

Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃계 고용체의 B자리 양이온 질서배열구조

차석배 · 김병국 · 제해준
한국과학기술연구원 재료연구부
(2000년 3월 10일 접수)

Ordering Structures of B-Site Cations in Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-Based Solid Solutions

Seok-Bae Cha, Byung-Kook Kim and Hae-June Je
Materials Science and Technology Division, KIST, Seoul 136-791
(Received March 10, 2000)

초 록

Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃의 Mg²⁺가 20 mol%의 Ni²⁺, Zn²⁺ 및 Cd²⁺으로 치환되고 Pb²⁺가 0~20 mol%의 La³⁺으로 치환된 단일상의 Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃계 고용체, (Pb_{1-x}La_x){(Mg_{0.8}D_{0.2})_{(1+x)/3}Nb_{(2-x)/3}}O₃ (x=0, 0.1, 0.2, D=Ni, Zn, Cd)를 합성하여 이들의 B자리 양이온 질서배열구조를 XRD와 TEM을 이용하여 분석하였다. 그 B자리 양이온 질서배열구조는 다음과 같다. i) B자리 양이온들 (Mg²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺)은 상호 무질서배열을 한다. ii) 이러한 B'자리 양이온들과 B''자리 양이온들 (Nb⁵⁺) 간에는 XRD로는 검출되지 않을 정도의 미소영역 (nano-domain) 내에서 B' 과잉으로 비화학양론적 1:1 질서배열을 한다. iii) 이러한 nano-domain들이 B'' 과잉으로 무질서배열 거동을 보이는 matrix에 분포되어 있다. iv) 위 B' 과잉의 nano-domain과 B'' 과잉의 matrix간에는 전하 불균형이 존재한다. 따라서 Pb²⁺를 치환하여 전자 주개로 작용하는 La³⁺의 첨가에 의해 B자리 양이온의 비화학양론적 1:1 질서배열은 현저히 강화된다. v) 이와 같은 1:1 B자리 양이온 질서배열도는 La³⁺의 첨가량이 동일한 경우 Ni²⁺ < Zn²⁺ < Cd²⁺이 첨가된 고용체의 순으로 증가하여 평균 B'자리 이온반경과 B''자리 이온반경의 차이가 증가할수록 B자리 양이온들의 질서배열도가 증가한다.

ABSTRACT

Single phase Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-based solid solutions, the Mg²⁺ of which are replaced by 20 mol% of Ni²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺, and the Pb²⁺ of which are replaced by 0~20 mol% of La³⁺, were synthesized and their ordering structures of B-site cations were investigated by XRD and TEM. The B'-site cations (Mg²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺) are disordered while these B'-site cations and the B''-site cations (Nb⁵⁺) are nonstoichiometrically 1:1 ordered within the ordered nano-domains dispersed in the Nb⁵⁺-rich disordered matrix. The charge imbalance between the B'-rich ordered nano-domains and the B''-rich disordered matrix are compensated by the doping of electron donor such as La³⁺, which enhances the degree of nonstoichiometric 1:1 ordering. For a given La³⁺ content, the degree of nonstoichiometric 1:1 ordering increases as the average ionic size difference between the B'- and B''-site cations increases, Ni²⁺ < Zn²⁺ < Cd²⁺.

Key words : 1:1 ordering, Lead-based complex perovskite, Solid solution, Ionic radius difference, Relaxor

1. 서 론

Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃은 넓은 온도범위에서 큰 유전율을 가지며, 주파수가 증가함에 따라 유전율 최고온도 (temperature of maximum dielectric constant)가 고온쪽으로 이동하며 유전율도 감소하는 유전완화 (dielectric relaxation) 현상을 보이는 전형적인 완화형 강유전체 (relaxor ferroelectrics)로, 1950년대 후반에 Smolenskii 등에 의해 최초로 합성된 이후¹⁾ 전세계적으로 방대한 양의 연구가 진행되어 왔다. 이와 같은 완화형 강유전특성의 발현기구는 명확히 밝혀진 바 없지만 Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃, Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O₃, Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃, Pb(Cd_{1/3}Nb_{2/3})O₃ 등과 같은 Pb(B'_{1/3}Nb_{2/3})O₃계 완화형 강유전체가 예외 없이 XRD로는 검출되지 않을 정도의 단거리

영역에서 B자리 양이온들이 비화학양론적 1:1 질서배열구조를 갖는다는 사실로부터 완화형 강유전특성의 발현기구는 B자리 양이온들의 질서배열구조와 밀접한 관계가 있는 것으로 믿어지고 있다.²⁾

Pb(B'_{1/3}Nb_{2/3})O₃의 B자리 양이온 질서배열구조는 B'²⁺와 Nb⁵⁺가 단거리 영역에서 비화학양론적 1:1 질서배열을 하고 있는 nano-domain들이 B'²⁺와 Nb⁵⁺가 무질서배열을 하고 있는 matrix 상에 분포하는 것으로 이해되고 있다. 순수한 Pb(B'_{1/3}Nb_{2/3})O₃에서는 B'²⁺ 과잉인 nano-domain들과 Nb⁵⁺ 과잉인 matrix간의 전하 불균형으로 인하여 2~5 nm 크기의 미소영역에서만 B'²⁺와 Nb⁵⁺의 비화학양론적 1:1 질서배열이 가능하지만 Pb²⁺를 치환하여 전자 주개로 작용하는 La³⁺, Nd³⁺, Sm³⁺ 등과 같은 3가의 희토류 원소를 첨가하면

전하 불균형이 완화되어 B^{2+} 와 Nb^{5+} 의 비화학양론적 1:1 질서배열은 현저히 강화된다.^{3,4)}

하지만 이러한 B자리 양이온 질서배열구조는 $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 을 중심으로 한 $Pb(B'_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 단체에 대해서만 밝혀졌을 뿐 $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 의 Mg^{2+} 가 Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} 등으로 치환된 $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 계 고용체의 B자리 양이온 질서배열구조, 즉 B자리 양이온들이 단거리 영역에서 비화학양론적 1:1 질서배열을 하는 두 $Pb(B'_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 들이 고용체를 형성하였을 때의 B자리 양이온 질서배열구조에 대해서는 연구된 바 없다.

따라서 본 연구에서는 $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 과 같이 $Pb(B'_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 의 일반식을 가지며 B자리 양이온들이 단거리 영역에서 비화학양론적 1:1 질서배열 거동을 보인다고 보고된 $Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$, $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$, $Pb(Cd_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 등이 $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 과 형성한 $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ - $Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$, $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ - $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 및 $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ - $Pb(Cd_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 고용체 및 이들의 Pb^{2+} 가 La^{3+} 으로 부분 치환된 $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 계 고용체들을 합성한 후 XRD와 TEM 분석을 행함으로써 $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 계 고용체의 B자리 양이온 질서배열구조를 밝히고자 한다.

2. 실험방법

본 연구에서 채택한 조성은 $(Pb_{1-x}La_x)(Mg_{0.8}D_{0.2})_{(1-x)/3}Nb_{(2-x)/3}O_3$ ($x=0, 0.1, 0.2, D=Ni, Zn, Cd$)이다. 순도 99.9% 이상의 PbO , MgO , NiO , ZnO , CdO , Nb_2O_5 , La_2O_3

등을 출발물질로 하여 columbite precursor방법⁵⁾에 의해 먼저 MgO , NiO , ZnO , CdO , Nb_2O_5 등을 조성대로 칭량, 혼합하여 2-propanol을 분산매로 12시간 불밀링, 건조하고 1000°C에서 4시간 하소하였다. 이 Mg-Nb-O precursor 분말에 La_2O_3 를 조성대로 칭량, 혼합하여 다시 12시간 불밀링, 건조하고 900~950°C에서 2시간 하소하였다. 하소한 분말을 다시 12시간 불밀링한 후 700 Kg/cm²의 압력으로 일축가압성형, 1000 Kg/cm²의 압력으로 정수압성형하여 연마된 알루미늄 도가니 내, 1100~1150°C에서 2시간 소결하였다. (이론밀도의 90~94%)

소결된 시편을 X-ray diffractometer (PW1820, Philips, Netherlands)의 $CuK\alpha$ 선과 graphite monochromator를 사용하여 0.02°/sec의 scan speed로 XRD패턴을 측정하였고, 이온밀링하여 TEM (JEM 200CX, JEOL, Japan)으로 제한시야회절패턴과 암시야상을 관찰하였다. (160 kV)

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 계 고용체들의 XRD패턴이다. $2\theta=28\sim29^\circ$ 에서 주회절선이 존재하는 pyrochlore상이 생성되지 않았음을 알 수 있다. La^{3+} 이 첨가되지 않았을 때에는 모두 입방정 perovskite구조에 의한 기본 회절선 (fundamental reflection)만이 검출되지만 La^{3+} 이 20 mol% 첨가된 경우에는 기본 회절선들 외에 화살표로 표시한 ($h/2 k/2 l/2$) (h, k, l 모두 홀수) 초격자 회절선 (superlattice reflection)이 명확히 관찰된다. Cd^{2+} 이 첨가된 $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 계 고

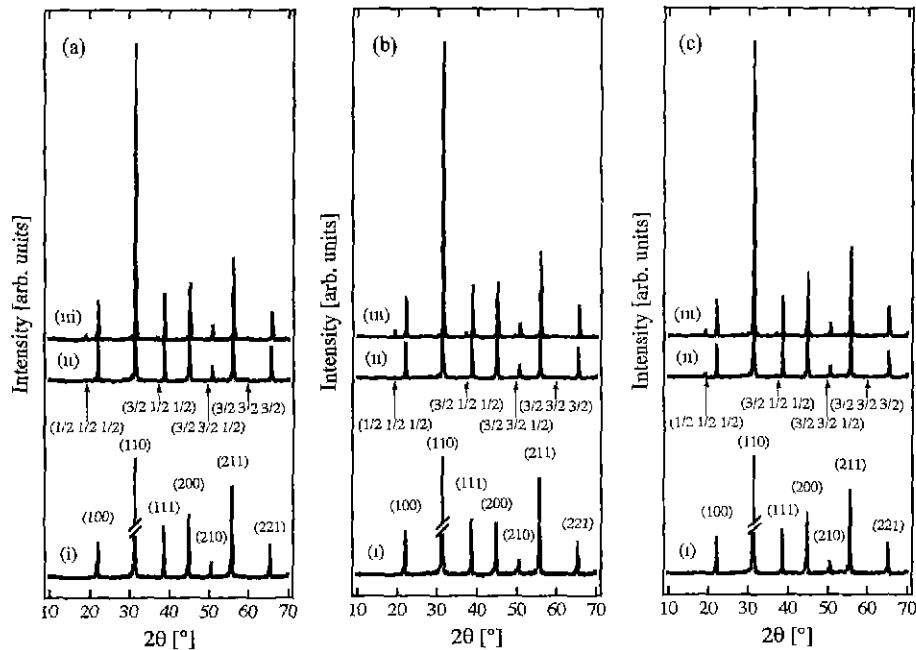


Fig. 1. XRD patterns of (i) undoped, (ii) 10 mol% La^{3+} -doped, and (iii) 20 mol% La^{3+} -doped $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ modified by 20 mol% of (a) Ni, (b) Zn, and (c) Cd.

용체의 경우에는 La³⁺이 10 mol% 첨가되었을 때에도 미약하나마 초격자 회절선이 관찰된다. 이러한 초격자 회절선은 B자리 양이온들의 1:1 질서배열에 따라 단위포의 체적이 8 배로 증가함에 기인하는 것으로, Ni²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺ 등이 첨가된 Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃계 고용체들도 Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃과 마찬가지로 전자 주계의 역할을 하는 La³⁺의 첨가에 의해 B자리 양이온들의 1:1 질서배열이 강화됨을 알 수 있다. 또, 이러한 전자 주계의 첨가에 따른 1:1 질서배열의 강화는 Ni²⁺이나 Zn²⁺가 첨가된 경우보다 Cd²⁺이 첨가된 Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃계 고용체에서 현저함을 알 수 있다.

Fig. 2는 Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃계 고용체들의 TEM 제한시야 회절패턴이다. 모든 경우에 입방정 perovskite구조에 의한 기본 회절점 (fundamental reflection spot) 외에 B자리 양이온들의 1:1 질서배열에 의한 (h/2 k/2 l/2) (h, k, l 모두 홀수) 초격자 회절점 (superlattice reflection spot)이 검출되며, La³⁺ 첨가량이 증가함에 따라 기본 회절점에 대한 초격자 회절점의 상대적인 강도가 현저히 증가한다.

Fig. 3은 Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃계 고용체들의 TEM 암시야상이다. La³⁺이 첨가되지 않은 경우에는 ordered domain이 관찰되지 않지만, La³⁺ 첨가량이 10 mol%일 때에는 Ni²⁺, Zn²⁺ 및 Cd²⁺이 첨가된 Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃계 고용체에서 각각 7, 30 및 >70 nm 크기의 ordered domain이 명확히 관찰되고 La³⁺ 첨가량이 20 mol%일 때에는 Ni²⁺, Zn²⁺ 및 Cd²⁺이 첨가된 Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃계 고용체에서 모두 >150 nm 크기의 ordered domain과 뚜렷한 반상경계 (antiphase boundary)가 관찰된다.

이상의 XRD 및 TEM 결과들로부터 Ni²⁺, Zn²⁺ 및 Cd²⁺이 첨가된 Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃계 고용체들의 B자리 양이온들은 XRD로는 검출되지 않을 정도의 단거리 영역에서 1:1 질서배열 거동을 보이며, 이러한 B자리 양이온들의 비화학양론적 1:1 질서배열은 La³⁺ 첨가량이 증가함에 따라 현저히 강화됨을 알 수 있다.

위의 Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃계 고용체에서 가능한 B자리 양이온의 1:1 질서배열구조는 다음의 두 가지 경우로 생각할 수

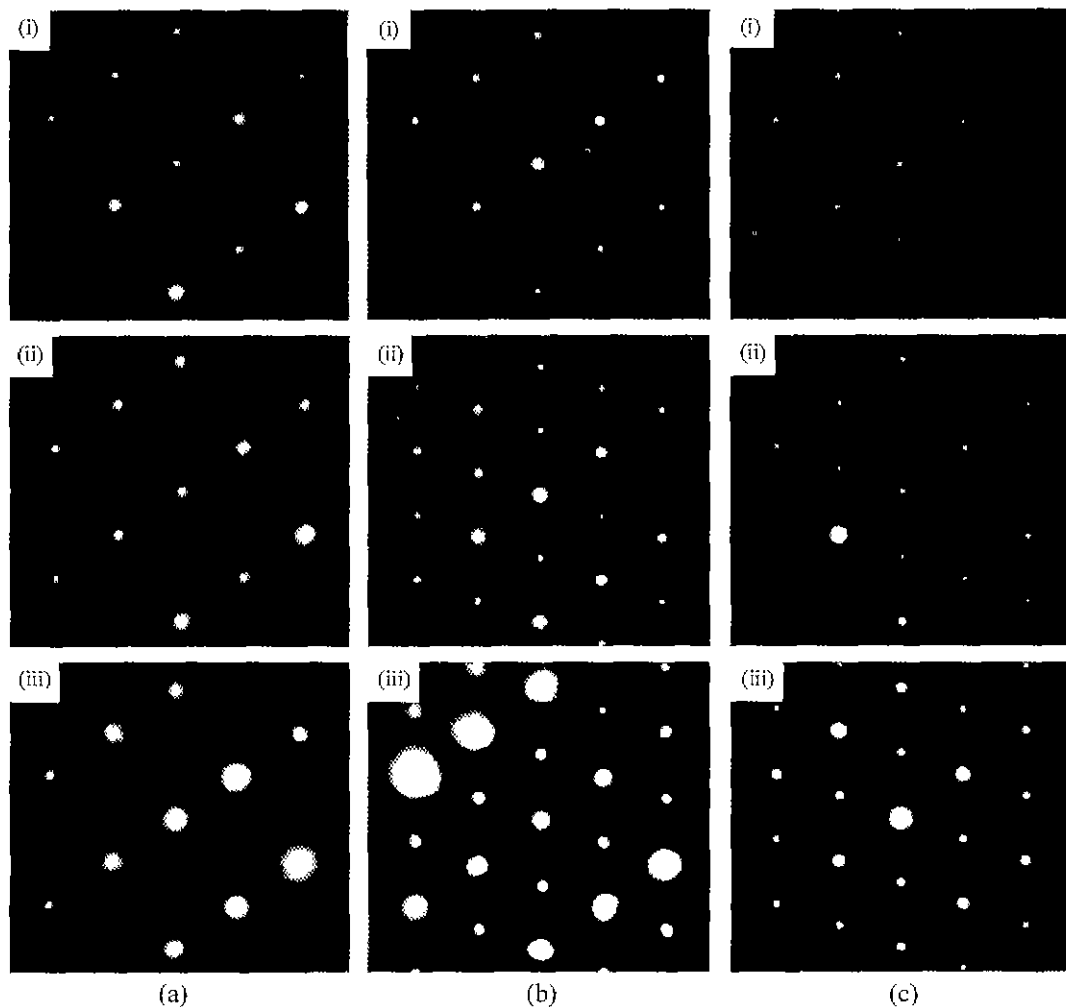


Fig. 2. TEM (110) reciprocal lattice plane selected area diffraction patterns of (i) undoped, (ii) 10 mol% La³⁺-doped, and (iii) 20 mol% La³⁺-doped Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ modified by 20 mol% of (a) Ni, (b) Zn, and (c) Cd.

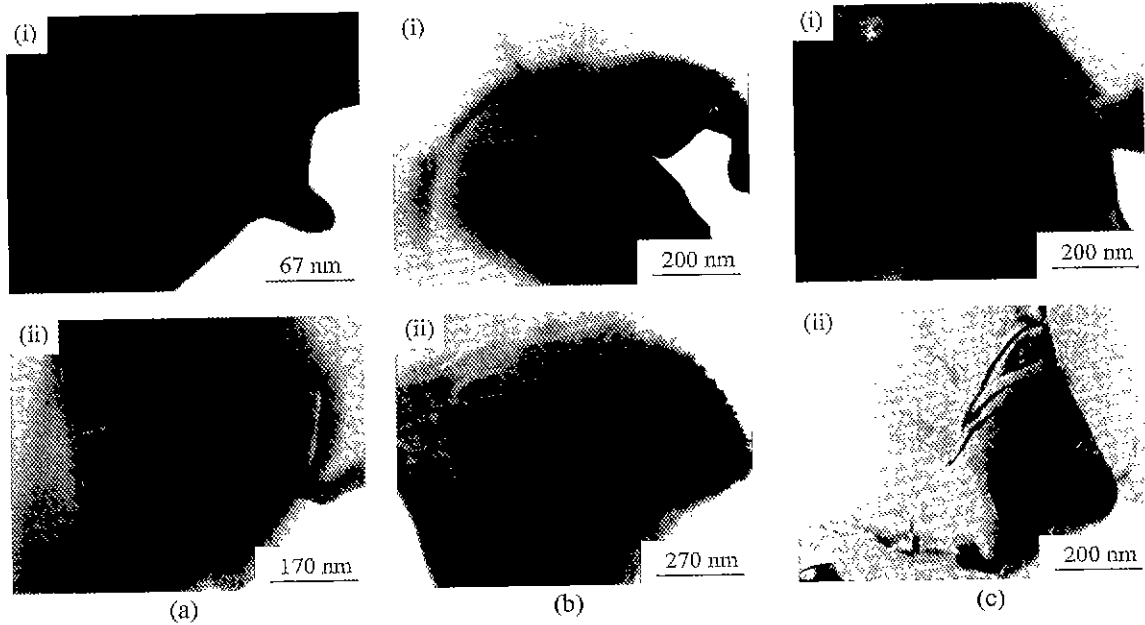


Fig. 3. TEM dark-field images of (i) 10 mol% La³⁺-doped and (ii) 20 mol% La³⁺-doped Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ modified by 20 mol% of (a) Ni, (b) Zn, and (c) Cd.

있다. 첫 번째는 Pb(B'_{1/3}B''_{2/3})O₃ 구조에서 B'자리 양이온인 Mg²⁺와 또 다른 B'자리 양이온인 Ni²⁺, Zn²⁺ 및 Cd²⁺간에 1:1 질서배열을 하며 이 B'자리 양이온들과 B''자리 양이온인 Nb⁵⁺는 상호 무질서배열을 하는 경우 (1:1 B'자리 질서배열)이며, 두 번째는 B'자리 양이온들은 상호 무질서배열을 하며 이 무질서배열 거동을 보이는 B'자리 양이온들과 B''자리 양이온인 Nb⁵⁺간에 1:1 질서배열을 하는 경우 (1:1 B'-B'' 질서배열)이다. 이하에서 각각의 경우에 대해 고찰한다.

X선 회절강도는 다음과 같이 주어진다.⁶⁾

$$I = |F|^2 p L e^{-2M} \quad (1)$$

여기서 F는 구조인자 (structure factor), p는 다중인자 (multiplicity factor), L은 Lorentz-polarization factor ((1+cos²2θ)/(sin²θcosθ), θ : Bragg angle), e^{-2M}은 온도인자 (temperature factor)이다. Ni²⁺, Zn²⁺ 및 Cd²⁺이 첨가된 Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃계 고용체에 대한 기본회절선의 구조인자 (F_f) 및 전술한 두 가지의 B자리 양이온 1:1 질서배열구조에 대한 초격자회절선의 구조인자 (F_{s,B'} 및 F_{s,B'-B''})는 각각 다음과 같이 주어진다.⁷⁾

$$F_f = 2[f_B^* + e^{i\pi(h+k+l)} f_A^* + \{e^{i\pi h} + e^{i\pi k} + e^{i\pi l}\} f_0] \quad (2)$$

$$F_{s,B'} \text{ for 1:1 B'-site ordering } (F_{s,B'}) = S(f_{Mg} - f_B) \quad (3)$$

$$F_{s,B'-B''} \text{ for 1:1 B'-B'' ordering } (F_{s,B'-B''}) = S(f_{Nb} - f_B^*) \quad (4)$$

여기서 D는 Ni, Zn, Cd이고 f_X는 X원자의 원자산란인자

(atomic scattering factor), f_Y*는 Y자리 원자들의 평균 원자산란인자, S는 질서배열인자 (Bragg and Williams long-range order parameter)이다.

A(B'B'')O₃에서 가능한 1:1 질서배열인자의 최대값, S_{max}는 질서배열거동을 보이는 두 양이온의 조성비에 의해 결정된다. 즉, 두 양이온의 조성비가 정확히 1일 경우에만 완전한 1:1 장거리 질서배열, 즉 S=1의 조건을 만족시킬 수 있다. (화학양론적 1:1 질서배열). 그러나, 두 양이온의 조성비가 정확히 1이 아닐 경우에도 1:1 질서배열에 필요한 충분한 구동력이 제공된다면 부분적으로 1:1 질서배열할 수 있으며 (비화학양론적 1:1 질서배열), 이 때의 가능한 1:1 질서배열인자의 최대값, S_{max}는 그 조성비에 의해 제한을 받는다. 첫 번째 경우, 즉 Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃계 고용체의 B자리 양이온들이 1:1 B'자리 질서배열을 하는 경우 가능한 1:1 질서배열인자의 최대값, S_{max,B'}은 다음과 같은 식으로 나타낼 수 있다.

$$S_{max,B'} = 2[D]/([D] + [Mg^{2+}]) \quad (5)$$

여기서 D는 Ni, Zn, Cd이고 [X]는 X원자의 농도이다. 두 번째 경우, 즉 위 고용체들의 B자리 양이온들이 1:1 B'-B'' 질서배열 거동을 보이는 경우 가능한 1:1 질서배열인자의 최대값, S_{max,B'-B''}은 다음과 같은 식으로 나타낼 수 있다.

$$S_{max,B'-B''} = 2[B']/([B'] + [B'']) \quad (6)$$

여기서 [B']와 [B'']는 각각 고용체 내의 B'자리 및 B''자리 양이온들의 농도이다.

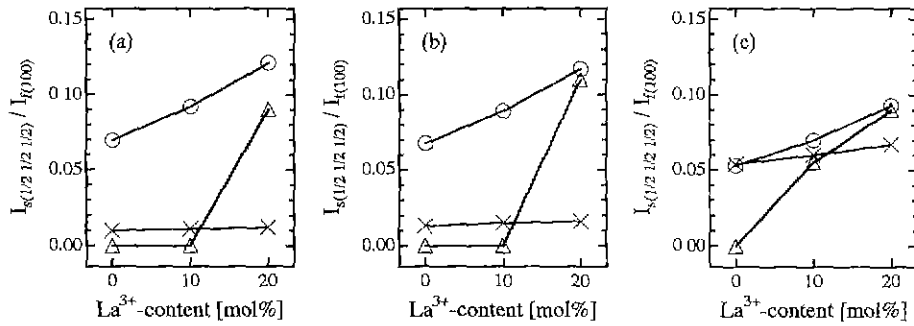


Fig. 4. Intensity ratios of ($\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$) superlattice reflections and (100) fundamental reflections in the La³⁺-doped Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ modified by 20 mol% of (a) Ni, (b) Zn, and (c) Cd. ○ : $(I_{s(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})}/I_{r(100)})_{cal,B'-B''}$, × : $(I_{s(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})}/I_{r(100)})_{cal,B}$, △ : $(I_{s(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})}/I_{r(100)})_{exp}$.

따라서 위의 식 (5)와 식 (6)으로부터 Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ 계 고용체에 대해 S_{max,B'}과 S_{max,B'-B''}을 구하고 이를 제반 변수와 함께 식(1)~식(4)에 대입하면 B자리 양이온들이 최대 S값을 가지고 1:1 B'자리 질서배열을 하는 경우의 ($\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$) 초격자 회절선과 (100) 기본 회절선의 강도비, $(I_{s(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})}/I_{r(100)})_{cal,B}$ 및 최대 S값을 가지고 1:1 B'-B'' 질서배열을 하는 경우의 강도비, $(I_{s(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})}/I_{r(100)})_{cal,B'-B''}$ 을 계산할 수 있다.

Fig. 4에 Ni²⁺, Zn²⁺ 및 Cd²⁺이 첨가된 Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃계 고용체들에 대해 위의 방법으로 계산된 $(I_{s(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})}/I_{r(100)})_{cal,B}$ 과 $(I_{s(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})}/I_{r(100)})_{cal,B'-B''}$ 및 실제 XRD패턴으로부터 실험적으로 측정된 $(I_{s(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})}/I_{r(100)})_{exp}$ 을 도식화하였다. $(I_{s(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})}/I_{r(100)})_{exp}$ 는 $(I_{s(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})}/I_{r(100)})_{cal,B'-B''}$ 보다 항상 작은 값을 갖지만 La³⁺ 첨가량이 20 mol%일 경우 $(I_{s(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})}/I_{r(100)})_{cal,B}$ 보다 현저하게 큰 값을 갖는다. 이는 실제 Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃계 고용체들의 B자리 양이온들이 1:1 B'자리 질서배열을 할 경우 이론적으로 가능한 1:1 질서배열인자의 최대값, S_{max}보다 훨씬 큰 값을 가지고 질서배열하고 있음을 의미하므로 1:1 B'자리 질서배열 모델은 부적절하다. 따라서 Ni²⁺, Zn²⁺ 및 Cd²⁺이 첨가된 Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃계 고용체들의 B자리 양이온 질서배열구조는 두 번째 경우인 1:1 B'-B'' 질서배열, 즉 B'자리 양이온들은 상호 무질서배열을 하며 이 무질서배열 거동을 보이는 B'자리 양이온들과 B''자리 양이온인 Nb⁵⁺간에 1:1 질서배열을 하는 것이라고 결론지을 수 있다.

한편, 다음 식 (7)로부터 Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃계 고용체들의 실제 1:1 B'-B'' 질서배열인자, S_{exp}를 구할 수 있다. (Table 1)

$$(I_{s(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})}/I_{r(100)})_{exp} / (I_{s(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})}/I_{r(100)})_{cal,B'-B''} = S_{exp}^2 / S_{max,B'-B''}^2 \quad (7)$$

Table 1 및 Fig. 2~3으로부터 Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃계 고용체의 Pb²⁺를 La³⁺으로 치환함에 따라 1:1 B'-B'' 질서배열은 현저히 강화됨을 알 수 있다. 이는 다음과 같은 전하 보상 효과의 관점에서 해석될 수 있다. 즉, 순수한 Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃에서와 마찬가지로 Ni²⁺, Zn²⁺ 및 Cd²⁺이 첨가된 Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃계 고용체에서도 La³⁺이 전자 주계의 역할을

Table 1. Long-Range Order Parameters (S_{exp}) Experimentally Determined from the XRD Patterns of (Pb_{1-x}La_x){(Mg_{0.8}D_{0.2})_{(1+x)/3}Nb_{(2-x)/3}}O₃ Solid Solutions

x \ D	Ni	Zn	Cd
0	0	0	0
0.1	0	0	0.650
0.2	0.689	0.775	0.789

함으로써, B' 과잉으로 미소영역에서 1:1 B'-B'' 질서배열구조를 갖는 ordered domain과 B'' 과잉으로 무질서배열구조를 갖는 matrix 간의 전하 불균형이 완화되어 전체적인 B자리 양이온의 비화학적 1:1 질서배열이 강화된다.

1:1 B'-B'' 질서배열로 인한 초격자 회절선의 강도는 식 (1)과 같이 그 초격자 회절선에 대한 구조인자의 제곱에 비례하며, 그 구조인자는 식 (4)와 같이 평균 B'자리 원자와 B''자리 원자의 원자산란인자 차이와 질서배열인자, S의 곱으로 주어진다. 따라서 평균 B'자리 원자와 B''자리 원자의 원자산란인자 차이 또는 질서배열인자, S가 커질수록 고용체의 XRD패턴에서 검출되는 초격자 회절선의 강도는 증가한다. 질서배열인자, S가 동일하다면 고용체들의 XRD패턴들에서 검출되는 초격자 회절선의 강도는 평균 B'자리 원자와 B''자리 원자의 원자산란인자 차이 ($f_{Nb} - f_{B''}$)의 제곱에 비례한다.

본 연구에서 채택한 조성, (Pb_{1-x}La_x){(Mg_{0.8}D_{0.2})_{(1+x)/3}Nb_{(2-x)/3}}O₃ (x=0, 0.1, 0.2)의 평균 B'자리 원자와 B''자리 원자의 원자산란인자 차이 ($f_{Nb} - f_{B''}$)는 Ni²⁺, Zn²⁺ 및 Cd²⁺이 첨가된 Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃계 고용체에 대해 각각 23.8, 23.4, 20.1이므로⁸⁾ 질서배열인자, S가 동일하다면 XRD패턴에서 검출되는 초격자 회절선의 강도는 Ni²⁺>Zn²⁺>Cd²⁺이 첨가된 순으로 강해야 한다. 그러나 Table 1과 같이 La³⁺이 10 mol% 첨가된 경우 XRD패턴에서 초격자 회절선은 Cd²⁺이 첨가된 경우에만 관찰되고 TEM 암시야상에서 관찰되는 ordered domain의 크기도 Ni²⁺, Zn²⁺ 및 Cd²⁺이 첨가된 경우 각각 7, 30 및 >70 nm로 오히려 Cd²⁺이 첨가된

경우 가장 질서배열이 촉진되며, La^{3+} 이 20 mol% 첨가된 경우에도 질서배열인자, S는 $\text{Ni}^{2+} < \text{Zn}^{2+} < \text{Cd}^{2+}$ 의 순으로 증가한다. 평균 B자리 원자와 B"자리 원자의 원자산란인자 차이 ($f_{\text{Nb}} - f_{\text{B}^*}$)는 $\text{Ni}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$ 임에도 불구하고 실제 질서배열은 $\text{Ni}^{2+} < \text{Zn}^{2+} < \text{Cd}^{2+}$ 의 순으로 촉진됨을 알 수 있다.

Nb^{5+} , Ni^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} 및 Cd^{2+} 의 유효이온반경은 각각 0.64, 0.69, 0.72, 0.74 및 0.95 Å으로,⁹⁾ 본 연구에서 채택한 조성 ($\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x$){ $(\text{Mg}_{0.8}\text{D}_{0.2})_{(1+x)/3}\text{Nb}_{(2-x)/3}$ } O_3 ($x=0, 0.1, 0.2$)의 B자리 원자의 평균이온반경은 Ni^{2+} , Zn^{2+} 및 Cd^{2+} 이 첨가된 경우에 대해 각각 0.71, 0.72 및 0.77 Å이며 B"자리 원자의 평균이온반경은 0.64 Å이다. B'자리 원자와 B"자리 원자의 평균이온반경 차이는 $\text{Ni}^{2+} < \text{Zn}^{2+} < \text{Cd}^{2+}$ 의 순으로 증가한다. 즉, Ni^{2+} , Zn^{2+} 및 Cd^{2+} 이 첨가된 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 계 고용체에서 B'자리 원자와 B"자리 원자의 평균이온반경 차이가 클수록 질서배열이 촉진됨을 알 수 있다. 이는 Pb^{2+} 의 lone pair electron으로 인하여 B'자리와 B"자리 원자의 평균이온반경 차이가 클수록 Pb^{2+} 는 이온반경이 큰 B'자리 양이온에 붙어 PbO_3 pyramid를 형성하려는 경향이 강해지며 따라서 $\langle 111 \rangle$ 방향으로 " Pb^{2+} 큰 B'자리 양이온- Pb^{2+} 작은 B"자리 양이온" chain이 늘어서는 질서배열이 구현된다는 lone pair electron model로 설명될 수 있다.¹⁰⁾

4. 결 론

Ni^{2+} , Zn^{2+} 및 Cd^{2+} 이 첨가된 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 계 고용체들의 B자리 양이온 질서배열구조는 다음과 같다. i) B'자리 양이온들 (Mg^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+})은 상호 무질서배열을 한다. ii) 이러한 B'자리 양이온들과 B"자리 양이온들 (Nb^{5+}) 간에는 XRD로는 검출되지 않을 정도의 미소영역 (nano-domain) 내에서 B' 과잉으로 비화학양론적 1:1 질서배열을 한다. iii) 이러한 nano-domain들이 B" 과잉으로 무질서배열 거동을 보이는 matrix에 분포되어 있다. iv) 위 B' 과잉의 nano-domain과 B" 과잉의 matrix간에는 전하 불균형이 존

재한다. 따라서 Pb^{2+} 를 치환하여 전자 주개로 작용하는 La^{3+} 의 첨가에 의해 B자리 양이온의 비화학양론적 1:1 질서배열은 현저히 강화된다. v) 이와 같은 1:1 B자리 양이온 질서배열도는 La^{3+} 의 첨가량이 동일한 경우 $\text{Ni}^{2+} < \text{Zn}^{2+} < \text{Cd}^{2+}$ 이 첨가된 고용체의 순으로 증가하여 평균 B'자리 이온반경과 B"자리 이온반경의 차이가 증가할수록 B자리 양이온들의 질서배열도가 증가한다.

REFERENCES

1. G. A. Smolenskii, V. A. Isupov, A. I. Agranovskaya and S. N. Popov, "Ferroelectrics with Diffuse Phase Transitions," *Sov. Phys. Solid State*, **2**(11), 2584-94 (1961).
2. C. A. Randall and A. S. Bhalla, "Nanostructural-Property Relations in Complex Lead Perovskites," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **29**(2), 327-33 (1990).
3. 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), 593-8 (1989).
4. L.-J. Lin and T.-B. Wu, "Ordering Behavior of $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ Ceramics with A-Site Substitution," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**(5), 1253-56 (1990).
5. S. L. Swartz and T. R. Shroul, "Fabrication of Perovskite $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$," *Mater. Res. Bull.*, **17**(10), 1245-50 (1982).
6. B. D. Cullity, *Elements of X-ray Diffraction*. Addison-Wesley, Reading, MA (1978).
7. B. E. Warren, *X-ray Diffraction*. Addison-Wesley, Reading, MA (1969).
8. *International Tables for X-ray Crystallography*; Vol. IV. Revised and Supplementary Tables, published for the International Union of Crystallography, Kynoch Press, Birmingham, England (1974).
9. R. D. Shannon, "Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides," *Acta Cryst.*, **A32**, 751-67 (1976).
10. I.-W. Chen, P. Li and Y. Wang, "Structural Origin of Relaxor Perovskites," *J. Phys. Chem. Solids*, **57**(10), 1525-36 (1996).