

La(Mg_{2/3}Nb_{1/3})O₃ 세라믹의 결정구조

신동민 · 송용원 · 조범준* · 백종후 · 남 산 · 김경용** · 변재동

고려대학교 재료공학과

*고려대학교 통신시스템 기술학과

**한국과학기술원 세라믹 공정센터

(1999년 4월 15일 접수)

Crystal Structure of La(Mg_{2/3}Nb_{1/3})O₃ Ceramics

Dong Min Shin, Bum Joon Cho*, Jong Hoo Paik, Sahn Nahm,
Kyung Yong Kim** and Jae Dong Byun

Department of Materials Science and Engineering, Korea University, Seoul 136-701, Korea

*Ceramics Processing Center, Korea Institute of Science and Technology,

P.O. Box 131, Seoul 136-791, Korea

(Received April 15, 1999)

초 록

La(Mg_{2/3}Nb_{1/3})O₃의 결정구조를 고분해능 투과전자현미경(HRTEM)과 XRD 패턴을 이용한 Rietveld 정산법으로 분석하였다. 기존의 연구에서는 La(Mg_{2/3}Nb_{1/3})O₃의 구조로 1:1 규칙화를 갖는 능면정계 R $\bar{3}$, 혹은 사방정계 Pbnm이 제안되었다. 하지만 본 연구결과에 의하면 La(Mg_{2/3}Nb_{1/3})O₃은 1:1 규칙화를 갖고, 격자상수가 a=5.6004 Å, b=5.6414 Å, c=7.9346 Å, 그리고 $\beta=89.9819^\circ$ 인 단사정계 P2₁/n 구조를 갖고 있음을 알 수 있었다. 1:1 규칙화된 단사정계 La(Mg_{2/3}Nb_{1/3})O₃는 산소팔면체의 동상기울림(in-phase tilting) 및 역상기울림(anti-phase tilting)에 의해 변형되었고, a⁺a⁻c⁻ 기울림 구조(tilting system)를 가지고 있었다. A-자리 양이온의 역 평행이동(anti-parallel shift of A-site cation)도 LMN에서 발견되었다.

ABSTRACT

Crystal structure of La(Mg_{2/3}Nb_{1/3})O₃ has been analyzed by high resolution transmission electron microscopy (HRTEM) and Rietveld refinement using X-ray powder diffraction pattern. La(Mg_{2/3}Nb_{1/3})O₃ has 1:1 ordered monoclinic structure, P2₁/n, contrarily to the results of previous works which suggested 1:1 rhombohedral or orthorhombic structure. The lattice parameters of La(Mg_{2/3}Nb_{1/3})O₃ are a=5.6004 Å, b=5.6414 Å, c=7.9346 Å, and $\beta=89.9819^\circ$. Monoclinic La(Mg_{2/3}Nb_{1/3})O₃ is distorted by in-phase and anti-phase tilting of octahedra with the a⁺a⁻c⁻ tilting system. Anti-parallel shift of A-site cations was also found in La(Mg_{2/3}Nb_{1/3})O₃.

Key words : Microwave, La(Mg_{2/3}Nb_{1/3})O₃, HRTEM, Rietveld Refinement, Tilting of Oxygen Octahedra.

1. 서 론

최근 La(Mg_{2/3}Nb_{1/3})O₃ (LMN) 및 La를 치환한 복합 페로브스카이트 화합물에 관한 많은 연구가 이루어지고 있다. 특히 Pb_{1-x}La_x[Mg_{(1+x)/3}Nb_{(2-x)/3}]O₃ 고용체의 1:1 규칙화 구조와 그것의 변화가 유전특성에 미치는 영향들에 대한 연구들이 수행되어왔다.¹⁻³⁾ 또한 높은 품질계수와 영의 공진주파수 온도계수를 가진 고용체를 얻기위하여, 음의 공진주파수 온도계수를 갖는 LMN을 양의 공진주파수 온도계수를 가지면서 높은 품질계수를 갖는 Ba(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃에 고용시킨 Ba_{1-x}La_x[Mg_{(1+x)/3}Nb_{(2-x)/3}]O₃ 고용

체의 결정구조 변화와 유전특성에 관한 연구도 이루어져 왔다.⁴⁾

이러한 연구에도 불구하고 LMN의 결정구조는 아직까지 명확히 밝혀지지 않았다. 이전의 연구에서는 X-ray 회절선의 모양에 근거하여 LMN의 구조를 능면정계 R $\bar{3}$ 로 보고하였다.^{3,4)} 또한 XRD과 중성자 회절패턴의 Rietveld 정산법을 사용하여 LMN이 사방정계 Pbnm 구조를 가지고 있다고 제안하였다.⁵⁾ 하지만 본 연구의 결과에 의하면 이전에 제안된 LMN의 구조는 부정확하였다. 본 연구에서는 HRTEM과 분말 XRD 패턴을 이용한 Rietveld 정산법으로 LMN의 결정구조를 분석하였고 나

아가 LMN의 구조를 제안하였다.

2. 실험방법

원료분말을 각 조성에 맞게 정량한 후, 습식으로 24시간 동안 혼합하였다. 혼합분말은 건조 후 1200°C에서 4시간 동안 하소하였으며 지르코니아 불을 사용하여 습식분쇄하였다. 이를 충분히 건조시킨 후 일축성형하여 1600°C에서 4시간 동안 소결하였다. XRD 회절패턴은 실온에서 X-Ray 회절기(MACScience M18XHF)를 사용하여 2θ 10-100°의 범위에서 수집하였다. 이때 X-Ray의 파장은 1.5405 Å (40 Kv, 300 mA)이었으며, scan 속도는 5초당 0.02로 하였다. 시편의 미세구조는 300 Kv의 Hitachi사의 H-9000NAR TEM 고분해능 투과전자현미경을 사용하여 분석하였다. TEM 분석을 위하여 시료를 원판형으로 절단 후 연마지로 연마하고, 아르곤 빔으로 적정시간 동안 milling하여 준비했다.

Rietveld법을 이용한 결정구조 정산을 위해 DBWS 9411 프로그램을 사용하였다. 비례계수, goniometer 영점 조정, 시편의 변위와 흡광보정, 백그라운드 강도 계수, 격자상수, B자리 양이온들의 점유율(occupancy)과 산소이온들의 위치, 온도계수 등이 모두 정산되었으며, 정산된 회절선의 프로파일은 pseudo-Voigt function으로 modeling 하였다. B자리와 같이 한 자리를 두 양이온이 차지하는 경우는 두 이온의 온도계수를 같은 값으로 지정하였고, 다중도(multiplicity)에 의해 계산된 점유율을 이용하여 자리 비율을 배분하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 1600°C에서 4시간 동안 소결 처리한 시료의 XRD 패턴이다. 회절선들은 단순입방정 단위포를 이용하여 indexing하였다. 그림에서 볼 수 있듯이 페롭스카이트 주 회절선 이외에도 1/2(111), 1/2(210), 1/2(300), 그리고 1/2(311) 위치에 부가회절선이 나타난 것을 알 수 있다. 1/2(111) 부가회절선(extra peak)의 존재는 B자리 이온들의 1:1 규칙화에 기인한 것이다. LMN과 같이 B자리 양이온의 조성비가 1:2로서 조성비와 규칙화 타입이 동일하지 않은 경우에는 Mg/Nb 조성비를 유지하기 위해 하나의 (111)평면에는 Mg²⁺와 Nb³⁺ 이온들이 Mg:Nb=1:2의 비로 함께 존재하고, 다른 (111)평면에는 Mg²⁺ 이온만이 존재하여 B'_{1/2}(B'_{1/3}B''_{2/3})_{1/2}과 같은 배열을 갖는 1:1 부분규칙화를 이룬다. 1/2(210) 및 1/2(300) 부가회절선은 LMN에 A자리 양이온의 역 평행 변위(antiparallel shift)가 존재함을 보여준다.⁷⁾ 1/2(311) 부가회절선은 1:1 규칙화 혹은 산소 팔면체의 역상 기울림(anti-

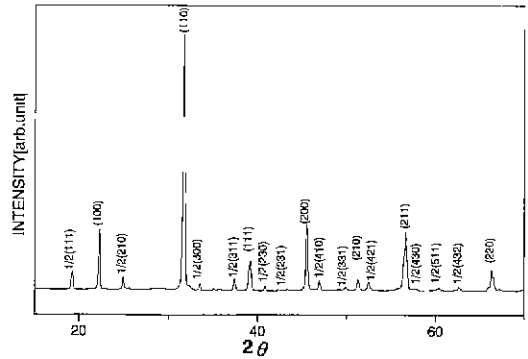


Fig. 1. X-ray diffraction pattern of La(Mg_{2/3}Nb_{1/3})O₃ ceramics sintered at 1450°C for 4 h.

phase tilting)에 의해 생겨난다.^{7,8)} 일반적으로 산소 팔면체의 역상 기울림이 A자리 양이온의 역평행 변위에 앞서서 일어난다고 보고된 바 있다.⁹⁾ 따라서 LMN에는 팔면체의 역상 기울림이 존재하고, 1:1 규칙화와 역상 기울림이 모두 1/2(311) 부가회절선의 형성에 기여한다고 생각된다.

LMN내에 팔면체의 역상 기울림이 존재하는 것을 확인하기 위해 (1-x)La(Mg_{2/3}Nb_{1/3})O₃-xSrTiO₃ 복합페롭스카이트 고용체를 제조하여 그 구조를 분석하였다. SrTiO₃는 B자리에 Ti⁴⁺ 이온만이 존재하는 입방구조이므로 SrTiO₃의 증가에 따라 LMN내의 1:1 규칙화와 격자 기울림이 감소할 것을 예상 할 수 있다. Fig. 2는 1500°C에서 4시간 동안 소결 시킨 (1-x) La(Mg_{2/3}Nb_{1/3})O₃-xSrTiO₃ 고용체의 XRD 패턴이다. 그림에 나타난바와 같이 1:1 규칙화에 의한 1/2(111) 초격자 회절선은 SrTiO₃ 양이 증가함에 따라 점차 감소하다가 x>0.3에서 사라졌다. 그러나 1/2(311) 부가회절선은 x=0.5 에서도 존재하였다. 따라서 x>0.3에서 1:1 규칙화가 사라진 이후에도 존재하는 1/2(311) 부가회절선은 팔면체의 역상 기울림에 의한 것으로 생각된다. 그러므로 LMN에서

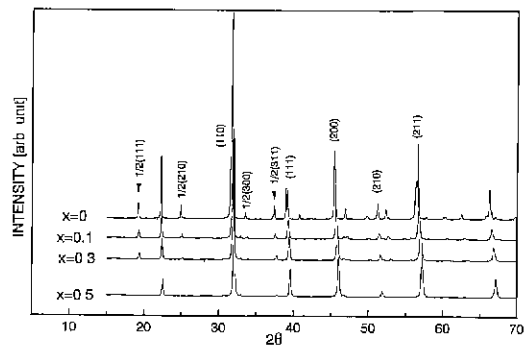


Fig. 2. X-ray diffraction pattern of (1-x)La(Mg_{2/3}Nb_{1/3})O₃ - xSrTiO₃ ceramics sintered at 1500°C for 4 h.

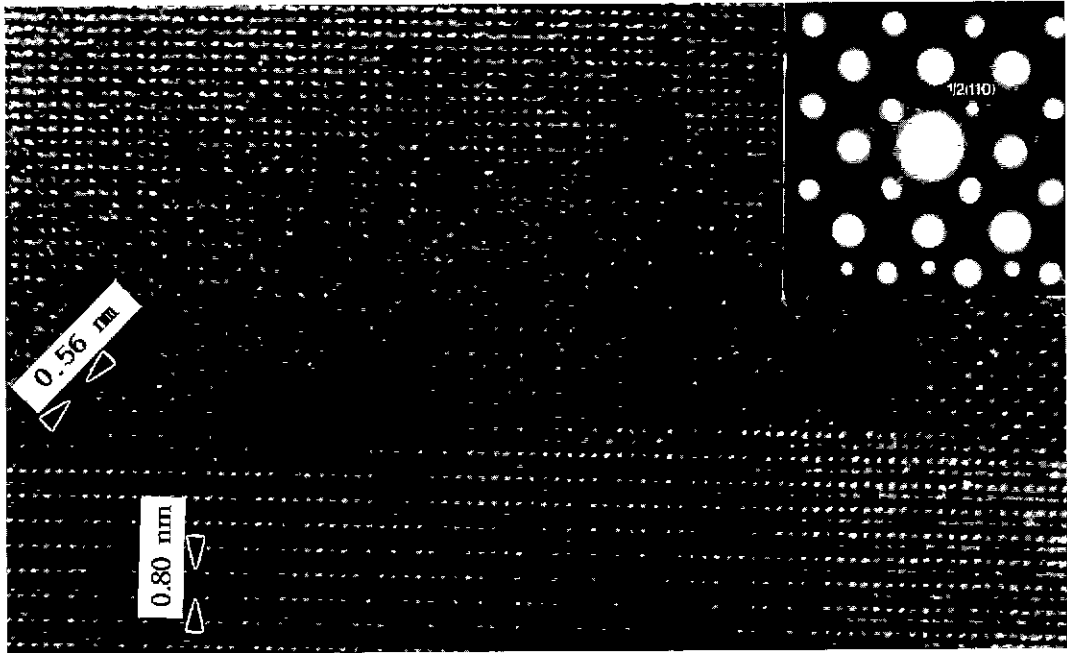


Fig. 3. [010] zone axis high resolution lattice image of $\text{La}(\text{Mg}_{2/3}\text{Nb}_{1/3})\text{O}_3$ ceramics showing the modulation along the [110] direction with the wavelength of 0.56 nm.

$1/2(311)$ 부가회절선은 1:1 규칙화와 팔면체의 역상 기울림 때문에 발생하는 것임을 알 수 있다. LMN의 XRD 패턴에는 팔면체의 동상 기울림에 의한 부가회절선은 나타나지 않았다. 하지만 팔면체 동상 기울림은 A-자리 양이온의 역평행 이동과 동시에 발생하는 것으로 알려져 있다.⁹⁾ 그러므로 LMN 내부에는 팔면체 동상기울림도 존재할 것으로 생각된다.

산소팔면체의 동상기울림의 존재를 확인하기 위하여 TEM 분석을 수행하였다. Fig. 3은 LMN의 [010] zone axis의 HRTEM 이미지와 전자회절 패턴을 보여준다. 전자회절패턴에서 볼수 있듯이 XRD 패턴에는 나타나지 않았던 초격자 회절점이 $1/2(110)$ 위치에 존재하는 것을 볼 수 있다. 또한 고분해능상에는 $1/2(110)$ 초격자 회절점에 의해 형성된 변조(superlattice modulation) 구조가 [110] 방향으로 0.56 nm의 파장을 가지고 발달해 있음을 발견할 수 있다. Reaney 등에 의해 보고된 바에 따르면 $1/2(110)$ 초격자 회절점은 팔면체의 동상 기울림에 의해 발생하는 것으로 알려져 있다.¹⁰⁾ 그러므로 TEM 결과로부터 LMN에는 팔면체의 역상 기울림뿐 아니라 동상 기울림도 존재함을 알 수 있다. 그리고 $1/2(-30-2)$, $1/2(-300)$ 및 $1/2(-302)$ 위치에 나타나는 초격자 회절점은 고분해능상의 아랫부분에 나타나있는 다른 영역에서 온 회절점이다.

$\text{La}(\text{Mg}_{2/3}\text{Nb}_{1/3})\text{O}_3$ 의 결정구조를 결정하기 위하여 분할 XRD 패턴을 이용하여 Rietveld refinement 분석을 수행

Table 1. Summary of Rietveld Refinement for $\text{La}(\text{Mg}_{2/3}\text{Nb}_{1/3})\text{O}_3$ Ceramics

Space group	R_p	R_{wp}	R_c	x
$R\bar{3}$	14.09	17.87	4.41	4.06
P6mm	9.07	12.69	4.39	2.89
$P2_1/n$	7.34	10.06	4.40	2.28

x , goodness of fit, $x^2 = (R_{wp}/R_{exp})^2$.

하였고 그 결과를 Table 1에 나타내었다. 첫번째로 Ln 등에 의해 제안된 능면정계 ($R\bar{3}$) 모델을 가지고 분석을 수행하였다. Table 1에서 볼수 있듯이 R값들이 비교적 컸다. 또한 이전의 연구결과에 의하면 능면정계 $R\bar{3}$ 구조는 단지 팔면체의 역상 기울림만을 가지고 있고, 동상 기울림은 존재할수 없는 것으로 알려져 있다.^{7,8)} 하지만 TEM 결과에 의하면 팔면체 동상 기울림이 LMN에 존재한다. 그러므로 LMN은 능면정계 $R\bar{3}$ 구조를 가질수 없음을 알수 있다.

다음으로 $a'ab'$ (혹은 $a'aa'$) 팔면체 기울림 축을 갖는 사방정계 P6mm 모델이 테스트 되었다. Table 1에 나타난 대로 R 값들은 비교적 낮았다. 하지만 P6mm 구조내에는 1:1 규칙화가 존재할수 없다. 그러므로 $1/2(111)$ 부가회절선은 홀수-홀수-홀수 지수를 가지므로 팔면체의 역상 기울림으로 설명되어야 한다. 그러나 Glazer에 따라

면 역상 기울림에 의한 부가회절선 중 가장 낮은 지수를 갖는 것은 1/2(311) 이다⁷⁾ 또한 Fig. 2에서 확인했듯이 1/2(111) 부가 회절선은 1/2(311) 부가 회절선과는 다른 거동을 보였다. 따라서 LMN의 1/2(111) 부가 회절선은 팔면체의 역상 기울림으로는 설명할수 없고, 단지 1:1 규칙화로만 설명이 가능하다. 그러므로 사방정계 Pbnm 또한 LMN의 구조로서 적당치 않음을 알 수 있다.

마지막으로 1:1 규칙화와 팔면체의 역상 및 동상 기울림을 갖고있는 단사정계 P2₁/n 모델이 테스트되었다. Table 1에서도 볼수 있듯이 R 값들이 가장 만족스럽게 나타났다. Fig. 4는 실제 측정된 XRD 패턴과 계산된 XRD 패턴을 보여준다. 그리고 Fig. 5에 C 축에서 투영된 LMN의 구조를 나타내었다. Fig. 5를 이용하여 Glazer가 기울림 방식(tilting system)을 나타내기 위해 사용한 유사

입방정 단위포를 분석한 결과, LMN의 유사입방정 단위포 격자 상수는 각각 a_p=b_p=3.927 Å, c_p=3.921 Å이다.^{7,8)} 따라서 LMN은 a⁺a⁻c⁺ 기울림 방식을 가짐을 알수 있다.

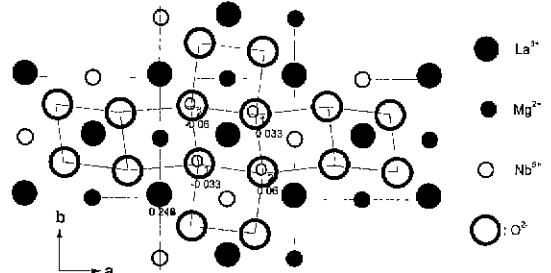


Fig. 5. The structure of La(Mg_{2/3}Nb_{1/3})O₃ projected along the c-axis

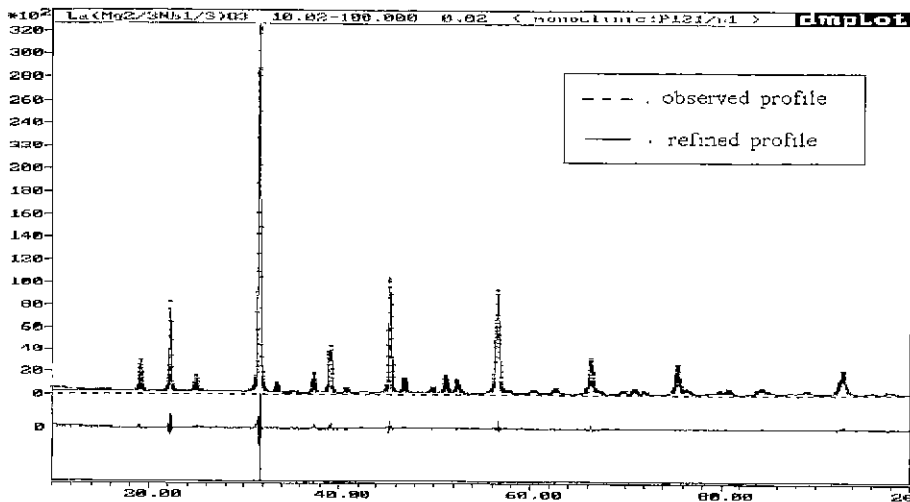


Fig. 4. Observed and refined X-ray diffraction pattern.

Table 2. Refined Lattice Parameters, Fractional Atomic Coordinates, Thermal Parameters and Occupancies of La(Mg_{2/3}Nb_{1/3})O₃ Ceramics

		Lattice parameter				
a=5.6004(4) Å		b=5.6414(4) Å			c=7.9346(5) Å	
		β=89.9819(3)°				
Positional and thermal displace parameters from x-ray refinement						
Atoms	x	y	z	B	occup.	
La	0.5046(3)	0.5331(1)	0.2511(2)	2.1841(6)	1.00000	
Mg(B')	0.00000	0.50000	0.00000	1.1015(2)	0.50000	
Mg(B'')	0.50000	0.00000	0.00000	1.4384(4)	0.0983(4)	
Nb(B''')	0.50000	0.00000	0.00000	1.4384(4)	0.4017(4)	
O1	0.2901(6)	0.2725(6)	0.0326(2)	0.9239(9)	1.00000	
O2	0.2427(4)	0.7814(3)	0.0707(1)	0.9239(9)	1.00000	
O3	0.4362(8)	0.9821(6)	0.2543(5)	0.9239(9)	1.00000	

Table 3. Selected Atomic Distances of $\text{La}(\text{Mg}_{2/3}\text{Nb}_{1/3})\text{O}_3$ Ceramics

MgO ₆ -octahedron			LaO ₈ -polyhedron		
Mg-O1	2.0868	2×	La-O1	2.5711	1×
Mg-O2	2.1639	2×		2.7372	1×
Mg-O3	1.9849	2×		2.7547	1×
mean	2.0785		La-O2	2.4359	1×
Shannon	2.1			2.4824	1×
				3.0508	1×
NbO ₆ -octahedron			La-O3	2.4853	1×
Nb-O1	1.9522	2×		2.5620	1×
Nb-O2	1.9777	2×	mean	2.6350	
Nb-O3	2.0514	2×	Shannon	2.54	
mean	1.9938				
Shannon	2.02				

정산된 LMN의 격자 상수, 원자 좌표, 온도 인자, 그리고 1:1 규칙화를 고려하여 계산한 occupancy를 Table 2에 나타내었다. 그리고 각 원자간의 거리를 Table 3에 나타내었다. La-O, Mg-O, 그리고 Nb-O 간의 평균거리는 Shannon이 제시한 이온반경의 합과 거의 일치했다.¹²⁾

4. 결 론

고분해능 투과전자현미경과 분말 XRD 패턴을 이용한 Rietveld refinement에 의해 $\text{La}(\text{Mg}_{2/3}\text{Nb}_{1/3})\text{O}_3$ 의 결정구조를 분석하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. $\text{La}(\text{Mg}_{2/3}\text{Nb}_{1/3})\text{O}_3$ 의 공간군은 $P2_1/n$ 이며 기존에 제안된 능면정계 $R\bar{3}m$ 나 사방정계 $Pbnm$ 은 $\text{La}(\text{Mg}_{2/3}\text{Nb}_{1/3})\text{O}_3$ 의 구조에 맞지 않다.
2. $\text{La}(\text{Mg}_{2/3}\text{Nb}_{1/3})\text{O}_3$ 는 1:1 규칙화를 갖는 단사정계 구조로서 격자상수는 $a=5.6004 \text{ \AA}$, $b=5.6414 \text{ \AA}$, $c=7.9346 \text{ \AA}$ 이고, $\beta=89.9819^\circ$ 이다.
3. LMN은 $a'a'c'$ 기울림 방식을 가지고 있다. 그러므로 LMN은 동상 기울림과 역상 기울림에 의해 이상적 페로브스카이트 구조로부터 단사정 페로브스카이트로 변형된 구조이다.

4. A자리 양이온의 역평행 변위도 $\text{La}(\text{Mg}_{2/3}\text{Nb}_{1/3})\text{O}_3$ 에 존재하는 것으로 밝혀졌다

REFERENCES

1. J. Chen, H. M. Chan and M. P. Harmer, "Ordering Structure and Dielectric Properties of Undoped and La/Na-Doped $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$," *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**(4), 593-598 (1989).
2. L. J. Lin and T. B. Wu, "Ordering Behavior of Lead Magnesium Niobate Ceramics with A-site Substitution," *J. Am. Ceram. Soc.* **73**(5), 1253-1256 (1990).
3. L. J. Lin and T. B. Wu, "Structure Evolution from $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ to $\text{La}(\text{Mg}_{2/3}\text{Nb}_{1/3})\text{O}_3$," *J. Am. Ceram. Soc.* **74**(6), 1360-1363 (1991).
4. M. A. Akbas and P. K. Davies, "Structure and Dielectric Properties of the $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $\text{La}(\text{Mg}_{2/3}\text{Nb}_{1/3})\text{O}_3$ System," *J. Am. Ceram. Soc.* **81**(8), 2205-2208 (1998).
5. J. S. Kim, C. I. Cheon, H. J. Kang, H. S. Shim, C. H. Lee, S. Nahm and J. D. Byun, "Crystal Structure of $\text{La}(\text{Mg}_{2/3}\text{M}_{1/3})\text{O}_3$ (M=Nb, Ta) Microwave Dielectric Ceramics," *Mater. Lett.* **38**, 294-299 (1999).
6. R. A. Young, A. Sakhivel, T. S. Moss, C. O. Paiva-Santos: User's Guide to Program DBWS-9411, School of Physics, Georgia Institute of Technology 1995.
7. A. M. Glazer, "Simple Ways of Determining Perovskite Structures," *Acta Cryst.* **A31**, 756-762 (1975).
8. A. M. Glazer, "The Classification of Tilted Octahedra in Perovskite," *Acta Cryst.* **B28**, 3384-3392 (1972).
9. E. L. Colla, I. M. Reaney and N. Setter, "Effect of Structural Changes in Complex Perovskites on the Temperature Coefficient of the Relative Permittivity," *J. Appl. Phys.* **74**, 3414-3425 (1993).
10. I. M. Reaney, E. L. Colla and N. Setter, "Dielectric and Structural Characteristics of Ba- and Sr-based Complex Perovskites as a Function of Tolerance Factor," *Jpn. J. Appl. Phys.* **33**, 3984-3990 (1994).
11. P. M. Woodward, "Octahedral Tilting in Perovskites I. Geometrical Considerations," *Acta Cryst.* **B53**, 32-43 (1997).
12. R. D. Shannon, "Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides," *Acta Cryst.* **A32**, 751-767 (1976).