

비휘발성 메모리 응용을 위한 강유전성 PbTiO_3 의 미시적 연구

김동현 · 박철홍* · 윤기완

한국정보통신대학교, *부산대학교, 유전체 물성 연구센터

Microscopic study of ferroelectric PbTiO_3 for the Non-volatile memory

Dong-Hyun Kim · Chul-Hong Park* · Giwan Yoon

Information and Communications University

*Research Center for Dielectric and Advanced Matter Physics and Department of Physics

E-mail : dkim@icu.ac.kr

요 약

제일원리 슈도퍼텐셜 계산을 통해 강유전성 격자 불안정성의 미시적 기원과 페로브스카이트 PbTiO_3 의 전자구조를 연구했다. 의사 안-텔러 효과를 이용해서 격자 불안정성을 논의한다. 안-텔러 효과의 원인은 O 원자의 p 궤도함수와 Ti 원자의 d 궤도함수의 혼성결합이다. 안-텔러 효과는 브릴루앙 영역의 중심에서 가장 중요해진다는 것을 알 수 있었다.

ABSTRACT

We investigate the electronic structure of perovskite PbTiO_3 and the microscopic origin of the ferroelectric lattice instability through first-principles pseudopotential calculations. We examine pseudo Jahn-Teller effect to discuss the lattice instability. The JT effect is caused by the hybridization of the p-orbitals of O atoms and d-orbital of Ti atom. We find the JT effect is most significant at Brillouin zone center.

키워드

비휘발성 메모리, 강유전체, PbTiO_3 , 제일원리 계산, 안-텔러 효과

1. 서 론

최근들어 강유전성 페로브스카이트 산화물은 DRAM이나 비휘발성 메모리로서의 가능성과 장점들로 인해 폭 넓게 연구되고 있다. ABO_3 타입의 페로브스카이트의 격자 구조는 단순하고 화학적으로 안정적이어서 졸-겔 법이나 스퍼터링법 같은 다양한 박막 기술에 의해서 쉽게 결정화될 수 있다. 페로브스카이트 구조에서는 A 타입의 원자가 1가나 2가의 알칼리 금속이고 B 원자가 4가나 5가의 전이금속 원자들이다. A 원자는 산소 팔면체의 중심에 위치하고 B 원자의 d-궤도함수는 O의 p-궤도함수와 혼성결합해서 B-O 공유결합을 형성한다. 고온에서 페로브스카이트 구조는 입방의 상유전상이다. 온도가 감소하면서 결정은 일련의 구조상전이를 겪게 된다. 강유전상은 양이온과 O의 음이온의 주기적인 변위로 특징지을 수 있다.

최근, 강유전성의 격자 불안정성의 원인을 찾아내기 위한 제일원리를 통한 연구가 수행되어오고 있는데 B 양이온의 d-궤도함수와 O 음이온의 p-궤도함수의 혼성결합이 격자 불안정성에 중요한 역할을 한다는 것이 제안되고 있다^[1,2,3]. 흥미로운 사실은 입방구조에서 정방구조, 다시 삼방구조로 상전이하는 다른 강유전성 페로브스카이트와는 달리 PbTiO_3 는 저온에서 오직 정방구조의 상만을 가진다는 것이다. Cohen이 제안한 바에 따르면 Ba와 Pb가 갖는 원자의 크기 차이에서 기인하는 부피효과가 중요하다^[1,2,3].

본 논문에서는 강유전상을 안정화시키는 원인들을 세부적으로 연구한다. PbTiO_3 의 전자구조를 연구하고 B 양이온의 d-궤도함수와 O 원자의 p-궤도함수의 상호작용에 의한 의사 안-텔러 효과가 강유전성 격자 불안정성에 중요하다는 것을 제안한다.

II. 계산 방법

밀도 범함수 이론과 국소 밀도 근사에 기반한 제일-원리 슈도퍼텐셜 계산을 수행했다^[4]. 운동량-공간 정식화가 이용되었다^[5]. Kleinman-Bylander의 완전 분리가능한 퍼텐셜이 구성되었다^[6]. Troullier-Martins의 규격보존 비-국소적 슈도퍼텐셜은 국소적 스핀-편극 밀도 근사를 사용한 원자 계산에서 생성되었다^[7]. Perdew와 Zunger에 의해 매개변수화 된 Ceperly-Alder 타입의 교환-상관 에너지를 사용했다^[8]. 89Ry의 운동에너지 절단을 갖는 평면파 기저집합에서 파동함수를 전개했고 $6 \times 6 \times 6$ 메쉬를 사용한 Monkhorst-Pack의 특수 k-점 추출법을 사용했다^[9]. Davidson 타입의 자체-충족적인 대각화방법을 이용해서 총 에너지를 최소화시켰다^[10].

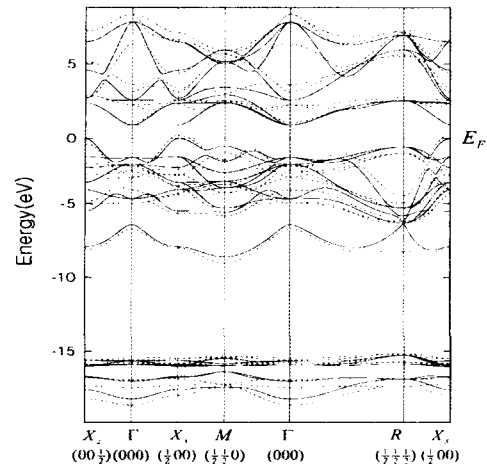
PbTiO₃의 평형 격자상수는 3.886 Å으로 계산되었는데 실험값인 3.969 Å과 잘 일치한다. 정방구조의 PbTiO₃에서, c-축의 O(1)에 대해서는 O 원자가 0.59 Å만큼 변위되고 ab면상의 O(2)는 0.48 Å만큼 변위된다. Ti 원자는 양의 c-축을 따라 0.098 Å만큼 변위되는데, 이것 또한 0.47 Å, 0.47 Å, 0.17 Å의 실험값과 잘 일치한다^[11]. 정방구조와 입방구조의 전자구조를 계산할 때는 실험적인 격자 상수를 이용했다. 정방상의 총 에너지는 -328.33Ry로 계산되었는데 상유전상보다 더 안정하다.

III. 결과 및 논의

PbTiO₃의 상유전상 입방구조와 강유전상 정방구조의 전자구조가 그림1에 나타나 있다. 브릴루앙 영역의 Γ 점에서의 띠 간격은 0.93eV로 계산되었는데 이것은 실험값인 3eV보다 더 작다. 띠 간격이 작게 계산되는 이유는 LDA에서 잘 알려져 있다. 원자가 띠의 최대값은 X점에 있고 전도 띠의 최소값은 Γ 점에 있는데 이것은 상유전상에 대한 다른 계산들과 잘 일치한다^[12]. 입방구조의 상유전상에서 원자가 띠의 윗 부분은 O의 p-궤도함수에 의해 기술되고 전도 띠의 아랫 부분은 Ti의 d-궤도함수에 의해 기술된다. 입방구조에서 정방구조로 변화가 일어날 때, 브릴루앙 영역의 중심에서 에너지의 변화가 심하다는 것을 알 수 있다. 이것은 영역 중심의 상태가 격자 불안정성에 중요한 역할을 한다는 것을 가리킨다. Ti의 d-궤도함수와 O의 p-궤도함수간의 혼성결합은 구조적인 변화시 상당한 변화를 하고 이것은 강유전상 페로브스카이트의 전자구조에 영향을 줘서 강유전상 구조를 안정화시킨다.

Ti-O 사슬에서 Γ 와 X₂(0,0, $\frac{1}{2}$)의 k-점들에서의 d₂₂(Ti)-궤도함수와 p_z(O)-궤도함수간의 혼성결합과 d_{xz}(Ti)과 p_x-궤도함수간의 혼성결합을 좀 더

세밀하게 살펴보기 위한 도식이 그림2에 나타나 있다. Bloch 정리에 따르면 k-점에서의 파동함수는 주기적인 함수와 평면파의 곱으로 표현된다. Γ 점에서의 파동함수는 실공간에서의 격자와 같



은 그림 1. 브릴루앙 영역의 대칭 k-점들에서의 PbTiO₃의 띠 구조. 점선은 정방구조이고 실선은 입방구조를 가리킨다.

d-궤도함수는 원자 주위에서 우함수이고 p-궤도함수는 기함수이므로 p-d 혼성결합은 그림3a에서처럼 Ti-O 사슬상에 결합과 반결합으로 주기적으로 나타난다. 그러므로 영역 중심에서 p-d 혼성결합된 상태들은 Ti과 O 원자간의 결합과 반결합에 의해 강유전상이 안정화되도록 하는데 기여한다. 반면에, X₂-점(0,0, $\frac{1}{2}$)에서는 파동함수의 주기가 c-축을 따른 격자상수의 2배여서 그림2b에서처럼 Ti의 d₂₂(Ti)-궤도함수와 O의 p_z(O)-궤도함수간의 결합성 혼성결합이 나타난다. 그러므로 X₂점 근방의 영역 가장자리 상태들은 c-축을 따라 격자가 찌그러지는 것을 금지한다. 그림3b는 Ti의 d₂₂-궤도함수와 O의 p-궤도함수간의 혼성결합 상태의 전자밀도를 등고선 그림으로 보여주는데, σ -결합과 σ^* -반결합이 명확하게 나타나 있다. 그림3a는 총 전자밀도의 등고선이다. Ti과 O는 c-축을 따라서 교대로 결합과 반결합을 하고 있음을 확인할 수 있다. 그림3c는 전도 띠에서의 X₂-점에서의 혼성결합상태인데 앞서의 논의를 따라 σ -결합만 보인다. 그림2c는 Γ 점에서의 Ti의 d_{xz}-궤도함수와 O의 p_x-궤도함수간 혼성결합이다. 주지할 것은 O(1)과 O(2)의 p-궤도함수들도 정방구조와 일치하게 Ti의 d-궤도함수와 결합한다는 것이다. 그림3d는 우리의 파동함수 계산에서 얻은 원자가 띠에서의 혼성결합된 상태이다. X₂-점($\frac{1}{2}$,0,0)에서 a-축을 따른 Ti의 d_{xz}-궤도함수와 O(2)의 p_x-궤도함수간의 혼성결합 패턴은 정방구조와 일치하지 않는다

는 것을 밝혀둔다. 또한, b-축을 따른 X_y-점 (0, 1/2, 0)에서, a-와 b-축들을 따른 M (1/2, 1/2, 0)에서도 마찬가지다. 그러므로 이러한 상태들은 정방구조의 안정성을 감소시킨다. 그러나 X_z-점 (0, 0, 1/2)과 X_y-점 (0, 1/2, 0)점에서의 상태들은 그 점들이 c-축 방향에서 원점에 위치해 있기 때문에, Ti의 d_{z2}(Ti)-궤도함수와 O의 p_z(O)-궤도함수간의 혼성결합을 통한 강유전상 찌그러짐의 안정화에 다소간 기여

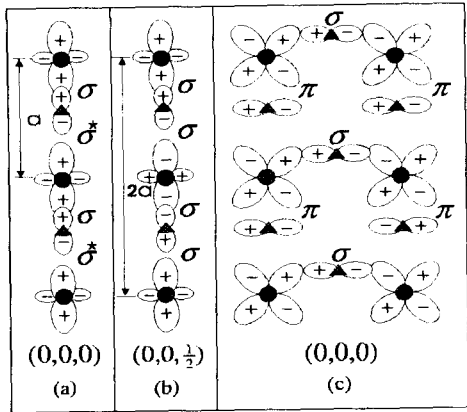


그림 2. Γ 점과 X점에서 Ti의 d-궤도함수와 O의 p-궤도함수가 혼성결합하는 도식적 그림

그러므로 정방구조와 또한 삼방구조, 사방구조를 포함하는 강유전상 격자 일그러짐의 안정성에 대해서 영역 중심의 상태가 가장 중요하다는 것을 제안한다. 그러한 혼성결합이 강유전상의 구조를 안정화시킨다. 이것은 일반적으로 ABO₃ 타입의 페로브스카이트 강유전체에서 삼방구조가 가장 안정하고, 사방구조가 그 다음으로 안정하고 정방구조가 입방구조 보다 더 안정한 이유를 설명한다. 삼방구조나 사방구조에서는 브릴루앙 영역 가장자리의 상태들이 3개 혹은 2개의 축을 따라 p-d 결합과 반결합 상태가 교대로 형성됨으로 구조의 안정성을 감소시킨다.

격자의 안정성에 관한 위의 논의를 좀 더 살펴 보기 위해, 단일 k-점을 사용해서 입방구조와 정방구조의 총 에너지를 비교했다. 이것은 k-점에 의한 구조적 안정성에 대한 기여를 보여주는데 그림4에 나타나 있다. 총 에너지의 감소는 비교적 Γ 점에서 가장 크고 가장자리 점에서는 약간만 있다는 것을 발견했다. 즉, 브릴루앙 영역의 Γ 점에서의 상태가 정방구조의 총 에너지의 감소에 가장 큰 기여를 하는 반면에, X_z점은 격자의 찌그러짐에 약간 기여한다. X_z와 R (1/2, 1/2, 1/2)과 M점 (1/2, 1/2, 0)들은 정방구조로의 찌그러짐을 금지한다. 이러한 결과들은 격자가 찌그러지는 원인이 Ti-d와 O-p 궤도함수들간의 혼성결합에 의한 주기적

인 결합과 반결합임을 가리킨다. 저자들이 제안하

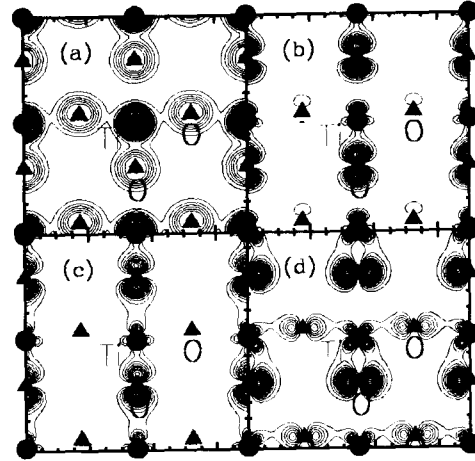


그림 3. 정방구조에서의 결합과 반결합의 메커니즘 (a) Ti-O의 결합에 대한 총 전자밀도(40개의 전자/단위포) (b) Γ 점에서의 d_{z2}(Ti)-궤도함수와 p_z(O)-궤도함수의 결합(10개의 전자/단위포) (c) X점에서의 d_{z2}(Ti)-궤도함수와 p_z(O)-궤도함수의 반결합(10개의 전자/단위포) (d) d_{z2}(Ti)과 p_x-궤도함수의 결합(3개의 전자/단위포)

두 상태가 상호작용하고 격자 찌그러짐을 통해 혼성결합을 할 때, 에너지의 윗 부분은 위로 밀려 올라가고 보다 아래의 상태들은 밑으로 당겨진다. 윗 부분의 상태를 전자가 점유하지 않을 때, 그러한 상호작용은 격자 찌그러짐의 총 에너지를 감소시킨다. 이것은 의사 안-텔러 효과이다^[13]. 이것이 강유전상 격자 찌그러짐의 미시적인 기원이다. 격자 찌그러짐은 미시적인 측면에서 비어있는 Ti의 d-궤도함수와 채워져 있는 O의 p-궤도함수간의 혼성결합을 통해서 안정화된다. 의사 안-텔러 효과는 다음의 방정식으로 기술된다.

$$\Delta E_i = \sum_j \frac{|\langle \Psi_i | \Delta V | \Psi_j \rangle|^2}{E_i - E_j}$$

여기에서 ΔV는 격자 찌그러짐에 의한 섭동이다. 이 방정식에서 E_i와 E_j의 에너지 준위가 비슷할 때, 혼성결합과 에너지 감소 ΔE_i가 중요해 진다는 것을 알 수 있다. Ti의 d-궤도함수의 에너지 준위가 O의 p-궤도함수의 준위보다 높아서 의사 안-텔러 효과가 강해질 수 있다. 이것은 PbTiO₃, BaTiO₃, SrTiO₃같은 페로브스카이트들이 강유전성을 보이는 이유이다.

궤도함수들간의 혼성결합은 그림1의 띠-구조들에 반영되어 있다. p(O)-궤도함수와 d(Ti)-궤도함수들간의 혼성결합은 띠 간격 근처의 상태들이 특별히 Γ 점 주위에서 정방구조의 격자 찌그러짐의 영향을 현저하게 받게끔 한다. 원자가 띠의

최소값이 PbTiO_3 의 X점에 위치한다는 사실은 X-점에서의 혼성결합이 Γ 점에서 만큼이나 강하다는 사실을 의미한다. 위에서 논의된 것처럼, $(0,0,\frac{1}{2})$ 점에서의 띠 가장자리 상태는 정방의 격자 찌그러짐을 금지한다. 그러나, $(\frac{1}{2},0,0)$ 과 $(0,\frac{1}{2},0)$ 의 등가의 두 점에서의 상태들은 어느 정도 Ti의 $d_{z^2}(\text{Ti})$ -궤도함수와 O의 $p_z(\text{O})$ -궤도함수간의 혼성결합을 통해서 정방의 강유전상 찌그러짐의 안정화에 기여한다. 이것은 왜 PbTiO_3 에서 정방상이 안정한지에 대한 이유를 설명한다. 그러나 정방상이 가장 안정한 이유를 설명하기 위해서는 좀 더 세부적인 연구가 필요하다. 아래에서 Cohen이 제안한 안정성에서의 부피효과를 논의할 것이다.^[1,2]

BaTiO_3 와 PbTiO_3 를 비교하면, 두 결정의 차이는 A-양이온의 원자 크기이다. 그러므로 BaTiO_3 의 격자상수는 PbTiO_3 보다 크다. 평형부피에서 PbTiO_3 의 정방상이 가장 안정하다. 입방과 삼방상은 각각 정방구조 보다 0.126eV와 0.005eV만큼 덜 안정하다. PbTiO_3 에 대해서 BaTiO_3 의 평형부피와 같은 더 큰 부피를 조사해 보면, PbTiO_3 의 삼방구조는 정방구조 보다 0.04eV가 더 안정하다는 것을 알 수 있었는데 이것은 Cohen의 결과와 유사하다. BaTiO_3 는 삼방상이 가장 안정한데, 입방과 정방상에 대해서 각각 0.081eV와 0.047eV만큼씩 더 안정하다. 이 경우에 PbTiO_3 의 평형부피를 이용해서 더 작은 부피를 조사해 보면 안정성이 변해서 입방이나 삼방상 보다 정방구조가 가장 안정해짐을 알 수 있다. 이것은 3종류의 강유전상이 갖는 구조적인 안정성에 대해서 부피효과가 중요하다는 것을 가리킨다.

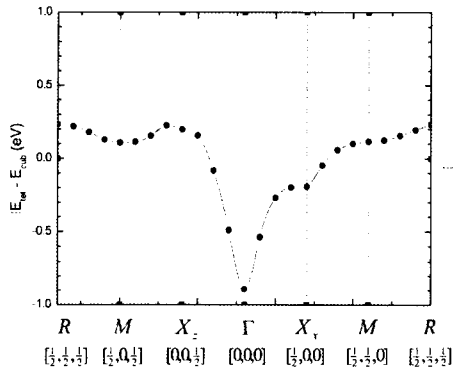


그림 4. 브릴루앙 영역의 각각의 k-점을 사용한 정방구조와 입방구조의 총 에너지 차이

$d(\text{Ti})$ 과 $p(\text{O})$ 의 궤도함수들의 혼성결합에서, 반결합 혼성 상태는 X-점들과 같은 원자가 띠에서 유용하다. 앞서 논의된 바와 같이, 반결합 혼성 상태는 영역 중심에서의 결합 혼성 상태를 금지하는 식으로 3종류의 강유전상 격자 찌그러짐의 안정성에 중요한 역할을 한다. 주의할 것은 반결합 상태의 반발 에너지는 BaTiO_3 와 비교해서 더

작은 공간을 갖는 PbTiO_3 에서는 완화되기 어렵다는 것이다. 그러므로 충분한 공간을 갖는 BaTiO_3 에서는 삼방구조의 모든 3축을 따라 Ti-O의 결합과 반결합이 일어날 때 가장 안정하다. PbTiO_3 에서는, Ti-O의 격자 찌그러짐이 반결합 에너지의 완화가 c-축을 따라서 일어날 만큼 충분한 공간을 갖는 정방구조의 강유전상에서 하나의 축을 따라서 일어날 때 가장 안정하다.

V. 결 론

B 양이온의 d-궤도함수와 O 원자의 p-궤도함수간의 혼성결합에 의한 공유결합 상태는 강유전성 격자 불안정성에 중요한 역할을 한다. 또한 브릴루앙 영역의 중심에서의 상태가 강유전성 격자의 에너지 감소에 기여하는 반면에, X_2 과 같은 가장자리 점에서의 상태들은 격자가 찌그러지는 것을 방해한다는 것을 알 수 있었다. A-양이온의 크기에 의한 부피효과는 강유전체의 정방구조가 안정해지는데 중요하다.

참고문헌

- [1] R. E. Cohen and H. Krakauer, *Nature* **350**, 136(1992)
- [2] R. E. Cohen and H. Krakauer, *Ferroelectrics* **136**, 65(1992)
- [3] K. H. Weyrich, *Ferroelectrics* **111**, 9(1990)
- [4] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, 864(1964); W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1133(1965)
- [5] J. Ihm, A. Zunger and M. L. Cohen, *J. Phys. C* **12**, 4409(1979)
- [6] L. Kleinman and D. M. Bylander, *Phys. Rev. Lett.* **48**, 1425(1982)
- [7] N. Troullier and J. L. Martins, *Phys. Rev.* **B43**, 1993(1991); *Solid State Commun.* **74**, 613(1990)
- [8] J. P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev. B* **23**, 5048(1981)
- [9] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, *Phys. Rev.* **B13**, 5188(1976)
- [10] C. H. Park, I.-H. Lee, and K. J. Chang, *Phys. Rev. Lett.* **48**, 1424(1982)
- [11] *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology*, H. Landolt and R. Bornstein(Springer-Verlag,1966)
- [12] R. D. King-Smith and D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* **49**, 5828(1994)
- [13] S. H. Wei, S. B. Zhang and A. Zunger, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 1639(1993)