

고분해능 투과전자현미경을 이용한 $A^{2+}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$, ($A^{2+}=\text{Sr}^{2+}$ and Ca^{2+}) 세라믹스의 구조연구

류 현 · 남 산 · 변재동 · 이확주* · 박현민*

고려대학교 재료공학과

*한국표준과학연구원 물질량표준부

(1999년 4월 19일 접수)

Structural Studies of $A^{2+}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$, ($A^{2+}=\text{Sr}^{2+}$ and Ca^{2+}) Ceramics using High Resolution Transmission Electron Microscopy

Hyun Ryu, Sahn Nahm, Jae Dong Byun, Hwack Joo Lee* and Hyun Min Park*

Department of Materials Science and Engineering, Korea University, 1-5 Ka, Anam-Dong, Sungbuk-Ku, Seoul 136-701, Korea

*Division of Chemical Metrology and Materials Evaluation, Korea Research Institute of Standards and Science, Taejon 305-600, Korea

(Received April 19, 1999)

초 록

본 연구에서는 고분해능 투과전자현미경 및 X-Ray Diffraction (XRD)을 이용하여 $A^{2+}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ($A^{2+}=\text{Ba}^{2+}$, Sr^{2+} and Ca^{2+}) 세라믹스의 구조를 연구하였다. $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (BMN)은 1:2 규칙화된 육방정 구조를 가지고 있다. $\text{Sr}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (SMN)은 1:2 규칙화를 가진 단사정계에 속함을 알 수 있었다. 또한 SMN 내부에는 산소팔면체의 역상 기울임(anti-phase tilt of oxygen octahedra)이 존재하고 있었으며, Glazer의 표기법에 따르면 SMN은 $a^0a^0c^0$ 혹은 $a^0a^0c^0$ tilting system을 가지고 있었다 반면에 $\text{Ca}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (CMN)은 산소팔면체의 역상 기울임 혹은 동상 기울임(in-phase tilt of octahedra)에 의해 뒤틀린 1:2 규칙화를 가진 단사정 구조를 가지고 있었다. 하지만 산소팔면체의 역상 및 동상기울임 축을 동시에 가지고 있는 구조는 발견되지 않았다. 그러므로 CMN은 역상 기울임 축을 가진 1:2 규칙화를 가진 단사정과 동상 기울임 축을 가진 1:2 규칙화를 가진 단사정이 같이 존재하는 혼합상으로 추정된다. 또한 CMN에서는 양이온의 역평행 이동(anti-parallel shift)도 존재하는 것으로 판명되었다.

ABSTRACT

The crystal structure of $A^{2+}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ($A^{2+}=\text{Ba}^{2+}$, Sr^{2+} and Ca^{2+}) ceramics was studied using X-ray diffraction (XRD) and high resolution transmission electron microscopy (HRTEM). $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (BMN) has the 1:2 ordered hexagonal structure. $\text{Sr}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (SMN) has the 1:2 ordered monoclinic structure which has the anti-phase tilt of octahedra. The type of tilting in SMN was considered to be $a^0a^0c^0$ or $a^0a^0c^0$. $\text{Ca}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (CMN) also has the 1:2 ordered monoclinic structure which was distorted by the anti-phase tilt or in-phase tilt of octahedra. A unit cell containing both the in-phase tilt axis and anti-phase tilt axis was not observed in the CMN. Therefore, CMN has the mixed phases consisting of the 1:2 ordered monoclinic phase with anti-phase tilt of octahedra and the one with in-phase tilt of octahedra. The anti-parallel shift of cation was also observed in the CMN.

Key words : SMN, CMN, Oxygen Octahedra, HRTEM, In-phase tilting, Antiphase tilting

1. 서 론

복합 페로브스카이트 화합물은 마이크로파 주파수 영역에서 유전체 공진기 재료로 많은 연구가 되어왔다.¹⁾ 이러한 재료의 유전특성은 구조에 따라 큰 영향을 받으며, 특히 산소팔면체(Oxygen Octahedra)의 기울임은 공진주

파수의 온도계수(τ_f)에 영향을 주는 주요 요인이다. 단순 페로브스카이트에서의 산소팔면체의 기울임은 Glazer^{2,3)}와 Aleksandrov^{4,5)}에 의해 처음으로 연구되기 시작했다. Glazer의 모델을 기초로 Colla와 Reaney는 Ba 및 Sr을 기저로 한 1:2 규칙화된 복합 페로브스카이트 세라믹에서 τ_f 와 산소팔면체 기울기의 상호관계를 연구하였다.^{6,7)}

하지만 Glazer의 모델은 1:1 및 1:2로 규칙화된 복합 페로브스카이트 구조의 전이를 기술하기에 충분하지 않다. 최근 Woodward는 1:1 단순 페로브스카이트에 대한 Glazer 모델을 확장하여, 1:1로 규칙화된 페로브스카이트 화합물에 적용하였다.⁸⁾ 그리고 Nagai는 Glazer 모델을 확장하여 1:2로 규칙화된 페로브스카이트 화합물에 적용하였으며, 이 모델을 이용하여 $(\text{Ba}, \text{Sr})(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ 세라믹의 구조변화를 설명하였다.⁹⁾

본 연구에서는 $A^{2+}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ($A^{2+}:\text{Sr}, \text{Ca}$) 세라믹의 구조를 XRD와 TEM을 사용하여 분석하였으며, Nagai의 모델을 근거로 해석하였다. 특히 이전에 제안되었던 CMN의 구조가 명확하지 않았기 때문에 CMN의 구조 규명에 주안점을 두었다.¹⁰⁾

2. 실험방법

$A^{2+}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ($A^{2+}=\text{Ba}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ca}^{2+}$) 세라믹 시편은 BaCO_3 (Aldrich 99%), SrCO_3 (Aldrich, 99%), CaCO_3 (Aldrich, 99%), Nb_2O_5 (Tritech, 99%) 및 MgO (Junsei, 99%)를 사용하여 일반적인 고상반응법(solid-state reaction method)으로 제조하였다. 각 재료들을 물분율에 따라 정밀하게 무게를 잰 다음, 에탄올을 매개로 ZrO_2 볼로 24 시간동안 혼합하였다. 잘 섞인 분말을 건조시킨 다음 1200~1400°C의 범위에서 4시간 하소하였고 디스크 형태로 압축한 다음, 압축된 디스크 형태의 시편을 1450~1650°C 온도범위에서 소결하였다. 상온 및 고온에서의 시료의 상 분석을 위해 상온 및 고온 XRD (Rigaku, D/max-RC)를 사용하였으며, HRTEM(Hitachi, H-9000NAR)을 사용하여 시편의 미세구조를 관찰하였다. Rietveld 분석은 DBWS 9411 프로그램을 이용하여 수행하였다.¹¹⁾ TEM 관찰을 위한 시편은 먼저 시편을 직경 3 mm의 디스크 형태로 만들어 100 μm 이하로 얇게 갈아낸 다음, dimpling과정을 거쳐 argon gas를 사용하여 ion milling을 하여 준비하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1(a)는 BMN의 XRD 패턴이다. BMN으로부터 얻은 모든 회절선은 1:2 규칙화 육방정계 구조를 근거로 해석되었고, 다른 구조에 해당하는 회절선은 관찰되지 않았다. 그러므로 BMN은 1:2 규칙화된 육방정 구조 P3 m1을 갖고 있음을 알 수 있다. BMN의 미세구조를 관찰하기 위하여 Fig. 2에 나타난 것 같이 투과전자현미경을 이용하여 BMN을 분석하였다. Fig. 2는 [110] 방향의 고분해능 투과전자현미경 사진이다. 그리고 내부의 전자회절상은 같은 영역에서 얻은 것이다. 전자

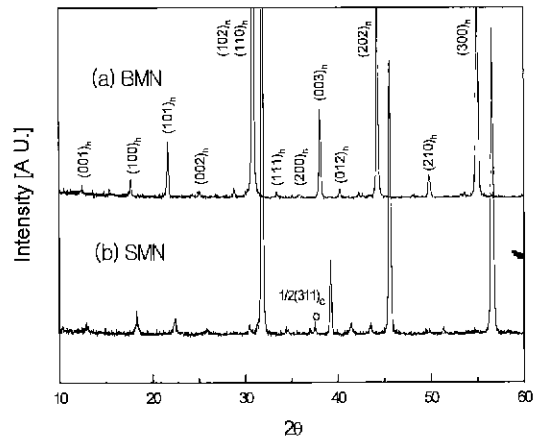


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of (a) $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ and (b) $\text{Sr}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ sintered at 1450°C for 4h and 1550°C for 4h, respectively.

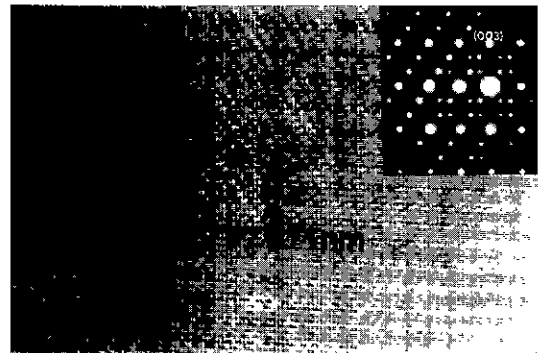


Fig. 2. High resolution lattice image of $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ sintered at 1450°C for 4h.

회절패턴에서 볼수 있듯이 (001)_h 위치에 초격자 회절선이 존재함을 알수 있다. 괄호 아래에 표시된 h는 육방정 구조를 의미한다. 이는 BMN이 1:2 규칙화된 육방정 구조를 가지고 있음을 나타낸다. 특히 (001)_h 초격자 회절선이 양방향에서 발견되므로 1:2 규칙화된 도메인이 쌍정관계를 가지고 발달되어 있음을 추측할수 있고, 고분해능상으로부터 이것을 확인할 수 있었다.

Fig. 1(b)는 SMN의 XRD 패턴이다. 그림에서 볼 수 있듯이 SMN의 XRD 회절패턴은 BMN에 비해 높은 각도로 이동되었지만, 전반적으로 BMN의 패턴과 유사하다. 하지만 그림에 표시된 것 같이 2θ=37.2°에서 BMN에서 발견되지 않은 부가회절선이 존재함을 알 수 있다. 2θ=37.2°에서의 부가회절선은 단순입방정 페로브스카이트의 단위포(unit cell)를 기초로 index할 때, 1/2(113)_c에 해당된다. 괄호 아래에 표시된 c는 입방정 구조를 의미한다. Glazer 등에 의하면 1/2(113)_c 부가회절선은 산소

필면체의 역상 기울임 때문에 발생하는 것으로 보고되어 있다.⁹⁾ 그러므로 SMN은 산소필면체의 역상 기울임을 가지고 있는 것으로 판단된다. 또한 Fig. 3에서 보여지듯이 SMN 시료의 경우 $(202)_h$ peak에 대응하는 $2\theta=45.58^\circ$ 근처에서의 회절선이 BMN과는 달리 분리되어 있음을 알 수 있다. $(202)_h$ 회절선의 분리는 SMN이 BMN의 1:2 규칙화 육방정계 구조로부터 뒤틀린 단위포를 가지고 있음을 의미한다. 위의 결과로부터 SMN은 산소필면체의 역상 기울임에 의해 뒤틀린 1:2 규칙화 구조를 가지고 있음을 알 수 있다.

Fig. 4는 $[100]_h$ 정대축으로 얻은 SMN의 HRTEM 사진과 회절패턴이다. 회절패턴에서 보는 바와 같이 $1/2(001)_h$ 위치에서 새로운 초격자회절점이 발견되었다.

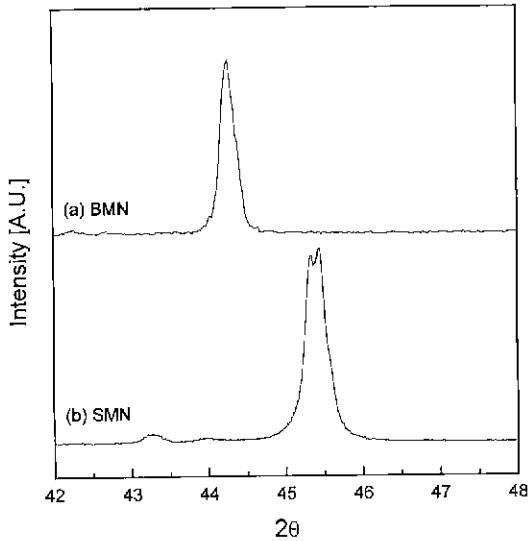


Fig. 3. Line profile of $(202)_h$ reflections of (a) BMN and (b) SMN.

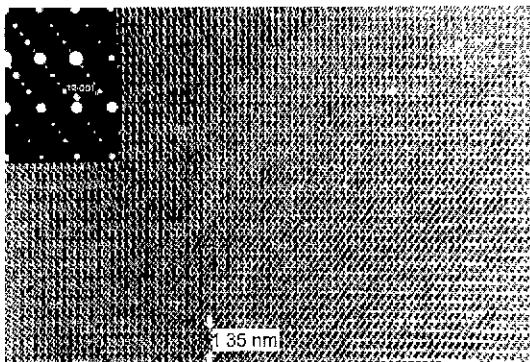


Fig. 4. $[100]_h$ zone axis high resolution lattice image of SMN.

또한 HRTEM 사진에서도 $[001]_h$ 방향으로 1.35 nm의 크기를 갖는 새로운 modulation이 존재함을 알 수 있다. SMN의 이러한 초격자 회절점은 SMN이 1:2 규칙화된 육방정 구조를 갖고 있지 않다는 것을 암시한다. 또한 이전의 연구에 의하면, XRD에서 보여준 $1/2(113)_c$ 부가 회절선과 전자회절 패턴에서 발견된 $1/2(001)_h$ 초격자 회절점은 $a^*a^*c^*$ 또는 aac^* 기울임 시스템을 갖는 1:2 규칙화 단사정 구조에 의해 설명될 수 있다.⁸⁾ 이와 유사한 구조가 $Sr(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ (SMT) 계에서도 발견되었다.⁸⁾ 한편 Rietveld 기법을 이용한 SMN의 XRD 패턴의 정밀 분석에 의하면 SMN이 $a_m=0.9776$ nm, $b_m=1.3812$ nm, $c_m=0.5620$ nm, 그리고 $\gamma=90.12^\circ$ 를 갖는 단사정 구조를 갖고 있음을 알 수 있었다. 여기서 a_m , b_m , c_m 은 단사정계 단위포의 격자상수를, γ 는 a_m 과 b_m 사이각을 나타낸다. Rietveld 분석에 대한 자세한 결과는 나중에 다시 언급할 예정이다.

$Ca(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 의 구조를 분석하기 위하여 Fig. 5에 보여주는 것 같이 여러 온도에서 XRD 패턴을 얻었다. 상온에서 측정된 CMN의 XRD 패턴은 매우 복잡하다. SMN의 회절선과 비교할 때 CMN의 회절선은 높은 각도로 이동하였음을 알 수 있다. 또한 대부분의 회절선들이 분리되고 SMN에서는 발견되지 않았던 부가회절선이 발견되었다. 회절선의 분리 정도는 측정온도가 증가함에 따라 줄어들지만 1400°C 에서도 부가회절선은 여전히 남아 있다. Fig. 5에서 보는 바와 같이, 1400°C 에서 얻은

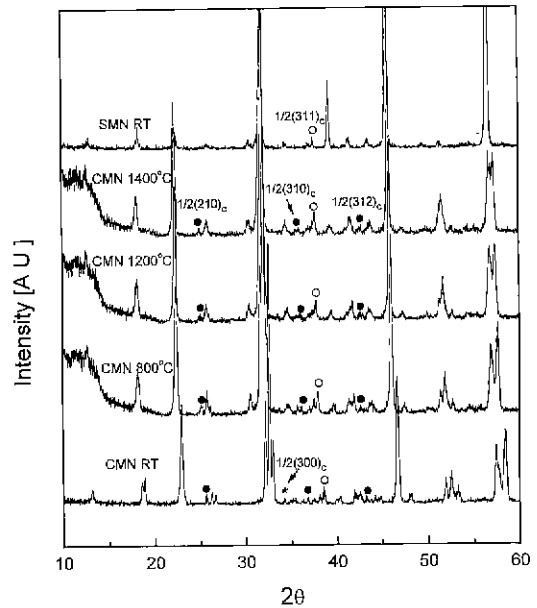


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of $Ca(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ taken at various temperatures.

CMN의 XRD 패턴은 SMN에서 나타난 $1/2(311)_c$ 부가 회절선 외에도 $2\theta=24.9^\circ$, 35.74° 및 42.79° 위치에서 새로운 부가회절선이 발견되었다. 이 부가회절선들은 각각 $1/2(210)_c$, $1/2(310)_c$, $1/2(312)_c$ 으로 index 된다. 이전 결과들에 의하면 $1/2(210)_c$ 부가회절선은 A-자리 양이온들의 역-평행(anti-parallel)이동에 의해 형성되며,⁷ $1/2(310)_c$ 및 $1/2(312)_c$ 부가회절선은 팔면체의 동상 기울임에 의해 발생된다.³ 그러므로 1400°C 에서 CMN은 A-자리 양이온의 역-평행 이동과 산소팔면체의 역상 기울임 및 동상 기울임에 의해 뒤들린 1:2 규칙화 단사정 구조를 갖는 것을 알 수 있다. 또한 상온에서 나타나는 회절선들의 분리는 a_m 과 b_m 사잇각인 γ 의 변화에 의한 것으로 알려져 있다.⁸ 따라서 상온에서도 CMN은 양이온의 역-평행 이동과 팔면체의 역상 기울임 및 동상 기울임에 의한 1:2 규칙화 단사정 구조를 갖는 것으로 추측된다.

$\text{Ca}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 의 구조를 TEM을 이용하여 정밀하게 분석하였다. Fig. 6는 $[001]_h$ 방향에서 촬영한 CMN의 HRTEM 상과 전자회절 패턴이다. 회절패턴상에서 $1/2(100)_h$ 과 $1/2(1-20)_h$ 위치에서 초격자 회절점이 발견되었다. 그리고 이들 초격자회절점에 의하여 0.56 nm와 0.93 nm의 파장을 갖고 $[100]_h$ 및 $[120]_h$ 방향으로 형성된 modulations을 HRTEM 상에서 관찰할 수 있었다. 이 초격자 회절점들은 1:2 규칙화 육방정계 구조에서는 관찰될 수 없다. 그러나 산소 팔면체의 역상 기울임과 동상 기울임에 의해 뒤들린 1:2 단사정 구조에서는 $1/2(100)_h$ 과 $1/2(1-20)_h$ 위치에 초격자 회절점을 가질 것으로 기대된다.⁸ 나아가 CMN에서는 1:2 규칙화 육방정계 구조에 의한 $[001]_h$ 회절패턴(초격자 회절점을 갖지 않는 패턴)은 발견되지 않았다. 따라서 CMN은 1:2 규칙화 단사정 구조를 갖고 있음을 TEM 결과로 확인 할 수 있었다.

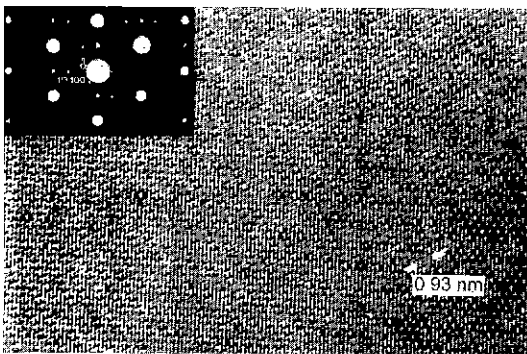


Fig. 6. $[001]_h$ zone axis HRTEM image and the electron diffraction pattern of CMN showing modulations along the $[010]_h$ and $[210]_h$ directions with the wavelength of 0.56 nm and 0.93 nm, respectively.

Fig. 7(a)와 7(b)는 CMN 시료의 각각 다른 영역에서 얻은 $[100]_h$ 정대축 HRTEM 상과 전자회절패턴이다. Fig. 7(a)에서 보여주듯이 $1/2(001)_h$ 위치에 초격자 회절점을 볼 수 있으며, 고분해능 상에서는 $1/2(001)_h$ 초격자 회절점에 의해 형성된 modulation이 1.32 nm의 파장을 가지고 $[001]_h$ 방향을 따라 존재하고 있음을 알 수 있다. $\text{Sr}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ 및 $\text{Sr}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 에서 관찰되었듯이, $a^{\circ}a^{\circ}c^{\circ}$ 또는 $a^{\circ}a^{\circ}c^{\circ}$ 기울임 시스템을 가진 1:2 규칙화된 단사정 구조는 $1/2(001)_h$ 초격자 회절점을 나타낸다.⁸ 따라서 이 영역에서 CMN은 팔면체의 역상기울임과 함께 1:2 규칙화 단사정 구조를 갖고 있는 것으로 판단된다.

반면에 Fig. 7(b)에 나타난 다른 영역에서 얻어진 $[100]_h$ 정대축에서의 회절패턴에서는 $1/2(011)_h$ 위치에 새로운 초격자 회절점이 발견되었으며 Fig. 7(a)에 나타났던 $1/2(001)_h$ 초격자 회절점은 나타나지 않았다.

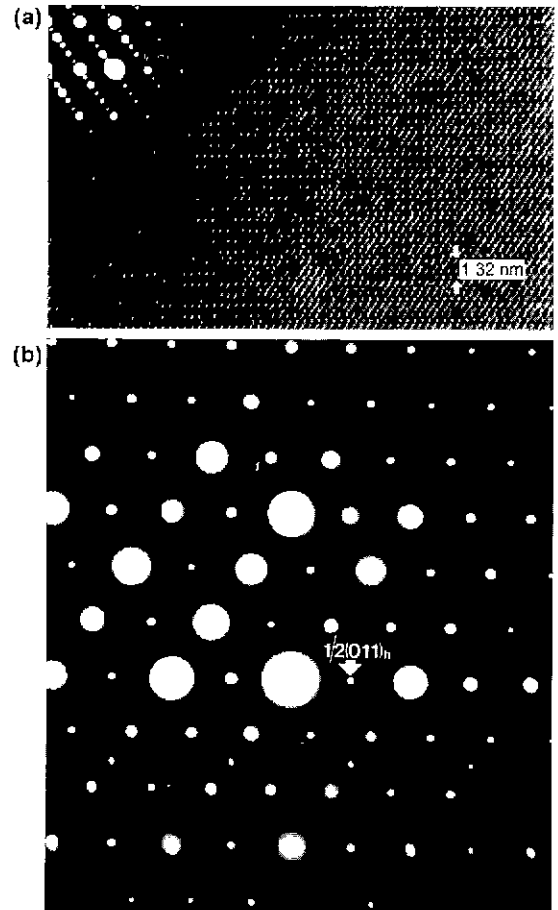


Fig. 7. (a) $[100]_h$ zone axis HRTEM images and electron diffraction patterns of CMN showing $1/2(001)_h$ extra reflection and (b) $[100]_h$ zone axis electron diffraction patterns of CMN $1/2(110)_h$ extra reflection.

$1/2(011)_h$ 위치의 초격자 회절점은 $1/2(100)_c$ 초격자 회절점과 동일하다. Glazer 등에 의하면 $1/2(100)_c$ 초격자 회절점은 양이온들의 역-평행 이동에 기인하는 것으로 알려져 있다.⁹⁾ 따라서 Fig. 7(b)이 촬영된 영역에는 양이온들의 역-평행 이동이 존재함을 알 수 있다.

Fig. 7(b)에서 $1/2(001)_h$ 초격자 회절점이 사라지는 것은 그 영역에서 CMN이 1:2 규칙화 육방정구조 또는 팔면체의 동상 기울임($a^*a^*c^*$ 기울임 시스템)을 갖는 1:2 규칙화 단사정 구조를 가지고 있음을 암시한다.⁹⁾ 그러나 CMN에서 1:2 규칙화 육방정 구조는 발견되지 않았다. 반면에 양이온의 역-평행 이동과 팔면체의 동상 기울임은 동시에 일어나는 것으로 알려져 있으므로, 팔면체의 동상 기울임을 갖는 1:2 규칙화 단사정 구조가 Fig. 7(b)에서 촬영된 영역에 존재함을 알 수 있다. 따라서 이 영역에서 CMN은 양이온의 역-평행 이동 및 팔면체의 동상 기울임을 갖는 1:2 규칙화 단사정계 구조를 갖는다. 한편 본 실험 결과에 의하면 CMN내에서는 동상 및 역상 기울임을 동시에 갖는 단위포는 발견되지 않았다. 그러므로 CMN에서는 Fig. 7(a)와 같이 팔면체의 역상 기울임을 갖는 1:2 규칙화 단사정계 상과 Fig. 7(b)와 같이 동상 기울임을 가진 1:2 규칙화 단사정계 상이 공존하고 있는 것으로 생각된다.

4. 결 론

$Sr(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 와 $Ca(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 의 결정구조를 XRD와 HRTEM을 사용하여 분석하였다. SMN은 팔면체의 역상 기울임에 의해 뒤틀린 1:2 규칙화 단사정계 단위포를 갖는다. SMN에서의 기울임 형태는 $a^*a^*c^*$ 또는 $a^*a^*c^*$ 가 된다. XRD 결과에 따르면, CMN은 팔면체의 동상 기울임과 역상 기울임을 함께 갖는 1:2 규칙화 단사정계 단위포일 것으로 생각된다. 그러나 TEM분석으로부터 CMN은 팔면체의 역상 기울임 또는 동상 기울임에 의해 뒤틀린 1:2 규칙화 단사정계 단위포를 가지는 것으로 확인되었으며, 동상 기울임과 역상 기울임 모두를 포함하는 1:2 규칙화 단사정계 단위포는 관찰되지 않았다. 따라서 CMN은 동질의 상이상이기보다는 오히려 동상 기울임과 역상 기울임 모두를 포함한 혼합된 상을 갖는

다고 할 수 있다. 양이온의 역-평행 이동은 SMN에서는 관찰되지 않았고 CMN에서만 관찰되었다.

감사의 글

본 연구는 고려대학교 교내연구비에 의하여 지원되었습니다.

REFERENCES

1. W. Wersing, *Electronic Ceramics*, pp. 67-119, Elsevier, London, 1991.
2. A. M. Glazer, "The Classification of Tilted Octahedra in Perovskites," *Acta Cryst.*, **B28**, 3384-3392 (1972).
3. A. M. Glazer, "Simple Ways of Determining Perovskite Structure," *Acta Cryst.*, **A31**, 756-762 (1975).
4. K. S. Aleksandrov, "The Sequences of Structural Phase Transitions in Perovskites," *Ferroelectrics*, **14**, 801-805 (1976).
5. K. S. Aleksandrov, "Mechanism of the Ferroelectric and Structural Phase Transitions. Structural Distortions in Perovskites," *Ferroelectrics*, **20**, 61-67 (1978).
6. E. L. Colla, I. M. Reaney and N. Setter, "Effect of Structural Changes in Complex Perovskites on the Temperature Coefficient of the Relative Permittivity," *J. Appl. Phys.*, **74**(5), 3414-3425 (1993).
7. I. M. Reaney, E. L. Colla and N. Setter, "Dielectric and Structural Characteristics of Ba- and Sr-Based Complex Perovskites as a Function of Tolerance Factor," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33**, 3984-3990 (1994).
8. P. M. Woodward, "Octahedral Tilting in Perovskites I. Geometrical Considerations," *Acta Cryst.*, **B53**, 32-43 (1997).
9. T. Nagai, M. Sugiyama, M. Sando and K. Nihara, "Structural Changes in $Ba(Sr_{1/3}Ta_{2/3})O$ -Type Perovskite Compounds upon Tilting of Oxygen Octahedra," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36**, 1146-1153 (1997).
10. H. Kagata and J. Kato, "Dielectric Properties of Ca-Based Complex Perovskite at Microwave Frequencies," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33**, 5463-5465 (1994).
11. R. A. Young, A. Sakthivel, T. S. Moss, C. O. Parvasantos, *User's Guide to Program DBWS-9411*, School of Physics, Georgia Institute of Technology (1995).