃는 1400℃에서 22.7%, LiGa_{2/6}Eu_{1/6}Ti_{1.5}O₄는 1100℃에서 18.0%였다. 그림 3은 1kHz ~ 1MHz의 주파수 범위에서의 각 Li계 스피넬 화합물의 유전상수(a)와 유전손실(b)이다. 100 kHz에서 LiGaTiO₄, LiYbTiO₄, LiGa_{2/6}Eu_{1/6}Ti_{1.5}O₄의 유전상수와 유전손실은 각각 127, 75, 272와 0.095, 0.056, 0.01이었으며 LiGa_{2/6}Eu_{1/6}Ti_{1.5}O₄이 가장 큰 유전상수를 보였다.

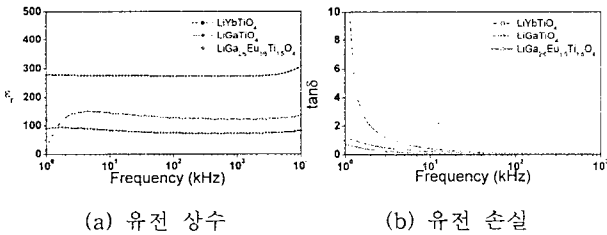
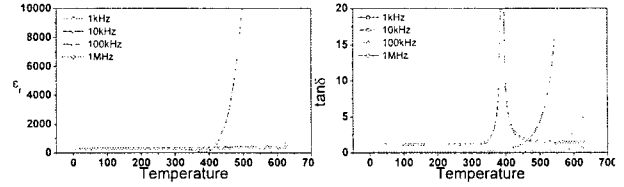


그림3. Li계 스피넬 화합물, LiGaTiO₄, LiYbTiO₄, LiGa_{2/6}Eu_{1/6}Ti_{1.5}O₄의 (a) 유전상수와 (b)유전 손실

그림 4는 LiGaTiO₃의 측정 온도에 따른 유전상수와 유전손실의 변화이다. 측정 주파수가 1kHz일 때 약 390℃의 온도에서 유전상수가 급격하게 변화하고 유전손실이 최대 값을 보이고 있으며, 측정주파수가 증가하면 이러한 유전 특성의 변화가 발생하는 온도가 증가하고 있음을 알 수 있다. 이러한 유전 이완(dielectric relaxation) 현상은 스피넬을 포함한 여러 가지 세라믹 재료에서 보고되고 있으며, 입자와 입계의 저항이 다른 불균일한 구조에 의하여 발생한 공간 전하 분극의 분산 때문이라고 알려져 있다.



(a) 유전 상수 (b) 유전 손실
그림 4. LiGaTiO₄에서 측정온도에 따른 (a) 유전상수와 (b) 유전손실의 변화

4. 결론

LiGaTiO₄ 스피넬 재료에서 MEM (maximum entropy method)을 사용함으로써 Rietveld 정밀화가 가지는 한계를 극복할 수 있었다. 기존의 논문에서 부정확하게 보고된 원자 위치 및 배열 등을 MEM 법으로 정확하게 분석이 가능하였다. 나아가 결정학적 자리 주위에서의 전자밀도의 정밀한 분석이 가능하였다.

LiGaTiO₄, LiYbTiO₄, LiGa_{2/6}Eu_{1/6}Ti_{1.5}O₄의 유전상수와 유전손실은 100kHz에서 각각 127, 75, 272와 0.095, 0.056, 0.01이었다. 또한 Li계 스피넬 화합물은 측정온도가 증가할 때 유전상수가 크게 변화하고 유전손실이 최대 값을 보이는 전형적인 유전 이완 현상을 보였다.

감사의 글

본 연구는 한국 과학 재단 특정 기초 연구 (R01-2006-000-11000-0) 지원으로 수행되었음.

참고 문헌

- [1] Gonzalez, C.;Lopez, M.L.;Gaitan, M.;Veiga, M.L.;Pico, C., Materials Research Bulletin 29, p903-910, 1994.
- [2] Beraut, E.F.;Patrat, G., Bulletin de la Societe Francaise de Mineralogie et de Cristallographie 88, p586-589, 1965.
- [3] Radhapiyari Laishram, Sumitra Phanjoubam, H N K Sarma and Chandra Prakash, J.Phys. D: Appl. Phys. 32, p2151-2154, 1999.
- [4] Patricia Mendonca Pimentel, Antonio Eduardo Martinelli, Dulce Maria de Araújo Melo, Anne Michelle Garrido Pedrosa, Jardel Dantas Cunha, Carlos Neco da Silva Júnior, Materials Research. Vol. 8, No.2, p221.224, 2005.
- [5] Lambert, P.M.;Edwards, P.P.;Harrison, M.R., Journal of Solid State Chemistry, Volume 89, Issue2, P.345-360, 1990.
- [6] M.A. Green. M.Dalton. K.Prassides, P.Day and D.A. Neumann, J. Phys.: Condens. Matter 9 p10855-10865, 1997.
- [7] Toda, K.;Kurita, S.;Sato, M., Journal of Ceram. Soc. Jpn. 104, p140-142, 1996.