

# Dielectric and conductivity properties of defect double Perovskite $\text{La}_{1/3}\text{TaO}_3$ single crystal

Jeong-Ho Sohn<sup>†</sup>

The Faculty of Liberal Arts, Kaya University, Gimhae 50830, Korea

(Received October 26, 2020)

(Revised November 11, 2020)

(Accepted November 13, 2020)

**Abstract** After the specimen of *A*-site defect double Perovskite  $\text{La}_{1/3}\text{TaO}_3$  single crystal was manufactured, the dielectric properties have been studied between the temperature range of 10 and 800 K. Under 500 K, a paraelectric behavior has been shown, and above 550 K, a dielectric anomaly and a thermal history of dielectric constant has been shown. An activation energy by measurement of *ac*-conductivity has been the largest with 1.83 eV in the areas below 560 K, 0.35 eV in the areas of 560~690 K, and 0.28 eV in the areas of high temperature above 690 K. From these results, it is assumed that in the areas below 500 K,  $\text{La}^{3+}$ -ion and vacancy-site are arranged in disorder to maintain a paraelectric phase. And in the areas near 560 K with the highest activation energy, a dielectric anomaly is attributed to rearrangement of  $\text{La}^{3+}$ -ion due to conduction to vacancy-site or jumping.

**Key words**  $\text{La}_{1/3}\text{TaO}_3$  single crystal, *A*-site defect double Perovskite, Dielectric property, *ac*-Conductivity

## 결함 이중 Perovskite $\text{La}_{1/3}\text{TaO}_3$ 단결정의 유전 및 전도특성

손정호<sup>†</sup>

가야대학교 교양학부, 김해, 50830

(2020년 10월 26일 접수)

(2020년 11월 11일 심사완료)

(2020년 11월 13일 게재확정)

**요약** *A*-자리 결함 이중 Perovskite  $\text{La}_{1/3}\text{TaO}_3$  단결정 시편을 제작하여 10~800 K 온도범위에서 유전특성을 조사하였다. 500 K 이하에서는 상유전성 거동이 나타났으며, 550 K 이상에서 유전이상과 유전상수의 열이력(thermal hysteresis)가 나타났다. 교류전도도 측정에 의한 활성화 에너지는 560 K 이하 영역에서 1.83 eV로 가장 크며, 560~690 K 영역에서 0.35 eV, 690 K 이상인 고온 영역에서 0.28 eV로 나타났다. 이러한 결과로부터 500 K 이하 영역에서는  $\text{La}^{3+}$ -이온과 공공-자리가 무질서하게 배열하여 상유전상을 유지하며, 가장 높은 활성화 에너지를 나타낸 560 K 부근 영역에서는  $\text{La}^{3+}$ -이온이 공공-자리로의 전도 혹은 점프에 의한 재배열에 기인하여 유전이상이 나타난 것으로 판단된다.

### 1. 서론

$\text{ABO}_3$  Perovskite 화합물은 산소팔면체 내부에 있는 *B*-양이온과 산소 간의 원자 배위수와 화학적 결합의 특징에 기인하여 *A*-O 결합은 *B*-O 결합보다 결합력이 약해서 *A*-자리에 공공이 형성되기 쉬운 결정구조를 가진다 [1-3]. *A*-자리 공공이 존재하면서 Perovskite 구조를 유지하고 있는 화합물은  $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ [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] 등에서 발견할 수 있다. 란타노이드계 Perovskite 화합물에서 *A*-자리 공공이 많은  $\text{Ln}_{1/3}\text{B}^{5+}\text{O}_3$  ( $\text{B}^{5+}=\text{Nb}, \text{Ta}$ )계 화합물에서는 공공이 많은 화합물인 점에 착안하여 Li 고체 전극으로의 응용 가능성에 대한 연구가 보고되었다[10-12]. *A*-자리 결함 La계 Perovskite 화합물의 유전특성과 관련하여 마이크로파 공진기와 필터로의 응용 가능성에 대해서도 보고되었다[13,14].

$\text{La}_{1/3}\text{TaO}_3$ 의 결정 대칭성은  $P4/mmm$ 이며 단위격자는 Fig. 1에 나타내었다. (001)면에  $\text{La}^{3+}$ -양이온과 공공이 번갈아 가며 질서 배열하여 두 개의 Perovskite 단위포를 포함하고 있는 모양으로 *A*-자리의 2/3가 공공으로 남아있다.  $z=1$ (혹은  $z=0$ ) 층인 (001)면 내에서는  $\text{La}^{3+}$ -

<sup>†</sup>Corresponding author  
E-mail: jhsohn@kaya.ac.kr

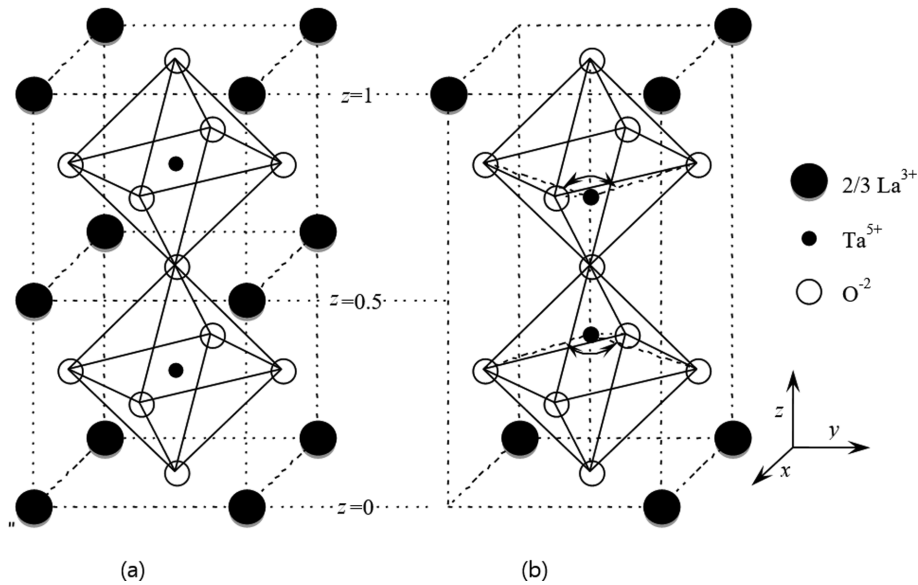


Fig. 1. Comparison of crystal structure in (a) ideal Perovskite and (b) *A*-site defect Perovskite of  $\text{La}_{1/3}\text{TaO}_3$ .

이온이 2/3 만큼 채워지고 나머지 1/3은 공공으로 존재하며,  $z=0.5$  층인 (002)면 내에서는 모두 공공으로 채워진다. 즉 이 화합물은  $z$ -축을 따라서  $\text{La}^{3+}$ -이온이 2/3 만큼 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 화합물로 알려졌다. 이러한 구조적 특이성을 가진  $\text{La}_{1/3}\text{TaO}_3$ 는 *A*-자리 공공에 따른 산소팔면체 내부에 위치한 *B*-양이온이 중심으로부터 상하로 이동하여 위치하며,  $xy$ -방향에서 본 *-B-O-B-* 시슬은 규칙적으로 구부러져 연결되어 있기 때문에 자발분극이 형성되어 강유전성 및 반강유전성이 나타날 것으로 기대된다. 이러한 결과로부터  $\text{La}_{1/3}\text{TaO}_3$ 는 이온 전도의 가능성이 기대되는 물질이다[15]. 한편  $\text{La}_{1/3}\text{NbO}_3$  단결정에 대해서 유전이상이  $\text{La}^{3+}$ -이온과 공공의 재배열에 기인한 것을 발표하였다[16].

본 연구에서는  $\text{Nb}^{5+}$ -이온과 비교하여 전하량은 같고, 유사한 원자 크기와 전자 구성을 가진  $\text{Ta}^{5+}$ -이온을 *B*-자리에 위치한  $\text{La}_{1/3}\text{TaO}_3$  단결정 시편을 제작하여 온도변화에 따른 유전 및 교류전도특성을 조사하여 *A*-자리 이온의 거동을 고찰하였다.

## 2. 실험 방법 및 측정

### 2.1. 단결정 시편 제작

순도 3 N 이상인  $\text{La}_2\text{O}_3$ 와  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 를 출발물질로 사용하여 혼합하고 1073 K, 1473 K 및 1773 K에서 각각 10시간 하소하였다. 이것을 분쇄한 후, 얇은 고무튜브에 넣고

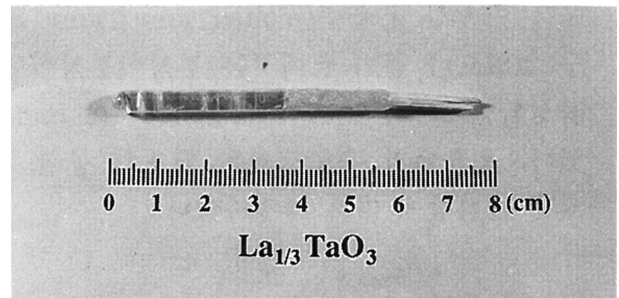


Fig. 2. As-grown boule of  $\text{La}_{1/3}\text{TaO}_3$  single crystals.

충진한 다음 250 MPa의 정수압 하에서 가압하여 지름 5~7 mm, 길이 50~80 mm의 원료봉을 만들었다. 이 원료봉은 1537 K, 6시간 및 1873 K, 15시간 각각 소결하여 세라믹 seed와 feed를 제작하였다.

단결정 육성은 적외선 용융대역법에 의하여 이루어졌다[9]. 결정성장비는 4 mm/h였으며, Ar 95 %-H<sub>2</sub> 5 %의 혼합가스를 주입하였다. 성장된 단결정은 연한 검정색의 투명체였으며, 그 크기는 직경 4~6 mm, 길이 약 40 mm로 Fig. 2에 나타내었다. 산소 분위기에서 1273 K, 12시간 열처리한 후의 단결정은 무색의 투명체였으며, 일정한 방향으로 쉽게 벽개하였다.

### 2.2. 유전특성 및 교류전도특성 측정

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 알루미늄( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 열전대 보호관을 절연체로서 사용했다. 은선 및 백금선을 이 알루미늄관을 통해서 내선으로 해서, 알루미늄관의 바깥쪽에는 은 페이스트와 백금 페이스트를 열처리하여 외부 접지선으로 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

$\text{La}_{1/3}\text{TaO}_3$  단결정에서 유전특성에 대한 이방성은 나타나지 않았다[9]. (001)에 평행한 면과 (001)에 수직인 면의 유전특성은 거의 일치하였다. 따라서 본 연구에서는 (001)에 평행한 면에 전극을 도포한 시료만 취급하였다.

Figure 3은  $\text{La}_{1/3}\text{TaO}_3$  단결정에 대한 유전상수와 유전손실의 온도의존성을 주파수 변화에 따라 나타낸 것이다.  $\text{La}_{1/3}\text{TaO}_3$ 의 유전상수와 유전손실은 500 K 이하에서는 온도가 증가함에 따라 완만하게 감소하다가 550 K 이상

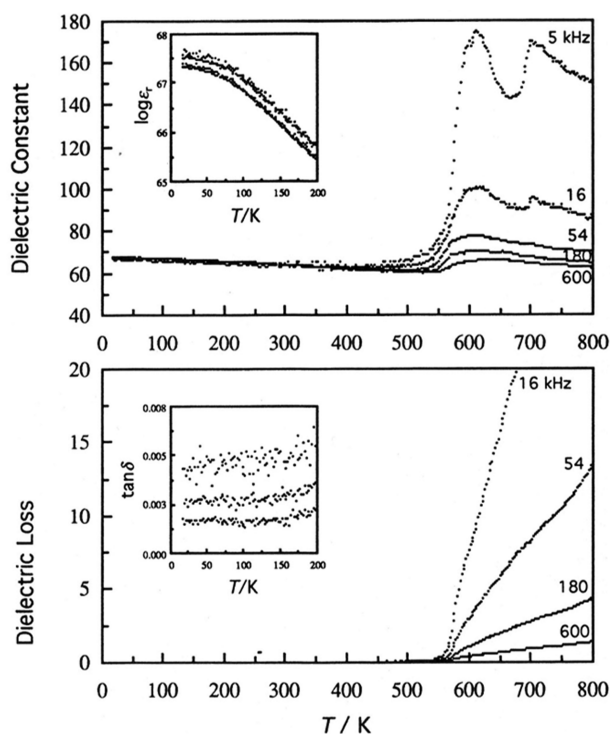


Fig. 3. Temperature dependence of dielectric constant and loss in  $\text{La}_{1/3}\text{TaO}_3$  single crystal at various frequencies upon heating. The inset clearly reveals these at cryogenic temperatures.

에서는 급격히 증가하며 강한 주파수 의존성이 나타났다. 저온 영역인 25 K 부근에서는  $\text{CaTiO}_3$ ,  $\text{SrTiO}_3$  및  $(\text{La}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ 에서 발견되는 상유전상 양자-기계적 안정화 거동을 나타내고 있다[17,18]. 한편  $\text{La}_{1/3}\text{NbO}_3$  단결정의 저온 영역에서 완화형 강유전성을 띠는 유전특성과는 확연한 차이가 있다[16]. 그 이유는 산소8면체 내부에 존재하는  $\text{Nb}^{5+}$ -이온과  $\text{Ta}^{5+}$ -이온의 공유결합 차이로 설명할 수 있다.  $\text{Nb}^{5+}$ -이온 및  $\text{Ta}^{5+}$ -이온은 같은 전하량 및 거의 같은 크기와 전자 구조( $r_{\text{Nb}^{5+}} = r_{\text{Ta}^{5+}} = 0.64\ \text{\AA}$ , 배위수 6)를 가지고 있지만,  $d$ -궤도(양이온형)과  $2p$ -궤도(산소)의 에너지는  $\text{Ta-O}(5d)$  보다  $\text{Nb-O}(4d)$ 가 작아서  $\text{Nb-O}$ 의 결합강도는  $\text{Ta-O}$  보다 더 강하기 때문이다[19].

고온영역인 600 K와 700 K 부근에서 유전이상 피크가 관찰되었으며, 유전상수와 유전손실의 강한 주파수 의존성도 나타났다. 일반적으로 강유전성 영역의 유전완화는 강유전성과 상유전성 사이의 확산상전이에 해당되며, 상유전성 영역의 유전완화는 이온 혹은 공공에 의한 이온완화로 알려져 있다[20]. 따라서  $\text{La}_{1/3}\text{TaO}_3$ 의 유전이상과 유전완화 현상은 결정 구조의 변화에 기인한 것으로 추측할 수 있다.

Figure 4는  $\text{La}_{1/3}\text{TaO}_3$ 의 가열과 냉각에 따른 유전상수와 유전손실의 이력곡선을 나타낸 것이다. 유전상수의 가열곡선에서는 600 K와 700 K 부근에서 피크가 나타났으나 냉각곡선에서는 피크가 나타나지 않았다. 유전손실의 가열곡선에서는 580 K 부근에서 기울기의 변화를 관찰할 수 있었으며, 냉각곡선에서는 560 K 부근에서 기울기의 변화가 관찰된다. 이러한 결과는 Perovskite  $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$  단결정에서  $A$ -자리에 무질서하게 배치된  $\text{Na}^+$  및  $\text{Bi}^{3+}$  이온에 기인하여 고온 영역에서 유전완화 현상이 발견되는 것과 유사하였다[20].

Figure 5는 온도 변화에 따른 복소 임피던스 다이어그램을 나타낸 것이다. 각 온도에서 원점을 시작점으로 하나의 반원이 나타남을 볼 수 있었다. 일반적으로 세라믹

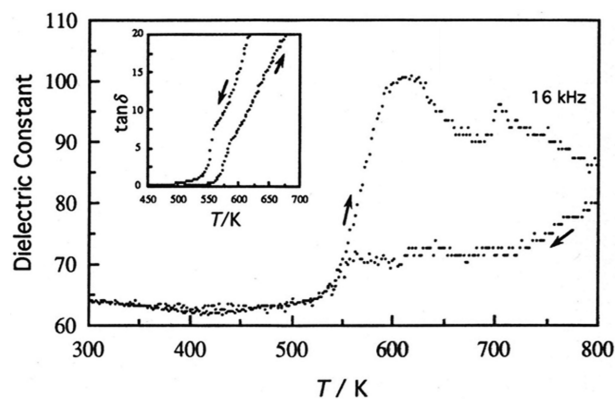


Fig. 4. Thermal hysteresis of dielectric constant and loss in  $\text{La}_{1/3}\text{TaO}_3$  single crystal at 16 kHz.

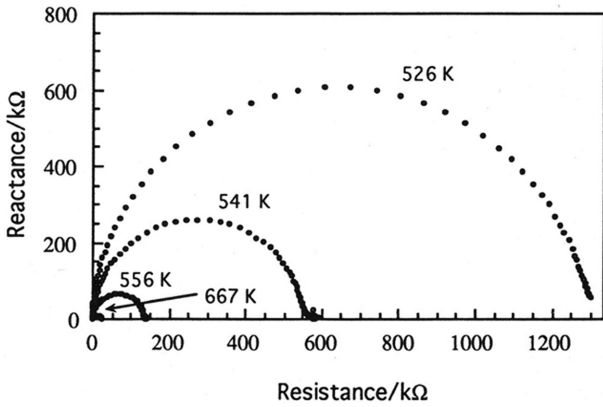


Fig. 5. Complex impedance diagrams of  $\text{La}_{1/3}\text{TaO}_3$  single crystal with various heating temperatures.

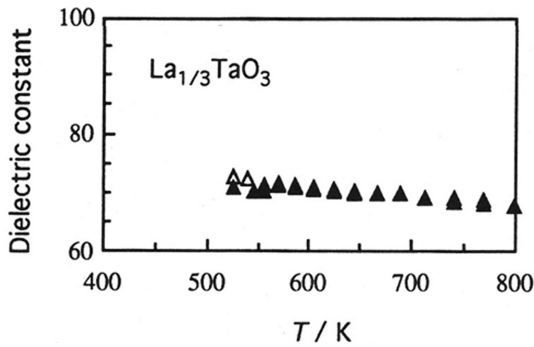


Fig. 6. Variation of dielectric constants calculated from parallel capacitance of complex impedance diagram for  $\text{La}_{1/3}\text{TaO}_3$  single crystal upon heating (▲) and cooling (△) cycle.

시편의 복소 임피던스는 입내, 입계 및 전극 부분으로 분리된다[21]. 그러나 반원이 하나만 관찰된다는 것은 단결정 시편을 사용했기 때문에 입계 및 전극 부분의 영향은 거의 나타나지 않고 입내에 대응하는 반원만이 나타난 것을 의미한다고 할 수 있다. 한편 온도가 증가함에 따라 반원의 크기가 작아지는데 이것은 온도가 증가함에 따라 저항의 감소에 기인한 것으로 판단된다. 이 결과에 대한 가능한 등가회로는 입내의 저항과 용량의 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.

Figure 6은 가열과 냉각 과정을 통하여 Fig. 5로부터 계산에 의하여 구한 유전상수를 나타낸 것이다. 온도가 증가함에 따라 유전상수는 선형적으로 감소하였다. 이것은 Fig. 3의 고온영역에서 유전이상이나 나타나는 결과와 다를 수 있다. 따라서 Fig. 3의 유전이상은 자체적인 유전상수의 변화가 아니라 이온 혹은 전자의 이동에 의한 것으로 추측된다.

Figure 7은 교류 전도도의 Arrhenius plot을 나타낸 것

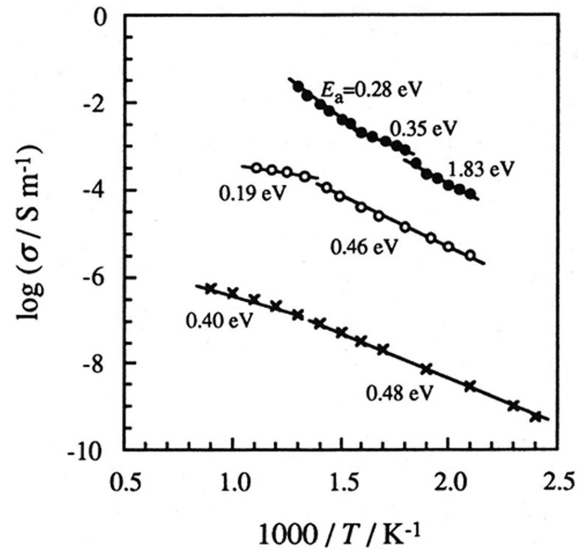


Fig. 7. Arrhenius plots of the ac conductivity for bulk in  $\text{La}_{1/3}\text{TaO}_3$  single crystal (●), ceramics (○) and published data of ceramics (×) [15].

이다. 본 연구에서 제작한  $\text{La}_{1/3}\text{TaO}_3$ 의 단결정과 세라믹 시편 및 Goto[15] 등이 보고한 세라믹 시편에 대해서 이온의 전도 가능성을 진단하기 위하여 측정하였다. 모든 시편에 대해서 온도가 감소함에 따라 전기전도도도 감소하는 경향을 나타내며, 단결정 시편의 전기전도도는 세라믹 시편과 비교하여 높게 나타났는데 이것은 단결정 시편이 세라믹 시편에 비해서 당연히 양호하기 때문이다. 단결정 시편의 온도 변화에 따른 전도도의 기울기는 세 부분으로 나뉘어지며 변곡점의 온도는 560 K와 690 K였다. 560 K 이하 영역의 활성화 에너지는 1.83 eV로 비교적 크게 나타났으며, 560~690 K 영역에서 활성화 에너지는 0.35 eV, 690 K 이상인 고온 영역에서 0.28 eV로 나타났다. 이러한 결과를 Fig. 3과 Fig. 4의 550 K 이상에서 나타난 유전이상 결과와 비교하면 다음과 같이 유추할 수 있다. 활성화 에너지가 가장 높은 560 K 부근에서  $\text{La}^{3+}$ -이온은 공공-자리로의 전도 혹은 점프에 의해 재배열하게 되며 이러한 과정이 전기전도에 기여하는 것이라 할 수 있다. 한편  $\text{La}_{1/3}\text{NbO}_3$  단결정 시편을 이용한 Sohn[16]와 세라믹 시편을 이용한 Geroge 등[22]의 보고에서도 고온영역에서 전기전도를 지배하는 것은  $\text{La}^{3+}$ -이온일 수 있다고 추측하였다.

#### 4. 결 론

A-자리 결합 이중 Perovskite  $\text{La}_{1/3}\text{TaO}_3$  단결정 시편을 제작하여 10~800 K 온도범위에서 유전특성을 조사하였다. 500 K 이하에서는 상유전성이 나타났으며, 고온영역(600 K와 700 K 부근)에서 유전이상과 유전상수의 열이력

(thermal hysteresis)가 나타났다. 전기전도도 측정에 의해 계산한 활성화 에너지는 560 K 이하 영역에서 1.83 eV로 가장 크며, 560~690 K 영역에서 0.35 eV, 690 K 이상인 고온 영역에서 0.28 eV로 나타났다 이러한 결과로부터 600 K 부근의 유전이상은 500 K 이하 영역에서  $\text{La}^{3+}$ -이온과 공공이 무질서하게 배열하여 상유전상을 유지하다가 활성화 에너지가 가장 높은 560 K 부근에서  $\text{La}^{3+}$ -이온이 공공-자리로의 전도 혹은 점프에 의해 질서 배열로의 재배열에 기인한 것으로 판단된다.

## References

- [1] W.V. Gool and A.G. Piken, "Lattice self-potentials and madelung constants for some compounds", J. Mater. Sci. 4 (1969) 95.
- [2] M. Yoshimura, T. Nakanura and T. Sata, "Stabilization of highvalence states of ions at B-site of Perovskite structure  $\text{ABO}_3$ : Electrostatic potential in Perovskite structure", Bull. Tokyo Inst. of Tech. 120 (1974) 13.
- [3] R.D. Mitchell, "Perovskites Modern and Ancient", Almaz, Press (Thunder Bay, Ont., 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, "electrical properties of sodium tungsten bronze", Phys. Rev. 84 (1951) 142.
- [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  $\text{La}_{1/3}\text{MO}_3$  ( $M=\text{Nb, Ta}$ ) 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  $R_{1/4}\text{Li}_{1/4}\text{TaO}_3$  ( $R=\text{La, Nd, Sm and Y}$ )", Solid State Ionics 116 (1997) 263.
- [12] K.Y. Yang and K.Z. Fung, "Effect of  $\text{Li}^+$  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] T. Goto, C.-W. Chen and T. Hirai, "A.C. electrical conduction and transport number measurements for defect-perovskite  $\text{LaTa}_3\text{O}_9$ ", J. Ceram. Soc. Jpn. 103 (1995) 50.
- [16] J.H. Sohn, "Dielectric properties of A-site defect perovskite  $\text{La}_{1/3}\text{NbO}_3$  single crystal", J. Kor. Crystal Growth Crystal Technol. 20 (2010) 249.
- [17] I.S. Kim, M. Itoh and T. Nakamura, "Electrical conductivity and metal-nonmetal transition in the perovskite-related layered system  $\text{Ca}_{m+1}\text{Ti}_m\text{O}_{3m+1-\delta}$  ( $m=2, 3$  and  $\infty$ )", J. Solid State Chem. 101 (1992) 77.
- [18] Y. Inaguma, J.-H. Sohn, I.-S. Kim, M. Itoh and T. Nakamura, "Quantum paraelectricity in a Perovskite  $\text{La}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3$ ", J. Phys. Soc. Jpn. 61 (1992) 3831.
- [19] K.H. Hellwege and A.M. Hellwege, "Ferroelectrics and Related Substances", Landolt-Börnstein III (Springer, Berlin, 1981) p.16.
- [20] C.S. Tu, I.G. Siny and V.H. Schmidt, "Sequence of dielectric anomalies and high-temperature relaxation behavior in  $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ ", Phys. Rev. B49 (1994) 11150.
- [21] J.E. Bauerle, "Study of solid electrolyte polarization by a complex admittance method", J. Phys. Chem. Solids 30 (1969) 2657.
- [22] 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.