

Dielectric properties of *A*-site defect perovskite $\text{La}_{1/3}\text{NbO}_3$ single crystal

Jeong-Ho Sohn[†]

The Faculty of Liberal Arts, Kaya University, Gimhae 621-748, Korea

(Received October 8, 2010)

(Revised October 22, 2010)

(Accepted October 29, 2010)

Abstract After the specimen of *A*-site defect perovskite $\text{La}_{1/3}\text{NbO}_3$ single crystal was manufactured, the dielectric properties were studied between the temperature range of 10 and 800 K. The dielectric anomaly appeared at 50 K and 650 K, and, at about 650 K, the thermal hysteresis of dielectric constant was shown. The *ac*-conductivity of bulk showed the lowest activation energy of 0.43 eV at 560–690 K. Based on the results, it is assumed that the dielectric anomaly at 50 K and 650 K was due to the antiparallel shift of Nb^{5+} -ion and the rearrangement of La^{3+} -ion, respectively.

Key words $\text{La}_{1/3}\text{NbO}_3$ single crystal, *A*-site defect perovskite, Dielectric property, *ac*-conductivity

A-자리 결함 perovskite $\text{La}_{1/3}\text{NbO}_3$ 단결정의 유전특성

손정호[†]

가야대학교, 교양학부, 김해, 621-748

(2010년 10월 8일 접수)

(2010년 10월 22일 심사완료)

(2010년 10월 29일 게재확정)

요약 *A*-자리 결함 perovskite $\text{La}_{1/3}\text{NbO}_3$ 단결정 시편을 제작하여 10~800 K 온도범위에서 유전특성을 조사하였다. 50 K와 650 K 부근에서 유전이상이 나타났으며, 고온영역(약 650 K)에서 유전상수의 thermal hysteresis가 크게 나타났다. 교류 전도도 측정으로부터 560~690 K에서 입내 활성화 에너지는 0.43 eV로 가장 낮게 나타났다. 이들의 결과로부터 50 K 부근의 dielectric anomaly는 Nb^{5+} -이온의 antiparallel 변위에 기인한 것이며, 650 K 부근의 dielectric anomaly는 La^{3+} -이온의 재배열에 기인한 것으로 추측된다.

1. 서 론

산소팔면체 안에 존재하고 있는 *B*-양이온과 산소 간의 원자 배위수와 화학적 결합의 특징 때문에 ABO_3 perovskite 화합물의 결정구조 골격은 꼭지점 공유하고 있는 산소팔면체에 크게 좌우된다. *A*-O bond는 *B*-O bond보다 결합력이 약해서 *A*-자리 공공이 생성되기 용이하다[1, 2]. 따라서 *A*-이온이 부분적으로 채워지지 않는 *A*-자리 결함 perovskite 화합물이 존재할 수 있다[3]. 실제로 $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ [4], $\text{Sr}_{1-x}\text{NbO}_3$ ($0.03 \leq x \leq 0.05$)[5], $\text{Na}_{1-x}\text{WO}_3$ ($0.05 \leq x \leq 0.70$)[6], $\text{La}_{1/3}\text{NbO}_3$ [7-9], $\text{La}_{1/3}\text{TaO}_3$ [7-9] 등의 perovskite 화합물에서 *A*-자리 공공을 확인할 수 있었다.

$\text{La}_{1/3}\text{NbO}_3$ 은 이미 오래 전부터 결정구조 해석을 통하여 *A*-자리 공공이 많은 perovskite 화합물로 알려져 왔다[8]. 이상적인 perovskite와 $\text{La}_{1/3}\text{NbO}_3$ 의 결정구조를 Fig. 1에 비교하여 나타내었다. *A*-자리가 완전히 채워진 이상적인 perovskite에 비해 $\text{La}_{1/3}\text{NbO}_3$ 는 *A*-자리의 2/3가 공공으로 단위격자는 두 개의 perovskite 단위포를 포함하고 있다. $z=1$ (혹은 $z=0$) 층인 (001)면 내에서는 La^{3+} -이온이 2/3만큼 채워지고 나머지 1/3은 공공으로 존재하며, $z=0.5$ 층인 (002)면 내에서는 모두 공공으로 채워진다. 즉 이 화합물은 z -축을 따라서 La^{3+} -이온이 2/3만큼 채워진 $z=1$ 층과 *A*-자리가 단지 공공으로 채워진 $z=0.5$ 층이 한 층씩 서로 번갈아 쌓여져 있는 구조를 하고 있어서 *A*-자리 결함 질서 perovskite 라고 불리워진다. 공공이 많은 화합물인 점에 착안하여 Li 고체 전극으로의 응용 가능성에 대한 연구가 보고되었다[10-12]. 한편 $\text{La}_{1/3}\text{NbO}_3$ 는 *A*-자리 공공에 기인하여 산소팔면체 내부에 위치한 *B*-양이온이 중심으로부터 상하로 이

[†]Corresponding author
Tel: +82-55-330-1066
Fax: +82-55-330-1093
E-mail: jhsohn@kaya.ac.kr

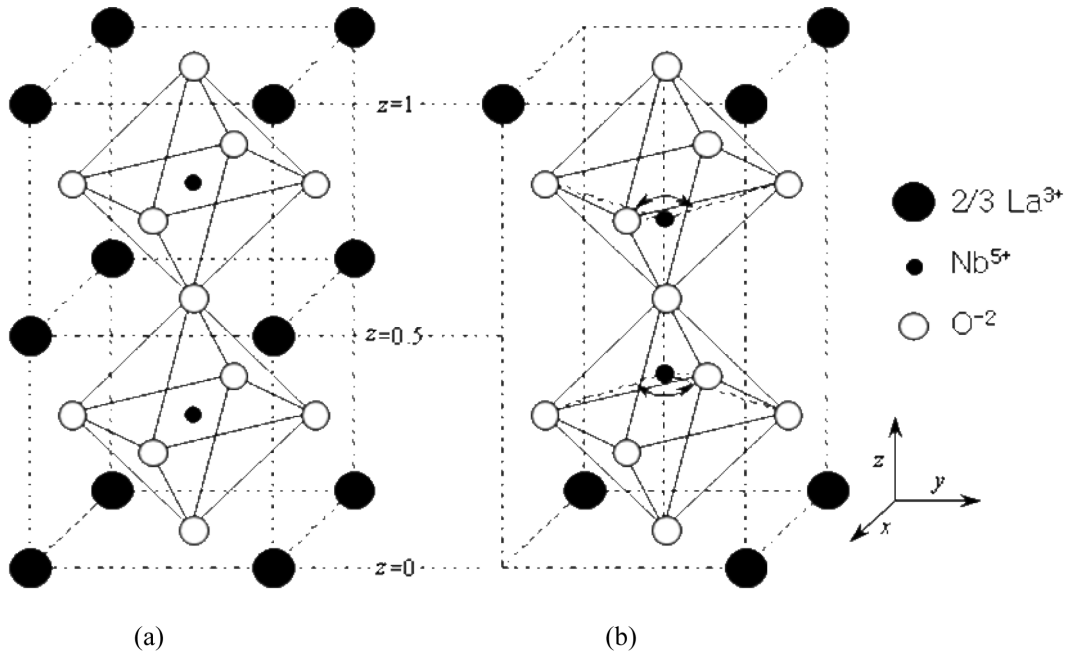


Fig. 1. Comparison of crystal structure in (a) ideal perovskite and (b) *A*-site defect perovskite of $\text{La}_{1/3}\text{NbO}_3$.

동하여 위치하며, xy -방향에서 본 $-B-O-B-$ 사슬은 규칙적으로 구부러져 연결되어 있기 때문에 자발분극이 형성되어 강유전성 및 반강유전성이 나타날 것으로 기대된다. 최근에 *A*-자리 결함 La계 perovskite 화합물의 유전특성과 관련하여 마이크로파 공진기와 필터로의 응용 가능성에 대해서 보고하였다[13, 14].

$\text{La}_{1/3}\text{NbO}_3$ 에서 결정구조와 물성의 관계를 명확하게 하기 위해서 온도 변화에 따른 결정구조 해석이 중성자 회절 분석을 이용하여 이루어졌다. 고온 영역(300~800 K)인 470 K 부근에서 orthorhombic에서 tetragonal로의 상전이를 보고하였다[15]. 저온영역(10~350 K)에서는 orthorhombic을 유지하며 상전이에 대한 보고는 없었다[16]. 한편 저온영역의 유전특성에 대한 연구는 있었으나[15] 고온영역의 연구는 거의 보고되지 않은 것으로 사료된다. 또한 지금까지 이 화합물에 대한 물성 연구들은 거의 대부분 세라믹으로 만들어진 것이었다. 따라서 본 연구에서는 $\text{La}_{1/3}\text{NbO}_3$ 단결정 시편을 제작하여 저온과 고온영역에서 유전특성에 대하여 조사하였으며 La^{3+} -이온의 재배열 관점에서 고찰하였다.

2. 실험방법 및 측정

세라믹 seed와 feed 제작 및 적외선 용융대역법에 의한 단결정 성장은 이전 연구에서 보고한 바 있다[9].

유전율의 측정은 4단자 교류 임피던스 측정법에 의해 행하였다. 본 연구에서 제작한 고온 및 저온 셀과

impedance analyzer(YHP 4192A)를 이용하여 측정하였으며, 이때 주파수 범위는 $10\text{-}10^6$ Hz였으며, 온도 범위는 10~800 K였다. 정밀 4단자 교류 임피던스 측정이 가능하도록 모든 배선에는 동축전선을 사용했다. 시판의 $50\ \Omega$ 의 고주파 동축전선은 저온의 부분만 사용했으며, 고온의 부분에는 외경 1.2 mm의 알루미나(Al_2O_3) 열전대 보호관을 절연체로서 사용했다. 은선 및 백금선을 이 알루미나 관을 통해서 내선으로 해서, 알루미나관의 바깥쪽에는 은 페이스트 또는 백금 페이스트를 열처리하여 외부 접지(shield)선으로 한 고온용의 동축전선을 제작하였으며, 4단자 교류 임피던스 측정법에 의해서 배선했다.

교류 전도도 측정에는 impedance analyzer(YHP 4192A)를 이용하여 4단자법으로 측정하였으며 주파수 범위는 5 Hz~13 MHz였다.

3. 결과 및 고찰

$\text{La}_{1/3}\text{NbO}_3$ 단결정의 유전특성에 대한 이방성은 나타나지 않았다. (001)에 평행한 면과 (001)에 수직인 면의 유전특성은 거의 일치하였다. 따라서 본 연구에서는 (001)에 평행한 면에 전극을 도포한 시료만 취급하였다.

Fig. 2는 $\text{La}_{1/3}\text{NbO}_3$ 단결정에 대한 유전상수와 유전손실의 온도의존성을 주파수 변화에 따라 나타낸 것이다. 대칭성이 orthorhombic인 중간 온도(100~400 K) 범위에서는 유전특성의 특이점을 발견할 수가 없었다. 온도가 증가함에 따라 유전상수는 서서히 감소하며 주파수에 대

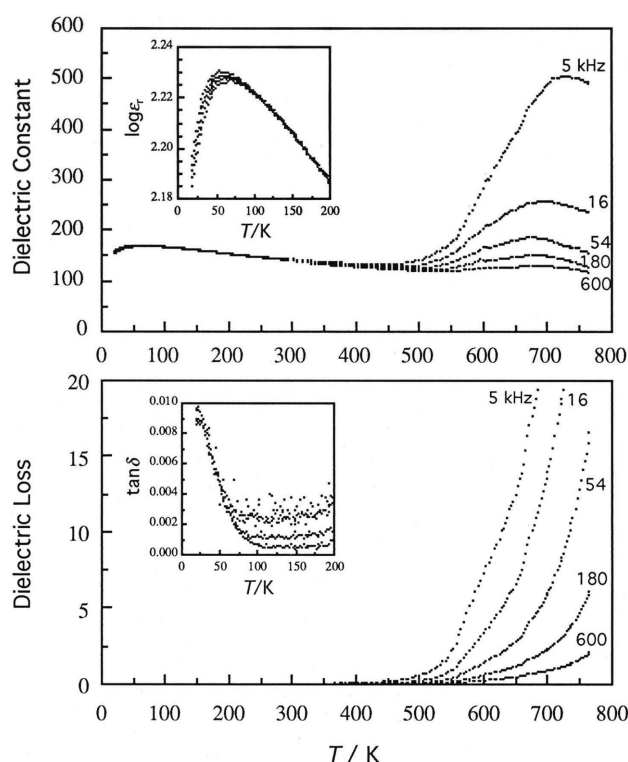


Fig. 2. Temperature dependence of dielectric constant and loss in $\text{La}_{1/3}\text{NbO}_3$ single crystal at various frequencies upon heating. The inset clearly reveals these at cryogenic temperatures.

한 의존성도 나타나지 않았다.

극저온(100 K 이하) 영역에서는 유전상수와 유전손실($\tan\delta$)의 이상(dielectric anomaly) 현상을 관찰할 수 있었다(Fig. 1의 삽화). 80 K 부근에서 주파수가 증가할수록 유전상수의 최대피크 온도가 오른쪽으로 조금씩 이동하고 있음을 볼 수 있는데 이것은 완화형 강유전체(relaxor ferroelectrics)의 유전이상과 매우 유사한 형태이다[18]. Salak 등[16]은 $\text{La}_{1/3}\text{NbO}_3$ 세라믹 시편에 대한 극저온 영역의 유전이상 현상을 관찰하였으며, Nb^{5+} 이온의 antiparallel(유사 반강유전성) 변위에 기인한 것으로 보고하였다. 극저온(100 K 이하) 영역에 대한 그의 연구 결과와 비교하면 유전이상 현상은 거의 일치하고 있음을 알 수 있었으며, 본 연구의 단결정 시편에 대한 유전상수 값이 전반적으로 15~30 정도 높게 나타났다. 일반적으로 perovskite 화합물에서 A-자리 양이온의 작은 크기와 양이온 질서배열은 antiparallel 변위를 발생시키는 요소라고 알려져 있다[19]. $\text{La}_{1/3}\text{NbO}_3$ 는 antiparallel 변위를 발생시킬 요소가 충분하다고 판단된다. 그 이유는 Fig. 1에 나타낸 것처럼 z -축을 La 층과 공공 층이 한 층씩 서로 번갈아 쌓여져 있는 질서 구조를 하고 있을 뿐만 아니라 A-자리 양이온으로서 La과 공공이 채워짐으로서 그 유효 크기는 더 작아질 것이기 때문이다. 따라서 극저온에서 LNO의 유전상이 Nb^{5+} 양이온의

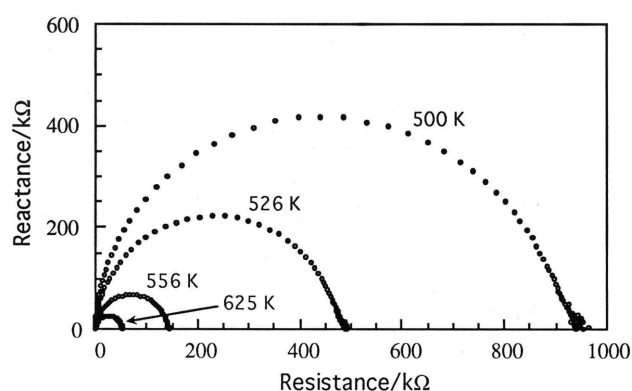


Fig. 3. Complex impedance diagrams of $\text{La}_{1/3}\text{NbO}_3$ single crystal with various heating temperatures.

antiparallel에 기인한 것이라는 연구 결과는 설득력을 갖추고 있다고 생각된다.

고온(400~800 K) 영역에서는 극저온 영역에서의 유전 이상과는 다른 형태의 큰 피크가 나타났다. 450 K 부근에서 유전상수가 증가하기 시작하여 600~700 K 부근에서 최대 피크를 볼 수 있으며 이들은 주파수에 크게 의존하고 있었다. 유전손실 또한 450 K 부근에서 증가하기 시작하여 온도의 증가와 더불어 계속 증가하였다. 이 유전상수 피크는 구조상전이에 기인한 유전상수의 그것과는 다른 양상을 띠고 있다. Kennedy 등[20]에 의하면 실온에서 $\text{La}_{1/3}\text{NbO}_3$ 는 꼭지점 공유한 NbO_6 팔면체의 tilting에 기인하여 orthorhombic 구조를 가지다가 온도가 증가함에 따라 tilting이 감소되며 tetragonal 구조로 상전인한다고 보고하였다. 그러나 Fig. 2에 의하면 473 K 부근에서 상전이에 의한 유전이상은 발견할 수 없지만 유전특성의 변화가 시작되고 있었다.

Fig. 3은 온도 변화에 따른 복소 임피던스 다이어그램을 나타낸 것이다. 각 온도에서 원점을 시작점으로 하나의 반원이 나타남을 볼 수 있었다. 일반적으로 세라믹 시편의 복소 임피던스는 입내, 입계 및 전극 부분으로 분리된다[21]. 그러나 반원이 하나만 관찰된다는 것은 단결정 시편을 사용했기 때문에 입계 부분 및 전극 부분의 영향은 거의 나타나지 않고 입내에 대응하는 반원만이 나타난 것을 의미한다고 할 수 있다. 한편 온도가 증가함에 따라 반원의 크기는 작아짐을 볼 수 있는데 이것은 온도가 증가함에 따라 저항(resistance)의 감소에 기인한 것으로 판단된다. 따라서 이 결과에 대한 가능한 등가회로는 입내의 저항과 용량(capacitance)의 병렬회로로 구성할 수 있다. 반원의 최대값에서 $2\pi fRC = 1$ (여기서 f 는 주파수, R 은 저항, C 는 용량이다)의 관계로부터 용량을 구한 다음 이것을 이용하여 유전상수를 계산하였다. 그 결과 500 K에서 유전상수는 140으로 Fig. 2의 결과와 비슷한 값이었다. 따라서 Fig. 3의 반원은 입내에 기인한 것으로 판단하였다.

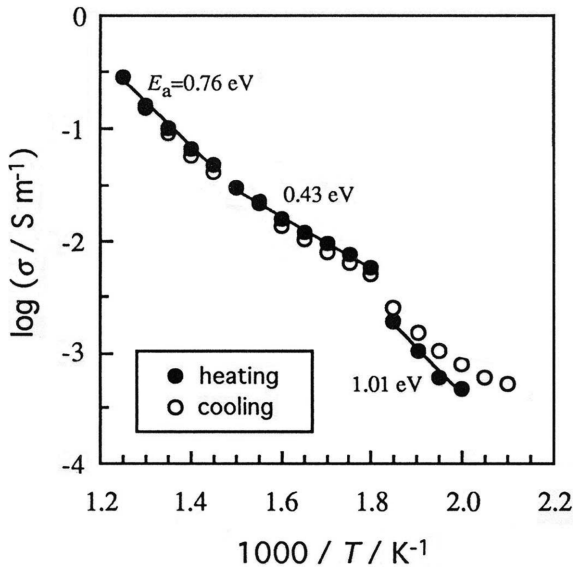


Fig. 4. Arrhenius plots of the ac conductivity for bulk in $\text{La}_{1/3}\text{NbO}_3$ single crystal.

Fig. 4는 교류 전도도의 Arrhenius plot을 나타낸 것이다. 가열과 냉각 과정에 따른 교류 전도도의 차이는 전반적으로 크게 나타나지 않았다. 온도 변화에 따른 전도도의 기울기 변화는 560 K와 690 K에서 나타났다. 저온 영역에서 활성화 에너지는 1.01 eV로 비교적 크게 나타났으며, 560~690 K 영역에서 활성화 에너지는 0.43 eV로 가장 작았으며, 690 K 이상인 고온 영역으로 접어들면서 활성화 에너지가 다시 0.76 eV로 증가하였다. 한편 $\text{La}_{1/3}\text{NbO}_3$ 세라믹 시편을 이용한 Geroge와 Virkar[22]는 750 K 이하에서 전기 전도를 지배하는 것이 La^{3+} -이온임을 보고하였다. Fig. 2의 고온 영역 유전이상 결과와 함께 고려하면 활성화 에너지가 가장 낮은 560~690 K 영역에서 La^{3+} -이온의 전도 및 공공 자리로의 점프(jump)에 의한 재배열 가능성을 예측할 수 있다.

Fig. 5은 $\text{La}_{1/3}\text{NbO}_3$ 단결정의 유전상수와 유전손실의

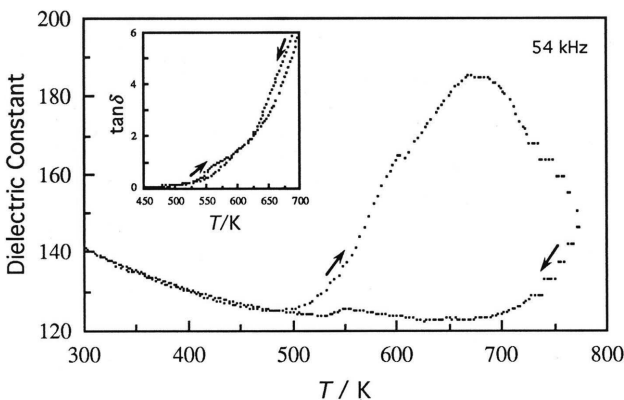


Fig. 5. Thermal hysteresis of dielectric constant and loss in $\text{La}_{1/3}\text{NbO}_3$ single crystal at 54 kHz.

thermal hysteresis를 나타낸 것이다. 유전상수에 대한 thermal hysteresis는 가열과 냉각 과정에서 확연한 차이가 나타났으나 유전손실에 대해서는 큰 차이가 나타나지 않았다. 가열과정에서 유전상수는 500 K에서 증가하기 시작하다가 650 K 부근에서 최대 피크를 나타내었다. 냉각과정에서 유전상수의 유전이상은 관찰할 수 없었다. 가열과정에서 La^{3+} -이온의 재배열에 의하여 유전이상이 나타났지만 냉각과정에서는 La^{3+} -이온의 재배열이 발생하지 않는다는 것을 시사한다. 이상의 결과로부터 고온 영역의 유전이상은 다음과 같이 추측하였다. 단결정(혹은 세라믹스) 제조과정에서 소수의 La^{3+} -이온이 대부분이 공공인 $z = 0.5$ 자리에 불완전한 상태로 존재된다면 가열 과정에서 450 K 이상이 되면 결정 구조적으로 산소팔면체의 tilting이 감소하기 시작하여 꼭지점 공유한 산소팔면체 사이의 공간은 더욱 커지게 된다. 온도가 더욱 증가하게 되면 이들 소수의 La^{3+} -이온은 열에너지에 의하여 보다 안정한 상태인 $z = 1$ 자리로 점프하게 될 것이다. 이것이 고온 영역에서의 유전이상을 일으키는 원인이라 할 수 있다. 한편 냉각 과정에서는 산소팔면체의 tilting이 증가하게 되고 산소팔면체 사이의 공간은 좁아지게 된다. 그러나 가열 과정에서 이미 안정한 자리로 이동한 La^{3+} -이온은 냉각과정에서 원래의 위치인 $z = 0.5$ 자리로의 회귀가 어렵게 될 것이다. 따라서 냉각과정에서는 유전이상이 발생하지 않는 것으로 추측할 수 있다. 향후 단결정 시편의 축 방향 및 외부의 전기적 영향을 변수로 하여 La^{3+} -이온의 이동을 조사하는 등 자세한 연구가 필요한 실정이다.

4. 결 론

A-자리 결합 perovskite $\text{La}_{1/3}\text{NbO}_3$ 단결정 시편을 제작하여 10~800 K 온도범위에서 유전특성을 조사하였다. 50 K와 650 K 부근에서 유전이상이 나타났으며, 고온영역에서 유전상수의 thermal hysteresis가 크게 나타났다. 교류 전도도 측정으로부터 560~690 K에서 활성화 에너지(activation energy)가 0.43 eV로 가장 낮게 나타났다. 이들의 결과로부터 50 K 부근의 dielectric anomaly는 Nb^{5+} -이온의 antiparallel 변위에 기인한 것이라 사료된다. 650 K 부근의 유전이상은 시편 제조과정에서 질서 배열에 참여하지 않은 소수의 La^{3+} -이온이 가열과정에서 질서 배열로의 재배열에 기인한 것으로 추측된다.

참 고 문 헌

[1] W.V. Gool and A.G. Piken, "Lattice self-potentials and

- medelung constants for some compounds”, *J. Mater. Sci.* 4 (1969) 95.
- [2] M. Yoshimura, T. Nakanura and T.S. Bull, Tokyo Institute of Technology 120 (1974) 13.
- [3] R.D. Mitchell, *Perovskites: Modern and Ancient* (Almaz, Thunder Bay, ON, 2002).
- [4] M. Abe and K. Uchino, “X-ray study of the deficient perovskite $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ ”, *Mat. Res. Bull.* 9 (1974) 147.
- [5] E.J. Hubibregtse, D.B. Barker and G.C. Danielson, *Phys. Rev.* 82 (1951) 770.
- [6] D. Ridgely and R. Ward, “The preparation of a strontium-niobium bronze with the perovskite structure”, *J. Am. Chem. Soc.* 77 (1955) 6132.
- [7] H.P. Rooksby, E.A.D. White and S.A. Lanston, “Perovskite-type rare-earth niobates and tantalates”, *J. Am. Chem. Soc.* 48 (1965) 447.
- [8] P.N. Iyer and A.J. Smith, “Double oxides containing niobium, tantalum, or protactinium. III. Systems involving the rare earths”, *Acta Cryst.* 23 (1967) 740.
- [9] J.H. Sohn, M. Itoh and S.H. Cho, “Crystal growth and dielectric properties of $\text{La}_{1/3}\text{MO}_3$ (M=Nb, Ta) by infrared floating zone method”, *J. Kor. Assoc. Cryst. Growth* 5 (1995) 233.
- [10] Y. Kawakami, Y. Ikuta and M. Wakihara, “Ionic conduction of lithium for perovskite-type compounds, $\text{Li}_x\text{La}_{(1-x)/3}\text{NbO}_3$ and $(\text{Li}_{0.25}\text{La}_{0.25})_{1-x}\text{Sr}_{0.5x}\text{NbO}_3$ ”, *J. Solid State Electrochem.* 2 (1998) 206.
- [11] K. Mizumoto and S. Hayashi, “Lithium ion conduction in *A*-site deficient perovskites $\text{R}_{1/4}\text{Li}_{1/4}\text{TaO}_3$ (R=La, Nd, Sm and Y)”, *Solid State Ionics* 116 (1997) 263.
- [12] K.Y. Yang and K.Z. Fung, “Effect of Li^+ addition on crystal structure and electrical conduction of highly defective $\text{La}_{1/3}\text{NbO}_3$ perovskite”, *J. Phys. Chem. Solids* 69 (2008) 393.
- [13] A.N. Salak, D.D. Khalyavin, A.M.R. Senos, P.Q. Mantas and V.M. Ferreira, “Structure-dependent microwave dielectric properties of $(1-x)\text{La}(\text{Mg}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_{3-x}\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ ceramics”, *J. Appl. Phys.* 98 (2005) 034101.
- [14] D.D. Khalyavin, A.M.R. Senos, P.Q. Mantas, D.N. Argyriou, I.T. Gomes, L.G. Vieira and J.L. Riheiro, “Structure and dielectric characterization of a new *A*-site deficient $\text{La}_{5/3}\text{MgTaO}_6$ perovskite”, *J. Solid State Chem.* 180 (2007) 41.
- [15] B.J. Kennedy, C.J. Howard, Y. Kubota and K. Kato, “Phase transition behaviour in the *A*-site deficient perovskite oxide $\text{La}_{1/3}\text{NbO}_3$ ”, *J. Solid State Chem.* 177 (2004) 4552.
- [16] A.N. Salak, N.P. Vyshatko, D.D. Khalyavin, O. Prokhnenko and V.M. Ferreira, “Low-temperature structural and dielectric phenomena in $\text{La}_{1/3}\text{NbO}_3$ and $\text{La}_{1/3}\text{TaO}_3$: comparative study”, *Appl. Phys. Lett.* 93 (2008) 162903.
- [17] N. Setter and L.E. Cross, “The role of *B*-site cation disorder in diffuse phase transition behavior of perovskite ferroelectrics”, *J. Appl. Phys.* 51 (1980) 4356.
- [18] A.N. Salak, A.D. Shilia, M.V. Bushinski, N.M. Olekhnovich and N.P. Vyahaiko, “Structural regularities and dielectric phenomena in the compound series $\text{PbB}_{1/2}^{3+}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ ”, *Mater. Res. Bull.* 35 (2000) 1429.
- [19] B.J. Kennedy, C.J. Howard, Y. Kubota and K. Kato, “Phase transition behaviour in the *a*-site deficient perovskite oxide $\text{La}_{1/3}\text{NbO}_3$ ”, *J. Solid State Chem.* 177 (2004) 4552.
- [20] J.E. Bauerle, “Study of solid electrolyte polarization by a complex admittance method”, *J. Phys. Chem. Solids* 30 (1969) 2657.
- [21] A.M. George and A.N. Virkar, “Mixed Iono-electronic Conduction in $\beta\text{-LaNb}_3\text{O}_9$ ”, *J. Phys. Chem. Solids* 49 (1988) 743.