

## 적외선 용융대역법에 의한 $\text{La}_{1/3}\text{MO}_3$ ( $M = \text{Nb}, \text{Ta}$ ) 단결정 성장 및 유전 특성

손정호, Mitsuru Itoh\*, 조상희

경북대학교 무기재료공학과, 대구, 702-701

\*동경공업대학 공업재료연구소, 요코하마 226, 일본

## Crystal growth and dielectric properties of $\text{La}_{1/3}\text{MO}_3$ ( $M = \text{Nb}, \text{Ta}$ ) by infrared floating zone method

Jeong Ho Sohn, Mitsuru Itoh\* and Sang Hee Cho

*Department of Inorganic Materials Engineering, Kyungpook National University, Taegu  
702-701, Korea*

*\* Research Laboratory of Engineering Materials, Tokyo Institute of Technology 4259 Nagatsuta,  
Midori-ku, Yokohama 226, Japan*

요 약  $\text{La}_{1/3}\text{NbO}_3$ 와  $\text{La}_{1/3}\text{TaO}_3$ 의 대형 단결정을 적외선 용융대역법으로 제작하여 A-자리 공공이 유전 특성에 미치는 영향에 대하여 조사하였다. Weissenberg 및 Precession 사진에서  $\text{La}_{1/3}\text{TaO}_3$  결정의 대칭성은 tetragonal이며, 격자정수는  $a \approx 0.397$ ,  $b \approx 0.397$ ,  $c \approx 0.775$ 이다. 유전이상은  $2/3\text{La}^{3+}$  이온이 공공자리로의 이동에 기인한 것으로 추측하였다.

**Abstract**  $\text{La}_{1/3}\text{NbO}_3$  and  $\text{La}_{1/3}\text{TaO}_3$  large single crystal was prepared by the infrared floating zone method and their crystal structure and dielectric properties were investigated from the viewpoint of A-site vacancy. In  $\text{La}_{1/3}\text{TaO}_3$  crystal, the crystal symmetry and approximate lattice constants was tetragonal and  $a \approx 0.397$ ,  $b \approx 0.397$  and  $c \approx 0.775$  from the nonextinction and the reciprocal lattice point length seen on Weissenberg and Precession photographs. The jump of some  $2/3\text{La}^{3+}$  ions leads to increase the moving paths due to the generation of new vacancies at middle empty sites and thus this result is confirmed to provoke the dielectric anomaly.

## 1. 서 론

망간산화물과 같은 특수한 경우를 제외하고는 일반적으로  $ABO_3$  perovskites에서 B-자리 양이온 결핍이 존재하기가 어려운 반면 A-자리는 구조에 큰 변화없이 조성의 넓은 범위에 걸쳐서 공공이 형성될 수 있다. 이러한 사실은 격자 potential로부터 알 수 있는데, B-O bond는 A-O bond보다 강하여 A-자리 공공은 B-자리 공공보다 쉽게 생성되어 질 수 있다[1,2]. 사실 A-양이온 공공은  $La_{2/3}TiO_3$ [3]  $Sr_{1-x}NbO_3$  ( $0.05 \leq x \leq 0.03$ ) [4],  $Na_{1-x}WO_3$  ( $0.05 \leq x \leq 0.70$ )[5],  $La_{1/3}NbO_3$ [6,7],  $La_{1/3}TaO_3$ [6,7] 등의 몇 가지 화합물에서 발견될 수 있다. 그 중에서  $La_{1/3}NbO_3$ (이하 LNO)와  $La_{1/3}TaO_3$ (이하 LTO)는 단위격자 내에 두개의 산소 팔면체를 포함하는 double-perovskite 구조이며, 결정의 대칭성은 각각 orthorhombic과 tetragonal이다 [7]. Fig. 1은 LNO와 LTO의 단위격자의 구조를 나타낸 것으로 A-자리 공공은 여러 곳에서 존재함을 알 수 있다.  $A_{z=0}$ -자리에서는  $La^{3+}$  이온이 2/3만큼 채워지고 나머지 1/3은 공공으로 존재하며,  $A_{z=0.5}$ -자리에서는 모두 공공만으로 채워진다. 즉 이 화합물은 z-축을 따라서  $z=0$  층과 A-자리가 공공만으로 채워진  $z=0.5$  층이 서로 한 층씩 번갈아 채워져 있어 A-자리 질서 perovskite 구조라고도 말한다. 이러한 A-자리 공공에 기인하여 산소 팔면체 내부에 위치한 B-양이온은 중심으로부터 상하로 이동하여 나타나며, xy-방향에서 본 B-O-B 사슬은 규칙적으로 구부러져 연결되어 있기 때문에 강유전성 및 반강유전성을 나타낼 가능성이 있다. 한편  $SrTiO_3$  같은 이상적인 perovskite 구조에 비해서 LNO와 LTO는 외부의 영향에 따라 변화할 수 있는 요소가 많음에도 불구하고

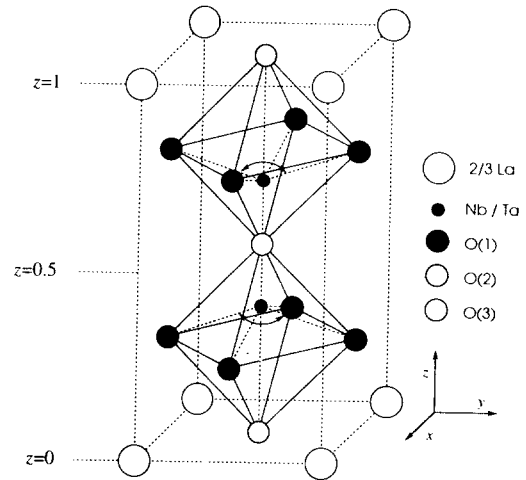


Fig. 1. Crystal structure of  $La_{1/3}MO_3$  ( $M = Nb$  or  $Ta$ ).

이들 화합물에 대한 물성연구는 체계적으로 되어 있지 않은 실정이다. 지금까지 이들 계에 대한 물성연구는 전기전도성[8,9] 및 Li를 삽입(intercalation)한 화합물의 Li-이온 전도성[10] 등이 있으나, 유전성에 대해서는 보고가 없었다.

본 연구에서는 LNO와 LTO의 단결정을 적외선 용융대역(Infrared Floating Zone)법으로 제작하여, 육성된 단결정의 결정성 조사 및 A-자리 공공의 관점에서 유전 특성을 조사하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1. 시료 제작

세라믹 feed와 seed는 일반적인 고상반응법으로 제작하였다. 출발물질은  $La_2O_3$ ,  $Nb_2O_5$  및  $Ta_2O_5$  (순도 > 99.9 %)이며, 에탄올과 함께 혼합하였다. 이 혼합물은 1073 K에서

10시간 하소하였으며, 분쇄 후 LNO와 LTO는 1473 K 및 1773 K에서 각각 재하소하였다. 얻어진 하소분말은 얇은 고무 튜브에 넣고 충전시킨 다음 250 MPa의 정수압하에서 가압한 후, 지름 5~7 mm, 길이 50~80 mm의 원료봉을 만들었다. 단결정 육성을 위한 LNO와 LTO 봉은 1573 K, 6시간 및 1873 K, 15시간 각각 소결하였다.

## 2.2. 단결정 성장

단결정 육성에 이용된 적외선 용융대역법의 장치도는 Fig. 2에 나타내었다. feed와 seed 세라믹 봉은 축 방향과 평행하게 배열한 다음 두 세라믹 봉의 끝점을 주의깊게 일치시켜 회전하였을 때 흔들림이 없도록 하였다. 금으로 coating된 parabolic mirror는 표면을 잘 연마하여 빛의 반사율을 높게 하였다. 1500 W 할로젠 램프는 대기중에서 냉각하였다. 석영관 내부에 있는 feed와 seed 세라믹 봉은 mirror로부터 독립되어 있으며, 수직방향으로 상승 및 하강하며, 각각 독립

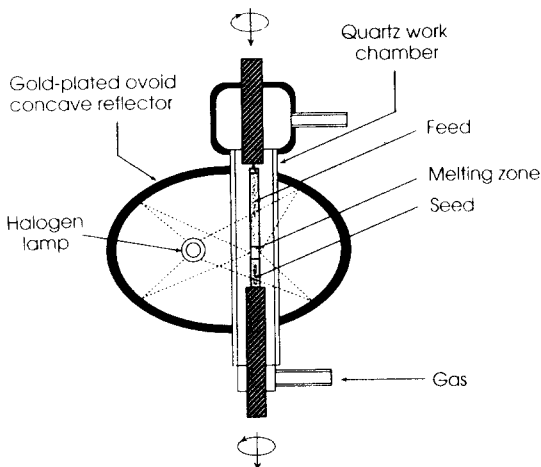


Fig. 2. Schematic illustration of infrared zone-melting apparatus.

적으로 회전한다. 본 실험의 feed와 seed 회전수는 30 rpm이었으며, 회전함에 따라 furnace(Nichiden Machinery Ltd.)의 촛점(hot focus)을 통해서 봉은 용융되었다. LTO의 경우, 결정성장비는 4 mm/h였으며, Ar 95% - H<sub>2</sub> 5%의 혼합가스를 주입하였다. 반면 LNO의 경우, 혼합가스 및 산소 분위기의 경우는 안정한 용융대(molten zone)를 형성할 수 없었으나 공기 중에서는 결정이 안정하게 육성되었으므로 그때의 성장비는 1.8 mm/h였다. 용융대의 온도조절은 램프의 공급 전원을 변화함에 따라 조절하였다.

## 2.3. 측정

LNO와 LTO의 결정성 및 방향은 Laue X-ray photograph에 의해서 조사하였다. 회절반점은 정으로서 정의할 수 있었다. LTO 단결정에 있어서, 결정 symmetry와 근사 격자정수는 Weissenberg(Ni-filter 사용)와 Precession(Zr-filter 사용) 사진을 이용하였다. 분말 X-선 회절장치(Mac Science X-ray diffractometer)의 분석에 의해서 상의 합성 정도를 분석하였다.

유전 특성의 측정은 시료의 양면에 은전극을 도포하여 impedance analyzer(YHP 4192-A)을 이용하여 4 단자 ac impedance법으로 행하였다. 측정온도 범위는 실온에서 820 K이며, 주파수 범위는 5~600 kHz였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 결정성 및 구조 분석

적외선 용융대역법에 의해 성장된 LNO와 LTO의 단결정은 Fig. 3에 나타내었다. 얻어

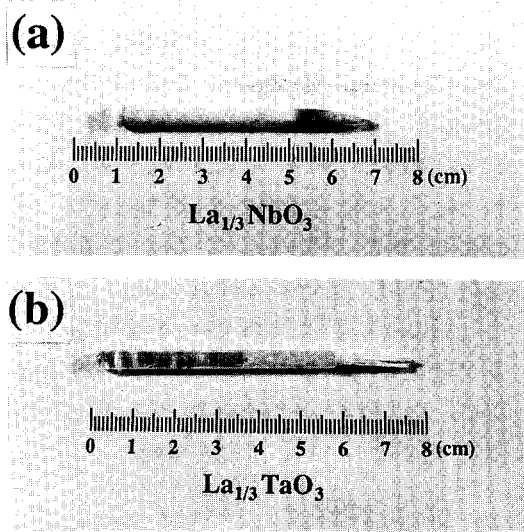


Fig. 3. As-grown boules of (a)  $\text{La}_{1/3}\text{NbO}_3$  and (b)  $\text{La}_{1/3}\text{TaO}_3$  single crystals.

진 단결정은 연한 검정색의 투명체였으며, 그 크기는 직경 4~6 mm, 길이 50 mm 정도였다. 또한 산소 분위기에서 1273 K, 12시간 열처리한 후의 단결정은 무색의 투명체였다. 단결정은 일정한 방향으로 쉽게 벽개하였다.

Fig. 4는 LNO와 LTO의 Black-reflection Laue X-선 사진을 나타낸 것이다. 반점의 형태가 일정한 방향으로 나열되어 있는 것으로 미루어 보아 이들은 양질의 단결정이었으며, 분석한 결과 벽개면은 (001)임을 알 수 있었다.

단결정의 양호도 조사 및 결정구조 해석을 위해서 LTO 단결정을 지름 100  $\mu\text{m}$  정도의 구형으로 특수 연마하였으며, Weissenberg 카메라와 Precession 카메라로 촬영하였다. 먼저 Weissenberg 진동사진으로부터 반점은 가로 중심선을 축으로 상하대칭이었고 세로 중심선에 수직으로 평행선상에 놓여졌다. 또한 평행선상에 있는 반점 층의 수직간 거리

는 약 0.79 nm였다. 이러한 결과는 Iyer 등 [7]의 결정구조 해석에서  $z$ -축이  $x$ -축은  $y$ -축의 2배인 것과 일치됨에 따라 수직 축이  $z$ -축인 것으로 추측할 수 있다. 한편 Weissenberg 진동사진 촬영으로부터 시편 및 카메라의 위치가 잘 일치되어 예상되는  $xy$ 면을 촬영할 수 있었다.

(a)  $\text{La}_{1/3}\text{NbO}_3$

(b)  $\text{La}_{1/3}\text{TaO}_3$

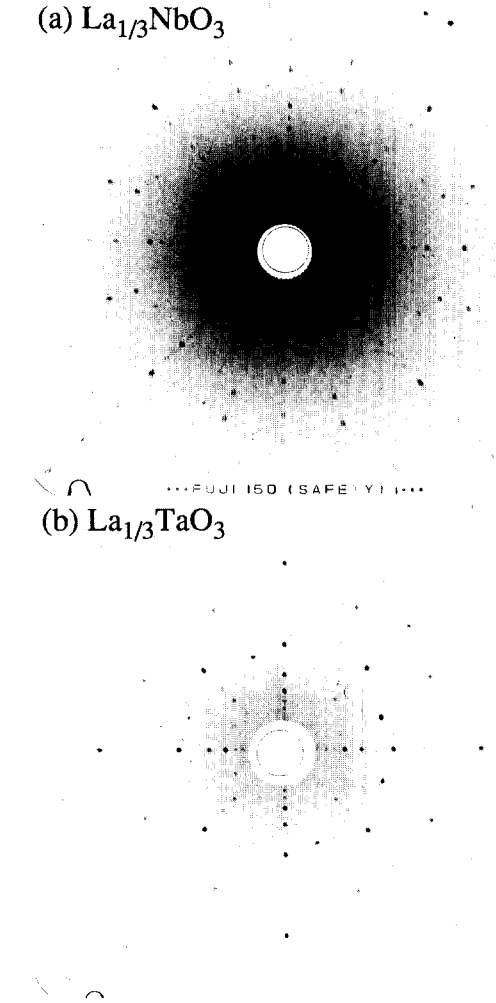


Fig. 4. Black-reflection Laue X-ray photograph of a cleaved surface ((001) plane) of (a)  $\text{La}_{1/3}\text{NbO}_3$  and (b)  $\text{La}_{1/3}\text{TaO}_3$  single crystals.

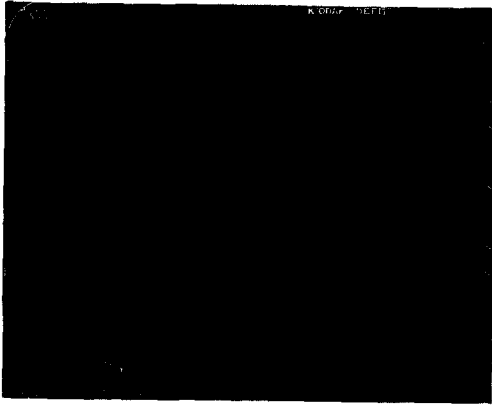


Fig. 5. Schematic zero layer ( $hk0$ ) Weissenberg photograph for  $\text{La}_{1/3}\text{TaO}_3$ .

Fig. 5는 LTO의 0-층(zero-layer,  $hk0$ )에 대한 Weissenberg 사진을 나타낸 것이다. 반점들은 좌우대칭으로 규칙적으로 분포되어 있음에 따라 쌍정(twin)등이 없는 양질의 단결정임을 다시 한번 확인할 수 있었다. 이 반점들의 분석 결과 소멸칙(extinction rule)이 적용되지 않았으며,  $x$ - 및  $y$ -축의 격자정수는 각각 0.399 및 0.398로 오차범위를 고려하면 거의 같은 값을 알 수 있었다.  $xy$ 면에 수직인 면, 즉  $z$ -축에 대한 정보를 얻기 위하여 0-층( $h0k$ )의 Precession 사진을 Fig. 6에 나타내었다. 반점들은  $x$ - 및  $y$ -축을 중심으로 바둑판처럼 규칙적으로 배열되었다. 수평방향으로 배열된 최인접 역격자점들의 길이는 수직방향의 그들 길이의 반정도였다. 따라서 Fig. 6에 직사각형으로 나타낸 것처럼 LTO의 대칭구조는  $z$ -축이 2배인 tetragonal이며, 격자정수는 약  $a \approx 0.397$ ,  $b \approx 0.397$ ,  $c \approx 0.775$ 이다.

### 3.2. 유전 특성

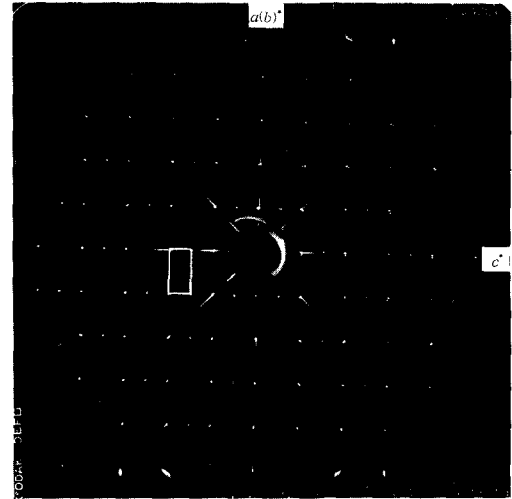


Fig. 6. Precession photographs of the double perovskite-type  $\text{La}_{1/3}\text{TaO}_3$ , taken at room temperature. The ( $h0k$ ) zone of the tetragonal type. The insetred quadraangles show the unit areas for the sublattice structures. Note that the extra reflections are observed along the  $c^*$ -axis at  $1/2$ .

단결정 시편을 벽개하여 Laue X-선 분석에 의해서 각각의 면을 결정된 후 유전 특성을 측정하였다. (001)면에 평행하게 전극을 도포한 경우의 유전율은  $\epsilon_c$ , (001)면에 수직하게 전극을 도포한 경우의 유전율은  $\epsilon_{a(b)}$ 로 각각 명명하였다. Fig. 7은 LNO와 LTO의 (001)면 및 수직한 면에 대한 유전율의 온도의존성을 나타낸 것이다. 전반적으로 LNO의 유전율은 LTO의 유전율보다 2배 이상 높은 값을 보이고 있다. 그 이유는 이들 두 단결정이 double-perovskite 구조를 갖고 있다 할지라도 양이온( $d$ -궤도)과 산소( $2p$ -궤도) 사이의 에너지 차는 Nb-O( $4d$ -series)가 Ta-O( $5d$ -series)보다 더 작기 때문에 Nb-O의 결합강도는 더욱 강하게 되어 산소

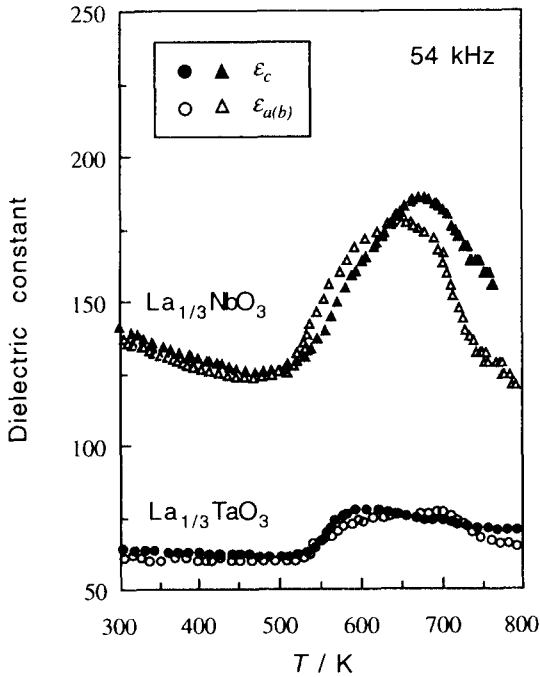


Fig. 7. Comparison of temperature dependence of dielectric constants for  $\text{La}_{1/3}\text{NbO}_3$  and  $\text{La}_{1/3}\text{TaO}_3$  single crystals in the parallel ( $a(b)$ -axis) and perpendicular ( $c$ -axis) direction.

8면체 내부에 있는  $\text{Nb}^{5+}$  이온이  $\text{Ta}^{5+}$  이온보다 분극축(polar axis)에 따라 더 많이 이동하게 되어  $\text{TaO}_6$  팔면체보다 더 높은  $\text{NbO}_6$  팔면체에 기인한 것이라 할 수 있다. 유전율에 대한 이방성은 거의 나타나지 않았다. 한편 550 K 이상의 온도에서 두 시편 모두 유전이상 피크가 나타남을 볼 수 있었다. 이러한 유전이상은  $\text{La}^{3+}$  이온이 열에너지에 의한 안정한 자리로의 이동에 의한 것이라 추측된다. 즉  $z=0$  자리에 있는  $2/3\text{La}^{3+}$  이온이 전부 비어 있는  $z=0.5$  자리로 이동에 기인한 것이라 할 수 있다. 따라서 LNO와 LTO의 경우, 결손형  $A$ -자리 이온은 일반적인 perovskite 화합물에서의  $A$ -자리 이온보

다 온도에 따른 영향을 더 많이 받는다고 할 수 있다. 예를 들면, Torii등[11]은 분말 합성된 LNO를 1773 K에서 급냉하였을때 단순 cubic perovskite 상이 나타남을 보고하였는데 이 또한  $\text{La}^{3+}$  이온의 재배열에 기인한 것이다.  $\text{La}^{3+}$  이온의 이동의 가능성은 격자에 대한 에너지 및 site potential을 계산함에 따라 더욱 커진다. Table 1은  $A$ -자리 order-및 disorder-perovskite  $A^{3+}B^{5+}O_3$  산화물에 대한 격자에너지와 site potential을 나타낸 것이다. 격자에너지와 site potential의 계산은 RIETAN 내의 부속프로그램인 MADEL을 이용하였으며[12], 계산에 필요한 perovskite unit cell의 격자정수는 3.92로 하였다.  $A$ -자리가 모두 채워진 것(일반적인  $\text{ABO}_3$  perovskite 구조물)을 disorder-perovskite 산화물,  $z$ -축 방향으로  $A$ -자리가 한층 걸러한 층씩 채워진 것(Fig. 1)을 order-perov-

Table 1

Lattice energy and site potential for  $A$ -site order- and disorder-perovskite  $A^{3+}B^{5+}O_3$  compounds\*

	order perovskites	disorder perovskites
Lattice energy ( $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	- 5368	- 4981
Potential( $\text{\AA}^{-1}$ )		
$A_{z=0}$	- 3.38	- 0.86
$A_{z=0.5}$	- 0.71	- 0.86
$B$	- 3.32	- 3.70
O(1)	1.96	1.78
O(2)	2.22	1.78
O(3)	2.25	1.78

\*The value of lattice parameter is 3.92  $\text{\AA}$  for the perovskite unit cell.

skite 산화물로 명명하였다. 격자에너지는 order-와 disorder-perovskite 구조에서 비슷한 값이었으나, site potential은 다르게 나타났다. disorder-perovskite 구조와 order-perovskite 구조에서  $A_{z=0.5}$ -자리의 potential의 절대값을 비교해 보면, order-perovskite 구조에서의 값이 낮기 때문에 이온을 포획할 가능성이 높다. 또한 order-perovskite 구조는  $A_{z=0.5}$ -자리의 공공에 기인하여 (0, 1/2, 1/4)의 4개의 산소 O(1)의 potential이 O(2)와 O(3)보다 낮기 때문에 심한 열진동 또한 예상할 수 있다. 따라서 LNO와 LTO에서  $La^{3+}$  이온과 A-자리 공공의 재배열에 의해서 유전이상이 나타났다고 추측할 수 있다.

#### 4. 결 론

$La_{1/3}NbO_3$ 과  $La_{1/3}TaO_3$ 의 단결정을 적외선 용융대역(Infrared Floating Zone)법으로 제작하여, 육성된 단결정의 결정성 조사 및 A-자리 공공의 관점에서 유전 특성을 조사하였다. 직경 4~6 mm, 길이 50 mm의 단결정은 연한 검정색의 투명체였으나 산소 분위기에서 열처리한 후의 단결정은 무색의 투명체였다.  $La_{1/3}TaO_3$ 의 결정구조는 z-축이 2배인 tetragonal이었다. 유전 특성의 이방성은 나타나지 않았으며, 550 K 이상에서 유전이상은  $La^{3+}$  이온과 A-자리 공공의 재배열에 기인한 것으로 추측하였다.

본 연구는 한국과학재단 '95 국내 Post-Doc. 연수 지원의 일환으로 수행되었으므로 이에 감사 드립니다.

#### 참 고 문 헌

- [ 1 ] W.V. Gool and A.G. Piken, J. Mater. Sci. 4 (1969) 95.
- [ 2 ] M. Yoshimura, T. Nakamura and T.S. Bull, Tokyo Inst. Technol. 120 (1974) 13.
- [ 3 ] M. Abe and K. Uchino, Mat. Res. Bull. 9 (1974) 147.
- [ 4 ] E.J. Hubibregtse, D.B. Barker and G. C. Danielson, Phys. Rev. 82 (1951) 770.
- [ 5 ] D. Ridgely and R. Ward, J. Am. Chem. Soc. 77 (1955) 6132.
- [ 6 ] H.P. Rooksby, E.A.D. White and S.A. Lanston, J. Am. Chem. Soc. 48 (1965) 447.
- [ 7 ] P.N. Iyer and A.J. Smith, Acta Cryst. 23 (1967) 740.
- [ 8 ] A.M. George and A.N. Virkar, J. Phys. Chem. Solids 49 (1988) 743.
- [ 9 ] T. Goto, C.W. Chen and T. Hirai, J. Ceram. Soc. Jpn. 103 (1995) 50.
- [ 10 ] A. Nadiri, G.L. Flem and C. Delmas, J. Solid State Chem. 73 (1988) 338.
- [ 11 ] Y. Torii, T. Sekiya and T. Yamamoto, Mat. Res. Bull. 17 (1982) 727.
- [ 12 ] F. Izumi, H. Murata and N. Watanabe, J. Appl. Crystallogr. 20 (1987) 411.

감사의 글