

최종보고서 □

880189

**중성자 회절을 이용한  
Pb(Yb<sub>1/2</sub>Ta<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub> 와  
(La<sub>1/2</sub>Sr<sub>1/2</sub>)CoO<sub>3</sub>의 상전이 거동 및  
산소팔면체 회전에 대한 연구**

**The phase transition behaviors and  
oxygen octahedra tilting of  
Pb(Yb<sub>1/2</sub>Ta<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub> and (La<sub>1/2</sub>Sr<sub>1/2</sub>)CoO<sub>3</sub>  
using neutron diffraction**

연구기관

한국과학기술원

과 학 기 술 부

# 제 출 문

과 학 기 술 부 장 관 귀하

본 보고서를 “ 중성자 회절을 이용한  $\text{Pb}(\text{Yb}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$  와  $(\text{La}_{1/2}\text{Sr}_{1/2})\text{CoO}_3$  의 상전이 거동 및 산소팔면체 회전에 대한 연구 에 관한 연구” 과제의 최종보고서로 제출합니다.

2001. 07. 12.

연 구 기 관 명 : 한국과학기술원

연 구 책 임 자 : 주 응 길

연 구 원 : 김 현 중

연 구 원 : 김 재 현

연 구 원 : 윤 상 철

# 요 약 문

## I. 제 목

중성자 회절을 이용한  $\text{Pb}(\text{Yb}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$  와  $(\text{La}_{1/2}\text{Sr}_{1/2})\text{CoO}_3$  의 상전이 거동 및 산소팔면체 회전에 대한 연구

## II. 연구 목적

복합 페로스카이트 물질  $\text{Pb}(\text{Yb}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$  의 상전이 거동을 유전 측정을 통해 연구하고, FeRAM 용 전극 재료인  $(\text{La}_{1/2}\text{Sr}_{1/2})\text{CoO}_3$  의 자성 특성선(magnetic scattering peaks) 분석과 산소 팔면체 회전에 의한 구조 변화를 연구한다.

## III. 연구 내용

복합 페로스카이트 물질  $\text{Pb}(\text{Yb}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$  의 상전이 거동 연구를 위해 유전 특성과 X-ray 실험 및 TEM 분석을 행하였고 중성자 회절 실험을 통해 Rietveld 법을 이용한 구조 해석을 시도하였다.

또한  $(\text{La}_{1/2}\text{Sr}_{1/2})\text{CoO}_3$  의 온도에 따른 magnetization 측정과 X-ray 실험 및 중성자 회절 실험을 통해 상온에서의 구조 해석과 저온에서의 자기 구조 해석을 행하였다.

## IV. 연구 결과

$\text{Pb}(\text{Yb}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$  는 두 번의 상전이가 존재하며 각각 상유전상에서 반강유전상, 반강유전상에서 강유전상으로 상전이 하며, 반강유전상에서 강유전상으로 상전이 시 구조변화는 관찰되지 않았다.

Space group  $R\bar{3}c$  로부터  $\text{La}_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{CoO}_3$  의 구조 분석을 행하였고, 저온 neutron 회절 실험으로부터  $\text{La}_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{CoO}_3$  의 저온 자기 구조를 magnetic subgroup  $C2/c$  를 고려하여 해석하였다.

## V. 연구개발결과의 의의

기존 구조 연구에서 미흡했던 고분해능 중성자 회절장치를 이용한 페로스카이트의 산소 팔면체 거동과 저온에서의 자성 회절선 연구 분야에 Rietveld 법을 이용한 구조 해석 연구는 국내 중성자 실험 활성화에 기여할 것으로 기대된다.

# S U M M A R Y

The phase transitions of  $\text{Pb}(\text{Yb}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$  has been investigated by measuring dielectric properties, E-P hysteresis loops, X-ray diffraction patterns (XRD) and its transmission electron microscopy (TEM) images. PYT is a highly ordered complex perovskite oxide, which shows two successive phase transitions. The first one is ferroelectric transition with frequency dispersion near  $186^\circ\text{C}$  and the other is the first order phase transition which undergoes from a paraelectric to antiferroelectric at  $310^\circ\text{C}$ . Below the second phase transition temperature the ferroelectric phase has been identified by the presence of E-P hysteresis loop. XRD diffraction lines due to Pb-antiparallel shift, TEM spots, however, indicated the antiferroelectric phase below the first transition temperature continue to exist below the second transition as well.

Neutron diffraction measurements on the  $\text{La}_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{CoO}_3$  were carried out over a range of temperature from 50K to room temperature. It was found that the magnetic transition occurred between 50K and 250K. Based on the X-ray and neutron diffraction results, the space group of present oxide system could be determined to be  $R\bar{3}c$ . The magnetic structure determination of the  $\text{La}_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{CoO}_3$  at 50K was accomplished by using low temperature neutron diffraction. Using the magnetic subgroup  $C2/c$ , magnetic structures of compounds were investigated.

# CONTENTS

요 약	i
summary	ii
contents	iii
목 차	
1.Introduction	1
2. The present condition of domestic · foreign technical development	3
A. Accomplishment of domestic technical development	3
B. Accomplishment of foreign technical development	3
C. Technical limitations	4
D. The future prospect	4
3. The results of research	5
A. The phase transition behaviors of $\text{Pb}(\text{Yb}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$	5
a. Dielectric Property	5
b. X-ray Diffraction Study	11
c. Transmission Electron Microscopy Study	14
d. Neutron Diffraction Study	17
B. Oxygen octahedra tilting and magnetic structure of $(\text{La}_{1/2}\text{Sr}_{1/2})\text{CoO}_3$	19
a. Room Temperature Neutron Diffraction Study	19
b. Low Temperature Neutron Diffraction Study	26
4. The achievement of research purpose as well as the degree of foreign contribution	35
5. The plan of application	36
6. Reference	37

# CONTENTS

요 약	i
summary	ii
contents	iii
목 차	iv
제 1장 서 론	1
제 2 장 국내·외 기술개발 현황	3
제1절 국내 연구 개발실적	3
제2절 국외 연구 개발실적	3
제3절 현 기술상태의 취약성	4
제4절 앞으로의 전망	4
제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과	5
제1절 $\text{Pb}(\text{Yb}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$ 의 상전이 거동	5
1. 유전 특성	5
2. X-ray 회절실험	11
3. 투과전자현미경 (TEM) 실험	14
4. 중성자 회절 실험	17
제2절 $(\text{La}_{1/2}\text{Sr}_{1/2})\text{CoO}_3$ 의 산소 팔면체 회전에 의한 구조 변화와 자성	19
1. Rietveld 법에 의한 상온 neutron data 해석	19
2. Rietveld 법에 의한 저온 neutron data 해석	26
제 4 장 연구개발 목표 달성도 및 대외 기여도	35
제 5 장 연구개발결과의 활용계획	36
제 6 장 참고문헌	37

## 제 1 장 서 론

최근 전자산업은 소형화, 고집적화, 고신뢰성 등의 요구 조건을 만족시킬 수 있는 소자 개발뿐 아니라 기존 소자용 재료들을 대체할 수 있는 새로운 재료의 개발을 강하게 요구하고 있다.

이에 페로프스카이트(Perovskite) 산화물은 메모리(기억 소자)로 사용되는 강유전 특성이나 감도가 높은 자기 헤드에 요구되는 특성 등 다채로운 기능을 갖고 있는 것으로 알려져 있어 이제까지의 재료로는 만들 수 없는 차세대의 고기능 재료로서 기대를 모으고 있다.

$ABO_3$  로 표기되는 페로프스카이트 물질들과 이들 상호간의 고용체는 압전(Piezoelectric), 초전(Pyroelectric), 전왜(Electrostric)와 같은 여러 device 분야에 걸친 응용과 어떤 결정학적 위치에서 다른 원자들의 치환에 따른 다양한 물리적 특성 때문에 많은 관심을 끌어왔다.

특히  $Pb(B'_{1-x}B''_x)O_3$  형태의 복합 페로프스카이트(Complex Perovskite) 구조를 갖는 Pb-base 산화물 [ $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ ,  $Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ ,  $Pb(Yb_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ ,  $Pb(Mg_{1/2}W_{1/2})O_3$  등]들이 소련의 Smolenskii와 Agranovskaya 에 의해 합성되어 이들의 특이한 상전이 거동 및 유전특성이 관찰된 후 복합 페로프스카이트의 상전이 현상과 물리적 특성에 관련된 구조분석에 대한 연구가 진행되어 왔다.

하지만 기존에 진행되어 오던 구조와 물성 사이의 관계 연구는 대부분 그 자체가 자발 쌍극자의 형성을 의미하는 산화물의 양이온 변위에 대해서 이루어져 왔고 산소 팔면체의 변화에 의한 구조 변화는 그 자체로 자발분극을 갖지 않기 때문에 관심의 중심에서 벗어나 있었다.

그러나 미국, 일본, 프랑스 등 여러 선진국가에서 중성자 회절 장치를 이용한 산소 이온 팔면체에 대한 구조 연구가 활성화되면서 유전체의 온도에 따른 유전을 변화, 이종원소의 치환에 따른 구조 변화와 상유전-강유전상간의 상변화, 거대 자기저항 특성을 가지는  $LaMnO_3$  에서의 이종원자 치환에 따른 자기 저항 특성의 변화 등이 산소 팔면체의 회전과 직접적으로 연관되어 있는 것으로 확인되면서 산소 팔면체의 변화에 관련된 구조 변화와 물성간의 관계에 대한 연구에 관심이 집중되고 있다.

이러한 산화물의 산소팔면체 회전과 관계된 구조 연구는 원자 번호가 작을수록 산란 강도가 작아져 산소의 거동에 대한 정보를 얻기 힘든 X-선에 비해 회절 강도에 따른 산란 강도가 일정하여 산소와 관계된 구조 분석에 유리한 고분해능 중성자 회절장치(HRPD : High Resolution Powder Diffractometer)를 필수적으로 요하는데, 고분해능 중성자 회절장치는 미국, 일본, 유럽 등 선진국을 중심으로 약 10여기 정도만이 설치되어 있는 상태여서 국내에서는 그 연구에 어려움이 많았다.

이에 본 과제에서는 페로프스카이트 구조를 갖는 유전 물질인  $Pb(Yb_{1/2}Ta_{1/2})O_3$  의 상전이 현상과 산소 팔면체 구조변화와의 상관관계를 고분해능 중성자 회절장치를 이용

해 고찰하고자 하며 또한 FeRAM(Ferroelectric Random Access Memory) 재료 개발에 중요한 non-ferroelectric 물질인 전도성 산화물  $(La_{1/2}Sr_{1/2})CoO_3$  의 상온 구조와 저온에서의 자기 구조 및 산소팔면체 변화에 대해 연구를 하고자 한다.

$Pb(Yb_{1/2}Ta_{1/2})O_3$  는 N. yasuda 와 Konda 에 의해 상전이 거동이 일부 연구되었으나 중성자 회절 실험을 포함한 자세한 구조 분석 및 산소 팔면체 거동에 대한 연구는 아직 되어 있지 않다.

또한  $(La_{1/2}Sr_{1/2})CoO_3$  는 FeRAM 의 fatigue 특성을 개선시키는데 큰 기여를 할 것으로 예상되는 물질로 박막화 연구가 많은 연구그룹을 통해 진행중이나 상온과 저온에서의 자성 회절선에 관련된 연구와 산소 팔면체 연구는 아직 되어 있지 않아 본 과제를 통한 연구는 충분한 가치가 있다 할 수 있다.

전자소자용 소재 개발에 있어서 특히 새로운 페로스카이트 산화물 소재 개발에 기초적 핵심 부분인 구조에 관한 연구가 국내 자체적으로 이루어져야 하며 그런 의미에서 하나로의 고분해능 중성자 회절 장치를 이용한 이상의 페로스카이트 산화물 구조 연구는 국내 기초 연구 분야를 과학 선진국들과 대등한 위치로 끌어올리는 커다란 의미를 갖는다 할 수 있겠다.



## 제 2 장 국내·외 기술개발 현황

### 제 1 절 국내 연구 개발실적

국내에서는 페롭스카이트 산화물의 구조와 관련된 연구가 X-선 이나 입자 가속기 등의 구조 분석 장치에 관련된 연구 개발 사업을 통해 주로 진행되어 왔고 중성자 회절을 이용한 구조 분석 등의 사업은 1998년 하나로를 이용한 고분해능 중성자 회절 장치 개발 이후에 본격적으로 시작되어 현재에 이르고 있어 국외에서 이루어지고 있는 연구 개발 실적에 비해 저조한 실정이다.

본 연구팀은 복합 페롭스카이트계의 상전이 거동 및 구조 분석에 대한 오랜 연구 결과를 바탕으로 반강유전체  $Pb(Yb_{1/2}Nb_{1/2})O_3$  의 공간군(space group) 제시와 변조구조(modulated structure)를 밝혔으며  $Sr(Ba_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ ,  $Ba_2NaNb_5O_{15}$  의 부정합상(Incommensurate phase)과  $Pb(Co_{1/2}W_{1/2})O_3$ ,  $Pb(Mg_{1/2}W_{1/2})O_3$  의 저온 결정구조에 대한 연구 결과를 SCI 저널에 발표하였고, 1997년과 1998년 하나로의 시험 운영 당시 중성자 분말 회절 장치(HANARO, HRPD: Ge(331) monochromator, 1.8339 Å 파장의 중성자)를 이용해  $Sr(Yb_{1/2}Nb_{1/2})O_3$  의 공간군과 산소 팔면체의 움직임에 의한 결정구조 변화를 Rietvelt 정밀화를 통해 연구하여 'Acta Crystallographica section B, Volume B55 p.348-354(1999) : J.H. Yang, W.K. Choo, J.H. Lee and C.H. Lee' 에 발표하였다.

### 제 2 절 국외 연구 개발실적

국외 과학 선진국들의 경우 국가적 사업으로 중성자와 관련된 구조의 기초적 연구와 활용을 위한 연구가 활발히 진행되어 그 연구개발 실적들이 Acta Crystallographica, Physical Review, Journal of Physics 등의 해외 유명 저널 등에 지속적으로 발표되고 있다.

대표적 연구 개발 실적으로 Glazer 는 단순 페롭스카이트에서 가능한 모든 팔면체 회전 형태와 축 간 거리를 고려하여 23개의 팔면체 회전 형태와 이에 따른 가능한 회절면과 각각의 공간군을 보고하였고 이후 Woodward 는 자체 연구 개발한 구조 모델 program 'POTATO' 를 이용한 연구에서 Glazer 의 연구 결과에 대한 오류를 지적하고 좀 더 정교한 산소 거동의 체계를 제시하였다.

또한 전자소자 연구 분야에서는 Graham 등이 최근 각광 받는 지능 재료(smart materials)들에서 산소 팔면체 거동에 기인한 구조 변화가 물성에 미치는 영향을 보고하여 응용 분야에서 구조적 관점의 연구가 중요함을 증명하였다.

그리고 구조의 정밀화 작업을 위한 소프트웨어 개발에도 많은 투자와 함께 연구가 진행되어 일본의 경우 RIETAN 이라는 정밀화 프로그램이 National Institute for Research in Inorganic Materials 의 F. Izumi 에 의해 Fortran 77 을 이용하여 개

발되었으며 일본의 표준 프로그램으로 이용하도록 하여 X-ray, 중성자 회절 등의 구조 연구 활성화에 기여하고 있으며 미국이나 유럽의 경우도 GSAS, Fullprof 등의 정밀화 프로그램 개발을 통해 정밀화 작업을 착실히 진행하고 있다.

### 제 3 절 현 기술상태의 취약성

기존의 중성자 회절장치를 이용한 산화물의 구조 분석은 국외 원자력 연구소에 분석을 의뢰하여 진행되어 왔기 때문에 측정이 용이하지 않았으며 분석 결과를 얻기까지 많은 시간이 소요되어 실제적으로 국내 구조 연구자들이 사용하는 것은 어려운 상태였다.

국내에서는 한국원자력연구소의 하나로가 설립되어 97년부터 시험 운영을 시작으로 이용자들에게 중성자 회절 측정의 기회가 주어져 국외 측정으로 인한 시간, 경제적 부담 등이 상당히 감소하게 되었다.

하지만 국내의 페롭스카이트계 산소 팔면체 움직임에 대한 구조 분석 연구는 아직 초기 단계로 실제적인 연구 결과는 아직 미흡한 단계이다.

### 제 4 절 앞으로의 전망

전자 소자 개발을 위한 재료 물성 연구에 하나로 중성자 회절 장치를 이용한 구조적인 관점의 접근은 소형화, 고집적이 요구되는 차세대 고기능성 재료 개발에 기초를 제공할 것이며 특히, 고기능성 재료로서 기대가 모아지고 있는 페롭스카이트계 물질의 산소 팔면체와 관련된 구조 연구는 국내 기초 연구 활성화에 크게 기여할 것이다.

## 제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과

### 제 1 절 복합 페로스카이트 $Pb(Yb_{1/2}Ta_{1/2})O_3$ 의 상전이 거동

#### 1. 유전특성

유전체에 있어서 유전상수와 유전손실 계수( $\tan \delta$ )는 중요한 물리량의 하나로서 이들에 대한 온도 및 주파수 특성으로부터 상전이 양상을 조사할 수 있다.

이들은 외부에 가해주는 압력, 전기 장, 주파수와 같은 외부조건과 결정내의 결함, 방향에 따라 달라지며 ceramic 시편에서는 grain size 에 따라 그 크기가 달라진다.

본 실험에서 시편의 제조 및 유전상수의 측정은 거의 동일한 조건 내에서 하였으므로 grain size effect 는 고려하지 않았다.

Fig. 1-1 은 PYT 의 유전상수와 유전손실계수를 나타낸 것이다.

310°C 와 186°C(1MHz)에서 두 번의 상전이가 존재한다.

편의상 186°C 부근의 것을 첫 번째, 310°C 를 두 번째 상전이라 한다면 각각은 다음과 같은 특성을 보인다.

첫 번째 상전이의 경우 2 차 상전이의 양상을 보이고 있으며 frequency dispersion 이 나타나, DPT(완화형 상전이: Diffuse Phase Transition)와 유사한 거동을 보인다.

두 번째의 경우 유전상수 곡선이 불연속적인 1차 상전이로 전형적인 반강유전상을 보이고 있다.

첫 번째 상전이의 경우 유전상수 곡선으로부터는 정확한  $\epsilon'_{max}$ ,  $T_{max}$  값을 알기가 어려우므로  $\tan \delta$  곡선의 변곡점을 대응하는 점으로 잡았다(각각 1kHz, 10kHz, 100kHz의 주파수에서 각각 172°C, 176°C, 180°C의 상전이 최고점( $\epsilon'_{max}$ )이 관찰된다).

Fig. 1-2 는 전형적인 완화형 상전이(이하 DPT)를 보이는  $(Pb_{1-x}Ba_x)(Yb_{1/2}Nb_{1/2})O_3$  (PBYN) 의 유전상수 곡선이다.

DPT는 일반적으로 frequency 에 의존하는 특성 외에 강유전상에서 낮은 잔류분극(remanent polarization)을 가지며 heating 과 cooling 시에 thermal hysteresis loop 이 나타나지 않으며 상전이 온도에서의 유전상수 값이 변하지 않는다.

DPT 의 특성을 Table. 1-1 에 간단히 정리해 보았다.

Yasuda 와 Konda 는 PYT 의 경우에 ferroelectric 에서 anti-ferroelectric, paraelectric 의 연속적인 상전이를 하는 것으로 보고하였다[1-3].

Fig. 1-3 는 heating 과 cooling 을하며 측정한 thermal hysteresis loop으로 두 번째 상전이의 경우 cooling 시 304°C 에서 상전이가 일어나 6°C 의 thermal hysteresis 를 보이는 전형적인 반강유전상임을 확인할 수 있다.

반면 cooling 시 첫 번째 상전이의 경우는 거의 나타나지 않는다.

즉 고온상이 그대로 유지되어 저온의 ferroelectric 상이 억제되는 것으로도 생각 할

수 있으나 약간의 thermal hysteresis 가 나타나므로 상전이 온도에서의 유전상수 값이 달라지는 것으로 보인다.

Hysteresis loop 측정결과 첫 번째 상전이 온도 이하에서는 강유전상을 보이는 것을 알 수 있으며, 상전이 온도 이상에서도 약간의 강유전상이 보이는 것을 관찰하였다 (Fig. 1-4).

Hysteresis loop 의 변화를 보면 저온에서 온도가 증가하여 상전이 온도에 가까워짐에 따라 정확한 측정이 이루어진 것은 아니지만  $P_s$ (spontaneous polarization)는 거의 변하지 않는데 반해  $E_c$ (coercive field)는 급격히 감소하는 것을 알 수 있다.

또한 상전이 온도 이하에서는 비교적 큰 값을 가지는 강유전상을 가진다.

따라서 위에서 언급한 DPT 와는 다른 양상을 보이는, 즉 다른 origin 을 상전이를 가진다고 생각된다.

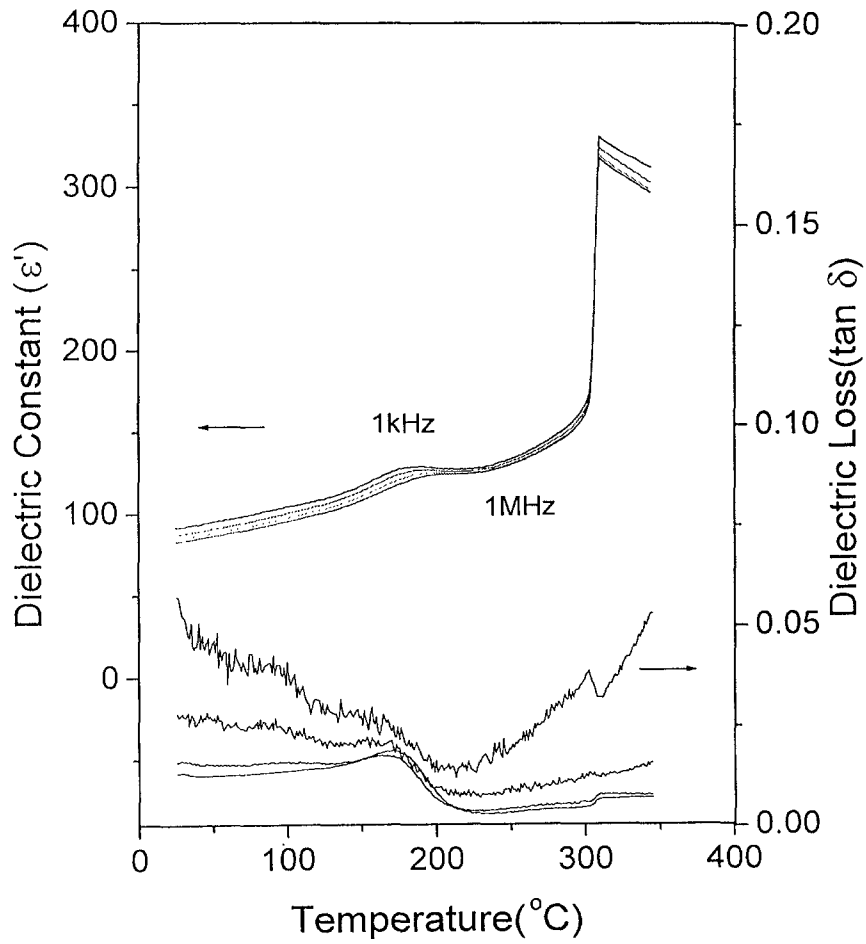


Fig. 1-1. Temperature dependence of dielectric constant:  $\epsilon_r$ , and dielectric loss:  $\tan \delta$ , of PYT ceramic on heating at various frequencies. (1, 10, 10 1000kHz)

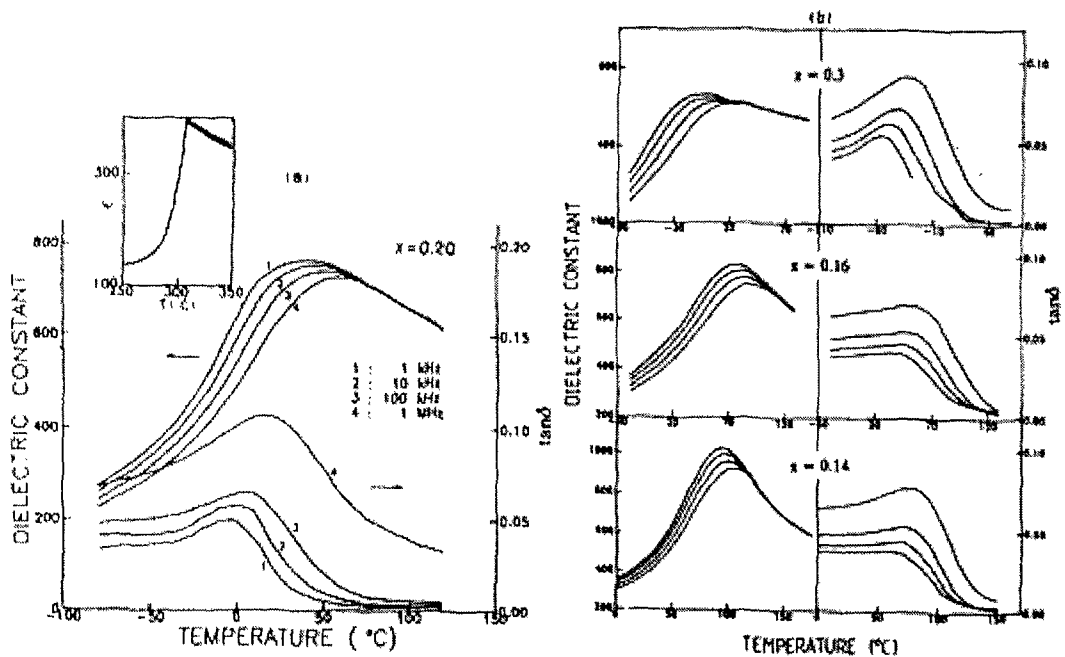


Fig. 1-2. Temperature dependence of the dielectric constant,  $\epsilon$ , and the loss tangent,  $\tan \delta$ , at the different frequencies for (a)  $x=0.2$  and (b) three other examples showing DPT in  $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x)(\text{Yb}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ .

property	normal	relaxor
Permittivity temperature dependence $K \sim K(T)$ ( $T_{\text{max}}$ )	Sharp 1st or 2nd order transition about Curie temperature	Broad-diffuse transition about Curie maxima
Permittivity temperature and frequency dependence $K = K(T, \omega)$	Weak frequency dependence	Strong frequency dependency
Remanent Polarization polarization in Ferroelectrics	Strong remanent	low remanent
Birefringence	Strongly anisotropy	Very weak anisotropy (pseudo-cubic)
Diffraction of X-ray	Line splitting owing spontaneous deformation from PE to FE (or AFE) phase	No X-ray line splitting (pseudo-cubic)

Table. 1-1. Property difference between relaxor and normal perovskite ferroelectrics and antiferroelectrics.

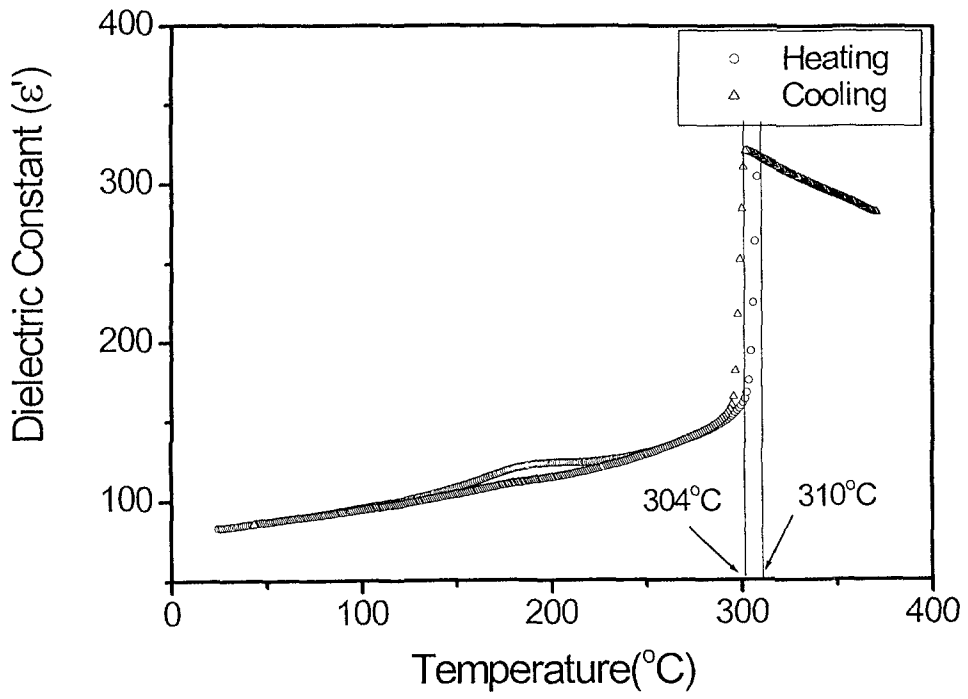


Fig. 1-3. Temperature dependence of dielectric constant of the PYT ceramic on heating and cooling at 1MHz

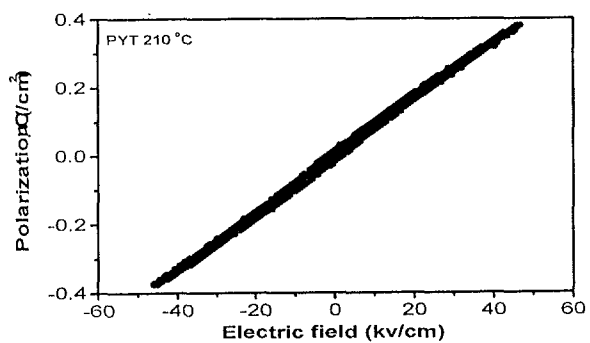
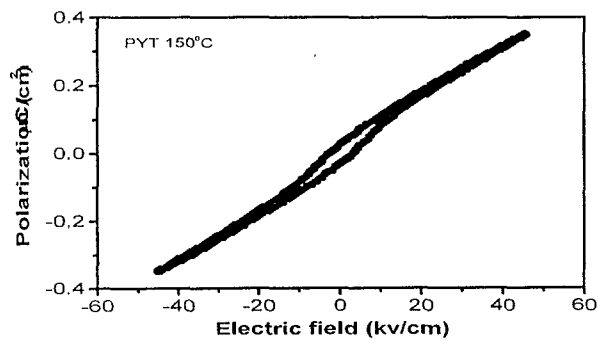
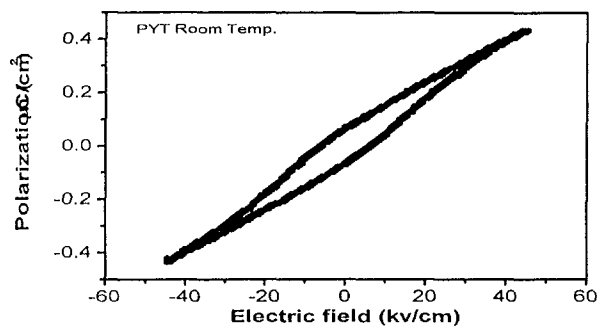


Fig. 1-4. Hysteresis loop in PYT (room temp., 150°C , 210°C)



## 2. X-ray 회절실험

순수한  $\text{Pb}(\text{Yb}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$ (PYT)는  $\text{Yb}^{3+}$  와  $\text{Ta}^{5+}$  의 이온 반경 차이에 의해 B-site 가 ordering 된 complex perovskite 구조로 상온에서 monoclinic 구조를 갖는 것으로 보고되었다[1].

그러나 아직 PYT 의 명확한 구조는 밝혀져 있지 않으며 좀더 연구가 필요하다.

X-ray data 로부터 계산한 lattice parameter 는 monoclinic 이라 가정했을 때  $a_m=b_m=4.1607\text{\AA}$ ,  $c_m=4.1151\text{\AA}$ ,  $\gamma=89.4736^\circ$  이다(single perovskite로 잡았을 경우).

Fig. 1-5 는 순수한 PYT 의 상온 및  $320^\circ\text{C}$  XRD 결과이다.

Complex perovskite 물질에서 superlattice line 들은 (1) B-site ion 들의 규칙적인 배열 (2) cation 들의 antiparallel displacement, (3)  $\text{BO}_6$  octahedra tilting 에 의해 형성될 수 있으며 각각은 서로 다른 특성을 가지므로 구별이 가능하다.

고온상 X-ray diffraction pattern 을 보면 fundamental reflection line 과 B-site  $\text{Yb}^{3+}$  와  $\text{Ta}^{5+}$  ion 들의 long range ordering 에 의한 superlattice line (F-reflection)들로 이루어져 있다.

이는 B-site cation 들의 규칙적인 배열에 기인한 ordered structure 는 FCC 구조를 하기 때문에 doubled-cell unit 으로 indexing 할 때 odd-odd-odd 면지수를 가지며, even-even-even 면지수를 가지는 normal line 들과 구별되는 것으로 알 수 있다.

상온상에서의 X-ray pattern 에서는 또 다른 superlattice 형성을 나타내는 extra reflection line 들이 관찰되는데 Granicher 와 Muller 는 distortive 구조적 상전이를 결정의 대칭성만 변하는 ferrodistorive( $Z'=Z$ )와 고온상에서 저온상으로 상전이시 대칭성의 변화와 더불어 단위격자의 증폭( $Z'=nZ$ ,  $n$ : integer)이 일어나는 반강유전적인 변형을 일으키는 상전리로 분류하였다[4].

후자의 경우 저온상은 초격자의 형성을 의미하며 antiferro-distortive AFE  $\text{PbZrO}_3$  가 대표적인 예이다[5-7].

따라서 기존의 Pb-based perovskite antiferroelectric 물질에서 보고된, Pb-ion antiparallel shift 에 의한 것들임을 알 수 있다.

상전이와 구조 변화와의 관계를 알아보기 위해 온도에 따른 XRD를 관찰해 보았다(Fig. 1-6).

$320^\circ\text{C}$ 에서 두 번째 상전이 이하로 내려가면서 Pb-antiparallel shift peak 이 나타나는 것을 확인할 수 있다.

따라서 상유전상에서 강유전상으로의 상전이는 Pb-ion 변위에 의한 것이다.

반면에 첫 번째 상전이 온도를 전후해서는 XRD 상의 구조변화는 관찰되지 않았으며 lattice constant 도 큰 변화를 보이지 않는다.

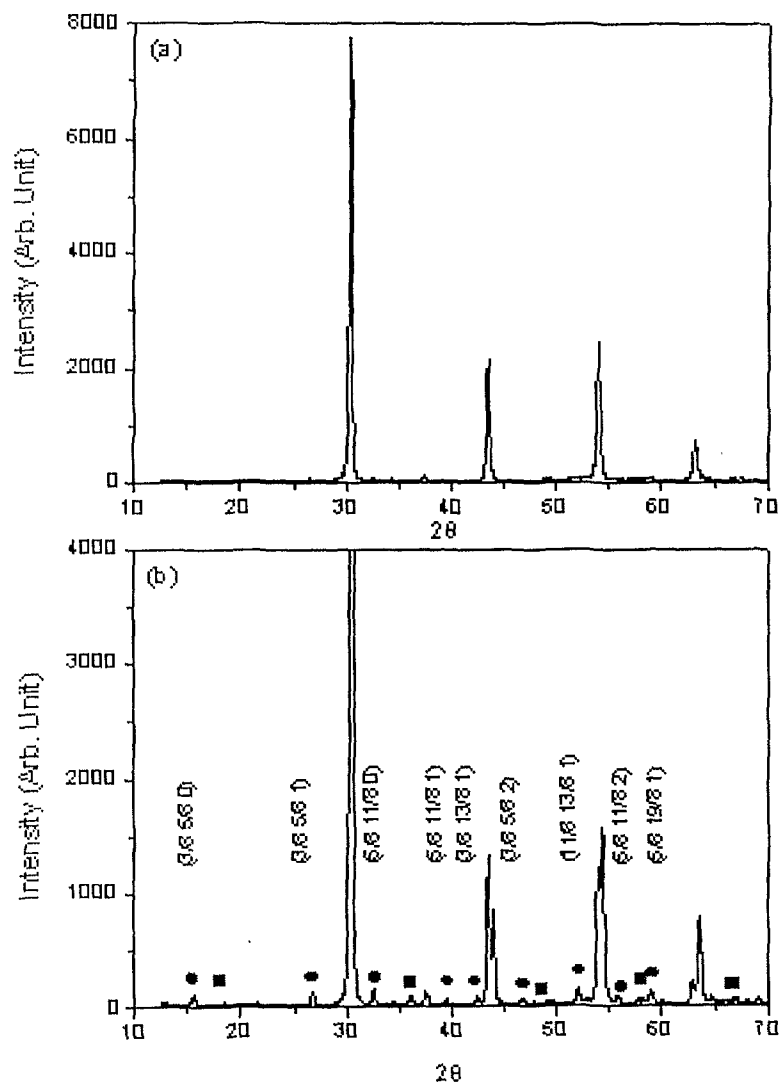


Fig. 1-5. X-ray diffraction patterns of a PYT powder sample at (a) 320°C and (b) 29°C  
 ■ ; F-reflections due to the B-site ordering, ● ; Superlattice reflections due to antiparallel cation displacements.  
 The indexing of superlattice reflections was based on the simple perovskite cell.

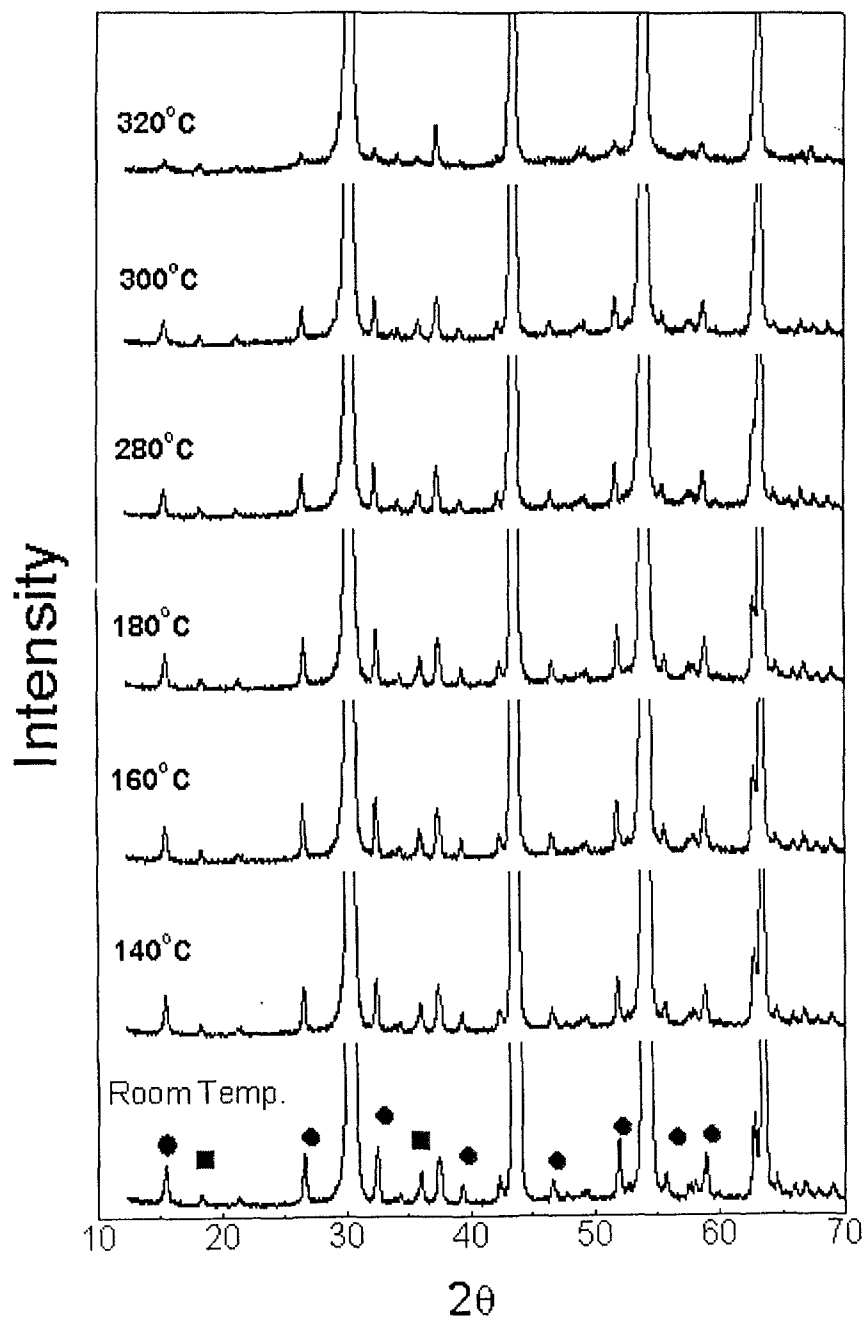


Fig. 1-6. Temperature dependence of the X-ray diffractions on PYT powder sample  
 ■ ; F-reflections due to the B-site ordering, ● ; Superlattice reflections due to antiparallel cation displacements.

### 3. 투과전자현미경 (TEM) 실험

B-site 에 두 개 이상의 원소를 가지는 complex perovskite 산화물들은 그 구조나 상전이 특성이 두 원자간의 화학적 질서도에 큰 영향을 받으며, 완전히 질서있는 분포를 가지는 경우(long range ordering), 일반적으로 반강유전 특성을 갖는 것으로 알려져 있다.

PYT 의 경우에는 XRD 상의 구조 변화를 포함하지 않는 상전이가 포함된 두 번의 상전이가 관찰되었고 hysteresis loop 을 함께 볼 때 상온에서 반강유전과 강유전상이 공존할 것으로 생각되는 실험결과를 얻었다.

따라서 그에 대한 분석을 하고자 micro structure 관찰이 가능한 TEM 관찰을 수행하였다.

Fig. 1-7 은  $[0\ 0\ 1]_m$ 의 제한시야 회절패턴(SADP, selected area diffraction pattern)이다.

Fundamental spot 들 이외에  $[1\ 1\ 0]_m$  방향으로 extra spot 들이 회절 되어 있다.

$(0\ 0\ 0)_m$  과  $(1\ 1\ 0)_m$  사이에 7 개의 회절점들이 8 등분하고 있는데, 기존에 알려진 Pb 이온의 반평행 변위에 의한  $3/8[1\ 1\ 0]_m$  modulation 이 강하게 회절 되어 있음을 볼 수 있다.

이러한 각 modulation 들의 원인에 대한 분석은 잘 알려진 perovskite 반강유전체인 PZ 를 통해서 접근이 용이하다.

Sawaguchi 에 의해 제시된 model 은 Pb ion 들의 반평행 변위에 의한 orthorhombic symmetry( $Pbmn$ )를 갖는 superlattice 와 monoclinic distortion 을 갖는 부격자를  $(001)_m$  면에서 본 것으로 상온에서의 구조는  $8$  formula unit 으로 구성된  $\sqrt{2a_c} \times \sqrt{2a_c} \times 2a_c$  의 격자구조로 이루어져 있다.

Pb ion 들의 반평행 변위는 원형상인 cubic  $\langle 1\ 1\ 0 \rangle$  방향들 중의 한 방향을 따라서 우선적으로 변위 된다.

Cochran 과 Zia 에 따르면 PZ 의 반강유전상의 구조는 Zone-center mode [ $\mathbf{q} \equiv (2\pi/a) : \Gamma_{15}$ ], 3 mode [ $\mathbf{q} \equiv (2\pi/a)(1/4\ 1/4\ 0)$ ], M-point mode [ $\mathbf{q} \equiv (2\pi/a)(1/2\ 1/2\ 0)$ ], X-point mode [ $\mathbf{q} \equiv (2\pi/a)(0\ 0\ 1/2)$ ], P-point mode [ $\mathbf{q} \equiv (2\pi/a)(1/4\ 1/4\ 1/2)$ ], R-point mode [ $\mathbf{q} \equiv (2\pi/a)(1/2\ 1/2\ 1/2) : \Gamma_{25}$ ]들로 구성되어 있다.

여기에서  $\Gamma_{15}$  mode 는 dielectric maximum 근처에서 높은 유전율을 일으키는 mode 이며, 3 mode는 Pb ion 을 ( $\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$ )의 위상으로 변위 시키며, M-point mode 의 softening 은  $[0\ 0\ 1]$  방향을 따라 perovskite oxygen octahedra 들의 in-phase rotation 을 일으켜서  $[1\ 0\ 0]$  과  $[0\ 1\ 0]$  방향을 따라 unit cell 을 doubling 시키므로  $1/2(1\ 1\ 0)$  reflection 을 일으키며, 고온에서 저온상으로 상전이할 때 존재하는 중간상에 나타난다.

$\Gamma_{25}$  mode 는  $[0\ 0\ 1]$  방향을 따라 oxygen octahedra 들의 anti-phase rotation 을 일

으키며, 이로 인한 cog-wheel-like rotation 에 의해  $[1\ 0\ 0]$ 과  $[0\ 1\ 0]$  방향으로의 회전이 같이 일어나므로  $1/2(1\ 1\ 1)$  reflection 을 일으킨다[8].

First-order reflection 은 하나의 soft mode 의 condensation 에 의한 distortion 과 직접적인 관련이 있으나, second-order reflection 들은 first-order reflection 들의 second-order harmonics 이거나 변위의 second-order harmonics 에 기인할 수 있다.

따라서 위의 modulation 중 P-type, X-type, M-type reflection 들은  $\{q_{\Sigma}\}$  형태의 modulated wave vector 들을 가지는 second order harmonics 들로 간주할 수 있다.

즉  $q \equiv (2\pi/a)(1/4\ 1/4\ 0)$  wave vector 형태를 가지는 normal mode 를 soft mode 로 간주한다면  $q_P$ ,  $q_M$ ,  $q_X$  들은  $q \equiv (2\pi/a)(1/4\ 1/4\ 0)$  형태를 가진 두 wave vector 의 선형조합으로 나타낼 수 있다.

따라서 이 wave vector 를 가지는 reflection 들의 강도는 세 가지 reflection 들의 강도에 비해서 훨씬 강하기 때문에 first-order superlattice reflection 으로 간주된다.

이와 같은 선형 관계식으로 표현되지 않으면서 강한 강도를 나타내는  $q_R$  mode 는 다른 새로운 first-order reflection 으로 볼 수 있다.

따라서 PZ 의 결정구조는 3 mode와 R-point mode 들의 modulation 합으로 표시할 수 있다[9].

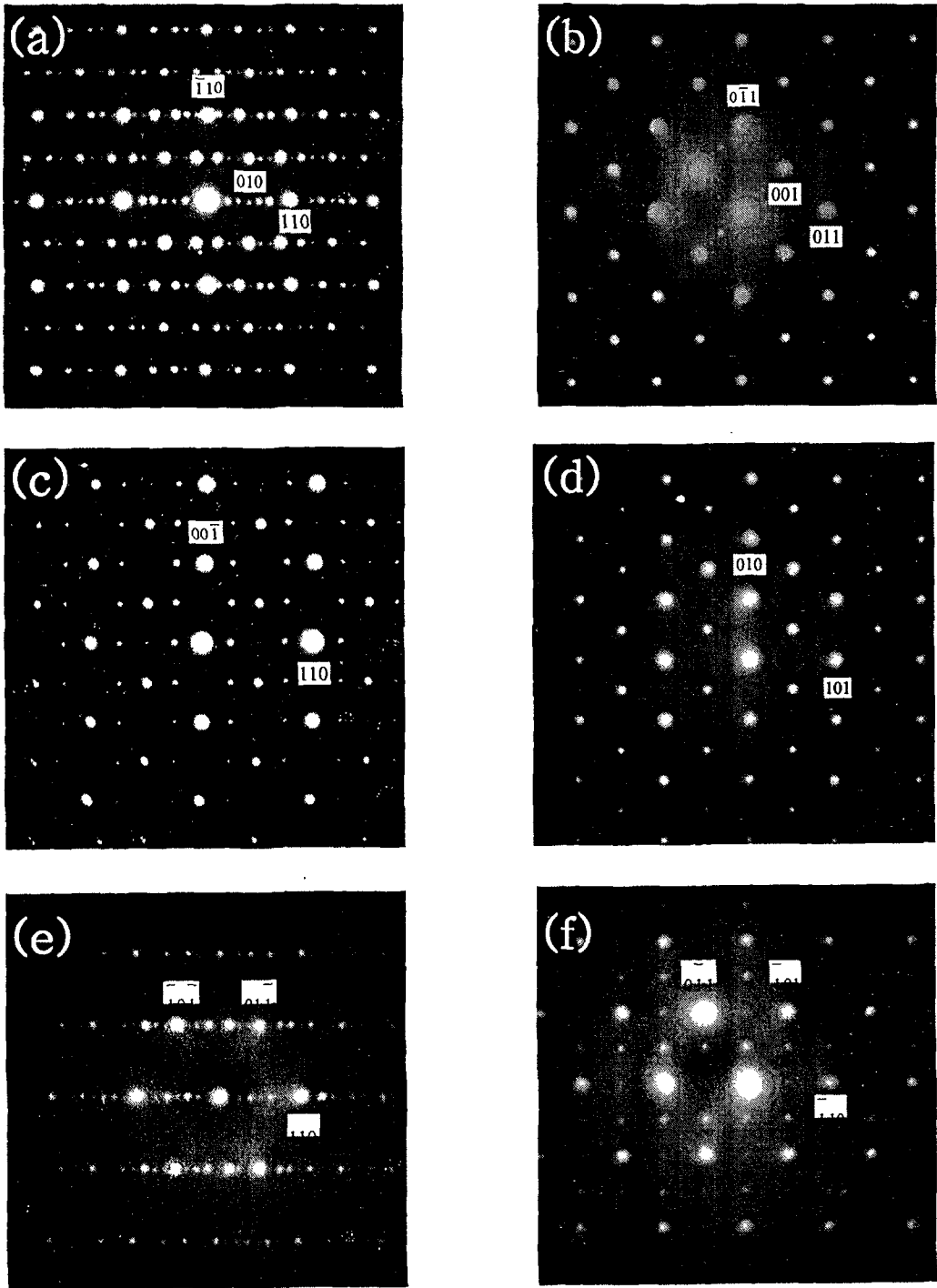


Fig. 1-7. Selected area diffraction patterns in PYT from (a)  $[0\ 0\ 1]_m$ , (b)  $[1\ 0\ 0]_m$ , (c)  $[\bar{1}\ 1\ 1]_m$ , (d)  $[\bar{1}\ 0\ 1]_m$ , (e)  $[\bar{1}\ 1\ 1]_m$ , (f)  $[1\ 1\ 1]_m$  incidences.

#### 4. 중성자 회절 실험

$\text{Pb}(\text{Yb}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$  는 두 번의 상전이 존재하며 각각 상유전상에서 반강유전상, 반강유전상에서 강유전상으로 상전이 하는 것으로 유전상수 측정을 통해 알 수 있었다.

PYT 는 특히 상온에서 강유전상과 반강유전상이 공존하는 것으로 전자현미경의 BF image 와 제한시야 회절 패턴(SADP)를 통해서도 확인할 수 있었다.

제한시야 회절 패턴에서 PYT 의 반강유전 상의 modulation 은 Pb 이온의 반평행 변위에 의한  $3/8(1\ 1\ 0)$  외에  $1/4(1\ 1\ 0)$ ,  $1/2(1\ 1\ 0)$ ,  $1/2(0\ 0\ 1)$  등의 modulation 이 존재하며 이러한 modulation 은 산소 팔면체의 tilting 과 상당한 관련이 있을 것으로 예상된다.

따라서 이러한 산소 팔면체의 회전과 관련된 PYT 의 미세 구조 연구를 위해 온도에 따른 중성자 회절 실험을 행하였다.

Fig. 1-8 은 상온에서 측정된 PYT diffraction pattern 을 orthorhombic structure space group Pnma 로부터 정밀화 작업을 수행하여 얻은 결과를 보이는데 고각 peak 의 broadness 및 비이상적인 Pb 이온 shift 에 따른 부정확한 subcell 로 인해 신뢰성 있는 결과를 얻는데 성공하지 못하여 PYT 의 상전이 거동과 관련한 미세구조의 변화를 제안할 수 없었다.

이와 관련된 연구는 현재 진행 중이며 아울러 전형적인 반강유전체인  $\text{Pb}(\text{Yb}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$  가 치환된 PYT 고용체에 대한 상전이 거동 및 중성자 회절 실험을 통한 미세 구조 변화 연구가 수행 중에 있다.

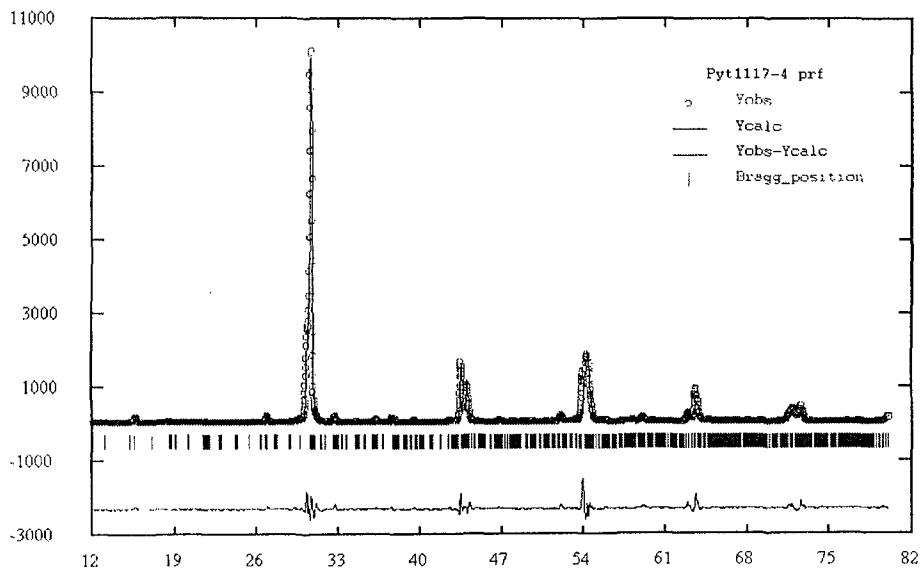


Fig. 1-8. Results of Rietveld refinement in room temperature  $\text{Pb}(\text{Yb}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$  data



## 제 2 절 $(La_{1/2}Sr_{1/2})CoO_3$ 의 산소 팔면체 회전에 의한 구조 변화와 자성 특성선 분석

### 1. Rietveld 법에 의한 상온 neutron data 해석

일반적으로 magnetic ceramics는 이온의 분포가 완전하지 않거나 orbital moment 가 완전히 quench되지 않았거나, 결합각도의 변화가 일어나는 등의 이유로 magnetization 이나 magnetic curie point 에 많은 차이를 나타낸다.

$(La_{1/2}Sr_{1/2})CoO_3$  의 경우 치환원자 효과에 의한 electric·magnetic 성질의 이상성에 대한 분석의 한 방법으로 X-ray와 neutron 을 택하였고 이를 통해 미세구조 고찰을 행하였다.

Fig.2-1a 와 b 는 각각  $La_{1/2}Sr_{1/2}CoO_3$  의 상온 XRD와 neutron 측정 결과인데 proto-type 을 기준으로 행한 indexing 으로부터 알 수 있듯이 XRD 결과에서 나타나지 않은 peak 들이 neutron 결과에서 나타났다.

여기서 open square 로 표시된 peak 들은 F. Morin[10]등이 보고한 Co-rich secondary phase 로 예상되며, solid square 로 표시된 일련의 peak 들은 각각  $(3/2\ 1/2\ 1/2)$ ,  $(3/2\ 3/2\ 1/2)$ ,  $(3/2\ 3/2\ 3/2)$ 등의 새로운 회절면들이다.

이와 같은 새로운 회절면들은 Glazer[11] 등이 제안한  $(A'A'')(B'B'')O_6$  type 의 perovskite super cell 의 형성을 의미하는 것으로 이는 다음과 같은 이유로 형성된다.

- (a) A-site, B-site 양이온간의 장주기 규칙화
- (b) 양이온들의 변위
- (c)  $BO_6$  octahedral tilting

그러나 여기서 B-site ordering 의 기원은  $Co^{3+}$ 와  $Co^{4+}$  의 ordering 으로 설명되어지는데, 치환된  $LaCoO_3$  의 경우 자유 배회 가능한 hole 이 상호작용을 일으켜 강자성을 나타내게 되므로  $Co^{3+}$  와  $Co^{4+}$  의 ordering이 발생한다고는 생각하기 힘들다.

본 실험은 oxygen 에 대한 산란강도가 작은 X-ray 의 단점을 보완하기 위해 원자가가 작은 원자들에 대해서 산란강도 의존성이 없는 neutron 을 이용한 회절실험을 하였고, 이를 통해서 새로운 회절면들이 발견되었으므로 이 회절면들은 oxygen과 관련된 oxygen octahedral tilting 에 의한 것으로 생각되어진다.

일반적으로  $BO_6$  octahedra 의 tilting 은 A-site 에 위치한 이온의 반경이 작아 불안정해진 구조를 안정화시키기 위해 A-site 자체의 크기를 줄이게 하기 위해서 일어난다.

Tilting이 일어나면 tilting axis에 수직인 한 8면체의 B cation-anion bond는 이웃한 8면체의 bond 와는 반대방향으로 돌아가기 때문에 unit cell 이 2 배가된다.

따라서 양이온과 음이온의 거리는 변화 없이 B-양이온들간의 거리는 줄어들게 된다.

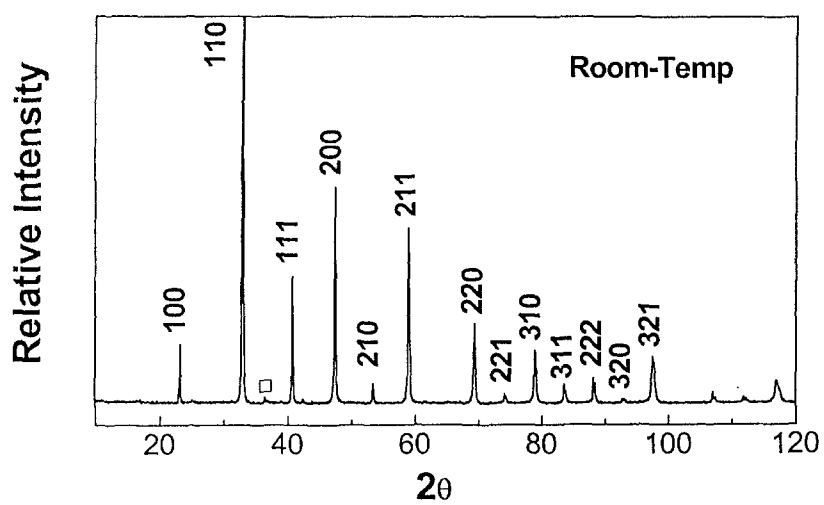


Fig. 2-1a. XRD data of  $\text{La}_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{CoO}_3$  at room temperature

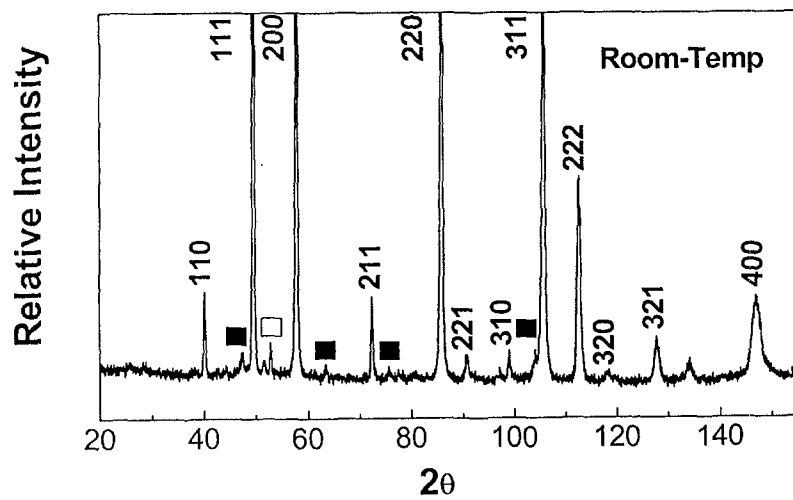


Fig. 2-1b. Neutron data of  $\text{La}_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{CoO}_3$  at room temperature

이러한 tilting 의 종류에는 2가지가 있는데 그 하나는 in-phase tilting 으로 tilting axis 를 따라 8면체가 동일한 방향으로 모두 회전하는 것이고, 다른 하나는 anti-phase tilting 으로 tilting 축을 따라 한 8면체는 시계방향으로 그 다음의 8면체는 반 시계방향으로 서로 엇갈려 가며 돌아가는 것이다.

이것을 도식적으로 Fig.2-2 에 나타내었다.

Octahedral tilting 이 일어나게 되면 unit cell 이 2 배가되기 때문에 새로운 회절을 만들어내게 되는데, main reflection 은 모두 짝수가 되고 in-phase 의 경우는 odd-odd-even, anti-phase 의 경우는 odd-odd-odd type 의 새로운 회절을 일으킨다.

즉 anti-phase tilting 이 일어나면 x, y, z 세 방향으로 모두 unit cell 이 2 배가되므로  $(h+1/2 \ k+1/2 \ l+1/2)$ 의 회절을 얻을 수 있고, in-phase tilting 이 일어나면 회전축 방향으로의 doubling 이 없으므로  $(h+1/2 \ k+1/2 \ l)$ 의 회절이 일어나게 된다.

본 neutron 측정에서 얻어진 일련의  $(3/2 \ 1/2 \ 1/2)$ ,  $(3/2 \ 3/2 \ 1/2)$ ,  $(3/2 \ 3/2 \ 3/2)$  회절면들은 anti-phase tilting 에 의해 x, y, z 세 방향으로 unit cell 이 2 배가되어 생기는  $(h+1/2 \ k+1/2 \ l+1/2)$  회절면들이다.

Glazer 는 perovskite 구조 내에서 여러 octahedral tilting mode 에 의해 변화되는 symmetry 에 대해 체계적으로 정리하였는데 그에 의하면 세 축 방향의 anti-phase octahedral tilting 이 일어날 수 있는 rhombohedral 구조는  $R\bar{3}c$  라고 보고하였다.

Rietveld 법에 의한 구조분석을 위해서는 사전에 space group 의 결정, 결정구조 model 설정, 격자 상수, 열진동 등과 같은 여러 back data 들이 필요하다.

따라서 이 중 하나인 공간군의 결정은 앞에서 설명한 바와 같이 space group 번호 167 의  $R\bar{3}c$  로 하였다.

또한 결정구조 model 을 세워서 원자를 위치시켜야 하는데 정밀화를 위해 잡은 unit cell은 perovskite cell 을 형성할 수 있도록 La 의 A-site(6a site) 와 Co의 B-site(6b site), 그리고 oxygen site(18e site) 가 Fig. 2-3 과 같이 배치된 rhombohedral cell 로 정하였으며 원자들의 각 position 을 Table. 2-1 에 나타내었다.

이와 같은 unit cell 을 결정구조 model 로 정한 것은 Takashi[13]가 보고한 바와 같이 cubic 상이  $[111]$  방향으로 늘어나서 rhombohedral 상이 되는 경우 그 대치성과 함께  $R\bar{3}c$  에 발생하는 tilting 을 가장 쉽게 보여줄 수 있기 때문이다.

또한 초기의 격자 상수는 XRD data 에서 얻은 값을 이용하였고 La, Sr, Co 등의 원자들은 위치 변화를 주면 강도비의 차이가 심해져서 special position 에 고정시켰고 산소의 경우는 tilting 을 예상하기 때문에 위치에 변화를 주었다.

이와 같은 back data 를 기초로 하여 정밀화 작업을 수행하였는데 먼저  $La_{1/2}Sr_{1/2}CoO_3$

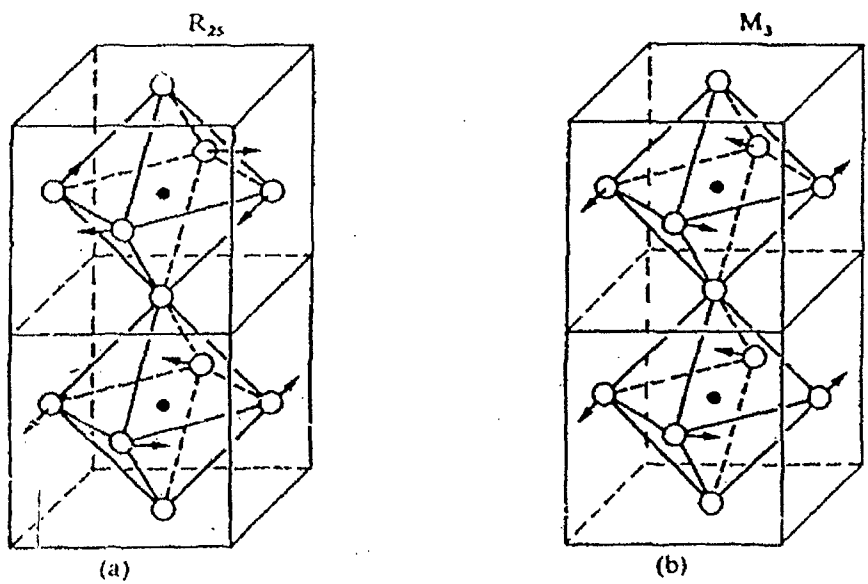


Fig. 2-2. Tilting patterns of the  $O^{2-}$  ions of perovskite structure[12]  
 (a) Anti-phase tilting (b) In-phase tilting

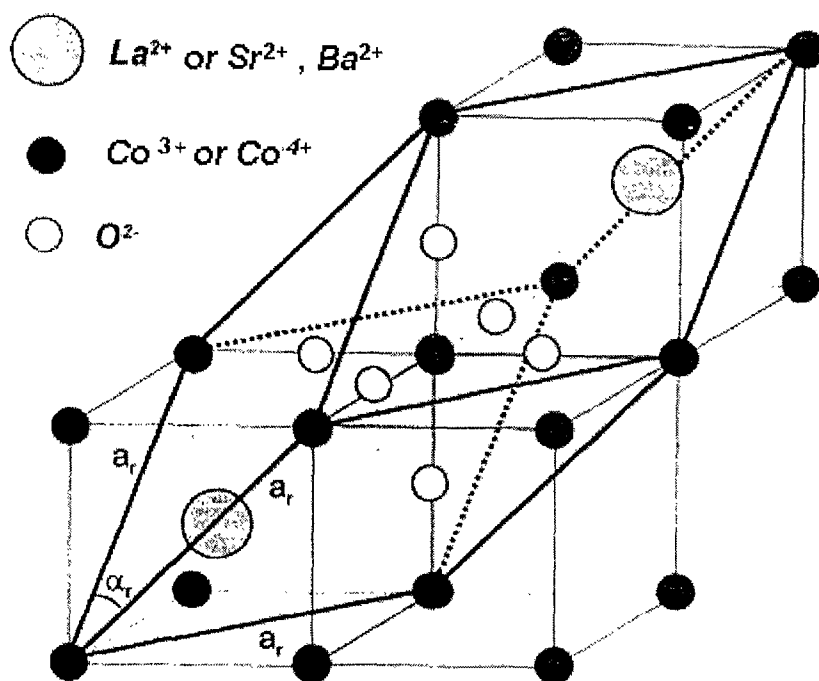


Fig. 2-3. Rhombohedral unit cell of  $\text{La}_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{CoO}_3$

	x	y	z
$\text{La}^{3+}$ or $\text{Sr}^{2+}$	0.25	0.25	0.25
$\text{Co}^{3+}$ or $\text{Co}^{4+}$	0.0	0.0	0.0
$\text{O}^{2-}$	x	0.0	0.25

Table. 2-1. Fractional atomic positions for the Rietveld analysis

의 Fullprof 를 이용한 정밀화 작업 결과가 Fig. 2-4 과 Table. 2-2 에 나타나 있다. Open circle(Yobs)로 표시된 것은 실제 관찰된 neutron peak 이며 back data 를 통해서 계산되어진 peak 은 실선(Ycal)으로 표시되었다.

또한 이들 실측치와 계산 값의 차이(Yobs-Ycal)가 하단면에 나타나있다.

이 실측치와 계산 값의 차이를 나타내는 실선의 fluctuation 이 작을수록 refine 의 신뢰도가 높아지는데, 이를 정량화 하여 나타낸 값이  $R_{wp}$  으로  $La_{1/2}Sr_{1/2}CoO_3$  에서는  $R_{wp}$  값이 5.84로 비교적 우수한 결과라 할 수 있다.

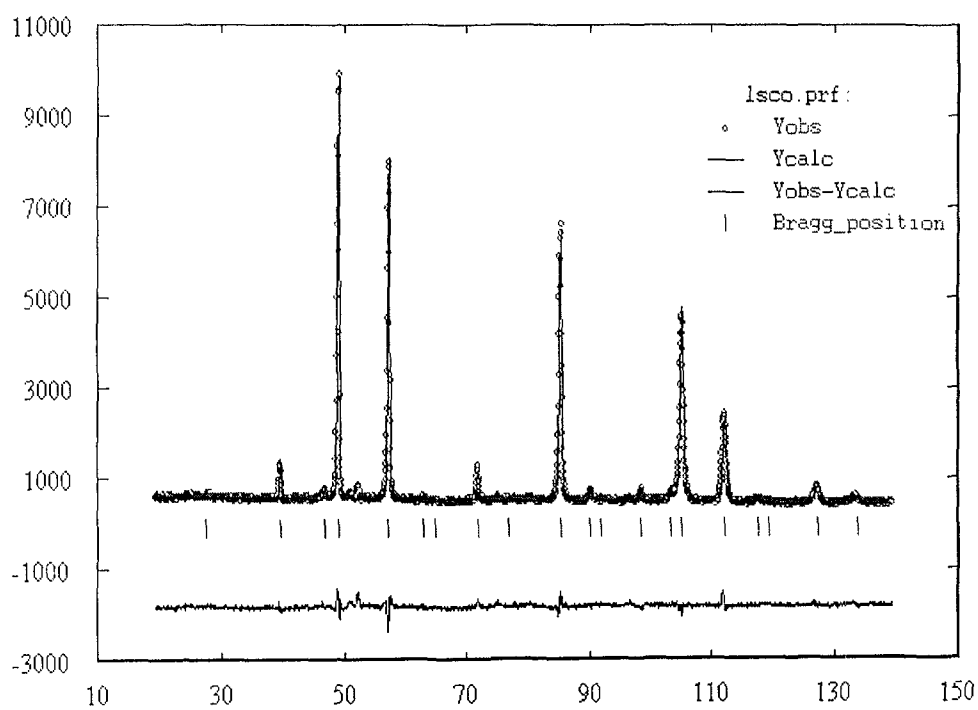


Fig. 2-4. Rietveld refinements result of room temperature  $\text{La}_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{CoO}_3$  neutron profile

$R_{wp}$	$R_p$	$R_E$	$R_F$	$R_B$	Fractional Position of Oxygen			Lattice Parameter (Å)	Crystal Structure
					x	y	z		
5.84	4.63	3.83	4.70	3.71	0.48140	0.0	0.25	5.41795	rhombo

Table. 2-2. The results of Rietveld refinements for  $\text{La}_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{CoO}_3$

## 2. Rietveld 법에 의한 저온 neutron data 해석

Fig. 2-5 는 온도에 따라  $\text{La}_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{CoO}_3$  에 field 를 가하며 cooling(FC)한 경우와 field 를 가하지 않고 cooling(ZFC)한 경우의 magnetization curve 를 보여준다.

FC 와 ZFC 경우에 저온에서 자화값  $M_{FC}$  와  $M_{ZFC}$  가 차이를 보이는 것은 ferromagnetic long range order 가 존재하지 않는, glass 상태와 같은 spin 의 clusters 가 존재하기 때문으로 알려져 있는데 이는 ferromagnetic clusters 가 non-ferromagnetic matrix 에 묻혀있는 것으로 생각할 수 있다[14].

이러한 본 시스템의 자기 구조를 해석하기 위해 curie 온도 이하에서 neutron 측정을 행하였다.

M-T 측정 결과와 문헌조사를 통해  $\text{La}_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{CoO}_3$  의  $T_c$  를 230K~250K 정도로 예상하였는데, magnetic transition 을 확인하기 위해 250K 과 200K 그리고 50K 에서 neutron 측정을 하였다.

Fig. 2-6 은  $\text{La}_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{CoO}_3$  의 온도에 따른 neutron 측정 결과를 나타낸다.

여기서 각각 solid 로 표시된 peak 들은 상온에서 존재하지 않던 저온에서 새롭게 나타나는 peak 들로서 모두 250K 이하에서 새롭게 나타나는데 본 시스템의 curie 온도와 연관지어 이들 peak 의 근원을 magnetic scattering 으로 예상할 수 있다.

Magnetic scattering peak 을 refine 하기 위해서는 magnetic atom 에 의해 형성되는 space group 의 subgroup 을 고려해야만 하는데, 이를 위해서 본 시스템의 magnetic atom 인 Co 가 형성하는  $R\bar{3}c$  의 subgroup을 조사해 보았다.

subgroup 은 symmetry operations 에 의해서 원자가 위치할 수 있는 site 를 고려해서 정하는데 Co 는 6b site, 즉 (0, 0, 0), (0, 0, 1/2) 위치에 존재하고 symmetry operations 를 고려해 보면 International Table 에서 참고한 Fig. 2-7 로부터 확인할 수 있듯이 1, 4, 7, 10번 위치에 존재함을 알 수 있다.

이러한 위치를 포함하는  $R\bar{3}c$  subgroup 은 space group No. 15, monoclinic  $C2/c$  이다.

이를 통해 먼저  $\text{La}_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{CoO}_3$  의 50K neutron 결과를 magnetic subgroup  $C2/c$  를 고려하여 refine 해 보았는데 이 결과를 Fig. 1-8b 에 나타내었다.

또한 비교 고찰을 위해 Fig. 2-8a 에  $\text{La}_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{CoO}_3$ 의 50K neutron data 를 magnetic subgroup 을 고려하지 않고 분석한 결과를 나타내었다.

이 두 refine 결과를 살펴보면 magnetic subgroup 를 고려하지 않은 Fig. 2-8a 의 결과에서 refine 되지 않은 Fig. 2-6 에서 solid로 표시한 27도, 65도, 92도 peak 이 subgroup 을 고려한 Fig. 2-8b 의 결과에서는 refine 되어 있음을 확인할 수 있다.

이를 확대하여 Fig. 2-9 에 나타내었다.

Table. 2-3에  $\text{La}_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{CoO}_3$  의 50K 데이터를 magnetic subgroup 을 고려하여 분석한 결과를 정리하여 나타내었는데 이들의 refine 결과 Co 의 effective magnetic moment 값이  $\text{La}_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{CoO}_3$  의 경우  $2.334 \mu_B$  으로 얻어졌다.



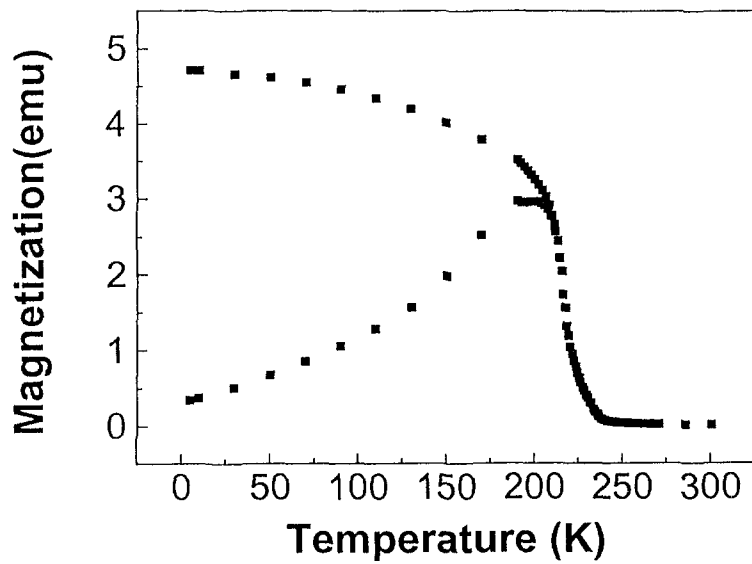


Fig. 2-5. Temperature dependence of magnetization at 50 Oe of  $\text{La}_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{CoO}_3$ . Solid and open symbols represent field cooled(FC) and zero field cooled (ZFC)magnetization, respectively. Solid curves are drawn to guide the eye[14].

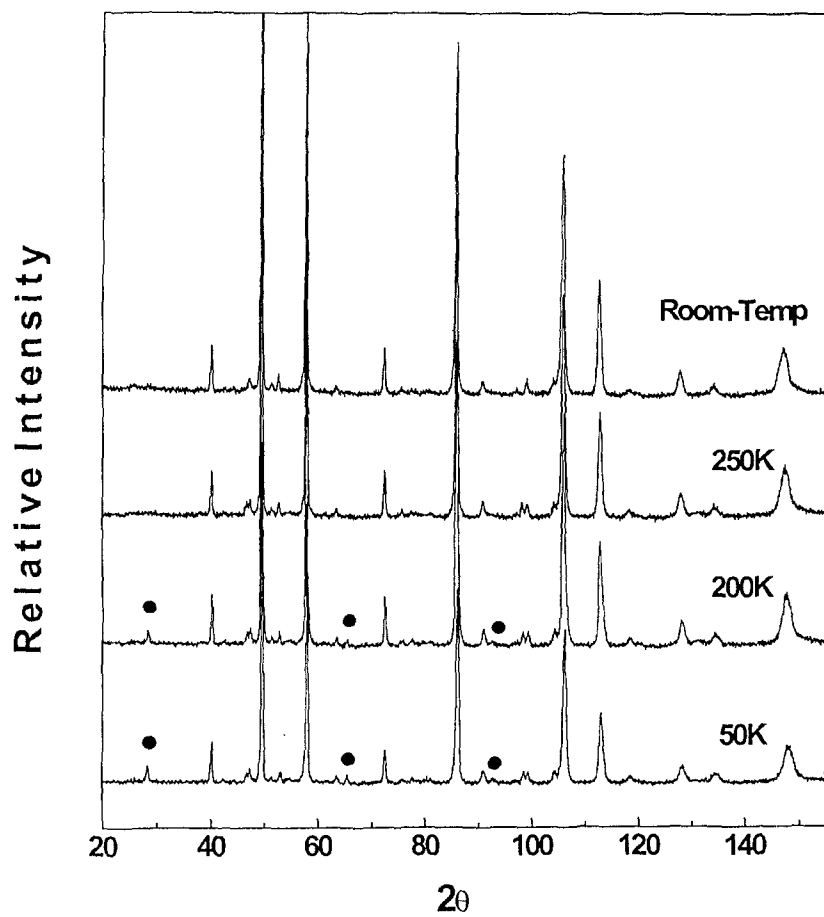


Fig. 2-6. Neutron diffraction patterns with temperature in  $\text{La}_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{CoO}_3$

Origin at centre ( $\bar{3}$ ) at  $\bar{3}c$

Asymmetric unit  $1 \leq x \leq \frac{1}{2}; 1 \leq y \leq \frac{1}{2}; 1 \leq z \leq \frac{1}{2}; y \leq x; z \leq \min(y, \frac{1}{2}-x)$

Vertices  $1,1,1; \bar{1},1,1; 1,\bar{1},1; 1,\bar{1},\bar{1}$

Symmetry operations

- |  |   |   |
|--|---|---|
| (1) 1  | (2) $\bar{3}^+$ x,x,x                           | (3) $\bar{3}^-$ x,x,x                             |
| (4) $\bar{2}$ x,x+ $\frac{1}{2}$ , $\frac{1}{2}$ | (5) $\bar{2}$ $\frac{1}{2}$ ,y,y+ $\frac{1}{2}$ | (6) $\bar{2}$ x+ $\frac{1}{2}$ , $\frac{1}{2}$ ,x |
| (7) $\bar{1}$ 0,0,0                              | (8) $\bar{3}^+$ x,x,x; 0,0,0                    | (9) $\bar{3}^-$ x,x,x; 0,0,0                      |
| (10) $m(1,1,1)$ x,x,x                            | (11) $m(1,1,1)$ x,y,y                           | (12) $m(1,1,1)$ x,y,x                             |

Generators selected (1);  $r(1,0,0)$ ;  $r(0,1,0)$ ;  $r(0,0,1)$ ; (2); (4); (7)

Positions

Multiplik.  
Wycofal koto.  
Site symmetry

Coordinates

Reflection conditions

- |        |  |  |  |
|--------|--|--|--|
| 12 / 1 | (1) x,y,z  | (2) z,x,y  | (3) y,z,x  |
|        | (4) $y+\frac{1}{2},x+\frac{1}{2},z+\frac{1}{2}$  | (5) $x+\frac{1}{2},z+\frac{1}{2},y+\frac{1}{2}$  | (6) $x+\frac{1}{2},y+\frac{1}{2},x+\frac{1}{2}$  |
|        | (7) $\bar{x},\bar{y},\bar{z}$                    | (8) $\bar{z},\bar{x},\bar{y}$                    | (9) $\bar{y},\bar{z},\bar{x}$                    |
|        | (10) $y+\frac{1}{2},x+\frac{1}{2},x+\frac{1}{2}$ | (11) $x+\frac{1}{2},z+\frac{1}{2},y+\frac{1}{2}$ | (12) $x+\frac{1}{2},y+\frac{1}{2},x+\frac{1}{2}$ |

General:

$hkl: l = 2n$   
 $hkh: h = 3n$

Special: as above, plus

no extra conditions

- |                   |  |   |                                     |
|-------------------|--|---|-------------------------------------|
| 6 $r$ .2          | x,x+ $\frac{1}{2}$ , $\frac{1}{2}$           | $\frac{1}{2}$ ,x,x+ $\frac{1}{2}$                             | $\frac{1}{2}$ , $\frac{1}{2}$ ,x    |
|                   | $\bar{x},x+\frac{1}{2},\frac{1}{2}$          | $\frac{1}{2},\bar{x},x+\frac{1}{2}$                           | $x+\frac{1}{2},\frac{1}{2},\bar{x}$ |
| 6 $d$ $\bar{1}$   | 1,0,0  | 0,1,0   | 0,0, $\frac{1}{2}$                  |
|                   | 1,0, $\frac{1}{2}$                           | 0,1, $\frac{1}{2}$  | 1,1,0                               |
| 4 $c$ 3.          | x,x,x  | $\bar{x}+\frac{1}{2},\bar{x}+\frac{1}{2},\bar{x}+\frac{1}{2}$ | $\bar{x},\bar{x},\bar{x}$           |
|                   | x+ $\frac{1}{2},x+\frac{1}{2},x+\frac{1}{2}$ |   |                                     |
| 2 $b$ $\bar{3}$ . | 0,0,0  | 1,1,1   |                                     |
| 2 $a$ 32          | 1,1,1  | 1,1,1   |                                     |

$hkl: h+k+l = 2n$

$hkl: h+k+l = 2n$

$hkl: h+k+l = 2n$

$hkl: h+k+l = 2n$

Symmetry of special projections

Along  $[111]$   $p6m$   
 $a' = \frac{1}{2}(2a-b-c)$   $b' = \frac{1}{2}(-a+2b-c)$   
Origin at x,x,x

Along  $[\bar{1}\bar{1}0]$   $p2$   
 $a' = \frac{1}{2}(a+b-2c)$   $b' = \frac{1}{2}c$   
Origin at x,x,0

Along  $[2\bar{1}\bar{1}]$   $p2gm$   
 $a' = \frac{1}{2}(b-c)$   $b' = \frac{1}{2}(a+b+c)$   
Origin at 2x,x,x

(Continued on preceding page)

Fig. 2-7. International Table for space group No. 167

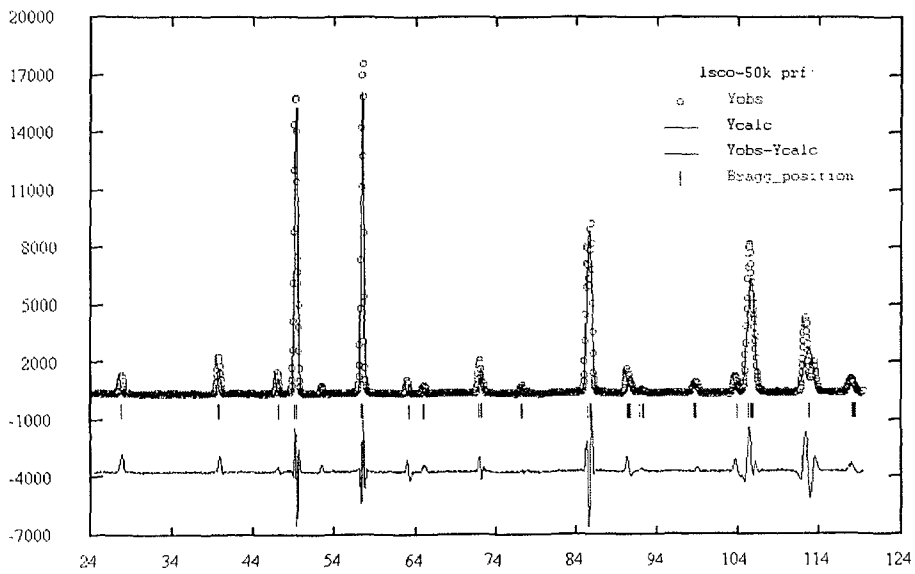


Fig. 2-8a. Results of Rietveld refinement without magnetic subgroup in 50K  $\text{La}_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{CoO}_3$  data.

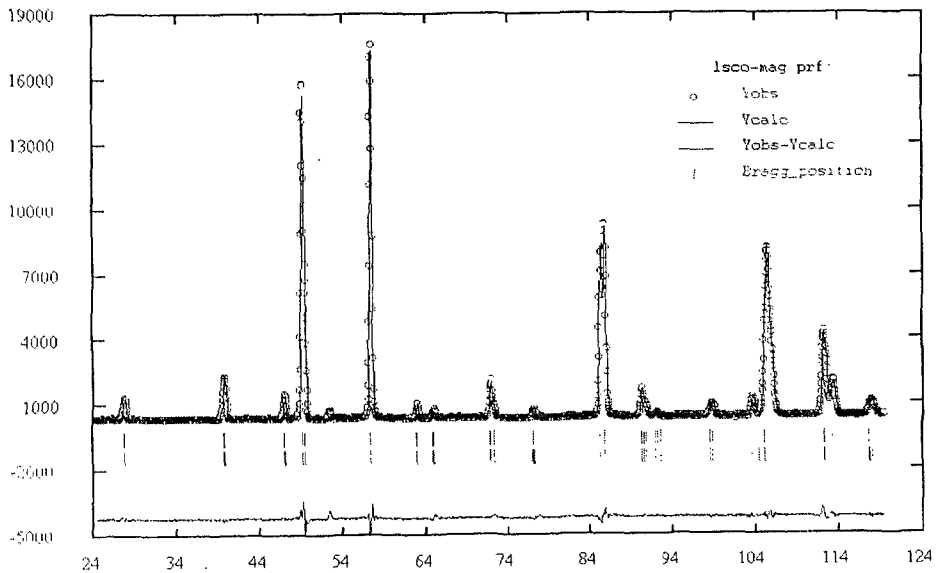
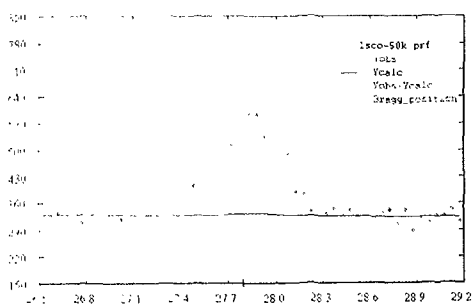
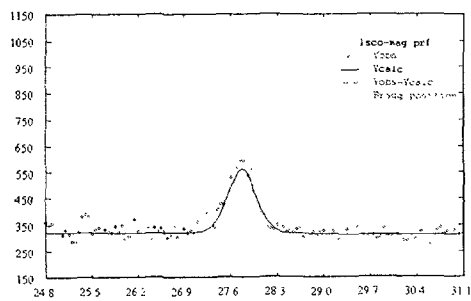


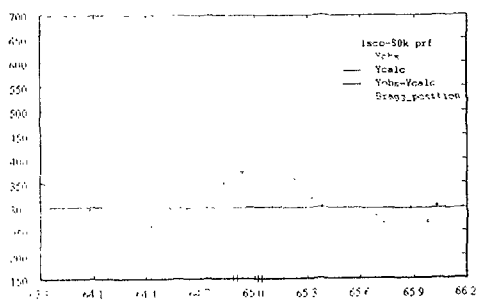
Fig. 2-8b. Results of Rietveld refinement with magnetic subgroup in 50K  $\text{La}_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{CoO}_3$  data.



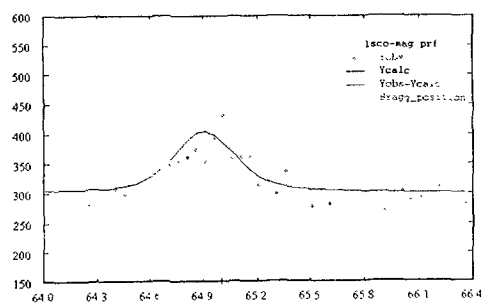
(a)



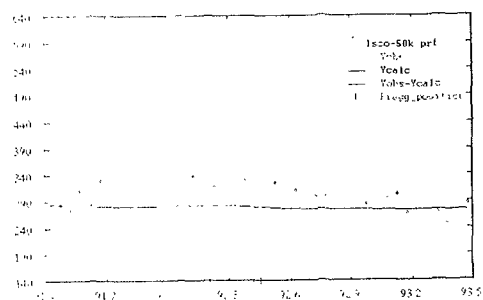
(d)



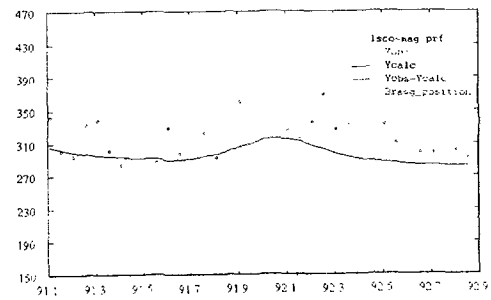
(b)



(e)



(c)



(f)

Fig. 2-9. (a)~(c) represent results of Rietveld refinement without subgroup  
(d)~(f) represent results of Rietveld refinement with subgroup.

이러한 magnetic moment 값으로부터 magnetic unit cell 을 예상할 수 있는데 이는 refine 으로부터 얻어진 moment 값과 compound 의 magnetic atom 들이 갖는 이론적인 moment 값을 비교함으로써 가능하다.

Table. 2-4 에 Co 의 각 spin state 에 따른 이론적인 magnetic moment 값을 계산하여 나타내었는데, 여기에서 case 1 과 case 2 는  $\text{La}_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{CoO}_3$  refine 으로부터 얻어진 moment 값  $2.334 \mu_B$  과 큰 차이를 보이므로 두 경우의 spin state 는 제외시킬 수 있다.

그리고 ZFC, 즉 field 를 가하지 않고 cooling 하는 경우에 high-spin  $\text{Co}^{3+}$  이온이 low-spin  $\text{Co}^{\text{III}}$  으로 transition 함에 따라서 field 를 가하면서 cooling 하는 FC 경우의  $M_{\text{FC}}$  와  $M_{\text{ZFC}}$  값이 차이를 나타낸다고 문헌조사를 통해 알 수 있었는데, 본 시료는 field 를 가하지 않고 cooling 하여 neutron 회절측정을 하였기 때문에 low-spin  $\text{Co}^{\text{III}}$  이온이 안정화 되어있는 상태로 예상되며 이에 따라서  $\text{Co}^{3+}$  high spin 만을 포함한 case 3 은 본 시스템의 spin configuration 으로는 적합하지 않음을 알 수 있다.

또한  $\text{LaCoO}_3$  에 Sr 이 50% 치환되는 조성범위까지 치환량이 늘어남에 따라 Co-O overlapping 이 증가하는데, Co-O overlapping 에 따라 spin 들이 반발력을 줄이기 위해 low spin state 갖는 것이 에너지적으로 안정하기 때문에 case 4 역시 제외된다.

따라서  $\text{La}_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{CoO}_3$  의 magnetic unit cell 은 high spin  $\text{Co}^{3+}$  와 low spin  $\text{Co}^{\text{III}}$  가 섞인 채로 low spin  $\text{Co}^{\text{IV}}$  와 존재하는 case 5 와 같은 spin configuration 을 가질 것으로 예상되며 이를 Fig. 2-10 에 나타내었다.

하지만 이는 단순히 spin state 의 조합에 따라 unit cell 을 예상한 결과로서 좀더 신뢰할 수 있는 Rietveld analysis 를 통해 정확한  $\text{Co}^{3+}$  와  $\text{Co}^{4+}$  의 occupancy 와 이들의 magnetic moment 그리고 spin 들이 이루는 canting angle 을 규명해서 magnetic moment 의 configuration 을 결정해야 할 것이다.

50K $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ data	
$R_{wp}$	7.08
$R_{mag}$	23.4
$\mu_B$	2.334

Table. 2-3. Results of Rietveld refinement with magnetic subgroup

	Spin State	Magnetic moment
Case 1	$\text{Co}^{3+}$ HS + $\text{Co}^{4+}$ HS	4.5
Case 2	$\text{Co}^{3+}$ LS + $\text{Co}^{4+}$ LS	0.5
Case 3	$\text{Co}^{3+}$ HS + $\text{Co}^{4+}$ LS	2.5
Case 4	$\text{Co}^{3+}$ LS + $\text{Co}^{4+}$ HS	2.5
Case 5	$\text{Co}^{3+}$ mixed low and high spin + $\text{Co}^{4+}$ LS	2.5

Table. 2-4. Effective spin only moment of Co ion for  $\text{La}_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{CoO}_3$  in  $\mu_B$

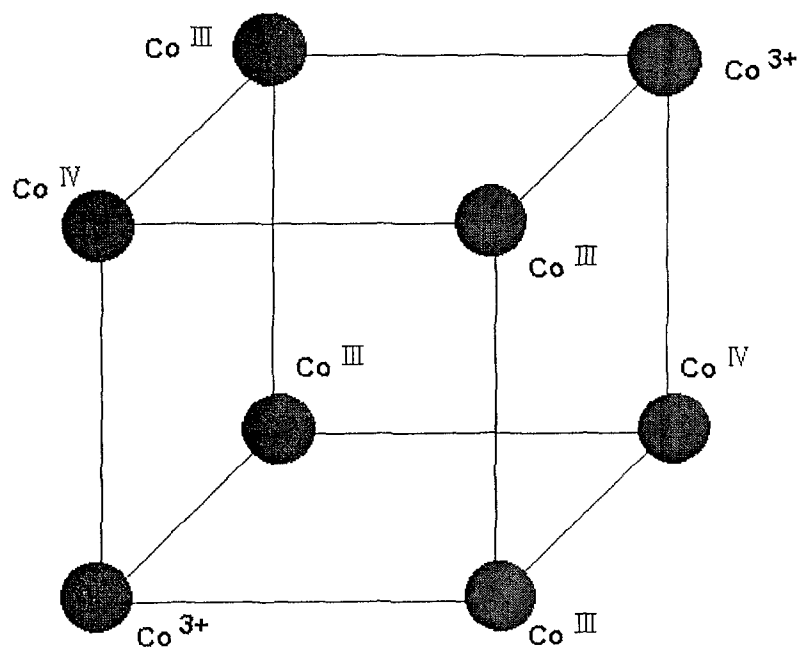


Fig. 2-10. The magnetic unit cell of  $\text{La}_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{CoO}_3$



## 제 4 장 연구개발 목표 달성도 및 대외 기여도

번호	세부연구목표	달성내용	달성도 (%)
1	복합 페로브스카이트 $Pb(Yb_{1/2}Ta_{1/2})O_3$ 의 상전이 거동 연구와 중성자 회절 측정, 정밀화로 구조를 제시하고 물성과 구조의 관계 규명	<ul style="list-style-type: none"> <li>· 상전이 거동 연구 : 유전 상수 측정, X-ray 회절, TEM 측정</li> <li>· 중성자 회절 측정 : 상전이 온도에 따른 구조 변화 연구(상온 측정, 저온(CCR), 고온(Furnace))</li> </ul>	60%
2	$(La_{1/2}Sr_{1/2})CoO_3$ 의 자화율 측정을 통한 상전이 거동 연구와 중성자 회절, 정밀화로 구조를 제시하고 물성과 구조의 관계 규명	<ul style="list-style-type: none"> <li>· 상전이 거동 연구 : 자화율 측정, 비저항 측정, X-ray 회절</li> <li>· 중성자 회절 측정 : 큐리 온도에 따른 구조 변화 연구(상온 측정, 저온(CCR))</li> <li>· Rietveld 정밀화를 통한 공간군의 제시와 산소 팔면체의 거동 및 자성 회절선 연구</li> </ul>	90%

본 과제는 중성자 회절을 이용하여 페로브스카이트 물질  $Pb(Yb_{1/2}Ta_{1/2})O_3$  와  $(La_{1/2}Sr_{1/2})CoO_3$  의 산소 팔면체 거동에 관련된 구조해석을 최종 목표로 하였고 연구 결과의 해외 논문 게재와 학회 발표 등에서 그 성과가 기대된다.

기존 구조 연구에서 미흡했던 고분해능 중성자 회절장치를 이용한 페로브스카이트의 산소 팔면체 거동과 저온에서의 자성 회절선 연구 분야에 Rietveld 법을 이용한 구조 해석 연구는 국내 중성자 실험 활성화에 기여할 것으로 기대된다.

본 과제는 중성자 회절 장치를 이용한 결정 구조 해석을 주된 목적으로 하는 기초 연구로서 그 산업적 활용은 많은 연구와 자본의 결합으로 가능할 것이며 본 연구 결과는 신 소재 개발을 위한 기초자료로서 활용될 수 있을 것이다.

## 제 5 장 연구개발결과의 활용계획

결정구조 해석은 첨단 재료 개발에 있어서 가장 기본적인 연구분야이며 이는 재료의 물성 제어와 응용에 직접적으로 연관되는 것으로 외국으로부터의 기술도입은 기대하기 힘든 분야이다.

본 과제와 같은 전자 소자 개발을 위한 재료 물성 연구에 하나로 중성자 회절 장치를 이용한 구조적인 관점의 접근은 소형화, 고집적이 요구되는 차세대 고기능성 재료 개발에 기초를 제공할 것이며, 이는 국내 기업과 본 연구기관, 하나로 중성자 회절 운영팀 사이의 유기적 연계를 통해 가능할 것이다.

고분해능 중성자 회절 장치를 이용하기 쉽지 않은 국내 현실에서 본 연구 사업은 중성자 관련 구조 해석 연구에 큰 의의를 가지고 있으나 본 과제의 경우 연구 기간이 짧은 관계로 큰 성과를 기대하기 어려워 기초 물성 실험과 보완 실험을 진행시킬 수 있는 보다 충분한 연구 시간과 지원이 요구된다.

## 제 6 장 참고문헌

1. N. Yasuda and J. Konda, *Appl. Phys. Lett.* 62, 535 (1993)
2. N. Yasuda and J. Konda, *Ferroelectrics*, 158, 405 (1994).
3. K. Uchino and S. Nomura, *Ferroelectrics*, 17, 505 (1978)
4. H. Grunicher and K. A. Muller, *Mat. Res. Bull.*, 6, 977 (1971)
5. E. Sawaguchi, H. Maniwa and S. Hoshino, *Phys. Rev.* 83, 1078 (1951)
6. F. Jona et. al., *Phys. Rev.*, 105, 849(1957)
7. H. Fujishita et. al., *J. Phys. Soc. Jpn.*, 51, 3583 (1982)
8. D. Viehland, *Phys. Rev.* B52, 778 (1995)
9. H. Fujishita and S. Hoshino, *J. Phys. Soc. Jpn.* 53, 226 (1984)
10. F. Morin, G. Trudel, *Solid State Ionics*. 96, 129 (1997)
11. A. M. Glazer, *Acta Cryst.* B28, 3384 (1972)
12. Y. Fujii, S. Hoshino, Y. Yamade and G. Shirane, *Phys. Rev.* B9, 4549 (1974)
13. T. Matsuura, J. Mizusaki, S. Yamauchi and K. Fueki, *Jpn. J. Appl. Phys.* 23 1197 (1984)
14. M. Itoh, I. Natori, *J. Phys. Soc. Jpn.* 63, 1486 (1994)