

페로브스카이트형 반강유전체의 구조와 특성

한국과학기술원 주용길*, 김효진, 임훈, 양재호.

Crystal Structures and Properties of Perovskite-type Antiferroelectrics.

KAIST W. K. CHOO*, H. J. KIM, H. LIM, J. H. YANG.

1. 서론

PbZrO_3 (PZ), $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3$ (PMW), $\text{Pb}(\text{Co}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3$ (PCW) 및 $\text{Pb}(\text{Yb}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ (PYN)은 대표적인 perovskite 구조의 반강유전체들로 알려져 있다. 이들은 Curie 온도에서 고온의 상유전 상에서 저온의 반강유전상으로 구조적 상전이를 하며 각 물질들의 유전 상수에 대해 Fig. 1. 에 나타내었다. 위의 반강유전체들 중 PZ는 Sawaguchi 이래로 많은 연구자들에 의해 구조해석이 이루어져 왔으며 고온의 simple cubic perovskite 구조에서 $\mathbf{q}_M = (1/2 \ 1/2 \ 0)$ modulation wave vector를 갖는 중간상을 거쳐 $\mathbf{q}_z = (1/4 \ 1/4 \ 0)$ 와 $\mathbf{q}_R = (1/2 \ 1/2 \ 1/2)$ 의 modulation wave vector를 가지는 저온상으로 연속적 상전이를 한다. B-site가 규칙화된 복합 perovskite 물질인 PYN, PMW, PCW는 고온에서 Fm3m의 space group을 가지며 simple perovskite 구조 격자상수의 2 배에 해당하는 $2a_c \times 2a_c \times 2a_c$ 크기의 단위 격자를 형성한다. 이러한 규칙화는 산소원자를 제외하면 Heusler alloy와 유사하며 이 구조를 Fig. 2.에 나타냈다. 이 논문에서는 저온의 PMW 구조와 PZ, PCW, PYN에서의 Pb 이온 변위 wave의 특징들을 비교해 보기로 한다.

2. 실험 방법

PYN, PMW, PCW는 PbO, Yb₂O₃, MgO₃, CoO, Nb₂O₃, WO₃를 출발 물질로 하여 일반적인 고상반응법에 의해 세라믹 형태로 제조되었다. X-ray 회절 실험은 고온과 저온의 attachment가 장착된 Rigaku Rotaflex X-ray Diffractometer를 사용하였으며 전자 현미경 관찰은 JEOL JEM 2000EX로 행하였다. 유전 특성은 IBM PC/AT와 연결된 HP 4194A Impedance/Gain-Phase analyzer를 이용해 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

Fig. 3, 4, 5는 PYN, PMW, PCW에 대한 각 온도에서의 X-ray 회절 pattern이다. 고온상들에 대한 회절 pattern에서 all odd 와 all even (hkl) 회절 peak들이 나타난다. 따라서 PYN, PCW, PMW는 모두 B-site가 규칙화되어 있으며 고온상은 Fm3m의 space group에 해당하는 fcc 구조임을 알 수 있다. All odd (hkl) 회절의 structure factor $F(hkl)$ 은 PYN, PMW, PCW에 대하여 각각 $4i(f_{\text{Yb}} - f_{\text{Nb}})$, $4i(f_{\text{W}} - f_{\text{Mg}})$, $4i(f_{\text{W}} - f_{\text{Co}})$ 이며 여기서 f_i 는 atomic scattering factor를 나타낸다. 규칙화로 인한 peak의 강도는 B-site 이온의 atomic scattering factor의 차이로 나타나며 계산된 값과 관찰된 규칙화 peak의 강도값이 잘 일치한다. Fig. 6는 저온의 [001] zone에 대한 PZ, PYN, PMW, PCW의 schematic TEM SADP이다. Fig. 3의 PYN의 경우 저온상의 초격자 회절 peak 들은 transverse $\{3/4 \ 3/4 \ 0\}_p$ wave 로 indexing 된다. Fig. 5(b)에서 (110) 방향으로의 초격자 spot이 관찰되는 것으로 보아 modulation wave가 longitudinal 성분도 포함하고 있음이 예상

된다. Fig.4의 X-ray diffraction pattern에서 저온의 PMW는 $\{110\}_p$ 와 $\{1/2\ 1/2\ 0\}_p$ 의 두 modulation wave vector로 잘 indexing 된다. Fig.5의 저온 PCW의 X-ray 회절 pattern 경우에는 반강유전적 변위에 의한 초격자 형성의 증거가 나타나나 PMW의 경우와는 달리 회절 peak들의 정확한 indexing이 어렵다. 그러나 Fig. 6(d)에서의 $[001]$ zone SADP가 Fig.6(c)의 PMW에 대한 $[001]$ zone SADP와 일치하며 이는 저온의 PMW와 PCW가 같은 modulation wave를 소유하며 각 modulation wave의 강도만이 차이가 있음을 알려준다. 이를 PZ와 비교해 보면 PMW나 PCW의 $\{110\}_p$ mode에 해당하는 PZ의 $\{1/2\ 1/2\ 0\}_c$ modulation wave vector는 중간상에서만 존재하지만 PMW나 PCW에서는 PZ의 $\{1/4\ 1/4\ 0\}_c$ mode 에 해당하는 $\{1/2\ 1/2\ 0\}_p$ mode 와 함께 저온에서도 계속 존재한다.

4. 결론

PYN, PMW, PCW의 고온상은 모두 B-site가 규칙화된 Fm3m symmetry의 fcc 구조이며, 저온상의 초격자는 PYN의 경우 $\{3/4\ 3/4\ 0\}_p$ modulation wave로 PMW와 PCW는 $\{110\}_p$ 와 $\{1/2\ 1/2\}_p$ 두 개의 modulation waves로 이루어져 있다.

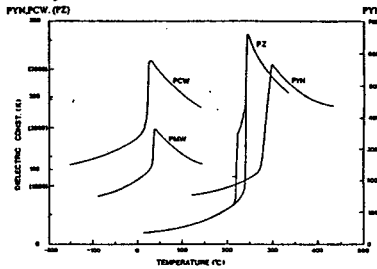


Fig. 1. Temperature dependence of dielectric constant K of each antiferroelectrics.

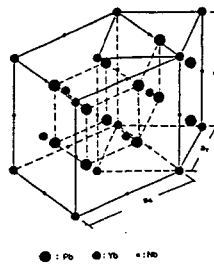


Fig. 2. Ordered and doubled prototype PYN unit cell with Fm3m (fcc) symmetry and its equivalent tetragonal unit cell

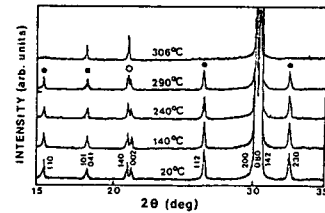


Fig. 3. X-ray powder diffraction patterns of PYN at various temperatures: ■, due to B-site ordering; ●, those due to antiparallel cation displacement. The indices at room temperature diffraction pattern were applied by orthorhombic cell.

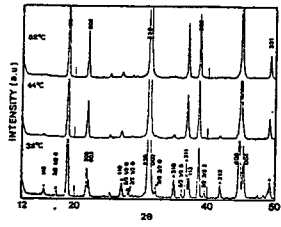


Fig. 4. X-ray powder diffraction patterns of PMW at various temperatures: ■, due to B-site ordering; ●, those due to 110 type modulation; ○, those due to 1/2 1/2 0 type modulation. The indices at low temperature diffraction pattern were applied by proto-type ordered cubic cell.

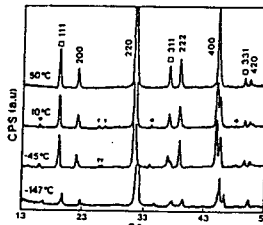


Fig. 5. X-ray powder diffraction patterns of PCW at various temperatures: □, due to B-site; ●, those due to antiparallel cation displacement; ▼, those due to incommensurate modulation.

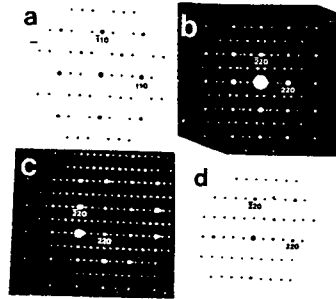


Fig. 6. The low temperature TEM $[001]_c$ zone SADP. a) PZ b) PYN c) PMW d) PCW