

SrNd₂Ti₄O₁₂의 결정구조에 관한 연구

성경필 · 신종윤 · 김호성 · 박현수 · 문종하 · 최주현
전남대학교 세라믹공학과 · 신소재 연구소
(1999년 3월 2일 접수)

A Study on the Crystal Structure of SrNd₂Ti₄O₁₂

Kyung Pil Seong, Jong Yun Shin, Ho Sung Kim,
Hyun Soo Park, Jong Ha Moon and Joo Hyun Choi

Department of Ceramic Engineering., Chonnam National University, 300 Yongbong-dong,
Kwangju, Korea. 500-757, Advanced Material Research Institute

(Received March 2, 1999)

초 록

SrNd₂Ti₄O₁₂의 결정구조를 연구하기 위하여 SrCO₃, Nd₂O₃, TiO₂의 혼합물을 1400°C에서 소결하였다. SrNd₂Ti₄O₁₂의 결정구조는 Rietveld profile-analysis를 통하여 조사하였다. 정방정계 공간군 P4 mm이 X선 회절 무늬 정산에 사용되었다. SrNd₂Ti₄O₁₂의 결정구조는 페로브스카이트 구조의 초격자 구조였으며, 격자 정수는 각각 a=3.8568Å, c=7.7305Å 이었다. 결정구조 해석의 최종 정산 R인자 값은 R_{wp}=12.09%, R_f=3.62% 이었다.

ABSTRACT

The mixture of SrCO₃, Nd₂O₃, and TiO₂ was prepared by sintering at 1400°C and the crystal structure of SrNd₂Ti₄O₁₂ was investigated. Its crystal structure was determined by The Rietveld profile-analysis of XRD. The tetragonal space group P4 mm was used for the refinement of X-ray diffraction patterns. The crystal structure of SrNd₂Ti₄O₁₂ was a superlattice structure of the perovskite structure and its lattice parameters were obtained as a=3.8568Å and c=7.7305Å. The final refined R-factors of structure refinement were R_{wp}=12.09% and R_f=3.62%.

Key words : SrNd₂Ti₄O₁₂, Rietveld analysis, Perovskite, Superlattice

1. 서 론

페로브스카이트 구조를 갖는 화합물은 일반적으로 상유전성, 강유전성, 반강유전성 및 압전성 등과 같은 특성을 가진다. 이들 물성은 결정구조와 관련이 있어 결정구조를 이해하는 것이 중요하다. 일반적으로 ABO₃로 표현되는 페로브스카이트 구조는 이온의 크기가 큰 양이온(A)이 12개의 산소이온에 의해 12배위를 이루며, B이온은 6개의 산소 원자에 의해 6배위를 이루고 있다. 페로브스카이트 구조(cubic)에서 A, B, O 원자의 상대 크기 비가 변함에 따라 페로브스카이트의 팔면체(BO₆) 자체가 변형(distortion)되거나, 이웃 팔면체간의 결합각도가 비틀리면서(tilt) 대칭성이 낮아지게 된다. 이는 크게 3가지의 변형으로 이해될 수 있다. 첫째, B 양이온을 둘러싸고 있는 O₆의 정팔면체의 모양이 두 개의 사면체가 맞붙어 있는 형태로 변형되면서 대칭성이 감소한다. 둘째, O₆의 팔면체에 둘러싸여 있는 B 이온이 팔면체의 중심으로부

터 이탈한 곳에 위치한다. 그러나 팔면체는 규칙적으로 배열한다. 셋째, A이온에 의해 점유되어지는 공간의 크기를 줄이면서 BO₆ 팔면체끼리 서로 규칙적으로 비틀리면서 배열한다. 이처럼 페로브스카이트 구조에서 BO₆의 팔면체가 변형되거나 비틀리는 것은 양이온의 크기와 결합특성에 의존한다.^{1,3)}

본 연구에서는 마이크로파 유전체용 세라믹스를 제조하기 위하여 큰 유전상수값과 큰 Q·f값 및 공진주파수의 온도계수가 작을 것으로 예상되는 페로브스카이트 구조의 SrNd₂Ti₄O₁₂을 합성하여 Rietveld법^{4,5)}으로 결정구조의 정산을 시도하였다.

2. 실험방법

본 실험에서는 각각의 산화물을 출발 원료로 하여 고상반응법에 의해 합성하였다. 순도 99% 이상의 SrCO₃, Nd₂O₃, TiO₂ (Aldrich chemical. Co. Inc. USA)를 Sr N

$d_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 조성식에 따라 칭량한 후, 에탄올과 zirconia ball을 사용하여 12시간 동안 혼합하였다. 혼합된 분말을 100°C 건조기에서 완전히 건조시킨 후, 1200°C에서 2시간 동안 하소하였다. 하소된 분말을 다시 에탄올과 zirconia ball을 이용하여 24시간 동안 분쇄한 후, 100°C 건조기에서 건조시켰다. 건조된 분말을 직경 8 mm인 원통형 금형을 이용하여 실린더형으로 가압성형한 후, 자체 제작한 CIP(cold isostatic press)를 이용하여 1000 kg/cm²으로 성형하였다. 성형한 시편을 1400°C에서 2시간 동안 공기 중에서 소결하였다.

결정구조 해석은 합성된 분말 시료를 유발에서 미분쇄하여 시료로 사용하였다. 회절각 5~75° 범위에서 step scan X-선 주사로 0.02° 간격으로 합성된 화합물의 X-선 회절강도를 측정하였다. X-선 발생을 위한 전압과 전류는 각각 40 kV, 20 mA이었으며, 회절 무늬는 Cu (1.5418Å)의 X-선 선원으로부터 얻어졌다. X-선 회절무늬에 의한 Rietveld 무늬분석(profile-analysis)은 Izumi가 개발한 RIETAN 프로그램을 사용하여 해석하였다.⁶⁾

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 1400°C에서 2시간 동안 공기 중에서 소결한 $\text{SrNd}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 의 XRD 회절무늬 결과이다. 페로브스카이트 구조에 근거하여 각 회절 피크를 indexing을 시도하였다. 이때 개략 3.85Å의 격자정수를 갖는 입방정으로 대부분의 큰 피크가 설명되었으나 2θ가 11.44°, 30.3°, 34.84°, 38.68° 및 48.66° 위치의 작은 피크는 해석되지 않았다. 각 피크의 d값을 고려하여 c 축으로 격자정수를 두 배로 한 경우 30.3°와 38.68° 위치의 피크를 제외한 나머지 피크가 잘 설명이 되었다. 따라서 $\text{SrNd}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 의 격자는 페로브스카이트의 초격자로 설명할 수 있고, 30.3°와 38.68° 위치의 피크는 불순물에 기인한 피크로 해석하였다. 30.3°와 38.68° 위치의 피크의 강도가 매우 낮은 점을 감안할 때 본 연구에서

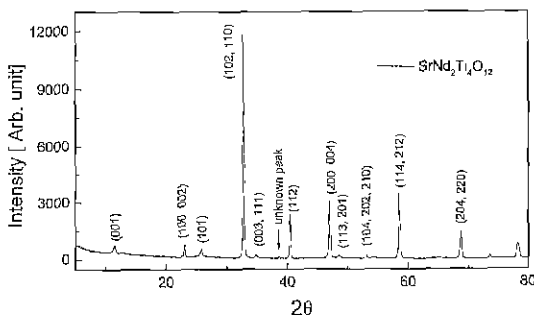


Fig. 1. X-ray diffraction pattern of $\text{SrNd}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ sintered at 1400°C for 2 h.

합성한 시료는 거의 $\text{SrNd}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 의 단일 상이라고 판단할 수 있었다. 정방정으로 정산한 격자정수는 $a=3.85$ 68Å, $c=7.7305$ Å이었다.

측정된 $\text{SrNd}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 의 유전상수가 97이었으며 유전상수가 비교적 큰 값임 감안하여 $\text{SrNd}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 는 대칭 중심이 없는 공간군을 가지리라 예측하여 공간군을 P4 mm으로 고려하여 Rietveld정산을 행하였다. 이상적인 페로브스카이트 구조에서 대칭이 낮아져 초격자를 나타낼 수 있도록 여러 가지의 구조적 변화를 고려할 수 있다. 이를 위하여 본 연구에서는 A-자리의 점유가 가능한 원자 strontium(Sr) 및 neodymium(Nd)의 규칙배열(ordering)을 고려하여 구조를 정산하였다. 정산과정에서 각 원자에 대한 열진동 계산은 각각의 원자에 대하여 이방성 열진동 인자(anisotropic thermal parameter)를 사용하였다. 계산과정에서는 zero-point와 background parameter, asymmetry parameter 등을 보정하였다.

결정구조 정산에서 Ti^{4+} 는 2개의 1b(1/2, 1/2, z) 자리에 O^{2-} 는 2개의 1b(1/2, 1/2, z)와 2개의 2c(0, 1/2, z; 1/2, 0, z) 자리에 점유하여 계산하였다. 또한 Sr^{2+} , Nd^{3+} 가 12배위일 때 Shannon³⁾의 이온반경이 각각 1.44, 1.27Å이다. 따라서 Sr^{2+} , Nd^{3+} 모두 A-자리의 점유가 가능하므로 2개의 1a(0, 0, z) 자리에 고용시켜 계산하였다. 먼저 전하중성을 고려하지 않고 Sr^{2+} 및 Nd^{3+} 는 각각 다른 자리($\text{Sr} : 0, 0, 0(z) ; \text{Nd} : 0, 0, 0.5(z)$)에 점유하는 경우, $R_{wp}=19.65\%$ 로 상당히 높은 정산 R인자 값을 나타내었으며 이는 적절한 모델이 아닌 것으로 판단되었다. 다음으로 전하중성을 고려하여 $z=0$ 인 A-자리에 Nd 원자만 고려하고 점유율(occupation)을 0.6667로 고정하고 $z=0.5$ 인 A-자리에는 Nd원자와 Sr원자가 공존하는 것으로 고려하여 점유율을 각각 0.3333, 0.5로 고정시켜 정산한 결과 $R_{wp}=12.52\%$, $R_I=4.02\%$ 이었다 이는 상당히 개선된 결과로 실제 구조에 근접했음을 알 수 있었다. 이를 바탕으로 Nd와 Sr의 점유율을 정산한 결과 $z=0$ 인 A-자리에 Nd 원자와 Sr원자의 점유율은 각각 0.6759, 0.019로 약간 증가하였고 $z=0.5$ 인 A-자리에는 Nd원자와 Sr원자의 점유율은 각각 0.3240, 0.4805로 약간 감소하였다. 이때의 최종 정산 R인자 값은 $R_{wp}=12.09\%$, $R_I=3.68\%$ 이었다 이는 약부적인 전하중성을 약간 잃으면서 공극에 의한 구조적 불안정은 해소되는 방향으로 정산되었음을 나타낸다. Table 1에 $\text{SrNd}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 의 격자 정수, 위치차표, 점유율 및 이방성 열진동 인자 등의 결정구조 해석 결과를 나타내었다.

Fig. 2는 $\text{SrNd}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 의 Rietveld법으로 해석한 최종적인 결과를 도식적으로 나타내었다. 위의 점선은 측정된 X-선의 회절강도이고, 위의 실선은 결정구조 해석 후 계산된 회절 강도이다. 아래의 실선은 측정치와 계산치의

Table 1. Refined Structural Parameters of SrNd₂Ti₄O₁₂

	Occupation parameters	Position parameters	Anisotropic thermal parameters					
			b11	b22	b33	b12	b13	b23
Sr(1)-1a	0.0194	z=0	0.0009(3)	0.0303(6)	0.0272(5)	0.0813(1)	-0.0511(8)	-0.0831(9)
Nd(1)-1a	0.6759(4)	z=0	0.0212(5)	-0.0021(0)	0.0018(4)	-0.0088(8)	0.0025(4)	0.0130(3)
Sr(2)-1a	0.4805(4)	z=0.5055(0)	-0.0656(1)	0.6575(9)	-0.0059(6)	-0.2098(3)	-0.0187(2)	0.0965(9)
Nd(2)-1a	0.3240(5)	z=0.5055(0)	0.1270(4)	-0.3201(1)	-0.0082(8)	0.1037(3)	0.0088(7)	-0.0420(3)
Ti(1)-1b	1.0	z=0.2525(6)	0.0065(9)	0.0390(9)	-0.0114(8)	-0.0057(6)	0.0039(6)	0.0162(8)
Ti(2)-1b	1.0	z=0.7422(0)	0.0333(7)	0.0633(0)	-0.0015(2)	0.0000(3)	-0.0121(5)	-0.0147(2)
O(1)-2c	1.0	z=0.2534(0)	0.0162(9)	0.2362(0)	0.0207(1)	-0.0520(5)	-0.0652(4)	0.0989(3)
O(2)-2c	1.0	z=0.7505(7)	0.2337(6)	-0.0174(2)	0.0052(7)	-0.0338(6)	-0.0791(8)	0.0070(9)
O(3)-1b	1.0	z=0.0088(3)	-0.1903(2)	0.5741(7)	-0.0260(0)	0.1908(6)	0.1461(8)	-0.1431(1)
O(4)-1b	1.0	z=0.4968(7)	0.2351(3)	0.9498(9)	-0.0065(8)	-0.2935(5)	0.0125(0)	-0.1255(5)
Space Group	P4 mm (No.99)							
Lattice parameters	a=3.8568(4)Å, c=7.7305(9)Å							
Refined R-factors	R _{wp} : 12.09% R _p : 8.73% R _F : 1.62% R _I : 3.62% S : 1.8822							
<p>R-factors⁹¹</p> $R_{wp} = \left\{ \sum w_i y_i - f_i(x) ^2 / \sum w_i y_i^2 \right\}^{1/2} \cdot R_p$ <p>= (∑ y_i - f_i(x) / ∑ y_i) : weighl. pattern R-factor</p> $R_e = [(N - P) / (\sum w_i y_i)]^{1/2}$: expected R-factor $R_I = \sum I_o - I_c / \sum I_o$: integrated intensity R-factor $R_F = \sum I_o^2 - I_c^2 / \sum I_o^2$: structural R-factor <p>S = R_{wp}/R_e : goodness of fit</p>								

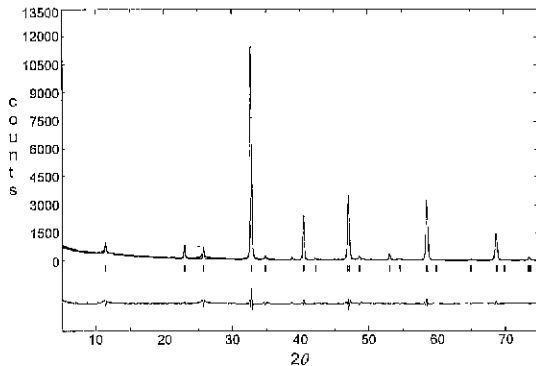


Fig. 2. Rietveld refinement for the X-ray diffracton pattern of SrNd₂Ti₄O₁₂.

편차를 나타낸다. 최종 정산 R인자 값은 R_{wp}= 12.09%, R_F=3.62%로 다소 높게 나타났는데, 30.3° 와 33. 68°의 미량의 불순물 및 (001)면과 (101)면의 모양함수(profile function) 차이에 의한 것으로 판단된다. 본 연구에서는 그 원인은 규명할 수 없었다.

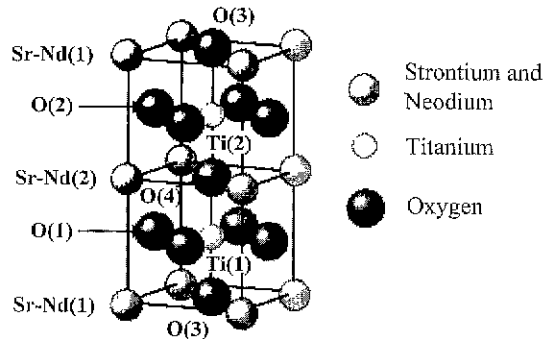


Fig. 3. Refined crystal structure of SrNd₂Ti₄O₁₂.

Fig. 3은 정산한 결과를 바탕으로 SrNd₂Ti₄O₁₂의 결정 구조를 도식적으로 나타내었다. SrNd₂Ti₄O₁₂는 페로브스카이트 구조가 c축 방향으로 2층 짜여 있는 초격자(superlattice) 구조를 하고 있다 TiO₆의 팔면체는 정팔면체를 유지하지 못하고 변형(distortion)되었으며, 단위포 내의 크기가 다른 2종류의 TiO₆ 팔면체를 형성하였다.

Table 2. Interatomic Distances and Angles in BO_6 and AO_{12} Polyhedra.

	Bonding Distance		Bonding Angle
Ti(1)-O(1)	1.965 Å	O(1)-O(3)-O(1) O(1)-O(4)-O(1) O(3)-O(1)-O(4)	91.1° 86.9° 91°
Ti(1)-O(3)	2.221 Å		
Ti(1)-O(4)	1.707 Å		
Ti(2)-O(2)	1.931 Å		
Ti(2)-O(3)	1.758 Å		
Ti(2)-O(4)	2.045 Å		
Sr-Nd(1)-O(1)	2.575 Å	O(2)-O(3)-O(2) O(2)-O(4)-O(2) O(3)-O(2)-O(4)	92.3° 89.4° 89.2°
Sr-Nd(1)-O(2)	2.806 Å		
Sr-Nd(1)-O(3)	2.733 Å		
Sr-Nd(2)-O(1)	2.902 Å		
Sr-Nd(2)-O(2)	2.650 Å		
Sr-Nd(2)-O(4)	2.730 Å		

$\text{SrNd}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 에서 TiO_6 의 팔면체가 변형되는 것은 Sr^{2+} 와 Nd^{3+} 이 고용체를 형성하여 A-자리에 점유함으로써 전하의 중성을 유지하기 위해 A-자리에 공공(Vacancy) 결함의 발생시켜, 전체적인 A-자리 공간의 크기를 감소시켰기 때문에 판단된다. 또한 2개의 A-자리에 양이온(Sr^{2+} , Nd^{3+})의 고용량이 다름에 따라 각각의 자리에 점유한 양이온의 평균 이온반경의 크기가 각각 다르고 따라서, 산소이온의 위치좌표가 이동되었기 때문에 판단할 수 있다(Table 1). 그 결과 TiO_6 팔면체는 2종류의 팔면체로 변형(distortion)되는 것으로 판단된다. 그러나 공간군을 P4 mm으로 사용함으로써 TiO_6 팔면체끼리의 비틀림(tilt) 현상은 나타나지 않았다. $\text{SrNd}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 의 Rietveld 해석에 의한 원자간 거리 및 각도를 Table 2에 나타내었다.

4. 결 론

SrCO_3 , Nd_2O_3 , TiO_2 의 혼합물을 1400°C 에서 고상반응법으로 $\text{SrNd}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 를 합성하여 XRD의 Rietveld 무늬분석(profile-analysis)를 통하여 결정구조에 대하여 조사하였다. $\text{SrNd}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 의 X-선 회절 무늬 정산과정에서 공간군은 P4 mm을 사용하였으며, 정산결과 페로브스카

이트 구조가 c축 방향으로 2층 쌓여 있는 초격자(superlattice) 구조를 나타내었다. A-자리에 점유가 가능한 Sr^{2+} 와 Nd^{3+} 는 부분 고용체를 형성하였다. 또한 (0, 0, 0)자리에서의 Sr과 Nd의 점유율이 각각 $\text{Sr}^{2+}=0.0194$, $\text{Nd}^{3+}=0.6759$ 이었으며, (0, 0, 0.5055)자리에서의 점유율이 $\text{Sr}^{2+}=0.4805$, $\text{Nd}^{3+}=0.3240$ 이었다. TiO_6 의 팔면체는 변형(distortion)되었다. 정방정 격자 정수는 $a=3.8568\text{Å}$, $c=7.7305\text{Å}$ 이었다. 최종 정산 R인자 값은 $R_{\text{wp}}=12.09\%$, $R_f=3.62\%$ 를 나타내었다.

감사의 글

이 논문은 1997년도 교육부 첨단공학(신소재 분야) 학술 연구비에 의하여 연구되었습니다. 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. N. W. Thomas, "Crystal Structure-Physical Property Relationship in Perovskites," *Acta Cryst.*, **B45**, 337-340 (1989).
2. H. D. Megaw, *Crystal Structures: A Working Approach* pp 285-286, W. B. Saunders Company, Philadelphia, London, Toronto, 1973.
3. N. W. Thomas "The Compositional of Octahedral Tilting in Orthorhombic and Tetragonal Perovskites," *Acta Cryst.*, **B52**, 16-31, (1996).
4. R. A. Young, *The Rietveld Method*, International Union of Crystallography, Oxford University Press, 1993.
5. 신형섭, 권순주, "분말 X-선 회절무늬의 Rietveld 해석," *요업재료의 과학과 기술*, **8**(1), 166-172 (1993).
6. F. Izumi, "Rietan, a Software Package for the Rietveld Analysis and Simulation of X-ray and Neutron Diffraction Patterns," *Rigaku. J.*, **6**(1) 10-19 (1989).
7. *International Tables for X-ray Crystallography*, Vol A, D. Reild Pub., Dordrech, 1987.
8. R. D. Shannon and C. T. Prewitt, "Effective Ionic Radii in Oxides and Fluorides," *Acta Cryst.*, **B25**, 925-946, (1969).
9. C. Giacobozzo, H. L. Monaco, D. viterbo, F. Scofani, G. Gilli, G. Zanotti and M. Catù "Fundamentals of Crystallography," edited by C. Giacobozzo, pp 109-112, International Union of Crystallography, Oxford University Press, 1994.