

분말 X-선 회절의 리트벨트 해석법을 이용한 (Na_{0.7}Sr_{0.3})(Ti_{0.3}Nb_{0.7})O₃계에서의 구조 상전이 특성연구

정 훈 택 · 김 호 기*

동신대학교 무기재료공학과

*한국과학기술원 재료공학과

X-ray Powder Diffraction Structural Phase-transition Study of (Na_{0.7}Sr_{0.3})(Ti_{0.3}Nb_{0.7})O₃ using the Rietveld Method of Analysis

Hoon-Taek Chung, Ho-Gi Kim*

Department of inorganic materials, Dongshin University.

*Department of Materials Science and Engineering, KAIST

초 록 NaNbO₃ 70 mol%와 SrTiO₃ 30 mol%의 고용체인 (Na_{0.7}Sr_{0.3})(Ti_{0.3}Nb_{0.7})O₃는 완전 고용에 의한 one phase의 페로브스카이트 구조를 형성하였으며 온도변화에대한 유전 특성 측정 결과 100K 부근에서 완전한 유전 피크가 관찰되었다. 유전 피크를 전후한 상온과 12K에서 결정 구조 해석을 Rietveld법을 이용하여 수행하였으며 결과 상온에서는 단순 페로브스카이트의 a, b 그리고 c 격자를 2배로 하는 격자를 격자 상수로 갖는 사방정계의 단위포를 형성하며 공간군은 Pmmm이었고, 12K로 온도를 낮추었을때 역시 단순 페로브스카이트의 a, b 그리고 c 격자를 2배로 하는 격자를 격자 상수로 갖는 사방정계 단위포를 형성하나 공간군은 Pnma로 바뀌었다. 이러한 결정 구조의 변화는 c축 방향의 (Ti, Nb)-O-(Ti, Nb) 결합 각도에는 거의 변화가 없이 팔면체 중심의 (Ti, Nb)-O간의 결합 거리가 대칭성이 낮아지는 방향으로 변화하고 이로인해 산소 팔면체가 distortion되어 생기는 것이라는 것을 알 수 있었다. 따라서 100K 부근에서의 완전한 유전 피크는 산소 팔면체의 distortion에 의한 구조 상전이 결과라는 것을 알 수 있었다.

Abstract Solid solution of NaNbO₃ 70 mol% and SrTiO₃ 30 mol% was single phase. A broad dielectric peak was found at about 100K. Crystal structure was analysed at room temperature and 12K using Rietveld analysis. The unit cell was assigned to have a a doubled lattice parameter of simple perovskite structure at room temperature, the structure was orthorhombic with space group Pmmm. At 12K, the structure was also orthorhombic with space group Pnma. This structure change with temperature was due to the distortion of oxygen octahedron. This distortion of oxygen octahedron was made by the decrease of (Ti, Nb)-O bonds length with no variation of (Ti, Nb)-O-(Ti, Nb) bound angle. Therefore the broad dielectric peak about 100K was attributed to the structural change caused by oxygen octahedron distortion.

1. 서 론

SrTiO₃의 경우 입방정의 이상적인 페로브스카이트(perovskite)구조를 하고 있으며 유전 특성은 양자 상유전성(quantum paraelectric)을 나타낸다. BaTiO₃의 경우는 Ti 이온이 중심에서 벗어난 정방정 구조를 하고 있으며 강유전성을 나타낸다. 한편 NaNbO₃의 경우는

Nb이온이 중심에서 벗어나 있을뿐 아니라 페로브스카이트의 산소 팔면체가 심하게 변형(distorsion)된 사방정계의 결정 구조를 하고 있으며 유전 특성은 반강유전성을 나타낸다¹⁾. 이와 같이 유전 특성은 결정 구조와 밀접한 관계를 갖고 있으며 따라서 결정 구조에 대한 바른 이해는 물성을 이해하는 기초가 되며 나아가 새로운 재료 합성을 위한 중요한 자료가

된다²⁾

이와같이 결정 구조 해석이 물성 연구에 있어서 중요한 부분임에도 불구하고 단결정 제조의 어려움등으로 인해 이와 관련된 연구가 활발히 진행되지 않고 있던 실정이었다. 하지만 최근 복잡한 계산을 요구하던 리트벨트(Rietveld)법이라고 하는 분말 회절 패턴에 의한 결정 구조 해석이 소프트웨어의 발달과 함께 간단하게 되었으며 따라서 다결정을 이용한 결정 구조 해석도 쉽게 접근이 가능하게 되었고 이와 관련된 연구도 활발히 진행되고 있다^{3~5)}.

본 연구에서는 $(\text{Na}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})(\text{Ti}_{0.3}\text{Nb}_{0.7})\text{O}_3$ 와 같은 조성을 갖는 재료의 온도변화에 의한 유전 특성을 측정하고 상전이 점을 전후한 결정 구조의 변화를 Rietveld법을 프로그램화한 RIETAN 이라고 하는 소프트웨어를 이용하여 분석하는 것을 그 목적으로 하고 있다. 먼저 리트벨트법을 소개하면 다음과 같다.

2. 리트벨트법의 소개

X-선, SR광 및 중성자-선등을 이용하여 얻은 고분해능 분말회절 데이터로 부터 결정체의 구조를 정밀화하는 방법을 리트벨트법이라 한다. 리트벨트법의 원리는 산란벡터 Q의 길이 $Q(=|Q|=2\pi/d=4\pi\sin\theta/\lambda)$, d: 면간거리, θ : Bragg angle, λ : 파장)에 따른 회절 강도 $y_i(i=1, 2, 3, \dots)$ 를 측정하고, 결정 구조 모델에 근거한 i번째의 회절점 Q에 해당하는 계산 회절 강도 $f(x) \equiv f(Q; x_1, x_2, x_3, \dots)$ 를 계산후, 통계적 weighting factor(ω_i)를 고려하여 다음 식(1)을 최소화하는 가변 parameter x를 비선형 최소2승법에 의해 정밀화하는 것이다.

$$S(x) = \sum \omega_i [y_i - f(x)]^2 \quad (1)$$

이때 식(1)에 포함된 모델함수 $f(x)$ 는 다음식에 의해 얻어진다.

$$f(x) = \Phi(Q) A(Q) s \sum m_k |F_k|^2 E_k P_k L(Q_k) \times G(Q-Q_k) + B(Q) \quad (2)$$

$\Phi(Q)$: 입사빔의 강도 분포,

$A(Q)$: 흡수인자,

s : 장치와 측정 조건에 의존하는 여러 변수를 모두 포함하는 척

도 인자(scale factor),

k : 반사 번호,

m_k : Bragg 반사의 다중도,

F_k : 구조인자,

E_k 와 P_k : 각각 소멸 효과와 측정 시료의 선택 배향을 보정하는 함수,

$L(Q_k)$: 로렌스 편광 인자,

Q_k : 회절선의 정점 위치,

$G(Q-Q_k) \equiv G(\Delta Q)$: 회절 profile형의 근사치를 구하기 위한 profile함수.

식(2)에 포함된 구조인자 F_k 는

$$F_k = \sum g_j f_j T_j \exp[2\pi i(hx_j + Ky_j + lz_j)] \quad (3)$$

j : unit cell 중의 원자번호,

g_j : 점유율,

f_j : 원자 산란 인자,

T_j : 온도 인자.

로 표현된다.

T_j 는 등방성 열진동일 경우

$$T_j = \exp[-B_j(\sin\theta/\lambda)^2] \quad (4)$$

이방성 열진동일 경우

$$T_j = \exp[-(h^2\beta_{11} + k^2\beta_{22} + l^2\beta_{33} + 2hk\beta_{21} + 2jl\beta_{31} + 2kl\beta_{23})] \quad (5)$$

가 된다. B_j 를 등방성 열진동 parameter, $\beta_{11}, \beta_{22}, \dots$ 를 이방성 열진동 parameter라 한다.

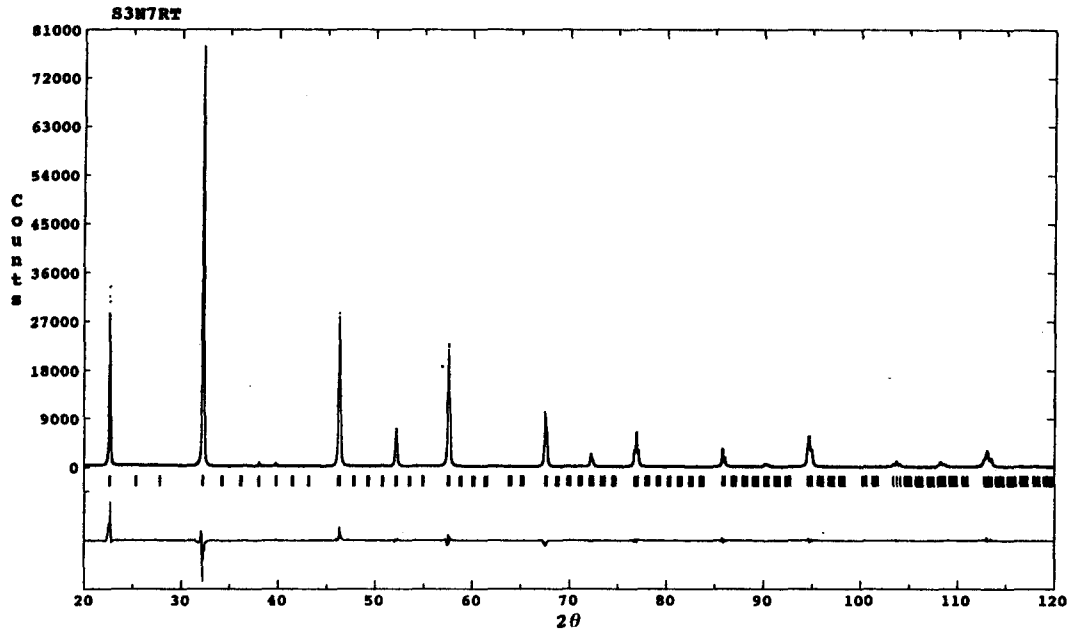
식(2)의 로렌스 편광인자에 포함되어있는 Q_k 는 격자 정수와 다음과 같은 관계를 갖는다.

$$Q_k = 2\pi(h^2a^{*2} + k^2b^{*2} + l^2c^{*2} + 2klb^*c^*\cos\alpha + 2lhc^*a^*\cos\beta + 2hka^*b^*\cos\gamma)^{1/2} \quad (6)$$

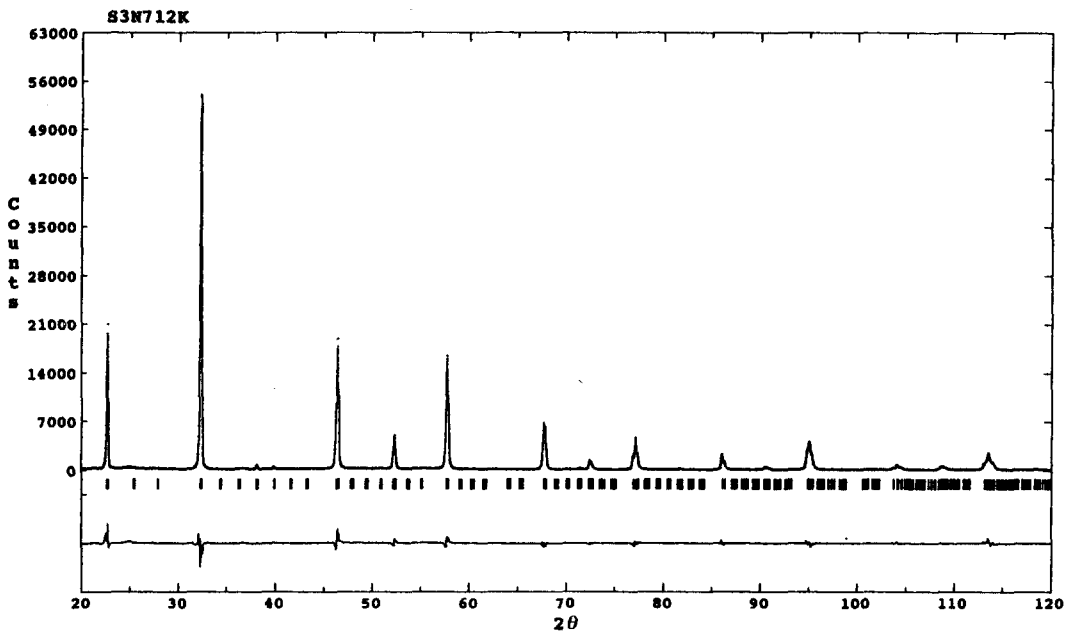
결국 Rietveld 해석을 통해 F_k 에 포함되어 있는 구조 parameter($g_j, x_j, y_j, z_j, B_j, \beta_{11}, \beta_{22}, \dots$)와 Q_k 에 간접적으로 포함되어 있는 격자정수 a, b, c, α, β, γ 를 정밀화하는 것이다.

3. 실험 방법

본 실험에서는 고순도의 특급 시약인 $\text{Na}_2\text{CO}_3(99.9\%)$, $\text{SrCO}_3(99.9\%)$, $\text{TiO}_2(99.9\%)$ 및 $\text{Nb}_2\text{O}_5(99.99\%)$ 를 조성비에 맞게 평량하여 에



(a) room temperature and



(b) 12K.

Fig. 1 Rietveld refinement pattern for $(\text{Na}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})(\text{Ti}_{0.3}\text{Nb}_{0.7})\text{O}_3$ (a) room temperature and (b) 12K. marks are the raw X-ray diffraction data, and the overlapped line is the calculated intensities. marks below the profile indicate the positions of allowed reflections for $\text{CuK}\alpha$.

탄을 사용하여 마노 유발에서 혼합하였다. 850°C에서 10시간 하소 하였으며 하소된 분말을 직경 10mm의 원통형 몰드를 사용하여 1.5ton/cm²의 압력으로 성형하였으며 소결은

1300°C에서 1시간 행하였다. 소결된 시편을 분말로 만들어 MAC Science사의 X-선 회절 분석기를 이용하여 Rietveld 해석을 행하였으며 이때 20°에서 120°의 2θ 범위에서 0.02°

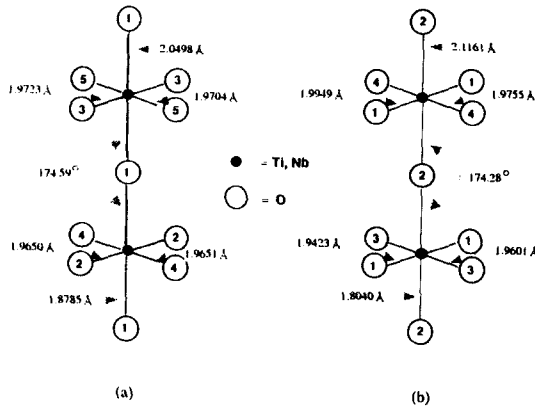


Fig. 2. Lengths of (B-O) bonds and angles of (O-B-O) bond for $(\text{Na}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})(\text{Ti}_{0.3}\text{Nb}_{0.7})\text{O}_3$ at (a) room temperature and (b) 12K. The number in circles is referred to table 2.

간격으로 5000개의 데이터를 수집하였다. 저온 X-선 분석은 12K에서 행하였으며 측정 조건은 상온의 경우와 같은 조건으로 행하였다. 시편의 양면에 은 전극을 부착 후 Impedance Analyzer(HP4192)를 사용하여 유전 특성을 측정하였으며 700K에서 22K까지의 온도 범위에서 측정하였다.

4. 결과 및 고찰

그림 1은 상온과 12K에서의 $(\text{Na}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})(\text{Ti}_{0.3}\text{Nb}_{0.7})\text{O}_3$ 의 Rietveld 해석결과를 나타낸 그림이다. X-선 회절 pattern에서의 점은 측정치를 선은 simulation에 의한 회절선을 나타내며, 이때 측정치와 simulation치간의 편차를 회절 pattern아래 나타냈다. 측정 결과 초격자

Table 1. Crystal Data for $(\text{Na}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})(\text{Ti}_{0.3}\text{Nb}_{0.7})\text{O}_3$ Room Temperature and 12K

Empirical formula	$(\text{Na}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})(\text{Ti}_{0.3}\text{Nb}_{0.7})\text{O}_3$ (room temperature)	$(\text{Na}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})(\text{Ti}_{0.3}\text{Nb}_{0.7})\text{O}_3$ (12K)
crystal system	orthorombic	orthorombic
space group	Pmmn-No. 59	Pnma-No. 62
cell constant	a=7.8294(22) Å b=7.8298(21) Å c=7.8482(2) Å	a=7.8022(22) Å b=7.8068(21) Å c=7.8304(2) Å
2θ range	20-120°	20-120°
No. of data point	5000	5000
R factors (%)		
Rwp	11.70	12.59
Rp	8.84	9.38
Re	3.69	4.07
Ri	7.71	6.51
Rf	6.83	8.37

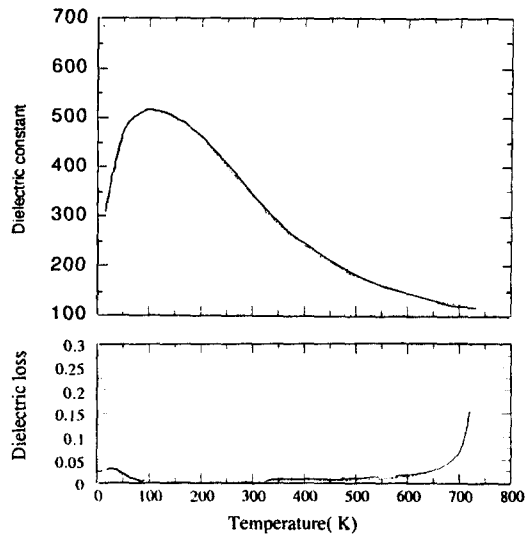
(super lattice)구조에 의한 미세한 피크가 관찰되었으며 따라서 단순 페로브스카이트 구조가 아니라는 것을 알 수 있었고 해석 결과 얻은 결정학적 데이터와 원자 좌표값은 Table1과 Table2에 있다. 결과에서 알 수 있듯이 NaNbO_3 의 경우 상온에서 매우 distort된 결정 구조를 갖고 있으나 단순 페로브스카이트 입방정 구조의 SrTiO_3 를 30% 고용시킨 본 연구의 경우 뒤틀림 정도가 완화됐다는 것을 알 수 있다. 이는 NaNbO_3 의 경우 결정 구조 뒤틀림의 주 요인은 ABO_3 형의 페로브스카이트

구조의 A-자리에 이온 크기가 작은 Na^+ 이온이 들어가 야기된 것으로 이를 보상할 수 있는 Sr^{+2} 이온이 Na^+ 를 치환할 경우 뒤틀림 정도가 완화되었다는 것을 알 수 있다⁶⁾. 또 상온에서는 공간군 Pmmn의 결정 구조를 갖고 있었으나 12K에서는 Pnma의 공간군을 갖는 구조로 변화하였다는 것을 알 수 있다. 이러한 결정 구조의 변화를 좀 더 세밀히 도식적으로 표시하면 그림2와 같다. 여기서 알 수 있듯이 단순 페로브스카이트 구조를 중심으로 보면 상온과 12K에서는 c축 방향의 (Ti, Nb)-

Table 2. Atomic positional parameters.

(Na _{0.7} Sr _{0.3})(Ti _{0.3} Nb _{0.7})O ₃ (room temperature)				
atoms	x	y	z	Beq
Na, Sr(1)	0	0	0.254(98)	1.270(0.098)
Na, Sr(2)	0	0	0.753(22)	1.270(0.098)
Na, Sr(3)	0	1/2	0.251(11)	1.270(0.098)
Na, Sr(4)	0	1/2	0.749(17)	1.270(0.098)
Ti, Nb(1)	1/4	1/4	0	0.883(0.041)
Ti, Nb(2)	1/4	1/4	1/2	0.883(0.041)
O(1)	0.260(96)	0.265(10)	0.266(6)	1.122(0.295)
O(2)	0.225(43)	0	-0.022(64)	1.122(0.295)
O(3)	0.269(59)	0	0.503(28)	1.122(0.295)
O(4)	0	0.282(36)	0.012(76)	1.122(0.295)
O(5)	0	0.227(50)	0.510(23)	1.122(0.295)

(Na _{0.7} Sr _{0.3})(Ti _{0.3} Nb _{0.7})O ₃ (12K)				
atoms	x	y	z	Beq
Na, Sr(1)	0.250(24)	1/4	0.251(12)	0.528(0.082)
Na, Sr(2)	0.251(14)	1/4	0.752(12)	0.528(0.082)
Ti, Nb(1)	0	0	0	0.581(0.046)
Ti, Nb(2)	0	0	1/2	0.581(0.046)
O(1)	0.246(10)	-0.028(17)	-0.020(7)	0.556(0.254)
O(2)	0.010(14)	-0.007(17)	-0.230(64)	0.556(0.254)
O(3)	0.023(26)	1/4	0.002(20)	0.556(0.254)
O(4)	-0.033(23)	1/4	0.522(13)	0.556(0.254)

Fig. 3. Dielectric properties as a function temperature in the system (Na_{0.7}Sr_{0.3})(Ti_{0.3}Nb_{0.7})O₃

O-(Ti, Nb) 간의 결합각은 거의 차이가 없으나 (Ti, Nb)-O 간의 결합거리가 큰 차이를 보인다는 것을 알 수 있다. 즉 상온에서는 ab면에서의 (Ti, Nb)-O 결합거리가 일정하나 12K에서는 (Ti, Nb)-O 결합 거리가 일정하지 않다는 것을 알 수 있다. 또 c축 방향의 (Ti, Nb)-O 결합거리도 상온에서 보다 12K에서 대칭성이 떨어졌다는 것을 알 수 있었다. 즉 상온에서 12K로 온도를 낮추었을 때 일어나는 결정 구조의 변화는 산소 팔면체간의 결합각도에는 거의 변화 없이 (Ti, Nb)-O 결합간의 결합 거리가 변화하고 이로인한 산소 팔면체가 distortoin되어 대칭성이 떨어지는 변화라는 것을 알 수 있다.

Fig. 3는 700K에서 22K까지 온도를 내리면서 측정한 유전율이다. 유전율의 완만한 피크가 100K부근에서 관찰되었으며 그보다 조금

낮은 온도에서 유전손실의 피크가 관찰되는 것을 알 수 있다. 위의 결정 구조 분석에서도 알 수 있듯이 이러한 유전 피크는 결정 구조의 Pmmn에서 Pnma로의 변화에 의한 것임을 알 수 있다.

5. 결 론

$(\text{Na}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})(\text{Ti}_{0.3}\text{Nb}_{0.7})\text{O}_3$ 에 대한 온도 변화에 대한 유전 특성을 측정하여 본 결과 유전율의 완만한 피크가 100K 부근에서 관찰되었으며 이는 Rietveld분석결과 다음과 같은 결정 구조의 변화에 기인한 것임을 알 수 있었다. 상온에서는 단순 페로브스카이트의 a, b 그리고 c 격자를 2배로 하는 격자를 격자 상수로 갖는 사방정계의 단위포를 형성하며 공간군은 Pmmn이었다. 12K로 온도를 낮추었을 때 역시 단순 페로브스카이트의 a, b 그리고 c 격자를 2배로 하는 격자를 격자 상수로 갖는 사방정계 단위포를 형성하나 공간군은 Pnma로 바뀌었다. 이러한 결정구조의 변화는 c축 방향의 산소 팔면체간의 결합 각도에는 거의 변화가 없이 팔면체 중심의 (Ti, Nb) 이온과 산소 이온간의 결합 거리가 변화하고 이로 인해 산소 팔면체가 distortion되는 즉 대칭성이 낮아지는 방향으로의 구조 변화라는 것을 알 수 있었다.

6. 인용문헌

1. K.-H. Hellwege, "Ferroelectric and Related Substances", Springer-Verlag Berlin. Heidelberg. New York (1981).
2. 中平光興, "結晶化學" ch. 8 講談社 (1973).
3. F. Izumi, "The Rietveld Method," chap. 13 ed. by R.A. Young, Oxford University Press, Oxford (1993).
4. S.H. Byeon, I.S. Kim, M. Itoh, and T. Nakamura, "structural Study on new Ordered Potassium-Nickel Fluoride-type Oxides, Stronsium Lanthanum Magnesium Manganese Oxide and Stronsium Lanthanum Magnesium Manganese Oxide and Stronsium Lanthanum Zinc Manganese Oxide," *Mat. Res. Bull.*, 28, 587-603 (1993).
5. Junichi Kato, Masaru Fujii, Hiroshi Kagata and Keiji Nishimoto, "crystal structure refinement of $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{ZrO}_3$ by the Rietvelt Method, *Jpn. J. Appl. Phys.* 32, 4356-4359 (1993).
6. Brian Ellis, Jean-Pierre Doumerc, Michel Pouchard and Paul Hagen muller, "new family of Niobium Bronzes of formula $\text{Na}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NbO}_3$: synthesis and X-ray characterization, *Mat. Res. Bull.* 19, 1237-1243, (1984).