

Bi 치환에 따른 $\text{Ca}_{1.5-1.5x}\text{Bi}_x\text{VO}_4$ 조성 화합물의 결정상에 관한 연구

金明燮 · 朴宣敏[†] · 金豪健*

한양대학교 화학과

[†]요업기술원

(1999. 4. 6 접수)

Study on the Crystal Phases of $\text{Ca}_{1.5-1.5x}\text{Bi}_x\text{VO}_4$ Compositions by Bi Substitution

Myung Seab Kim, Sun Min Park[†], and Ho Kun Kim*

Department of Chemistry, Hanyang University, Ansan 425-791, Korea

[†]Institutet of Ceramic Technology, Seoul 153-023, Korea

(Received April 6, 1999)

요 약. $\text{Ca}_{1.5-1.5x}\text{Bi}_x\text{VO}_4$ 계 화합물에 대하여 Bi 치환량(x)에 따른 결정상을 조사한 결과, 치환량이 $x=0.14$ 까지 다른 상의 생성없이 단일상으로 존재하였으나, 치환량이 0.18 이상인 경우 새로운 화합물인 $\text{BiV}_{1.025}\text{O}_{4+x}$ 가 함께 석출되었다. $\text{BiV}_{1.025}\text{O}_{4+x}$ 의 양은 $x=0.18$ 인 경우 16%, $x=0.22$ 인 경우 21%임이 확인되었다. Bi의 치환량이 0.02인 경우 구조의 변화가 거의 없었으나, 치환량이 0.06~0.14일 때 치환량에 따른 면간거리(d)의 변화량은 0.01 mole% Bi당 (214)면은 $1.7417 \times 10^{-3} \text{ \AA}$, (300)면은 $1.7917 \times 10^{-3} \text{ \AA}$ 를 나타내었다. 단일상으로 존재하는 최대 치환량이 $x=0.14$ 인 $\text{Ca}_{1.29}\text{Bi}_{0.14}\text{VO}_4$ 조성 화합물은 합치용-용조성(congruent melting composition)이 아니며, 이 조성이 용융을 시작하는 고상선 온도(solidus temperature)는 1182 °C임을 알 수 있었다.

ABSTRACT. The phase change upon Bi substitutions in $\text{Ca}_{1.5-1.5x}\text{Bi}_x\text{VO}_4$ has been systematically studied. The x value corresponding to the maximum Bi substitutions reaches to 0.14 and in this range ($x \leq 0.14$), the single phasic $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ can be identified. However, a new phase of $\text{BiV}_{1.025}\text{O}_{4+x}$ is apparently formed along with the $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ phase, when the x value exceeds beyond 0.18 ($x \geq 0.18$). As a result of Bi substitution in the range of $x \leq 0.14$, the interplanar space (d_{300}) becomes larger as the Bi content increases. Since the composition of single phasic $\text{Ca}_{1.29}\text{Bi}_{0.14}\text{VO}_4$ ($x=0.14$) is, however, incongruent melting one, no definite melting point could be observed. But we found that its solidus temperature was 1182 °C by DTA analysis.

서 론

최근 비선형 광학효과(nonlinear optical effect, 이하 NLO effect로 약함)를 나타내는 결정(nonlinear optical crystal, 이하 NLO 결정으로 약함)이 laser에의 응용성¹⁻⁶ 때문에 주목을 받고 있으며 이를 결정의 육성 기술 개발 및 새로운 결정탐색 연구가 활발히 진행되고 있다. 비선형 광학결정은 laser와의 상호 작용으로 laser의 위상 변화, 주파수 변화, 분극 변화 및 경로 변화를 가져 올 수 있어 광 coupler, 광 변조기, 광

switch, 광 isolator 등 광통신과 광 정보 처리 분야의 핵심 소자로 사용된다.⁷⁻¹⁰

현재 광학적 특성이 좋고 물리 화학적으로 안정하여 실용화가 유망시되는 NLO결정으로 $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ (BBO), KTiOPO_4 (KTP)와 KH_2PO_4 (KDP)등이¹¹⁻¹⁴ 알려져 있고, 이들 결정의 합성 및 육성, 광학 특성, device화에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 그러나 최근 결정화학의 발달에 힘입어 이러한 결정외에도 NLO 특성이 좋은 결정들이 borate계열($\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$ 등),¹⁵ vanadate

계열에서 새롭게 합성되고 있다. 특히 vanadate계열의 $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ 결정에서 Ca의 일부를 Bi로 치환한 $\text{Ca}_{1.29}\text{Bi}_{0.14}\text{VO}_4$ 조성 결정의 경우, NLO effect가 KH_2PO_4 (KDP) 결정의 3배 정도인 것으로 추정되고 있다.¹⁶ 그러나 이 결정체에 대한 자세한 결정 구조나 상평형판계, 융점 등 결정화학적 data는 거의 조사되지 않았다.

본 연구에서는 $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ 계 화합물에 대하여 Bi 치환에 따른 결정상, 구조의 변화 및 융점, 합치 용융 (Congruent melting) 조성의 존재 여부 등을 조사하였다.

실험 방법

Bi 치환에 따른 시료의 합성. 모구조(host structure) 내의 양이온 전하가 부가되는 양이온의 전하보다 작을 경우, 결정의 전기적 중성을 유지하기 위한 가능한 형태로 cation vacancies가 발생한다. $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ 의 결정 내에서 Ca 이온은 +2의 전하를 가지고 있다. Ca^{2+} 이온보다 전하가 높은 Bi^{3+} 이온이 치환될 때, Bi^{3+} 이온 2개가 첨가되면서 3개의 Ca^{2+} 이온이 빠져나오게 되고, 하나의 cation vacancies가 발생한다. 즉 $3\text{Ca}^{2+} \rightleftharpoons 2\text{Bi}^{3+} + V_{\text{Ca}}$ 가 된다. 여기서 V_{Ca} 는 Ca^{2+} cation vacancies를 나타낸다. 따라서 Bi 치환에 따른 기본 조성식은 $\text{Ca}_{1.5-1.5x}\text{Bi}_x\text{V}_{\text{Ca},0.5x}\text{VO}_4$ 과 같이 표현된다.

$\text{Ca}_{1.5-1.5x}\text{Bi}_x\text{VO}_4$ 조성($x=0 \sim 0.22$) batch 약 10 g을 순도 99.9%의 CaCO_3 , Bi_2O_3 , V_2O_5 시약을 사용하여 만들었다. 이를 알루미나 유발에서 전식으로 혼합한 다음, 혼합된 시료를 백금 도가니에 넣고, muffle 전기로를 사용하여 650 °C에서 10시간 하소한 후, 1000~1100 °C에서 72시간 가열하여 소결체 시료를 만들었다. 또한 각각의 조성 batch를 백금도가니에 넣고, 1400 °C에서 1시간 가열하여 용융시킨 다음, 용액을 stainless steel 판에 부어 급냉하였다. (이하 이를 급냉 시료라 한다.)

XRD 분석. 전술한 방법에 의해 만들어진 소결체 및 급냉시료에 대한 결정상을 확인하기 위하여 시료를 평균 입경 74 μm 이하로 분쇄한 후, 분말 XRD 분석 (Shimadzu, XRD-6000)을 하였다. 분말 XRD 측정 조건은 40.0 kV, 30.0 mA, scan speed = 1.000 deg/min이며, 측정 범위는 2θ=5~80°, X-ray source target 은 Cu이었다.

IR 측정. 만들어진 소결체 분말 시료에 KBr 분밀을

첨가하여 고르게 잘 혼합하였다. 압축기를 이용하여 이 혼합물을 pellet로 만들고, 4000-500 cm^{-1} 범위에서 IR 흡수 스펙트럼(DigiLab FTS-6000 Interferometer)을 측정하였다.

DTA-TG 분석. 온도 변화에 따른 상변화를 조사하기 위하여 $x=0.14$ 의 조성을 가지는 소결체 시료에 대하여 DTA-TG 분석(Rigaku, TAS-100)을 행하였다. 표준물질로 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 분말을 사용하여, 1350 °C까지 10 °C/min의 승온속도로 가열한 후, 10 °C/min의 냉각 속도로 실온까지 냉각하였다.

결과 및 고찰

Bi 치환에 따른 $\text{Ca}_{1.5-1.5x}\text{Bi}_x\text{VO}_4$ 조성($x=0 \sim 0.22$)의 소결체에 대한 분말 XRD 분석 결과를 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1(a)는 표준 물질로 사용된 JCPDS card No. 46-0756의 $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ 이고, Fig. 1(b)는 $\text{Ca}_{1.5-1.5x}\text{Bi}_x\text{VO}_4$ 조성($x=0 \sim 0.22$) 혼합물을 1000 °C~1100 °C에서 72시간 동안 동안 소결하여 얻은 소결체에 대

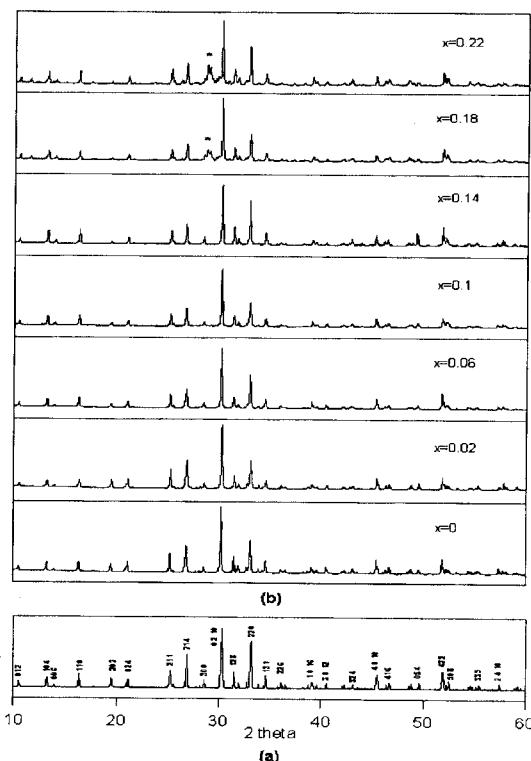


Fig. 1. (a) XRD pattern of $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ (JCPDS card No. 46-0756), (b) XRD patterns of $\text{Ca}_{1.5-1.5x}\text{Bi}_x\text{VO}_4$ compositions sintered for 72hrs at 1000 °C~1100 °C.

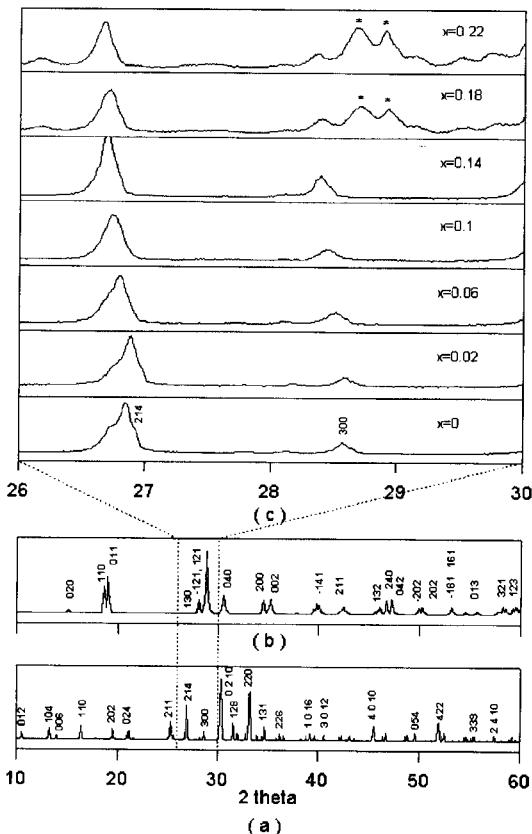


Fig. 2. (a) XRD pattern of $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ (JCPDS card No. 46-0756), (b) XRD pattern of $\text{BiV}_{1.025}\text{O}_{4+x}$ (JCPDS card No. 44-0081), (c) XRD patterns of $\text{Ca}_{1.5-1.5x}\text{Bi}_x\text{VO}_4$ compositions sintered for 72hrs at $1000^{\circ}\text{C} \sim 1100^{\circ}\text{C}$. *: $\text{BiV}_{1.025}\text{O}_{4+x}$

한 XRD pattern이다. Bi의 치환량이 0.14까지 $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ 의 표준 XRD pattern과 잘 일치하였으며, 다른 상이 관찰되지 않은 단일상임을 알 수 있다. 그러나 치환량이 0.18 이상인 경우 새로운 peak(*)가 나타나기 시작하였으며, 치환량이 증가할수록 intensity가 증가함이 관찰되었다.

치환에 따른 peak의 변화와 새로운 상의 확인을 위하여 20범위를 $26^{\circ}\sim 30^{\circ}$ 까지 확대한 XRD pattern을 Fig. 2에 나타내었다.

Fig. 2(a), (b)는 각각 $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ 와 $\text{BiV}_{1.025}\text{O}_{4+x}$ 에 대한 표준 XRD pattern이고, (c)는 Bi 치환량에 따른 XRD patterns이다. Bi의 치환량이 0.18 이상인 경우 나타나는 새로운 peak는 가능한 화합물의 peak fitting 결과, $\text{BiV}_{1.025}\text{O}_{4+x}$ 임을 확인하였다. $2\theta=28.63^{\circ}$ 와 $2\theta=28.81^{\circ}$ 에서 나타나기 시작하는 peak는 각각 새로운

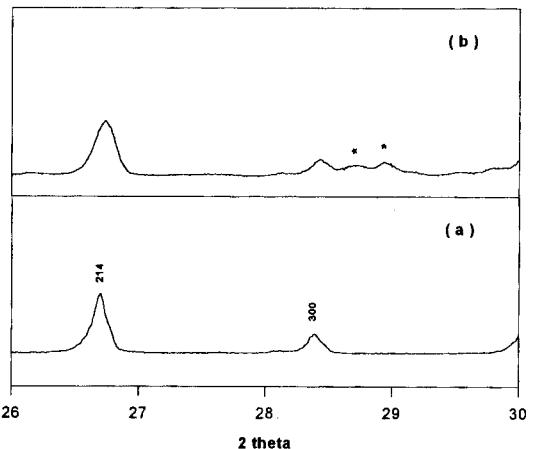


Fig. 3. (a) XRD pattern of $\text{Ca}_{1.29}\text{Bi}_{0.14}\text{VO}_4$ composition sintered for 72hrs at 1100°C , (b) XRD pattern of the ingot obtained by quenching $\text{Ca}_{1.29}\text{Bi}_{0.14}\text{VO}_4$ melt. *: $\text{BiV}_{1.025}\text{O}_{4+x}$

결정상인 $\text{BiV}_{1.025}\text{O}_{4+x}$ 의 (130)면과 (121)면으로 치환량이 증가함에 따라 intensity가 증가함을 알 수 있다. 간단한 정량비의 계산을 통하여 $\text{BiV}_{1.025}\text{O}_{4+x}$ 의 양은 $x=0.18$ 인 경우 16%, $x=0.22$ 인 경우 21%임이 확인되었다. 따라서 소결체의 경우 $\text{Ca}_{1.5-1.5x}\text{Bi}_x\text{VO}_4$ 의 기본 조성식을 갖는 화합물에서 Bi의 치환량이 $x=0.14$ 까지 다른 상의 생성없이 단일상만을 나타낸을 알 수 있었다. 급냉시료인 경우, Bi의 치환량이 $x=0.1$ 까지는 잘 치환됨을 알 수 있었으나, $x=0.14$ 일 때 새로운 결정상인 $\text{BiV}_{1.025}\text{O}_{4+x}$ 가 관찰되었다. 이를 Fig. 3에 나타내었다.

Fig. 3(a)는 $x=0.14$ 일 때 소결체에 대한 분밀 XRD pattern이고, Fig. 3(b)는 급냉시료에 대한 XRD pattern으로 $\text{BiV}_{1.025}\text{O}_{4+x}$ 의 양은 13%를 나타내었다. $\text{Ca}_{1.5-1.5x}\text{Bi}_x\text{VO}_4$ 의 기본 조성식을 갖는 화합물에서 Bi의 치환에 따른 결정상 확인 결과를 Table 1에 나타내었다. 본 실험 결과, $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ 의 화합물에 있어서 Ca 대신 Bi를 치환한 소결체의 경우, $x=0.14$ 까지 고용체를 형성함을 알 수 있다. 그러나 급냉 시료의 경우, 이 조성에서 새로운 상이 관찰되었다.

Fig. 2에서 $2\theta=26.8^{\circ}$ 과 28.58° 에서 나타나는 peak는 $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ 의 (214)면과 (300)면에 의한 것으로 Bi의 치환량이 증가할수록 낮은 각도로 조금씩 이동해 감을 알 수 있다. Bi의 치환량에 따른 면간거리(d, interplanar spacing)의 관계를 Fig. 4에 나타내었다.

Bi의 치환량이 0.02인 경우 (214)면의 면간거리(d)는

Table 1. Crystal Phases of $\text{Ca}_{1.5-1.5x}\text{Bi}_x\text{VO}_4$ Compositions by Bi Substitution

		CBVO Phase	$\text{BiV}_{1.025}\text{O}_{4+x}$	
			Phase	mole %
Sintering	below $x=0.14$	O	X	X
	$x=0.14$	O	X	X
	$x=0.18$	O	O	16
	$x=0.22$	O	O	21
Quenching	below $x=0.14$	O	X	X
	$x=0.14$	O	O	13

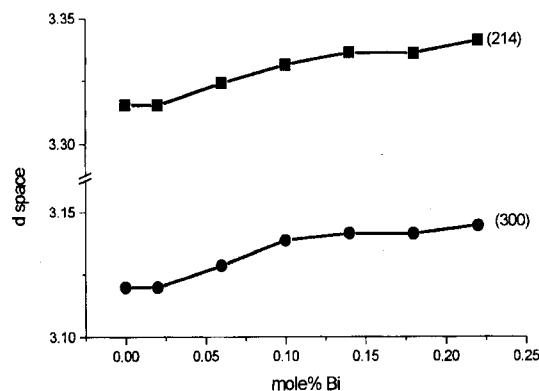


Fig. 4. Interplanar spacings (d) of $\text{Ca}_{1.5-1.5x}\text{Bi}_x\text{VO}_4$ compositions sintered for 72hrs at 1000°C~1100°C.

3.3152 Å으로 $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ 의 면간거리 3.3154 Å와 유사함을 알 수 있다. 따라서 치환량이 0.02인 경우 Bi의 치환에 따른 구조의 변화가 거의 없음을 알 수 있다. 치환량이 0.06인 경우 (214)면의 면간거리(d)는 3.3239 Å으로 Bi의 치환량이 증가할수록 면간거리(d)는 조금씩 증가하기 시작하여 0.14일 때 (214)면의 면간거리(d)는 3.3361 Å를 나타내었다. 새로운 상이 나타나는 0.18이상인 경우, (214)면의 면간거리(d)는 매우 적은 값으로 증가함을 알 수 있다. 이러한 현상은 (300)면에서도 동일하게 관찰되었다. 치환량이 0.06~0.14일 때 치환량에 따른 면간거리(d)의 변화량은 0.01 mole% Bi당 (214)면은 1.7417×10^{-3} Å, (300)면은 1.7917×10^{-3} Å를 나타내었다. 8배위를 갖는 경우 Bi^{3+} 이온 반경은 1.31 Å로 Ca^{2+} 의 이온반경 1.26 Å보다 0.05 Å 더 크다. Ca^{2+} 에 대한 Bi^{3+} 이온 반경의 크기는 약 4%로 치환에 의한 격자 구조의 변화는 매우 작을

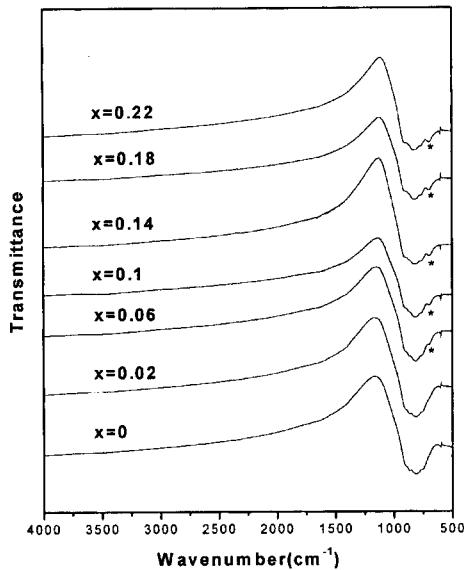


Fig. 5. Infrared spectra of $\text{Ca}_{1.5-1.5x}\text{Bi}_x\text{VO}_4$ compositions sintered for 72hrs at 1000°C~1100°C. *Bi-O stretching band.

것으로 사료된다. 따라서 Ca^{2+} 자리에 Bi^{3+} 이온이 치환됨에 따라 결정 격자가 조금씩 커지고 있으나 그 증가폭은 매우 작음을 알 수 있다.

Fig. 5에 $\text{Ca}_{1.5-1.5x}\text{Bi}_x\text{VO}_4$ 조성($x=0 \sim 0.22$)의 소결체에 대한 각각의 IR 흡수 스펙트럼을 나타내었다. $810 \text{ cm}^{-1} \sim 830 \text{ cm}^{-1}$ 부근에서 나타나는 band는 $(\text{VO}_4)^{3-}$ 의 음이온 형성에 의한 V-O 신축 진동 흡수 band로, 모든 시료에서 동일한 결정상을 포함하고 있음을 간접적으로 나타내는 것이다. Bi의 치환량이 $x=0.06$ 이상인 경우 695 cm^{-1} 부근에서 새로운 진동 흡수 band가 관찰되었다.

Bi-O의 stretching band에 대한 harmonic frequencies(ω_e)와 anharmonicity constant($\chi_e \cdot \omega_e$)는 각각 702.1과 5.20 cm^{-1} 로 허용되는 진동 에너지는 다음과 같이 주어진다.¹⁷

$$-\varepsilon_v = (\nu + 1/2)\varepsilon_e - (\nu + 1/2)^2\varepsilon_e\chi_e \text{cm}^{-1} \quad (\nu = 0, 1, 2, \dots)$$

위 식으로부터 anharmonic을 고려하여 계산된 Bi-O의 stretching band는 $\Delta\varepsilon = \varepsilon_1 - \varepsilon_0 = 691.7 \text{ cm}^{-1}$ 이다. 따라서 695 cm^{-1} 부근에서 나타나는 band는 Bi 치환에 의한 Bi-O의 stretching band임을 알 수 있다. 치환량이 $x=0.02$ 이하로서 매우 적을 경우 Bi-O의 stretching band가 관찰되지 않았다. 이는 분말 XRD 측정 결과와 잘 일치하는 것이다.

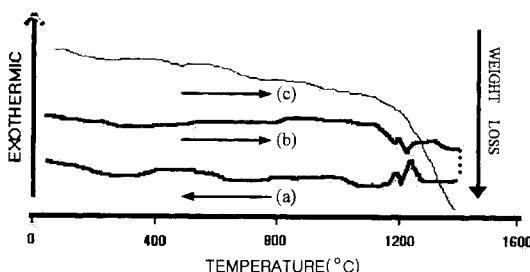


Fig. 6. DTA-TG curves of sintered $\text{Ca}_{1.29}\text{Bi}_{0.14}\text{VO}_4$ composition on heating and cooling at a rate of $10^\circ\text{C}/\text{min}$. (a) DTA cooling curve, (b) DTA heating curve, (c) TG heating curve.

$\text{Ca}_{1.29}\text{Bi}_{0.14}\text{VO}_4$ 조성의 혼합물을 1100°C 에서 72시간 소결한 소결체에 대한 DTA-TG 측정 결과를 Fig. 6에 나타내었다.

Fig. 6(b)의 DTA 가열 곡선에서 1182°C 및 1224°C 에서 이 조성의 용융에 기인하는 2개의 흡열 peak가 관찰되었으며, Fig. 6(a)의 DTA 냉각 곡선에서도 1182°C 및 1224°C 에서 결정의 형성에 의한 2개의 발열 peak가 관찰되었다. 이 결과로부터 $\text{Ca}_{1.29}\text{Bi}_{0.14}\text{VO}_4$ 조성은 합치 용융 조성(congruent melting composition)이 아니며, 이 조성이 용융을 시작하는 고상선 온도(solidus temperature)는 1182°C 임을 알 수 있다. 또한 이 조성의 소결체는 가열과 냉각 과정에 있어서 용융 또는 결정화가 시작되는 1182°C 부근까지 어떠한 상변화도 나타내지 않았다. Fig. 6(c)는 이 조성의 소결체에 대한 TG 곡선으로 가열하는 동안 액상 온도 부근에서 무게 감량이 비교적 급격히 일어남을 관찰하였다. 이는 이 조성의 용융과 함께 Bi나 V의 휘발에 의한 것으로 사료된다.

결 론

Bi 치환에 따른 $\text{Ca}_{1.5-x}\text{Bi}_x\text{VO}_4$ 조성($x=0 \sim 0.22$) 화합물의 결정상을 조사하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

- 1) 치환량이 $x=0.14$ 까지 다른 상의 생성없이 단일상으로 존재하였으나, 치환량이 0.18 이상인 경우 새로운 화합물인 $\text{BiV}_{1.025}\text{O}_{4+x}$ 가 함께 석출되었다.
- 2) 간단한 정량비 계산을 통하여 $\text{BiV}_{1.025}\text{O}_{4+x}$ 의 양은 $x=0.18$ 인 경우 16%, $x=0.22$ 인 경우 21%임이 확인되었다.
- 3) Bi의 치환량이 0.02인 경우 Bi의 치환에 따른 구조의 변화가 거의 없었으나, 치환량이 0.06~0.14일 때

때 치환량에 따른 면간거리(d)의 변화량은 0.01 mole% Bi당 (214면)은 $1.7417 \times 10^{-3} \text{ \AA}$, (300면)은 $1.7917 \times 10^{-3} \text{ \AA}$ 을 나타내었다.

4) IR 분석 결과, 모든 시료에서 동일한 결정상을 포함하고 있음을 간접적으로 나타내는 VO_4^{3-} 의 음이온 형성에 의한 V-O 신축 진동 흡수 band가 나타났고, Bi 치환량이 $x=0.06$ 이상인 경우 695 cm^{-1} 부근에서 새로운 Bi-O의 stretching band가 관찰되었다.

5) 단일상으로 존재하는 최대 치환량이 $x=0.14$ 인 $\text{Ca}_{1.29}\text{Bi}_{0.14}\text{VO}_4$ 조성 화합물은 합치용융조성(congruent melting composition)이 아니며, 이 조성이 용융을 시작하는 고상선 온도(solidus temperature)는 1182°C 임을 알 수 있었다.

인 용 문 헌

1. Wu, Y.; Sasaki, T.; Nakai, S.; Yokotani, A.; Tang H.; Chen, C. *Appl. Phys. Lett.* **1993**, 62, 2614.
2. Fan, Y. X.; Eckardt, R. C.; Byer, R. L.; Chen, C. *IEEE J. Quantum Electron.* **1989**, 25, 1196.
3. Zhou, W. L.; Mori, Y.; Sasaki T.; Nakai, S. *Optics Communications* **1996**, 123 583.
4. Brosnan, M. J.; Byer, R. L. *IEEE J. Quantum Electron.* **1985**, QE-21, 1600
5. C. Chen, C.; Wu, Y.; Jiang, A.; You, G.; Li, R.; Lin, S. *J. Opt. Soc. Am.* **1989**, B6, 616.
6. Chen, C.; Fan, Y. X.; Eckardt, R. C.; Byer, R. L. *Proc. SPIE* **1986**, 681, 12.
7. Mori, Y.; Kuroda, I.; Nakajima, S.; Taguchi, A.; Sasaki T.; Nakai, S. *J. Cryst. Growth* **1995**, 156, 307.
8. Sudo, S. *Nonlinear Optics* **1990**, 1, 213.
9. Bierlein, J. D.; Banherzele, H. *J. Opt. Soc. Am.* **1989**, 6, 622.
10. Auston, D. H. *Appl. Optics* **1987**, 26, 211.
11. Eimerl, D.; Davis, L.; Velsko, S.; Graham, E. K.; Zalkin, A. *J. Appl. Phys.* **1987**, 62, 1968.
12. Yokotani, A.; Sasaki, T.; Tamanaka, T.; Yamanata, C. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1986**, 25, 161.
13. Miyazaki, K.; Saki, H.; Sato, T. *Opt. Lett.* **1986**, 11, 797.
14. Zumsteg, F. C.; Bierlein, J. D.; Gier, T. E. *J. Appl. Phys.* **1976**, 47, 4980.
15. Tu, J. M. ; Keszler, D. A. *Material Research Bulletin* **1995**, 30, 2, 209.
16. Sleight, A. W.; Huang, J. *United States Patent* **1993**, No. 5, 202,891.
17. Nakamoto, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 3rd Ed.; John Wiley & Son, New York, **1978**, 106.