

전자 주게가 첨가된 완화형 강유전체 $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 의 B자리 양이온 질서배열구조

차석배 · 김병국 · 제해준
한국과학기술연구원 재료연구부

B-Site Cationic Ordering Structures of Donor-Doped Relaxor Ferroelectric $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$

Seok-Bae Cha, Byung-Kook Kim and Hae-June Je

Materials Science and Technology Division, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 136-791

(2000년 3월 8일 받음, 2000년 6월 1일 최종수정본 받음)

초 록 $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 의 Pb^{2+} 자리에 치환되어 전자 주게 역할을 하는 La^{3+} , Pr^{3+4+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} 등이 10 mol% 첨가된 단일상의 $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 소결체를 합성하여 이들의 B자리 양이온 질서배열구조를 XRD와 TEM을 이용하여 분석하였다. 전자 주게가 첨가되지 않았을 때에는 XRD 패턴에서 공간군 $Pm3m$ 에 해당하는 기본 회절선(fundamental reflection)만 검출되었으나 전자 주게가 첨가된 경우에는 Mg^{2+} 와 Nb^{5+} 의 1:1 질서배열로 인하여 단위포의 체적이 8배가 되어 ($h/2$ $k/2$ $l/2$) (h, k, l 모두 홀수) 초격자 회절선(superlattice reflection)이 검출되었다. TEM 제한시야회절패턴(selected area diffraction pattern)에서는 전자 주게의 첨가 여부에 관계없이 초격자 회절점이 검출되었으나 전자 주게가 첨가된 경우에 기본 회절점에 대한 초격자 반사점의 상대적인 강도가 현저히 증가하였다. TEM 암시야상(dark field image)에서는 전자 주게가 첨가되었을 때에만 반상경계(antiphase boundary)가 관찰되었다. 이로부터 전자 주게인 La^{3+} , Pr^{3+4+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} 등이 Pb^{2+} 를 치환함에 따라 $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 의 B자리 양이온 1:1 질서배열이 강화됨을 실험적으로 증명하였다. 얻어진 결과는 전하보상기구에 근거하여 해석하였다.

Abstract Single phase $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ ceramics doped by 10 mol% of electron donors such as La^{3+} , Pr^{3+4+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , were synthesized and their B-site cationic ordering structures were investigated by XRD and TEM. In the XRD patterns, only fundamental reflections were observed for the undoped $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$, while the ($h/2$ $k/2$ $l/2$) (h, k, l all odd) superlattice reflections resulting from the 1:1 ordering induced unit cell doubling were also observed for the donor-doped $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$. In the TEM selected area diffraction patterns, the ($h/2$ $k/2$ $l/2$) (h, k, l all odd) superlattice reflection spots as well as the fundamental reflection spots were observed for all the samples, but the relative intensities of the superlattice reflection spots to the fundamental reflection spots were significantly enhanced by the donor-doping. In the TEM dark-field images, antiphase boundaries were observed only for the donor-doped $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$. It was therefore experimentally verified that doping by electron donors such as La^{3+} , Pr^{3+4+} , Nd^{3+} , and Sm^{3+} , enhances the B-site cationic 1:1 ordering in $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$. These experimental results were interpreted in terms of the charge compensation mechanism.

Key words : ordering, relaxor, $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$, donor-doping, XRD, TEM

1. 서 론

$Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 은 넓은 온도범위에서 완만한 상전이를 하고 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 $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$, $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$, $Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$, $Pb(Cd_{1/3}$

$Nb_{2/3})O_3$ 등과 같은 $Pb(B'_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 계 완화형 강유전체는 예외 없이 XRD로는 검출되지 않을 정도의 단거리 영역에서 B자리 양이온들이 비화학양론적 1:1 질서배열구조를 갖는다는 사실로부터 완화형 강유전특성의 발현기구는 B자리 양이온의 단거리 질서배열과 밀접한 관계가 있는 것으로 믿어지고 있다.²⁾

La^{3+} 및 Nd^{3+} 의 첨가에 의해 $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 의 비화학양론적 1:1 질서배열이 강화됨이 밝혀졌다.^{3,4)} 이는 3가 양이온이 Pb^{2+} 를 치환하여 전자 주게로 작용함으로써 Mg 과잉으로 1:1 질서배열구조를 갖는 nano-domain들과 Nb 과잉으로 무질서배열구조를 갖는 matrix간의 전하 불균형을 완화시킴에 따른 것으로 이해되고 있다. (전하보상

기구, charge compensatin mechanism) 그러나, $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 에서 La^{3+} 와 Nd^{3+} 를 제외한 다른 3가 양이온의 첨가효과에 대해선 아직 보고된 바가 없고, Nd^{3+} 첨가의 경우에 대해서도 XRD에 의한 질서배열구조만이 보고되어 있을 뿐이다. 따라서 본 연구에서는 $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 의 Pb^{2+} 자리에 치환되어 전자 주계 역할을 하는 La^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} 등이 0~10 mol% 첨가된 단일상의 $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 소결체를 합성하여 이들의 B자리 양이온 질서배열구조를 XRD와 TEM을 이용하여 분석함으로써 $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 의 B자리 양이온 질서배열구조에 미치는 전자 주계 La^{3+} 및 Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} 등의 첨가영향에 대해 비교 고찰하고자 한다.

2. 실험 방법

본 연구에서 채택한 조성은 $Pb_{1-x}D_x(Mg_{(1+x)/3}Nb_{(2-x)/3})O_3$ ($x = 0, 0.1, D = La, Pr, Nd, Sm$)이다. 순도 99.9% 이상의 PbO , MgO , Nb_2O_5 , La_2O_3 , Pr_6O_{11} , Nd_2O_3 , Sm_2O_3 등을 출발물질로 하여 columbite precursor방법⁶⁾에 의해 먼저 MgO 및 Nb_2O_5 를 위의 조성대로 칭량, 혼합하여 2-propanol을 분산매로 12시간 불밀링, 건조하고 1000°C에서 4시간 하소하였다. 이 Mg-Nb-O precursor 분말에 La_2O_3 , Pr_6O_{11} , Nd_2O_3 , Sm_2O_3 등을 위의 조성대로 칭량, 혼합하여 다시 12시간 불밀링, 건조하고 900~950°C에서 2시간 하소하였다. 하소한 분말을 다시 12시간 불밀링한 후 700Kg/cm²의 압력으로 일축가압성형, 1000Kg/cm²의 압력으로 정수압성형하여 연마된 알루미늄 도가니 내, 1200~1250°C에서 2시간 소결하였다.

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

3. 결과 및 고찰

그림 1은 순수한 $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 및 La^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} 등과 같은 전자 주계가 첨가된 $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 의 XRD패턴이다. $2\theta = 28 \sim 29^\circ$ 에서 주회절선이 존재하는 pyrochlore상이 생성되지 않았음을 알 수 있다. 화살표로 표시된 회절선을 제외하고는 모두 입방정 perovskite 구조에 의한 기본 회절선 (fundamental reflection)으로 밝혀졌으며, 이로부터 계산된 격자상수⁶⁾는 순수한 $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 및 La^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} 등이 첨가된 $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 에 대해 각각 $4.0451 \pm 0.0002 \text{ \AA}$, $4.0344 \pm 0.0002 \text{ \AA}$, $4.0303 \pm 0.0002 \text{ \AA}$, $4.0301 \pm 0.0002 \text{ \AA}$, $4.0303 \pm 0.0001 \text{ \AA}$ 이었다. 이와 같은 격자상수의 감소는 치환된 전자 주계들의 이온 반경이 Pb^{2+} 보다 작기 때문이다. ($R_{Pb^{2+}} = 1.19 \text{ \AA}$, $R_{La^{3+}} = 1.03 \text{ \AA}$, $R_{Pr^{3+}} = 0.85 \text{ \AA}$, $R_{Nd^{3+}} = 0.99 \text{ \AA}$, $R_{Sm^{3+}} = 0.98 \text{ \AA}$, $R_{Sm^{3+}} = 0.96 \text{ \AA}$).⁷⁾

한편, 위와 같은 기본 회절선 이외에도 그림 1에 화살표로 표시한 ($h/2 \ k/2 \ l/2$) (h, k, l 모두 홀수) 초격자 회절

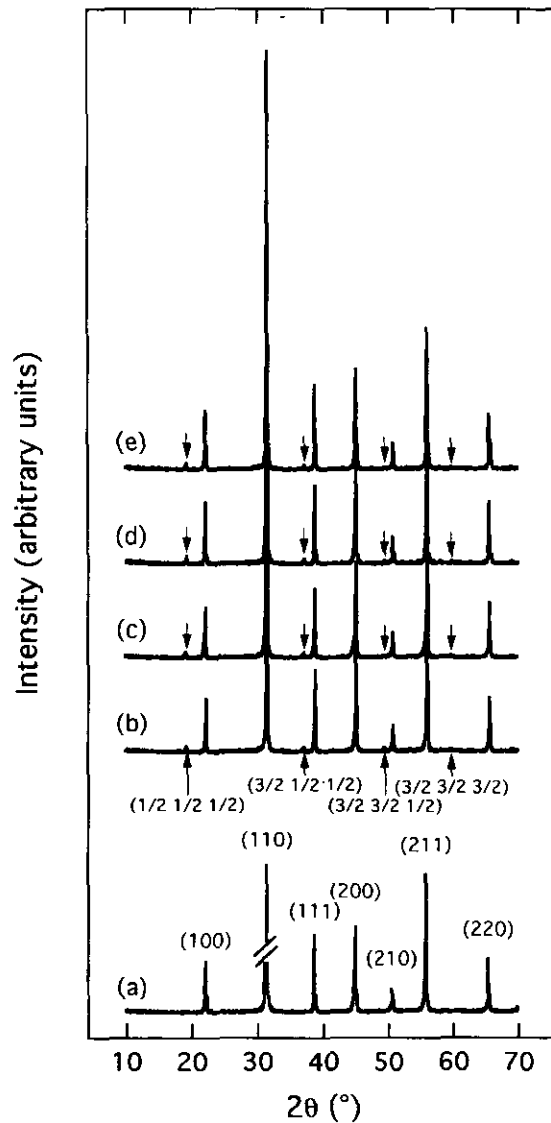


Fig. 1. XRD patterns for (a) undoped, (b) La^{3+} -doped, (c) Pr^{3+} -doped, (d) Nd^{3+} -doped, and (e) Sm^{3+} -doped $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$.

선 (superlattice reflection)이 검출되었다. 이는 전자 주계의 첨가에 의해 B자리 양이온들의 1:1 질서배열도가 증가하여 단위포의 체적이 8배로 증가함에 기인하는 것으로, 전자 주계의 첨가에 의해 $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 에서의 Mg^{2+} 와 Nb^{5+} 의 1:1 질서배열이 강화됨을 알 수 있다.

XRD패턴의 초격자 회절선 강도 (I_s)와 기본 회절선의 강도 (I_f)로부터 질서배열인자, S (Bragg and Williams long-range order parameter)를 결정할 수 있다. X선 회절강도는 다음과 같이 주어진다.⁸⁾

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

여기서 F는 구조인자 (structure factor), p는 multiplicity factor, L은 Lorentz-polarization factor ($(1 + \cos^2 2\theta) / (\sin^2 \theta \cos \theta)$, θ : Bragg angle), e^{-2M} 은 temperature factor이다. (200) fundamental reflection과 (111) superlattice reflection의 강도의 비로부터 S를 구할 때,

이들의 multiplicity factor는 각각 6과 8이므로 그 강도비는 다음과 같이 주어진다.⁹⁾

$$I_{s(111)}/I_{f(200)} = \{8[F_{s(111)}]^2 L_{(111)}\} / \{6[F_{f(200)}]^2 L_{(200)}\} \quad (2)$$

단, $F_f(h, k, l)$ 모두 작수)

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

$$F_s(h, k, l \text{ 모두 홀수}) = S(f_{Nb} - f_{Mg}) \quad (3)$$

여기서 f_{Mg} , f_{Nb} , f_O , f_A^* 및 f_B^* 는 각각 Mg, Nb, O, 평균 A자리 원자 (Pb, La, Pr, Nd, Sm) 및 평균 B자리 원자 (Mg, Nb) 들의 atomic scattering factor이다. 따라서 식 (2)에 실측된 $I_{s(111)}/I_{f(200)}$ 과 식 (3)을 대입하면 S를 구할 수 있다.

본 연구에서 위와 같은 방법으로 구한 S는 순수한 Pb($Mg_{1/3}Nb_{2/3}$)O₃에 대해서는 0인데 반해 La³⁺, Pr^{3+·4+}, Nd³⁺, Sm³⁺ 등과 같은 전자 주계가 첨가된 Pb($Mg_{1/3}Nb_{2/3}$)O₃에 대해서는 각각 0.74, 0.71, 0.72, 0.74로, 전자 주계가 첨가됨에 따라 B자리 양이온들의 1:1 질서배열도가 크게 증가하였음을 알 수 있다.

그림 2는 순수한 Pb($Mg_{1/3}Nb_{2/3}$)O₃ 및 La³⁺, Pr^{3+·4+}, Nd³⁺, Sm³⁺ 등과 같은 전자 주계가 첨가된 Pb($Mg_{1/3}Nb_{2/3}$)O₃의 TEM (110) 역격자면 제한시야회절패턴이다. 순수한 Pb($Mg_{1/3}Nb_{2/3}$)O₃의 경우 XRD 패턴에서는 초격자 회절선이 검출되지 않으나, TEM의 (110) 역격자면 제한시야회절패턴에서는 기본 회절점 (fundamental reflection spot) 외에도 B자리 양이온의 1:1 질서배열에 의한 ($h/2$ $k/2$ $l/2$) (h, k, l 모두 홀수) 초격자 회절점

(superlattice reflection spot)이 검출되었다. 이는 Pb($Mg_{1/3}Nb_{2/3}$)O₃에서의 Mg²⁺와 Nb⁵⁺가 XRD로는 검출되지 않을 정도의 낮은 S로 1:1 질서배열 거동을 보인다는 사실을 의미한다. 한편 전자 주계가 첨가된 경우는 기본 회절점에 대한 초격자 회절점의 상대적인 강도가 순수한 Pb($Mg_{1/3}Nb_{2/3}$)O₃의 경우보다 현저히 강화되며, 이로부터 전자 주계가 첨가됨에 따라 B자리 양이온들의 1:1 질서배열도가 크게 증가함을 알 수 있다.

그림 3은 La³⁺, Pr^{3+·4+}, Nd³⁺, Sm³⁺ 등과 같은 전자 주계가 첨가된 Pb($Mg_{1/3}Nb_{2/3}$)O₃의 TEM 암시야상이다. 순수한 Pb($Mg_{1/3}Nb_{2/3}$)O₃에 대해서는 어떠한 ordered domain이나 반상경계 (antiphase boundary)도 관찰되지 않았음에 반해 La³⁺, Pr^{3+·4+}, Nd³⁺, Sm³⁺ 등과 같은 전자 주계가 첨가된 경우는 모두 약 150nm 크기의 ordered domain과 뚜렷한 반상경계가 형성되었음을 알 수 있다.

이상의 XRD 및 TEM 실험결과로부터 Pb($Mg_{1/3}Nb_{2/3}$)O₃의 B자리 양이온, Mg²⁺와 Nb⁵⁺는 XRD로 검출되지 않을 정도의 단거리 영역에서 비화학양론적 1:1 질서배열을 하고 있으며 그 질서배열의 정도는 La³⁺, Pr^{3+·4+}, Nd³⁺, Sm³⁺ 등과 같은 전자 주계의 첨가에 의해 현저히 강화됨을 알 수 있다.

이는 다음과 같은 전하보상기구의 관점에서 해석할 수 있다. Pb($Mg_{1/3}Nb_{2/3}$)O₃에서 Mg²⁺와 Nb⁵⁺가 비화학양론적 1:1 질서배열을 할 때 1:1 질서배열구조를 갖는 nano-domain들과 무질서배열구조를 갖는 matrix 사이에는 Mg²⁺와 Nb⁵⁺의 조성비(Mg/Nb) 차이로 인해 유발된 전하 불균형 (charge imbalance)가 존재하게 된다. 즉, 1:1 질서배열구조를 갖는 nano-domain들은 Mg 과잉으로 Mg/Nb

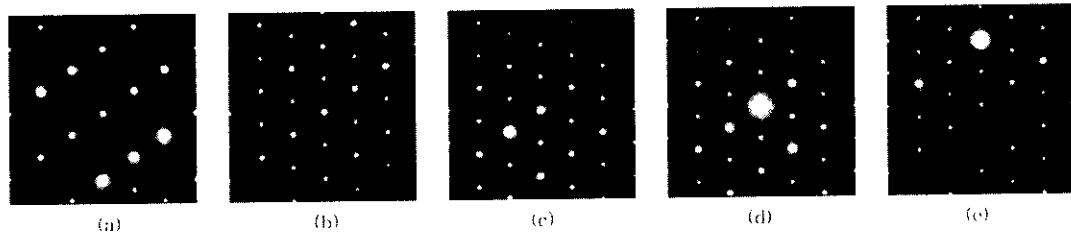


Fig. 2. TEM (110) reciprocal lattice plane selected area diffraction patterns for (a) undoped, (b) La³⁺-doped, (c) Pr^{3+·4+}-doped, (d) Nd³⁺-doped, and (e) Sm³⁺-doped Pb($Mg_{1/3}Nb_{2/3}$)O₃.

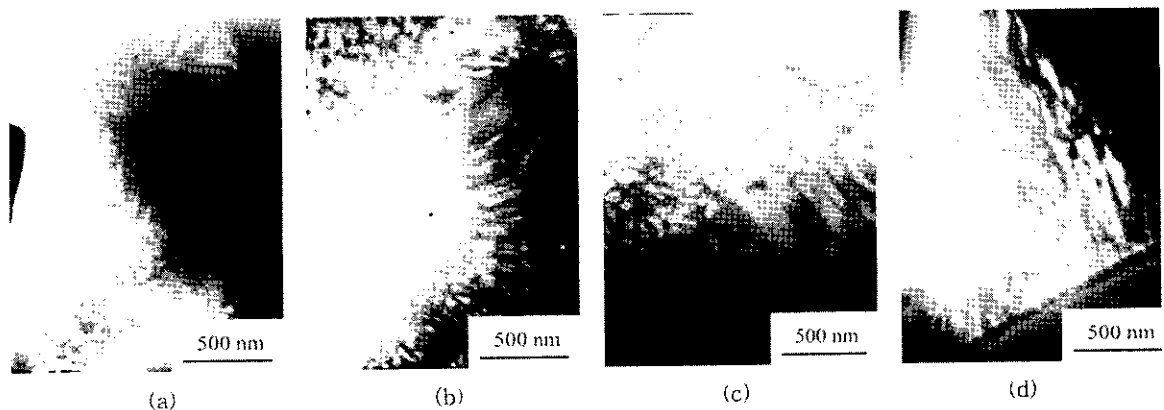


Fig. 3. TEM dark field images for (a) La³⁺-doped, (b) Pr^{3+·4+}-doped, (c) Nd³⁺-doped, and (d) Sm³⁺-doped Pb($Mg_{1/3}Nb_{2/3}$)O₃.

는 1/2보다 커서 평균 valency는 +4보다 작으며 (acceptor region), 무질서배열구조를 갖는 matrix는 Nb 과잉으로 Mg/Nb는 1/2보다 작아서 평균 valency는 +4보다 크다 (donor region). 이러한 전하 불균형은 $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 에서의 1:1 질서배열에 대한 억제력으로 작용하며 이 억제력이 1:1 질서배열의 구동력과 평형에 이르는 만큼 1:1 질서배열을 하게 된다. 여기서 Pb^{2+} 를 La^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} 등과 같은 전자 주계로 치환하면 1:1 질서배열구조를 갖는 nano-domain들과 무질서배열구조를 갖는 matrix간의 전하 불균형을 상쇄하여, 즉 비화학양론적 1:1 질서배열에 대한 억제력을 감소시켜 B자리 양이온들의 1:1 질서배열을 강화시킬 수 있다 (charge compensation mechanism).

4. 결 론

순수한 $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 의 Mg^{2+} 및 Nb^{5+} 는 XRD로는 검출되지 않을 정도의 미소 영역에서 비화학양론적 1:1 질서배열을 하고 있으며 이러한 1:1 질서배열은 Pb^{2+} 가 La^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} 등과 같은 전자 주계로 치환됨에 따라 현저히 증가함을 실험적으로 증명하였다. 이는 Pb^{2+} 를 치환하는 전자 주계들이 1:1 질서배열구조를 갖는 nano-domain들과 무질서배열구조를 갖는 matrix 사이에

존재하는 전하 불균형을 상쇄시켜 1:1 질서배열을 강화시키는 전하보상기구의 관점에서 해석할 수 있었다.

참 고 문 헌

1. G. A. Smolenskii and A. I. Agranovskata, *Sov. Phys. Tech. Phys. (Engl. Transl.)*, **3**, 1380 (1958).
2. K. Uchino, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **99**, 829 (1991).
3. J. Chen, H. M. Chan, and M. P. Harmer, *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**, 593 (1989).
4. L.-J. Lin and T.-B. Wu, *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**, 1253 (1990).
5. S. L. Swartz and T. R. Shroud, *Mater. Res. Bull.*, **17**, 1245 (1982).
6. B. D. Cullity, *Elements of X-ray Diffraction*; Ch. 11. Addison-Wesley, Reading, MA (1978).
7. R. D. Shannon, *Acta Cryst.*, **A32**, 751 (1976).
8. B. E. Warren, *X-ray Diffraction*; Ch. 12. Addison-Wesley, Reading, MA (1969).
9. *International Tables for X-ray Crystallography*; Vol. IV. Revised and Supplementary Tables, published for the International Union of Crystallography, Kynoch Press, Birmingham, England (1974).