

$(\text{Na}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})(\text{Ti}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ 의 온도변화에 따른 유전특성과 구조 상전이의 관계

정훈택

동신대학교 무기재료공학과, 나주, 520-714

The relation of dielectric properties and structure change with temperature for $(\text{Na}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})(\text{Ti}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$

Hoon-Taek Chung

Department of Inorganic Materials Engineering, Dongshin University, Naju 520-714, Korea

요 약 산소 팔면체의 tilting에 의한 초격자 구조를 하고 있는 $(\text{Na}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})(\text{Ti}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ 의 온도 변화에 따른 유전 특성 및 X-선 회절에 의한 구조의 변화를 살펴보았다. 유전 손실 측정에서 관측되는 380 K 부근의 peak는 primitive cell이 정방정에서 입방정으로 변화함에 따라 생기는 peak임을 알 수 있었으며 이 때 유전율의 변화는 관측되지 않았다. 따라서 유전 손실이 재료 내의 구조적 변화를 인지하는데 유전율보다 민감하다는 것을 알 수 있었다. Primitive cell이 입방정으로 변화한 후에도 산소 팔면체의 tilting에 의한 초격자 회절선은 여전히 관측되었으며 500 K 정도에서 완전히 사라짐을 알 수 있었다. 하지만 이때 유전 특성의 변화는 관측되지 않았다.

Abstract Dielectric properties and crystal structure changes with temperature were observed on $(\text{Na}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})(\text{Ti}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ which had a superstructure due to oxygen octahedron tilting. Dielectric loss peak observed at 380 K was found to have a relation with a primitive cell change from tetragonal to cubic, however, in this case, dielectric constant variation was not observed. Therefore it was found that the dielectric loss was more sensitive than the dielectric constant for detecting the structure change. After the structure change of primitive cell from tetragonal to cubic, X-ray diffraction peaks of superstructure, which completely disappear above 500 K, were still observed. And no dielectric property variations were found with the disappearance of

superstructure.

1. 서 론

ABO₃로 표시되는 조성식을 갖는 화합물 중 A 이온이 비교적 큰 경우 페로브스카이트 구조를 갖게 되며 A-site와 B-site의 양 이온 자리에 한 종류의 원자만 있는 경우를 단순 페로브스카이트 구조라 하고, 두 종류 이상의 원자가 있는 경우를 복합 페로브스카이트 구조라 한다. 이러한 복합 페로브스카이트 구조는 치환되는 원자의 종류에 따라 여러가지로 구분되고 있으며, 최근 (A¹A²)(B⁺B⁵)O₃라는 새로운 형태의 복합 페로브스카이트 구조에 대한 보고가 있었다[1].

SrTiO₃의 경우 상온에서 입방정의 이상적인 페로브스카이트 구조를 하고 있으나, 대부분의 페로브스카이트 구조를 갖는 화합물은 상온에서 능면체, 정방정 또는 사방정 등의 구조를 갖고 있다. 즉 상온에서 구조의 distortion을 갖고 있으며 이는 구성 이온의 상대적 크기, A, B 이온의 원자가 및 분극율에 의하여 그 정도가 결정이 된다. 그 외에도 Jahn-Teller 효과가 큰 전이 금속이 B-site에 위치하게 될 경우 큰 distortion이 야기되는 것으로 보고되고 있다[2]. 이와같은 구조의 distortion이 재료의 특성에 영향을 미치는 것은 물론이고 온도 변화에 따른 상전이 현상의 원인이 된다는 것은 잘 알려진 사실이다.

BaTiO₃의 경우 이미 알려진 바와 같이 120°C 부근에서 정방정-입방정의 상전이가 있으며 이때 유전 특성이 강유전성에서 상유전성으로 변하고, 유전율도 peak를 나타낸다[3]. 즉 유전 특성을 갖는 재료에 있어서 구조적 변화에 의한 상전이는 유전 특성의 변

화를 동반하는 경우가 대부분이며 따라서 상전이에 대한 연구는 유전 특성과 연관지어 행하여 지고 있는 경우가 많다[4]. 하지만 산소 팔면체의 tilting에 의한 초격자 구조를 갖는 경우 온도 변화에 따라 초격자 구조가 어떠한 양상으로 변화하며 이때 유전 특성은 어떠한 변화를 하는지에 대한 연구는 거의 보고되지 않고 있다.

따라서 본 연구에서는 산소 팔면체의 tilting에 의한 초격자 구조를 갖는 것으로 알려진 (Na_{0.5}Sr_{0.5})(Ti_{0.5}Nb_{0.5})O₃에 대한 온도 변화에 의한 유전 특성을 측정하고 구조 변화를 고온 XRD를 이용하여 살펴, 유전 특성과 초격자 구조 변화의 관계를 밝히는 것을 그 목적으로 하고 있다.

2. 실험 방법

본 실험에서는 고순도의 특급 시약인 Na₂CO₃(99.9%), SrCO₃(99.9%), TiO₂(99.9%) 및 Nb₂O₅(99.9%)를 조성비에 맞게 평량한 후 에탄올을 사용하여 마노 유발에서 혼합하였다. 850°C에서 10시간 하소하였으며 하소된 분말을 직경 10 mm의 원통형 몰드를 사용하여 1.5 ton/cm²의 압력으로 성형하였으며 소결은 1300°C에서 1시간 행하였다. 소결된 시편을 분말로 만들어 MAC Science사의 X-선 회절 분석기를 이용하여 Rietveld 해석을 행하였으며 이 때 20°에서 120°의 2θ 범위에서 0.02° 간격으로 5000개의 데이터를 수집하였다[5]. 고온 X-선 분석은 상온에서 227°C까지 10~20°C 간격으로 행하였으며 각 온도에서 10분 정도 유지후 X-ray

diffraction pattern을 얻었다. 시편의 양면에는 전극을 부착 후 Impedance Analyzer (HP4192)를 사용하여 유전 특성을 측정하였으며 22 K에서 700 K까지의 온도 범위에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

(Na_{0.5}Sr_{0.5})(Ti_{0.5}Nb_{0.5})O₃는 (A⁺¹A⁺²)(B⁺⁴B⁺⁵)O₃라는 새로운 형태의 복합 페로브스카이트 구조를 형성함을 알 수 있었다. 각 이온의 배위수에 따른 이온 반경은 Na⁺¹ = 1.32 Å, Sr⁺² = 1.44 Å, Ti⁺⁴ = 0.605 Å 그리고 Nb⁺⁵ = 0.64 Å이며[6] 이를 이용하여 Toralence factor를 구해보면 0.97로 이상적인 값인 "1"과 상당히 근접하며 따라서 이온

반경만을 고려할 때 페로브스카이트 구조를 갖는 것이 타당함을 알 수 있다. 하지만 페로브스카이트 구조에서 A-site 이온은 12배위를 B-site 이온은 6배위를 갖으므로 A-site에 가능한 큰 이온이 치환되어야 하나, (Na_{0.5}Sr_{0.5})(Ti_{0.5}Nb_{0.5})O₃의 경우 A-site에 이온 크기가 상대적으로 작은 Na⁺¹ 이온이 치환됨으로 인해 산소 팔면체의 tilting이 일어나고 이로 인해 초격자 구조를 형성하게 된다는 것을 알 수 있었다[7]. 이 재료에 대한 분말 X-선 회절의 Rietveld 해석 결과를 Fig. 1, Table 1, Table 2에 나타냈다. Primitive cell은 정방정 구조를 하고 있으며 격자 상수는 a = 3.9181 Å, c = 3.9284 Å 이었다. 산소 팔면체의 tilting으로 인해 unit cell은 primitive cell의 각 축을 2배로 하는 초격자 구조를 형성한다는 것을 알 수 있었으며,

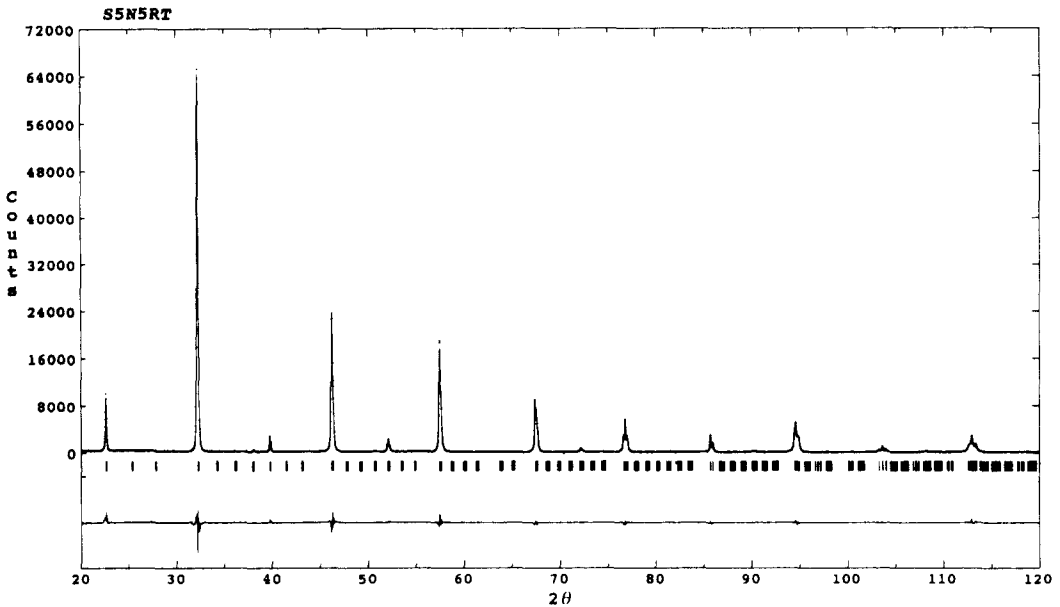


Fig. 1. Rietveld refinement pattern for (Na_{0.5}Sr_{0.5})(Ti_{0.5}Nb_{0.5})O₃. • marks are the raw X-ray diffraction data, and the overlapped line is the calculated intensities. | marks below the profile indicated the positions of allowed reflections for CuK_α.

Table 1

Crystal data for $(\text{Na}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})(\text{Ti}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$

| | |
|----------------------------|--|
| Empirical formula | $(\text{Na}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})(\text{Ti}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ |
| Crystal system | Orthorhombic |
| Space group | Pmmn - No. 59 |
| Cell constant | a = 7.8342(4) Å b = 7.8361(4) Å c = 7.8551(1) Å |
| Z | 8 |
| 2θ range | 20° ~ 120° |
| No. of data point | 5000 |
| R factors (%) ^a | |
| R _{wp} | 9.92 |
| R _p | 7.93 |
| R _e | 4.12 |
| R _i | 4.01 |
| S | 2.41 |

Fig. 1에서 역시 초격자에 의한 작은 회절선이 관측되는 것을 알 수 있었다.

Fig. 2는 온도에 따른 유전 특성을 나타낸 그림이다. 유전율의 완만한 peak가 60 K 부근에서 관측되며 유전 손실값도 이 부근에서 peak를 나타내고 있음을 알 수 있다. 이는 $(\text{Na}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})(\text{Ti}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ 계의 경우로부터 미루어 볼 때 구조 상전이에 의한 것임을 알 수 있다[8]. 하지만 380 K 부근에서는 유전 손실은 작고 완만한 peak를 나타내고 있으나 유전율은 변화를 보이고 있지 않고 있음을 알 수 있다. 이 원인을 살펴보기 위하여 고온 XRD 분석을 하였으며 그 결과를 Fig. 3에 나타냈다.

Fig. 3 (a)는 400 peak, Fig. 3 (b)는 111 peak와 초격자 회절 peak인 $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{3}{2}$ peak의 온도에 따른 변화를 나타낸 것이다. Fig. 3 (a)에서 알 수 있듯이 상온에서 teragonal phase가 pseudo-cubic phase로 서서히 전이하는 것을 알 수 있으며 온도 범위가 유전

Table 2

Atomic positional parameters

 $(\text{Na}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})(\text{Ti}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$

| Atom | x | y | z | Beq |
|-----------|---------------|---------------|---------------|------------|
| Na, Sr(1) | 0 | 0 | 0.249(14) | 0.854(58) |
| Na, Sr(2) | 0 | 0 | 0.754(14) | 0.854(58) |
| Na, Sr(3) | 0 | 0.5 | 0.246(10) | 0.854(58) |
| Na, Sr(4) | 0 | 0.5 | 0.751(8) | 0.854(58) |
| Ti, Nb(1) | $\frac{1}{4}$ | $\frac{1}{4}$ | 0 | 0.701(39) |
| Ti, Nb(2) | $\frac{1}{4}$ | $\frac{1}{4}$ | $\frac{1}{2}$ | 0.701(39) |
| O(1) | 0.254(36) | 0.247(41) | 0.240(8) | 0.647(220) |
| O(2) | 0.238(57) | 0 | -0.001(26) | 0.647(220) |
| O(3) | 0.265(54) | 0 | 0.483(56) | 0.647(220) |
| O(4) | 0 | 0.272(42) | 0.000(23) | 0.647(220) |
| O(5) | 0 | 0.221(40) | 0.515(64) | 0.647(220) |

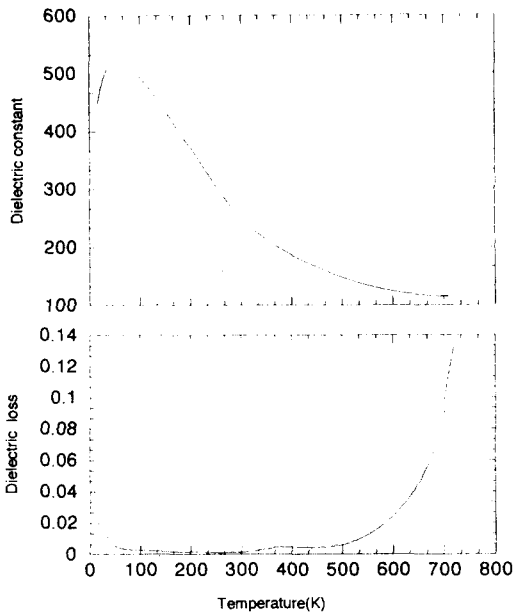


Fig. 2. Dielectric properties as a function of temperature in the system (Na_{0.5}Sr_{0.5})(Ti_{0.5}Nb_{0.5})O₃.

손실에 의한 peak와 정확히 일치하는 것을 알 수 있다. 즉 유전 손실에서 관찰되는 peak는 primitive cell의 tetragonal phase가 pseudo-cubic phase로 전이함에 따라 나타나는 peak임을 알 수 있다. Fig. 3 (b)로부터 초격자에 의한 회절 peak는 500 K에 이르러서야 완전히 사라지는 것을 알 수 있으며 따라서 유전 손실에서 관찰되는 peak는 primitive cell의 구조 변화에 기인하는 것임을 알 수 있고, 온도 증가에 의해 초격자 구조가 단순 격자구조로 변화되는 경우 유전 특성으로는 인지하기 어렵다는 것을 알 수 있었다. 또 유전율보다는 유전 손실이 재료내의 구조 변화를 인지하는 수단으로 효과적이라는 것을 알 수 있었다.

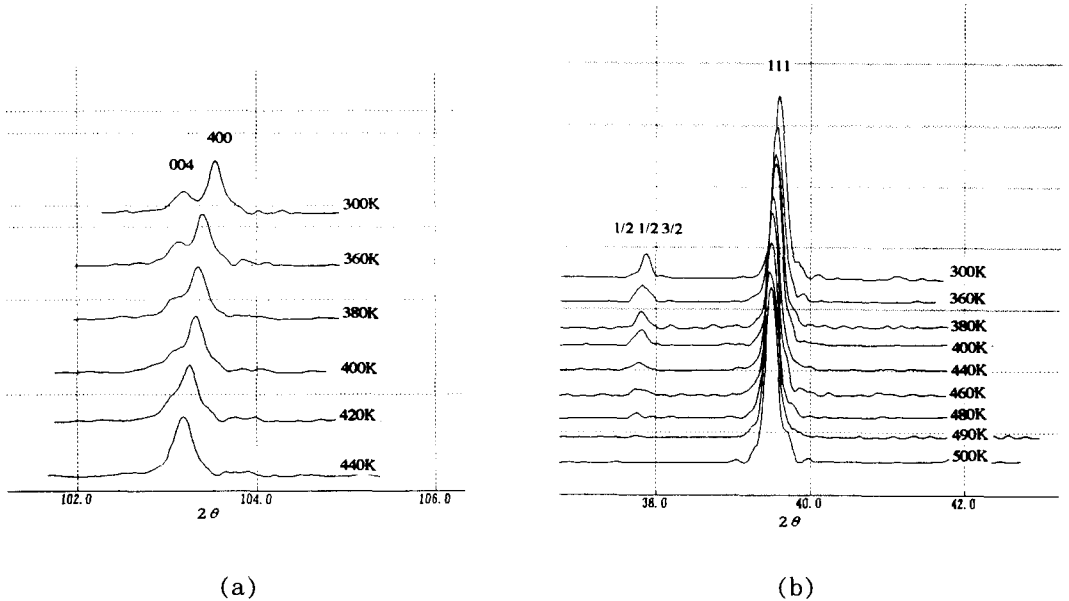


Fig. 3. Diffractometer tracings of the components of the groups of (a) 400 and (b) 111 and $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{3}{2}$ lines with different temperatures.

4. 결 론

$(\text{Na}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})(\text{Ti}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ 의 primitive cell은 정방정 구조를 하고 있으며 격자 상수는 $a = 3.9181 \text{ \AA}$, $c = 3.9283 \text{ \AA}$ 이었다. 하지만 산소 팔면체의 tilting으로 인해 unit cell은 primitive cell의 각 축을 2배로 하는 초격자 구조를 형성한다는 것을 알 수 있었다. 유전 손실 측정에서 관측되는 380 K 부근의 peak는 primitive cell이 정방정에서 입방정으로 변화함에 따라 생기는 peak임을 알 수 있었으며 이 때 유전율의 변화는 관측되지 않았다. 따라서 유전 손실이 재료내의 구조적 변화를 인지하는데 유전율보다 민감하다는 것을 알 수 있었다. Primitive cell이 입방정으로 변화하고 난후에도 산소 팔면체의 tilting에 의한 초격자 회절선은 여전히 관측되었으며 500 K 정도에서 완전히 사라짐을 알 수 있었다. 하지만 이 때 유전 특성의 변화는 관측되지 않았다.

참 고 문 헌

- [1] H.T. Chung, H. Nakamura, M. Itoh, J. H. Sohn and Y. Inaguma, Mat. Res. Bull. to be submitted.
- [2] 中平光興, 結晶化學 (講談社, 1973) ch. 8.
- [3] K.H. Hellwege, Ferroelectric and Related Substances (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1981) p. 66.
- [4] 内野研二, 세라미스트를 위한 전기적 물성입문 (内田老鶴圃, Tokyo, 1984) p. 81.
- [5] F. Izumi, The Rietveld Method, R.A. Young, Ed. (Oxford University Press, 1993) ch. 13.
- [6] B. Ellis, J.P. Doumerc, M. Pouchard and P.H. Muller, Mat. Res. Bull. 19 (1984) 1237.
- [7] R.D. Shannon and C.T. Trewitt, Acta Crystal B 25 (1969) 925.
- [8] 정훈택, 김호기, 한국재료학회지, 인쇄 중.