

Rietveld 법을 이용한 $(\text{Na}_{0.3}\text{Sr}_{0.7})(\text{Ti}_{0.7}\text{M}_{0.3})\text{O}_3$ ($\text{M}=\text{Ta},\text{Nb}$) 계에서의 결정구조 해석과 상전이 특성

정훈택 · 김호기*

동신대학교 무기재료공학과

*한국과학기술원 무기재료공학과

(1994년 11월 25일 접수)

Phase Transition and Crystal Structure Analysis Using Rietveld Method in the $(\text{Na}_{0.3}\text{Sr}_{0.7})(\text{Ti}_{0.7}\text{M}_{0.3})\text{O}_3$ ($\text{M}=\text{Ta},\text{Nb}$) System

Hoon-Taek Chung and Ho-Gi Kim*

Dept. of Inorganic Materials, Dongshin University

*Dept. of Ceramic Science and Eng., KAIST

(Received November 25, 1994)

요 약

$(\text{Na}_{0.3}\text{Sr}_{0.7})(\text{Ti}_{0.7}\text{M}_{0.3})\text{O}_3$ ($\text{M}=\text{Ta},\text{Nb}$)에 대해 리트벨트법을 이용한 결정 구조 해석을 하였다. 그 결과 $(\text{Na}_{0.3}\text{Sr}_{0.7})(\text{Ti}_{0.7}\text{Nb}_{0.3})\text{O}_3$ 는 산소 팔면체의 기울어짐으로 인한 단순 페로브스카이트 구조의 a, b 그리고 c 격자가 2배로 늘어난 정방정의 I4/mmm 구조를 갖는다는 것을 알았다. $(\text{Na}_{0.3}\text{Sr}_{0.7})(\text{Ti}_{0.7}\text{Ta}_{0.3})\text{O}_3$ 의 경우는 입방정의 단순 페로브스카이트 구조를 하고 있다는 것을 알 수 있었으며 공간군은 $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ 이었다. 이와 같은 차이는 Nb-O 결합의 경우 Ta-O 결합에 비해 공유 결합성이 크고, 이로 인해 π_{NbO} 결합이 강해지는 것에 기인함을 알 수 있었다. 따라서 $(\text{Na}_{0.3}\text{Sr}_{0.7})(\text{Ti}_{0.7}\text{Nb}_{0.3})\text{O}_3$ 의 상전이 온도가 $(\text{Na}_{0.3}\text{Sr}_{0.7})(\text{Ti}_{0.7}\text{Ta}_{0.3})\text{O}_3$ 보다 높은 이유는 산소 팔면체의 기울어짐이 큰 것과 관련이 있음을 알 수 있었다.

ABSTRACT

The crystal structures of $(\text{Na}_{0.3}\text{Sr}_{0.7})(\text{Ti}_{0.7}\text{M}_{0.3})\text{O}_3$ ($\text{M}=\text{Ta},\text{Nb}$) compounds were determined using the Rietveld method. Due to the tilting of a oxygen octahedron, $(\text{Na}_{0.3}\text{Sr}_{0.7})(\text{Ti}_{0.7}\text{Nb}_{0.3})\text{O}_3$ had a superlattice of doubled a, b and c of simple perovskite. The crystal structure of $(\text{Na}_{0.3}\text{Sr}_{0.7})(\text{Ti}_{0.7}\text{Nb}_{0.3})\text{O}_3$ was tetragonal with a space group I4/mmm. The crystal structure of $(\text{Na}_{0.3}\text{Sr}_{0.7})(\text{Ti}_{0.7}\text{Ta}_{0.3})\text{O}_3$ was a cubic with space group $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$, in which no tilting of oxygen octahedron was observed. The difference in the oxygen tilting of these two materials was due to the larger covalency of Nb-O bond than that of Ta-O bond, which induced a strong π_{NbO} bonding in $(\text{Na}_{0.3}\text{Sr}_{0.7})(\text{Ti}_{0.7}\text{Nb}_{0.3})\text{O}_3$. Therefore, the higher transition temperature of $(\text{Na}_{0.3}\text{Sr}_{0.7})(\text{Ti}_{0.7}\text{Nb}_{0.3})\text{O}_3$ could be related to the larger tilting of oxygen octahedron.

Key words: $(\text{Na}_{0.3}\text{Sr}_{0.7})(\text{Ti}_{0.7}\text{M}_{0.3})\text{O}_3$ ($\text{M}=\text{Ta},\text{Nb}$) system, X-ray rietveld analysis, Oxygen octahedron tilting and transition temperature.

1. 서 론

ABO₃ 형태로 대표되는 페로브스카이트 구조는 [BO₆]의 산소팔면체가 꼭지점으로 연결되어 있고 이로 인해 생긴 12배위수 자리에 A 이온이 들어가는 구조를 하고 있다. 이러한 구조 중 가장 이상적인 산소 팔면체의 연결 형태를 하고 있는 것으로는 SrTiO₃를 들 수 있으며 A

자리 양이온을 Ba로 치환하여 BaTiO₃가 되면 산소 팔면체 내의 Ti 이온이 정 중앙에서 벗어나게 되나 산소 팔면체는 기울어지지 않는다. 하지만 CaTiO₃의 경우는 산소팔면체가 기울어지고, NaNbO₃의 경우는 Nb 이온이 정중앙에서 벗어날 뿐 아니라 산소팔면체도 기울어지는 형태를 취하고 있다. 즉 치환되는 양이온의 종류에 따라 산소팔면체와 그 연결 형태 등 결정 구조가 변하게 되며

이로인해 상유전성, 반강유전성, 강유전성 등 다양한 특성이 나타난다¹⁾

또 ABO_3 페로브스카이트의 A 또는 B 자리에 2개 이상의 이온이 들어가는 경우가 생기며 이를 복합 페로브스카이트 구조라고 부른다. 이러한 복합 페로브스카이트 구조는 치환되는 양이온들의 원자가에 따라 여러 형태로 분류되며 최근 $(\text{A}^{+1}\text{A}^{+2})(\text{B}^{+4}\text{B}^{+5})\text{O}_3$ 와 같은 새로운 형태의 복합 페로브스카이트에 대한 연구가 보고되었다²⁾. 이와같은 복합 페로브스카이트 역시 치환되는 이온들에 따라 결정 구조가 변화되리라 생각되나 아직 이에 대한 연구는 미비하며 이는 단결정 제조의 어려움이 크기 때문으로 생각된다. 하지만 결정구조는 재료의 특성과 밀접한 관계를 갖으며 따라서 물성의 향상 및 재료 설계를 위해서도 재료의 결정 구조를 이해한다는 것은 매우 중요한 과제라 하겠다.

최근 분말 X-ray 회절 분석을 이용한 결정 구조 해석법인 Rietveld 법을 이용한 결정 구조 해석에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 이 방법은 신뢰도가 높을 뿐 아니라 단결정을 만들 필요가 없다는 편리성으로 인해 그 활용도가 커지고 있으며 결정 구조에 대한 이해를 바탕으로 물성에 대한 연구가 이루어지므로 재료 연구에 큰 기여를 할 것으로 기대되고 있다³⁻⁶⁾.

본 연구에서는 이온 반경이 같은 Nb^{5+} 와 Ta^{5+} 를 $(\text{Na}_{0.3}\text{Sr}_{0.7})(\text{Ti}_{0.7}\text{M}_{0.3})\text{O}_3$ ($\text{M}=\text{Ta}, \text{Nb}$) 형태로 치환한 경우 산소 팔면체가 어떠한 형태로 변화되는 가를 리트벨트(Rietveld) 법을 이용하여 해석하고 이들의 상전이 특성에 미치는 영향을 살펴보고자 하였다.

2. 실험방법

본 실험에서는 고순도의 특급 시약인 $\text{Na}_2\text{CO}_3(99.9\%)$, $\text{SrCO}_3(99.9\%)$, $\text{TiO}_2(99.9\%)$, $\text{Nb}_2\text{O}_5(99.99\%)$ 및 $\text{Ta}_2\text{O}_5(99.99\%)$ 를 조성비에 맞게 칭량하고, 이들을 에탄올을 사용하여 마노 유발에서 혼합하였다. 이 혼합물을 850°C 에서 10시간 하소하였으며 하소된 분말을 직경 10 mm의 원통형 몰드를 사용하여 1.5 ton/cm^2 의 압력으로 성형하였다. 소결은 1300°C 에서 1시간 행하였다. 소결된 시편을 분말로 만들어 MAC Science 사의 X-선 회절분석기를 이용하여 Rietveld 해석을 행하였으며 이때 2° 에서 120° 의 2θ 범위에서 0.02° 간격으로 5000개의 데이터를 수집하였다. 시편의 양면에 은 전극을 부착 후 Impedance Analyzer(HP4192)를 사용하여 유전 특성을 측정하였다. 유전 특성은 헬륨 가스를 이용한 장치를 사용하여 상온에서 22 K까지 온도를 내리면서 측정하였

다

3. 결과 및 고찰

3.1. 리트벨트법을 이용한 결정구조 해석

$(\text{Na}_{0.3}\text{Sr}_{0.7})(\text{Ti}_{0.7}\text{Nb}_{0.3})\text{O}_3$ 의 X-선 회절도에서는 양이온의 정렬(ordering)에 의한 초격자 회절선은 관찰되지 않았으나 산소 팔면체가 기울어져(tilting) 생긴 작은 초격자 회절 선이 관찰되었다. 이 X-선 회절도를 RIETAN이라고 하는 Rietveld 해석 프로그램을 이용하여 분석하였으며⁷⁾, 결과 단순 페로브스카이트 구조의 a, b 그리고 c 축을 2배로 하는 축을 각각 a, b, c 격자로 갖는 I4/mmm

Table 1. Crystal Data of $(\text{Na}_{0.3}\text{Sr}_{0.7})(\text{Ti}_{0.7}\text{Nb}_{0.3})\text{O}_3$ and $(\text{Na}_{0.3}\text{Sr}_{0.7})(\text{Ti}_{0.7}\text{Ta}_{0.3})\text{O}_3$.

Empirical formula	$(\text{Na}_{0.3}\text{Sr}_{0.7})(\text{Ti}_{0.7}\text{Nb}_{0.3})\text{O}_3$	$(\text{Na}_{0.3}\text{Sr}_{0.7})(\text{Ti}_{0.7}\text{Ta}_{0.3})\text{O}_3$
crystal system	tetragonal	cubic
space group	$\text{I4/mmm}-\text{No.139}$	$\text{Pm}\bar{3}\text{m}-\text{No.221}$
cell constant	a=7.8336(2) Å c=7.8400(3) Å	a=3.91853(3) Å
2θ range	20~120°	20~120°
No. of data point	5000	5000
R factors (%)		
Rwp	10.53	8.91
Rp	7.77	6.65
Re	4.06	3.22
Ri	2.90	5.79
Rf	6.63	4.21

Table 2. Atomic Positional Parameters.

$(\text{Na}_{0.3}\text{Sr}_{0.7})(\text{Ti}_{0.7}\text{Nb}_{0.3})\text{O}_3$				
atoms	x	y	z	Beq
Na,Sr(1)	0	0	0	0.96(0.093)
Na,Sr(2)	0	0	1/2	0.96(0.093)
Na,Sr(3)	0	1/2	0	0.96(0.093)
Ti,Nb	1/4	1/4	1/4	0.463(0.096)
O(1)	0.257(8)	0.257(8)	0	0.63(0.233)
O(2)	0	0.260(10)	0.258(6)	0.63(0.233)
$(\text{Na}_{0.3}\text{Sr}_{0.7})(\text{Ti}_{0.7}\text{Ta}_{0.3})\text{O}_3$				
atoms	x	y	z	Beq
Na,Sr	0	0	0	0.779(0.24)
Ti,Ta	1/2	1/2	1/2	0.425(0.196)
O	1/2	1/2	0	0.52(0.672)

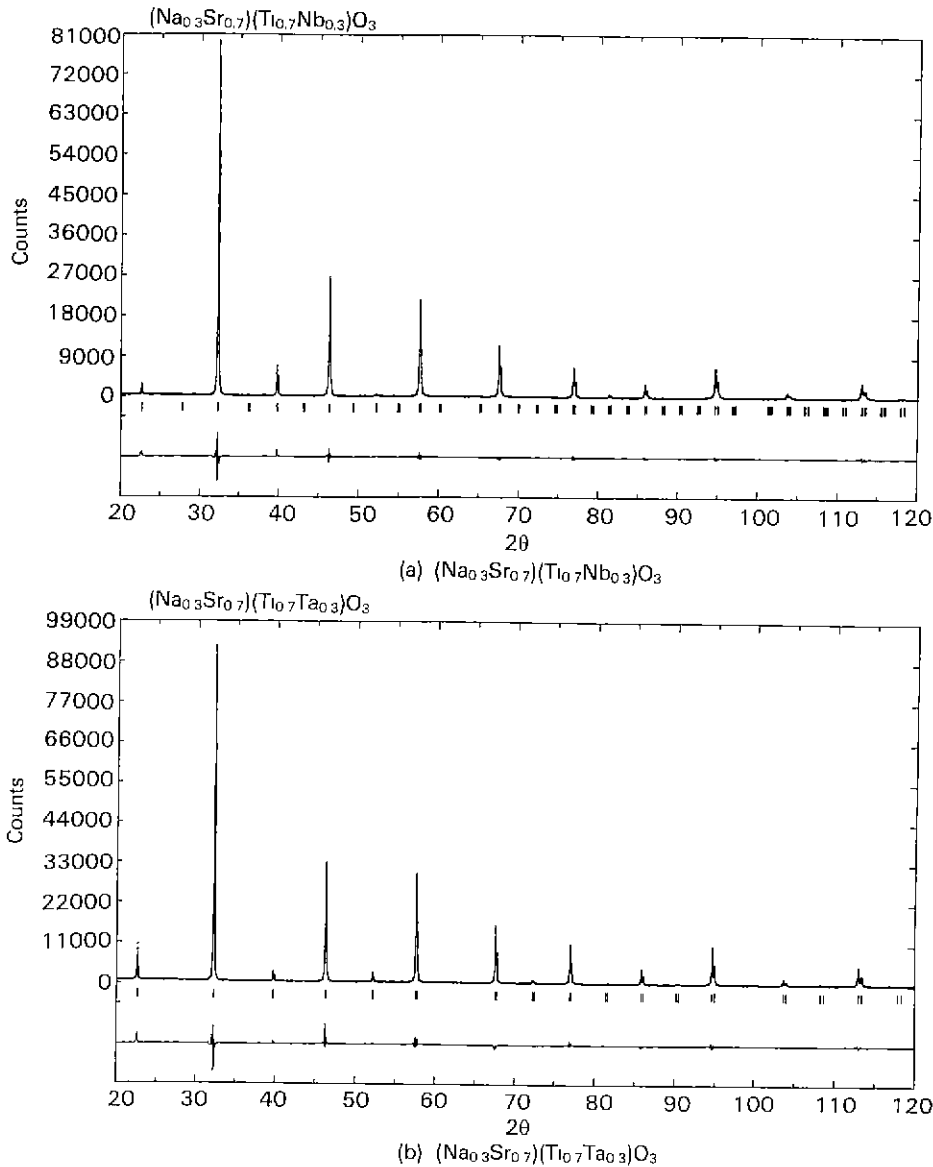


Fig. 1. Rietveld refinement patterns for (a) $(\text{Na}_{0.3}\text{Sr}_{0.7})(\text{Ti}_{0.7}\text{Nb}_{0.3})\text{O}_3$ and (b) $(\text{Na}_{0.3}\text{Sr}_{0.7})(\text{Ti}_{0.7}\text{Ta}_{0.3})\text{O}_3$. · marks are the raw X-ray diffraction data and the overlapped line is the calculated intensities.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

구조가 신뢰할 만한 R-인자치를 나타낸다는 것을 알 수 있었다. 결과로 얻은 R-factors는 $R_{wp}=10.53\%$, $R_p=7.77\%$, $R_e=4.06$, $R_1=2.90\%$ 그리고 $R_f=6.63\%$ 였다. 그 외의 결정학적 자료와 원자 좌표값은 Table 1과 Table 2에 있다. $(\text{Na}_{0.3}\text{Sr}_{0.7})(\text{Ti}_{0.7}\text{Ta}_{0.3})\text{O}_3$ 는 입방정의 단순 페로브스카이트 구조를 갖는다는 것을 X-ray pattern으로부터 알 수 있었으며 Rietveld 해석 결과 공간군이 SrTiO_3 와 같은 $\text{Pm}\bar{3}m$ 이라는 것을 알 수 있었으며, R-factors는

$R_{wp}=8.91$, $R_p=6.65$, $R_e=3.22$, $R_1=5.79$ 그리고 $R_f=4.21$ 이었다. 결정학적 테이타와 원자 좌표는 Table 1과 Table 2에 있다. 이 자료로부터 산소 팔면체의 기울어짐 정도를 $\text{B}(\text{Ti, Nb or Ta})\text{-O-B}(\text{Ti, Nb or Ta})$ 각도로부터 구하면 $(\text{Na}_{0.3}\text{Sr}_{0.7})(\text{Ti}_{0.7}\text{Nb}_{0.3})\text{O}_3$ 의 경우는 175.29° 로 기울어져 있으나 $(\text{Na}_{0.3}\text{Sr}_{0.7})(\text{Ti}_{0.7}\text{Ta}_{0.3})\text{O}_3$ 의 경우는 180° 로서 기울어져 있지 않다는 것을 알 수 있었다. 리트벨트 해석의 계산치, 측정치 그리고 그들 간의 차이를 Fig. 1에

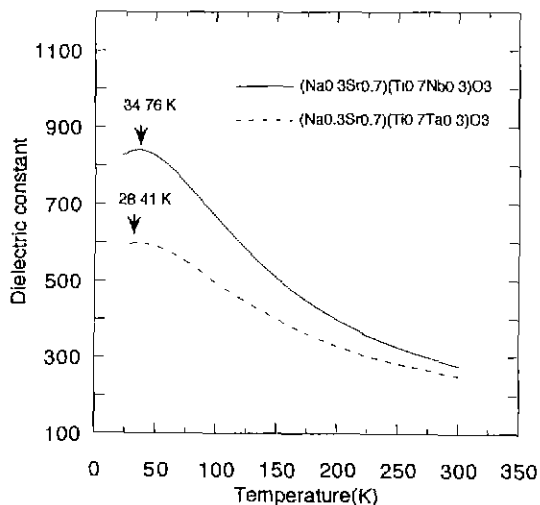


Fig. 2. Dielectric constant as a function of temperature in the system $(\text{Na}_{0.3}\text{Sr}_{0.7})(\text{Ti}_{0.7}\text{M}_{0.3})\text{O}_3$ ($M=\text{Ta},\text{Nb}$).

나타냈다.

이러한 분석 결과로부터 몇가지 사실을 알 수 있었다. 일반적으로 ABO_3 형태의 페로브스카이트 구조를 갖는 재료에 있어서 A자리 이온의 크기가 작아지면 산소 팔면체의 기울어짐 정도가 더 심해진다고 알려져 있으며 이와 같은 사실은 $\text{Na}_{2x-1}\text{Sr}_x\text{Nb}_x\text{O}_6$ 계에서 체계적으로 연구 보고되어 있다⁵⁾. 본 연구에서는 A자리를 차지하는 이온은 같고 B자리 이온이 다른 경우이며 특히 Nb^{5+} 와 Ta^{5+} 는 배위수가 6인 경우 이온 반경이 0.64 \AA 로 같음에도 $(\text{Na}_{0.3}\text{Sr}_{0.7})(\text{Ti}_{0.7}\text{Ta}_{0.3})\text{O}_3$ 는 산소 팔면체가 기울어져 있지 않으나 $(\text{Na}_{0.3}\text{Sr}_{0.7})(\text{Ti}_{0.7}\text{Nb}_{0.3})\text{O}_3$ 의 경우는 산소 팔면체가 기울어져 있다는 점을 알 수 있다. 이는 Nb-O 결합의 경우 양이온의 d 궤도와 산소의 2p 궤도간의 에너지 차이가 Ta-O 경우보다 작고 따라서 공유 결합성이 강하며 이로 인해 π_{NbO} 결합이 강해 산소 팔면체의 기울어짐이 더 심한 것으로 보고되고 있다⁶⁾. 즉 B자리 양이온과 산소 이온의 결합성이 산소팔면체의 기울어짐과 관계가 있다는 것을 확인할 수 있었다.

3.2. 유전 특성

Fig. 2는 300 K에서 22 K까지 온도를 내리면서 측정된 유전율이다. 완만하기는 하지만 $(\text{Na}_{0.3}\text{Sr}_{0.7})(\text{Ti}_{0.7}\text{Nb}_{0.3})\text{O}_3$ 는 34.76 K에서 $(\text{Na}_{0.3}\text{Sr}_{0.7})(\text{Ti}_{0.7}\text{Ta}_{0.3})\text{O}_3$ 는 28.41 K에서 유전율 값의 최대점이 나타나고 있으며 이점을 전후해 결정구조의 변화에 의한 상전이가 생기고 있음을 확인할 수

있었다¹⁰⁾. 즉 $(\text{Na}_{0.3}\text{Sr}_{0.7})(\text{Ti}_{0.7}\text{Nb}_{0.3})\text{O}_3$ 의 경우 결정 구조 해석결과에서도 알 수 있듯이 산소 팔면체의 기울어짐이 $(\text{Na}_{0.3}\text{Sr}_{0.7})(\text{Ti}_{0.7}\text{Ta}_{0.3})\text{O}_3$ 보다 크고 이로 인해 상전이 온도가 높아졌다는 것을 알 수 있었다⁹⁾.

4. 결 론

$(\text{Na}_{0.3}\text{Sr}_{0.7})(\text{Ti}_{0.7}\text{M}_{0.3})\text{O}_3$ ($M=\text{Ta},\text{Nb}$)에 대한 결정 구조 해석 및 유전 특성을 측정하여 본 결과 다음과 같은 사실을 알 수 있었다. $(\text{Na}_{0.3}\text{Sr}_{0.7})(\text{Ti}_{0.7}\text{Nb}_{0.3})\text{O}_3$ 는 산소 팔면체의 기울어짐에 의한 a, b 그리고 c 격자가 각각 2배로 늘어난 초격자 구조를 갖고 있었으며 공간군은 $I4/mmm$ 이었다. $(\text{Na}_{0.3}\text{Sr}_{0.7})(\text{Ti}_{0.7}\text{Ta}_{0.3})\text{O}_3$ 의 경우는 산소 팔면체의 기울어짐이 없었으며 공간군은 $\text{Pm}\bar{3}m$ 이었다. 이와 같이 산소 팔면체의 기울어짐이 다른 이유는 Nb-O 결합의 경우 공유 결합성이 Ta-O 결합보다 커서 π_{NbO} 결합이 강한 것이 그 원인으로 생각되었다. 이와 같은 산소 팔면체의 기울어짐이 상전이 온도에 영향을 미치며 기울어짐이 클 수록 상전이 온도도 높아 진다는 것을 알 수 있었다.

REFERENCES

1. 中平光興, "結晶化學" ch. 8 講談社 (1973).
2. H.T. Chung, J.H. Sohn, M. Itoh and T. Nakamura, "Preparation and characterization of new $(A^{-1}A'^{+2})(B^{+4}B'^{+5})\text{O}_7$ type perovskite structure," *Mat. Res Bull.*, to be submitted.
3. In-Seon Kim, Tetsuro Nakamura, Mitsuru Itoh and Yoshuyuki Inaguma, "Preparation and characterization of new ruthenium compounds with perovskite structure," *Mat. Res Bull.*, **28**, 1029-1039 (1993).
4. 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 rietveld method," *Jpn. J. Appl. Phys.* **32**, 4356-4359 (1993).
5. T. Gaewdang, J.P. Chamiade, P. Gravereau, A. Garcia, C. Fouassier and P. Hagenmeller, "Crystal structure and luminescent properties of indium titanate," *Mat. Res. Bull.*, **28**, 1051-1060 (1993).
6. Scott A. Howard, Jen-Kuan Yau and Harlan U. Anderson, "X-ray powder diffraction structural phase-transition study of $\text{La}(\text{Cr}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{O}_3$ ($x=0$ to 0.25) using the rietveld method of analysis," *Am. Ceram. Soc.*, **75** (6), 1685-87 (1991)
7. F. Izumi, "The rietveld method," chap. 13 ed. by R.A. Young, Oxford University Press, Oxford (1993).
8. Brian Ellis, Jean-Pierre Doumerc, Michel Pouchard

- and Paul Hagenmuller, "A 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).
9. J. Ravez, "Relations between curie temperature and chemical bond in octahedral monodimensional ferroelectrics," *Phase Transitions*, **33**, 53-64 (1991).
10. H.T. Chung and H.G. Kim, "X-ray powder diffraction structural phase-transition study of $(\text{Na}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})(\text{Ti}_{0.3}\text{Nb}_{0.7})\text{O}_3$ using the rietveld method of analysis," *Korean Journal of Materials Research*, submitted.