

Ba(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ - La(Mg_{2/3}Nb_{1/3})O₃ 복합 페로브스카이트 화합물의 결정구조

백종후, 이미재, 최병현, 김효태, 지미정, 임은경, 남 산*, 이학주**
오업기술원, 고려대학교, 한국표준과학연구원**

Crystal structure of Ba(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ - La(Mg_{2/3}Nb_{1/3})O₃ Complex perovskite compound

Jong-Hoo Paik, Mi-Jae Lee, Byung-Hyun Choi, Jong-Won Lee, Mi-Jung Jee, Eun-Kyeong Lim,
Sahn Nahm*, Hwack-Joo Lee**
KICET, Korea Univ*, KRISS**

Abstract

Crystal structure of (Ba_{1-x}La_x)[Mg_{(1+x)/3}Nb_{(2-x)/3}]O₃ (BLMN) ceramics with 0 ≤ x ≤ 1 was investigated using synchrotron X-ray powder diffraction (XRD) and high resolution transmission electron microscopy (HRTEM). When La content, x, is above 0.1, the 1:2 ordered hexagonal structure found in Ba(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ (BMN) was transformed into 1:1 ordered cubic structure. The 1:1 ordered cubic structure was maintained up to x=0.7. However, when x exceeded 0.7, BLMN was transformed 1:1 ordered structure which has cation displacement and in-phase and anti-phase tilt of octahedra.

Key Words : Dielectric resonator, Tilting of oxygen octahedra, HRTEM, Ordering, Super lattice

1. 서 론

ABO₃ 형태로 대표되는 페로브스카이트 (Perovskite) 구조에서 A 자리 또는 B 자리에 2개 이상의 양이온이 들어가는 경우, 이러한 구조를 복합 페로브스카이트 (Complex Perovskite) 라고 부른다. 이러한 복합 페로브스카이트 화합물과 그들의 고용체를 이동통신 및 위성통신 등의 통신용 마이크로파 유전체 재료로 이용하고자 하는 연구가 진행되어 왔다.

이러한 마이크로파 유전체 재료가 통신시스템에 사용되기 위해서는 1) 유전체내에서의 마이크로파의 파장은 유전율의 1/2에 반비례하므로 부품의 소형화를 위해서는 유전율이 커야하고, 2) 유전손실은 주파수에 비례하므로 고성능화를 위해서는 품질계수(Q-factor) 값이 높아야 하고, 3) 통신 기기는 공진 주파수가 온도변화에 따라 무관해야 하므로 유전체 재료의 공진 주파수의 온도계수가 작아야 한다.[1]

이와 같은 요구조건들을 만족하는 마이크로파 유전체 재료로는 A 자리에 Ba²⁺, Sr²⁺ 또는 Ca²⁺, B 자리에 Mg²⁺, Zn²⁺ 등의 2가 이온과 Nb⁵⁺, Ta⁵⁺ 등의 5가 이온이 1:2 비율로 존재하는

A²⁺(B²⁺_{1/3}B⁵⁺_{2/3})O₃ 복합 페로브스카이트 화합물이 알려져 있으며, 이들 화합물들은 각 자리의 이온배열상태 즉 규칙화(ordering) 정도와 산소팔면체(oxygen octahedron)의 연결형태 등 결정구조에 따라 마이크로파 유전특성이 크게 영향을 받는 것으로 알려져 있다.[2-4] 따라서 마이크로파 유전체 재료의 결정구조는 재료의 특성과 밀접한 관련이 있기 때문에 물성의 개선 및 재료 설계를 위해서는 재료의 결정구조를 이해하는 것이 무엇보다도 중요한 선결과제이다.

또한 복합 페로브스카이트 화합물에서 A 자리를 차지하는 이온은 Ba²⁺, Sr²⁺ 외에도 La³⁺ 등의 +3가 이온이 있을 수 있으며, 이 경우의 화학식은 A³⁺(B'B'')₃O₃ 형태를 갖는다. 이러한 La계 복합 페로브스카이트 물질에 대한 연구는 거의 알려져 있지 않다.

따라서 본 연구에서는 마이크로파 유전체 재료로 알려져 있는 A²⁺(B²⁺_{1/3}B⁵⁺_{2/3})O₃ 형태의 Ba(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ 을 합성하고, 또한 A³⁺(B²⁺_{2/3}B⁵⁺_{1/3})O₃ 형태를 갖는 La(Mg_{2/3}Nb_{1/3})O₃ 를 합성하여 Ba(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ - La(Mg_{2/3}Nb_{1/3})O₃ 복합 페로브스카이트 화합물을 고용하여, 조성에 따른 결정구조의 변화와 규칙화 구조, 산소팔면체의 비틀림 등의 구조를 synchrotron

X선 회절(고온X선 회절 포함)과 고분해능 투과전자현미경(HRTEM: high resolution transmission electronic microscopy)등을 이용하여 고찰하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서 출발물질로 사용한 분말원료는 BaCO₃ (Aldrich, 99%), La₂O₃ (Aldrich, 99%), Nb₂O₅ (trinitech, 99.9%), MgO (Junsei, 99%)이며, 전자저울을 사용하여 원료분말을 ±0.1 mg의 오차범위에서 정밀하게 평량하였다. 평량한 분말의 혼합은 MC-nylon jar에서 지르코니아 불을 사용하여 습식으로 24시간 하였다. 혼합된 시료는 100-150°C에서 건조한 후, 1200°C에서 4시간 하소하였다. 하소분말은 지르코니아 불을 사용하여 습식으로 40시간을 분쇄하였다. PVA수용액을 첨가하여 섞은 후 80 mesh의 sieve로 조립화 하였다. 충분히 건조시킨 후 이를 일축 성형하여 지름 11.3mm인 disc 시편을 만들었다.

성형시편들은 1450 - 1500°C의 온도범위에서 4시간동안 소결하였다. 이때 승온 속도는 분당 5°C로 하였다. 소결 시편의 결정구조 해석을 위해서 synchrotron X선 회절기(포항 가속기, beam line 3C2)를 사용하였다. 이때 입사 X선의 파장은 0.1540 41nm(8.048 KeV)이었다. 또한 고온에서의 구조변화를 알아보기 위해서 고온 X선회절기(Rigaku D/max-RC)를 사용하였으며 측정온도는 25°C ~ 1400°C로 하였으며, 투과전자현미경(philips CM20T/STEM, Hitachi H9000-NAR, 사용가속전압은 300kV)을 사용하여 회절패턴, 격자이미지를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 (1-x) Ba(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ - x La(Mg_{2/3}Nb_{1/3})O₃ (BLMN) 고용체에서의 X선 회절결과를 나타내었다. 그림에서 보면 x가 증가함에 따라 (220) 기본회절선(fundamental reflection)이 순차적으로 이동하기 때문에 BMN - LMN은 완전 고용체를 이루고 있는 것을 알 수 있다. 그림에서 x=0인 조성, 즉 Ba(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ (BMN)의 X선 회절결과를 살펴보면, Asreisk(●)로 표시된 피크는 1:2 규칙화에 의한 초격자 회절선을 의미하는 것으로 이렇게 규칙화된 구조는 육방정 구조(hexagonal structure)를 가지게 된다. 여기서 2θ=17.8°에 (100)초격자 회절선이 존재함을 알 수 있다. 또한 육방정구조의 c 축을 나타내는 (001)회절선

은 약 12.5°에서 관찰된다. (001)초격자 회절선은 BMN에서 Mg, Nb이온이 c축(단순 입방정 페로브스카이트구조에서는 [111]방향에 해당함)으로 Mg-Nb-Nb-Mg-Nb-Nb 순서로 규칙배열을 하고 있음을 나타낸다.

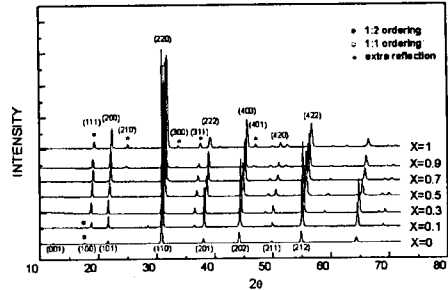


그림 1. X-ray diffraction pattern of (1-x)Ba (Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-xLa(Mg_{2/3}Nb_{1/3})O₃ with 0≤x≤1 sintered at 1450°C for 4hrs.

이상의 X선 회절결과를 보면 Ba(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃은 1:2 양이온 규칙구조임을 가지고 있으며, P3ml의 공간군을 가지게 됨을 알 수 있다. (001) 파크로부터 계산된 면간 거리는 0.71nm였으며, 이것은 단순입방정 페로브스카이트에서 (111)면의 면간 거리의 3배에 해당한다.

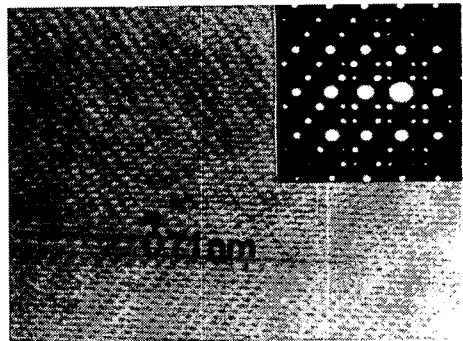


그림 2. HRTEM lattice image and SAD pattern of BMN with [110] zone axis.

그림 2은 [110]을 정대축으로하는 Ba(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃의 고분해능 투과전자현미경(HRTEM)의 격자이미지이다. 삽입된 그림은 같은 지역으로부터 찍은 제한시야 회절패턴(SADP; selected area diffraction pattern)이다. 이 격자이미지에서는 [111]방향으로 0.71nm의 변조구조(modulated structure)를 보여주고 있으며, X선 회절결과와 일치함을 알 수 있다.

BMN에서 관찰된 1:2 양이온 규칙화에 의해 나타나는 초격자회절선은 La의 치환량 즉, x가

증가함에 따라 감소하며 $x=0.3$ 인 조성에서 완전히 없어지는 것을 알 수 있다. 반면 $x=0.1$ 이상의 조성에서는 1:1 양이온 규칙화에 의해 나타나는 (111)과 (311) 초격자회절선(○로 표시된 peak)이 확인되었으며, 이 조성 부근에서 1:2 규칙구조에서 1:1 규칙구조로 전이하는 것을 알 수 있다.

1:1 규칙화는 $A(B'B'')O_3$ 입방정 페로브스카이트(cubic perovskite)의 [111]방향으로 $B'-B''-B'-B''-B''$ 의 순서로 배열되며, 이 때 1:1 규칙배열을 가지는 구조의 단위 포(unit cell)는 4배의 단순 입방정 페로브스카이트로 이루어진다. 따라서 1:1 양이온 규칙화가 일어나면 $(NH_4)_3FeF_6$ 로 표현되는 NaCl과 같은 면심입방(face-centered cubic)구조를 갖게되며, Fm3m의 공간군을 가진다.[5]

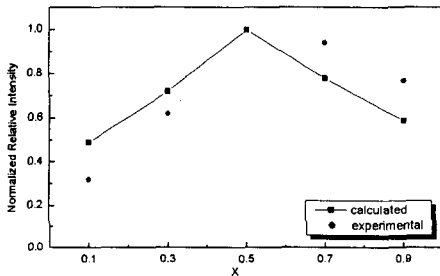


그림 3. Relative integral intensities of (111) superlattice reflection to (220) fundamental reflection, I_{111}/I_{220} given by experimental and calculation for BLMN.

그림 3은 1:1 규칙화 구조범위에서 (220) 기본 회절선에 대한 (111) 초격자회절선의 상대강도 실험값과 함께 계산 값을 나타내었다. 여기서 상대 강도는 다음 식에 의해서 계산하였다.

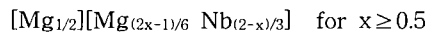
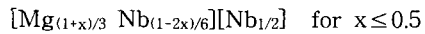
$$I_{111} = |F_{111}|^2 p_{111} L(\theta)$$

$$I_{220} = |F_{220}|^2 p_{220} L(\theta)$$

여기서 I_{111} 는 (111) 초격자회절선의 회절강도, $|F_{111}|^2$ 는 구조인자(structure factor), p_{111} 는 (111) 초격자회절선에 대한 multiplicity factor, 그리고 $L(\theta)$ 은 Lorentz factor이다. $L(\theta)$ 은 $[(1-\cos^2 2\theta)/\sin^2 \theta \cos \theta]$ 식으로부터 계산할 수 있다. 식에서 보면 상대강도는 주로 구조인자에 의해서 결정되는데, 구조인자는 규칙화도(ordering parameter)와 각 원자의 원자산란계수(atomic scattering factor)를 계산함으로써 알 수 있다.

그림에서 보면 (111) 회절선의 상대강도는 x

가 0.5인 조성, 즉 $Ba_{0.5}La_{0.5}(Mg_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ 까지는 증가하는 경향을 보이다가 x 가 0.5가 되면 다시 감소하는 경향을 보이고 있다. x 가 0.5인 조성에서 가장 높은 상대강도를 보이는 것은 이 구조의 규칙화가 1:1 양이온 규칙화라는 것을 시사해 주는 결과로 이해할 수 있다. 왜냐하면 x 가 0.5인 조성에서의 조성비와 규칙화타입은 1:1로 동일하여 이때 가장 높은 회절강도를 나타내기 때문이다. 또한 이러한 경우를 화학양론적 규칙화(stoichiometric ordering)라고 부른다. 그러나 x 가 0.5가 아닌 조성의 경우는 B자리 양이온의 비가 1:1에서 벗어나기 때문에 조성비와 규칙화 타입이 동일한 화학양론 규칙화(stoichiometric ordering)로는 설명할 수가 없다. 조성비와 규칙화타입이 동일하지 않은 경우에 있어서는 앞서서도 언급하였지만 1:2의 양이온 조성비를 가지고 있는 조성은 $(B'_{2/3}B''_{1/3})_{1/2}$ 와 $B''_{1/2}$ 와 같은 배열로 1:1의 규칙화 구조를 가지는 부분 규칙화(partial ordering)의 경우를 생각해 볼 수 있다. 1:1 부분 규칙화를 적용할 경우 B 자리 양이온의 배열은 다음과 같이 나타낼 수 있다.



이러한 조성은 화학양론(stoichiometric)에서 벗어나기 때문에 비화학양론 규칙화(nonstoichiometric ordering)라고 하며, Du 등은 $Ba_3CaNb_2O_9$ 페로브스카이트 구조에서 비화학양론 규칙화(nonstoichiometric ordering)에 대해서 설명하였다.[6] 앞서서 설명한 1:1 부분 규칙화도 넓은 의미에서는 비화학양론 규칙화(nonstoichiometric ordering)의 범주에 포함되는 것으로 볼 수 있다.

이미 앞에서 언급한 바와 같이 단순 페로브스카이트 구조에서는 나타나지 않는 초격자회절선(111), (210), (300) 및 (311) 회절선에서 (111), (311) 회절선은 1:1 양이온 규칙화에 의해 나타나는 것으로 설명하였다. 그러나 (311) 초격자회절선은 1:1 양이온 규칙화에 의해서도 나타나지만 산소팔면체의 역상 기울림(anti-phase tilting)에 의해서도 생길 수 있다. 그러므로 $x=0.7$ 조성 이상에서는 1:1 양이온 규칙화뿐만 아니라 산소팔면체 anti-phase tilting도 가질 수 있음을 예상할 수 있다. 이것을 확인하기 위해서 B 자리에 한 가지 이온만을 가지고 있는 $SrTiO_3$ 를 LMN에 치환하여 (111)과 (311) 초격자회절선의 변화를 관찰하였다. $SrTiO_3$ 는 B 자리에 Ti

이온 하나만 있으므로, LMN에 치환하여 B자리의 1:1 규칙배열을 깨트릴 것으로 생각되며, 만약 LMN이 1:1 양이온 규칙화만을 가지고 있으면 (111)과 (311) 초격자회절선이 SrTiO₃ 치환에 따라 동시에 없어지지만, anti-phase tilting을 가지고 있다면 (111)과 (311) 초격자회절선이 다른 변화를 보일 것으로 생각된다.

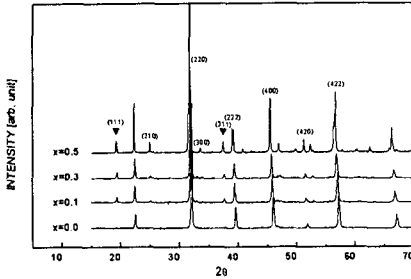


그림 4. X-ray diffraction patterns of (1-x)La(Mg_{2/3}Nb_{1/3})O₃ - xSrTiO₃ ceramics sintered at 1500 °C for 4 hours.

그림 4는 (1-x) La(Mg_{2/3}Nb_{1/3})O₃ - x SrTiO₃의 조성에 따른 X선 회절결과이다. 그림에서 볼 수 있듯이 (111) 회절선은 x=0.5조성에서 완전히 없어지지만 (311) 회절선은 x=0.5조성에서도 존재하고 있음을 알 수 있다. 그러므로 LMN은 x=0.5조성에서 1:1규칙배열이 완전히 깨지는 것을 알 수 있으며, 이 조성에서 남아 있는 (311) 회절선은 산소팔면체의 anti-phase tilting에 의해 나타나는 것을 알 수 있다. 따라서 이구조에서는 1:1 양이온 규칙화뿐만 아니라 산소팔면체의 anti-phase tilting도 가지고 있음을 알 수 있다.

한편 그림 1에서 보면 x= 0.7조성까지는 1:1 규칙화를 갖는 입방구조를 계속 유지하고 있으나, x= 0.7조성 이상에서는 입방구조에서는 나타나지 않는 새로운 (210)와 (300) 회절선과 주회절선인 (222) 회절선등이 분리되는 것으로 보아 새로운 구조가 나타남을 알 수 있다. 또 다른 초격자회절선인 (210)와 (300) 회절선은 양이온 변위에 의해 나타나는 것으로 알려져 있으나, Fang등은 (Pb_{1-x}Ca_x)TiO₃ (PCT) 복합페로브스카이트 구조에서 (111), (210)와 (300) 초격자회절선이 양이온의 부분규칙화에 의해 나타난 것으로 설명하였다.[7] 일반적으로 1:1 양이온 규칙배열은 높은 온도에서도 그 배열을 유지하고 있으나, 양이온 변위(cation displacement)는 온도에 따라 쉽게 변한다. 따라서 고온에서의 X선

회절실험을 통해서, (111), (210)와 (300) 회절선의 변화를 관찰하였다.

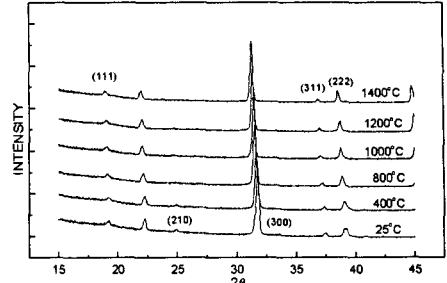


그림 5. X-ray diffraction pattern of LMN measured at various temperature.

그림 5는 여러 온도에서 측정한 LMN의 고온 X선 회절 결과이다. (210)와 (300) 초격자회절선은 1200°C부근에서 완전히 없어지는 것을 볼 수 있는데, 이것은 상전이와 관계있는 양이온 변위에 의해 나타나는 초격자회절선으로 생각할 수 있다. 그러나 (111) 초격자회절선은 온도에 따라서 변하지 않는다. 이것은 앞에서도 언급한바와 같이 (111) 회절선은 1:1 양이온규칙화에 의한 것임을 확인시켜주는 결과이며, (210)와 (300) 회절선은 양이온 변위에 의해 나타나는 것임을 알 수 있으며, 이것은 입방정에서 구조가 변할 때 일어나는 양이온 이동이 (210)와 (300)회절선의 생성과 관계있는 것으로 생각된다.

지금까지의 X선 회절결과를 종합해 보면 x= 0.7조성 이상에서는 1:1 양이온 규칙화, 산소팔면체 anti-phase tilting 그리고 양이온 변위를 모두 가지고 있음을 확인하였다. 일반적으로 양이온 변위는 산소팔면체의 동상 기울림(in-phase tilting)과 같이 나타나는 것으로 알려져 있기 때문에 이 구조에서도 in-phase tilting이 있을 것으로 생각된다. 일반적으로 회절강도가 낮은 초격자 타입은 X선 회절에서는 관찰되지 않지만 분해 능력이 좋은 TEM에서는 관찰되는 경우가 있다. 예를 들면 산소팔면체 tilting 같은 경우도 회절강도가 일반적으로 낮아 X선 회절만으로는 결정구조를 분석하는데 어려움이 있다. 따라서 산소팔면체 in - phase tilting이 존재하는 것을 확인하기 위해서 HRTEM실험을 행하였다.

그림 6은 두 개의 다른 variants 사이에 존재하는 경계영역으로부터 얻은 고분해능 격자이미지와 [111]을 정대축으로 하는 LMN의 제한시야

회절패턴(selected area diffraction pattern; SADP)이다.

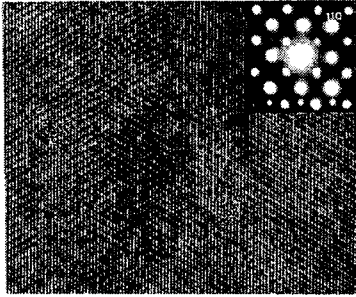


그림 6. HRTEM lattice image of and SAD pattern of LMN with [111] zone axis showing two variant.

이 그림에서는 X선 회절에서 확인되지 않은 (110) 초격자회절점과 [110]방향으로 0.56nm의 초격자 변조(superlattice modulation)를 관찰할 수 있는데, 이것은 LMN구조에서 (110)면의 면간 거리와 일치함을 알 수 있다. 이러한 (110) 초격자회절점은 산소팔면체의 in-phase tilting에 의해 나타나는 것으로 알려져 있다. 또한 Reaney 등은 (100)와 (210) 회절은 A자리 양이온 변위에 의해서 나타난 초격자회절이며, (110) 회절은 산소 팔면체 tilting중에서 in-phase tilting에 의해 나타나는 것임을 설명하였다.[8]

그러므로 (110) 초격자회절점은 in-phase tilting에 의해 나타난 것이며, 지금까지의 결과를 표 1에 요약하였다.

표 1. Structural Characterization of BLMN with $x=0-1.0$

Comp.	Structure	1:2 Cation ordering (100)	1:1 Cation ordering (111)	Anti-phase tilting (311)	In-phase tilting (310)(110)	Atomic displacement (210)
$x=0$	1:2 Ordered	○				
$0 < x \leq 0.1$	1:2 + 1:1 Ordered	○	○			
$0.1 < x \leq 0.7$	1:1 Ordered cubic		○			
$0.7 < x \leq 1.0$	1:1 Ordered		○	○	○	○

결과적으로는 1:1규칙화 BLMN과 LMN은 1:1 양이온 규칙화이외에 산소팔면체의 in-phase tilting, anti-phase tilting, 그리고 양이온 변위(cation displacement)에 의한 규칙화를 모두 가지고 있음을 확인하였다.

4. 결론

- ① $Ba(Mg_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ 구조는 1:2 양이온 규칙화이외에 의한 육방정 구조(hexagonal structure)이다.
- ② $La(Mg_{2/3}Nb_{1/3})O_3$ 의 구조에서의 양이온 규칙화타입이 1:1 규칙화임을 제안할 수가 있었다.
- ③ $La(Mg_{2/3}Nb_{1/3})O_3$ 은 1:1 양이온 규칙화이외에 산소팔면체의 in-phase tilting, anti-phase tilting과 양이온 변위를 가지고 있는 것을 확인하였다.
- ④ $(1-x)Ba(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3 - x La(Mg_{2/3}Nb_{1/3})O_3$ 고용체에서 $0 < x \leq 0.1$ 범위에서 1:1 규칙화 입방정 구조와 1:2 규칙화 육방정 구조가 공존하였다.
- ⑤ $0.7 \leq x < 1.0$ 범위에서 산소팔면체의 in-phase tilting, anti-phase tilting과 양이온 변위를 가지고 있는 1:1 규칙화 구조의 존재를 확인하였다.

참고 문헌

- [1] H. Masumoto, H. Tamura, and K. Wakino, "Ba(Mg,Ta)O₃-BaSnO₃ High-Q Dielectric Resonator", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 30, No. 9B, p. 2347-49, 1991.
- [2] T. Nagai and M. Sugiyama, "Contribution of Dielectrics Constant to Change in Temperature Coefficient of Resonant Frequency in (Ba_{1-x}Sr_x)(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₃ Compound," Jap. J. Appl. Phys., Vol. 31, No. 9B, p. 3132, 1992.
- [3] K. Kageyama, "Crystal Structure and Microwave Dielectrics of Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃ - (Sr,Ba)(Ga_{1/2}Ta_{1/2})O₃," J. Am. Ceram. Soc., Vol. 75, No. 7, p. 1767, 1992.
- [4] T. Nagai, M. Sugiyama, M. Sando and K.Nihara, "Structural Changes in Ba(Sr_{1/3}Ta_{2/3})O₃-Type Perovskite Compounds upon Tilting of Oxygen Octahedra," Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 36, No. 3A, p. 1146, 1997.
- [5] F. Galasso, "Ordering in Compound of the A(B'_{1/3}Ta_{2/3})O₃ Type," Inorg. Chem., Vol. 2, No. 3, p. 482, 1963.
- [6] Y. Du, "Structural Transition and Proton Conduction in Nonstoichiometric A₃B'B''₂O₉ Perovskite Type Oxide," J. Am Ceram Soc., Vol. 78, No. 11, p. 3033, 1995.
- [7] F. Fang and X. Zhang, "High-Resolution Electron Microscopy Study of the Ordered Lead-Calcium Titanate Ceramics," J. Mater. Sci., Vol. 31, p. 1495, 1996.
- [8] E.L. Colla, I.M. Reaney and N. Setter, "Effect of Structural Change in Perovskite on Temperature Coefficient of the Relative Permittivity," J. Appl. Phys., Vol. 74, No. 5, p. 3414, 1993.