

Complex Perovskite ($\text{Na}_{1/2}\text{Pr}_{1/2}$) TiO_3 의 미세구조 관찰

이확주*, 류 현, 박현민, 조양구, 남 산¹
한국표준과학연구원 물질량 표준부
¹고려대학교 공과대학 재료공학부

Microstructure Observations in Complex Perovskite ($\text{Na}_{1/2}\text{Pr}_{1/2}$) TiO_3

Hwack Joo Lee*, Hyun Ryu, Hyun Min Park, Yang Koo Cho and Sahn Nahm¹

New Materials Evaluation Center, Korea Research Institute of Standards
and Science, Taeduk Science Town, Taejon, 305-340, Korea

¹Division of Materials and Metallurgical Engineering, Korea University, Seoul, 136-701, Korea

(Received April 20, 2002; Accepted May 24, 2002)

ABSTRACT

Microstructural investigations of ($\text{Na}_{1/2}\text{Pr}_{1/2}$) TiO_3 (NPT) complex perovskite compounds were carried out using X ray diffractometry and transmission electron microscopy. NPT had not 1:1 chemical ordering of A site cations but had the antiphase and inphase tilting of oxygen octahedron and the antiparallel shift of cations. Both the antiphase boundaries and the ferroelastic domains were not present in the microstructure. Unidentified second phase was found in the microstructure. The measured dielectric properties were $\epsilon_r = 99.6$, $Q \cdot f_0 = 1124$ GHz, $\tau = 233.64$ ppm/ $^\circ\text{C}$.

Key words : Antiphase tilting of oxygen octahedron, Chemical ordering, Complex, Inphase tilting of oxygen octahedron

서 론

최근에 microwave circuit 기술에 대한 폭발적인 수요와 이에 대한 응용이 활발히 이루어지고 있다. 마이크로파 통신에의 응용과 집적회로의 계속되는 소형화는 더 작은 마이크로파 공진기(resonator)에 대한 요구를 낳게 되었는데, 이는 마이크로파 회로에서 핵

심 부품이다(Kawashima et al., 1983). 공진기로 사용되는 유전체 재료(dielectric materials)는 큰 값의 유전상수(ϵ_r)과 아주 작은 dielectric loss (high Q, Q는 $1/\tan \delta$ 로 주어짐) 그리고 공진 주파수의 작은 온도 의존계수를 갖는 재료이어야 한다. 특히, 소형화(miniaturization)을 이루기 위해서는 높은 유전 상수가 가장 중요하다. 왜냐하면, 유전체 공진기의 크기는 ϵ_r 에 역 비례하기 때문이다.

본 연구는 과학기술부 NRL 연구사업에 의해 수행되었음.

* Correspondence should be addressed to Dr. Hwack Joo Lee, New Materials Evaluation Center, Korea Research Institute of Standards and Science, Taeduk Science Town, Taejon, 305-340, Korea. Ph.: 042-868-5321, FAX: 042-868-5032, E-mail: hjlee@kriss.re.kr

Copyright © 2002 Korean Society of Electron Microscopy

결정구조 면에서 복합 페로브스카이트는 제조 방법에 따라 상당히 복잡한 구조변화를 겪게 된다 (Megaw, 1973). 이를 크게 대별하면, 특정한 이온, 특히 B-site 양이온들의 규칙화로 이루어지는 order-disorder 변태와 산소 팔면체 내의 산소 이온의 tilting에 의해 이루어지는 displasive 변태이다. 규칙-불규칙 변태에는 특정 원소의 특정한 면의 차지로 불규칙 격자 구조의 단순 입방정 구조 (simple cubic, Pm3m)에서 격자 상수의 doubling이 일어나는 1:1 order를 이루는 Fm3m 구조와 1:2 order를 이루어 P3m1의 trigonal 구조로 변화된다. 산소 이온 팔면체의 tilting에 의한 변태에서는 윗면의 팔면체와 아랫면의 팔면체의 상대적인 회전 방향에 따라 각각 반대방향으로 회전할 경우를 antiphase tilting이라 하며, 같은 방향의 회전을 inphase tilting이라고 부르며, 이때 A-site 양이온의 anti-parallel shift도 이루어진다. 이러한 tilting이 일어나면, 격자의 doubling이 일어나서 이들 조합에 의하여 복잡한 구조로 변화된다. 복합 페로브스카이트에서는 규칙화 변태와 산소 팔면체의 변태가 같이 조합으로 이루어지는 경우가 있어 구조분석에 상당한 어려움을 야기시킨다.

단순 페로브스카이트에서의 산소 팔면체의 tilting에 의한 구조변화는 Glazer (1972, 1975)에 의하여 분석되어 총 23개의 가능한 결정구조시스템이 있음이 밝혀졌다. 그 후에 1:1 ordered 구조에 산소 팔면체의 tilting이 관여하였을 경우의 23개 시스템이 Woodward (1997), 그리고 1:2 ordered 구조를 가지면서 산소 팔면체의 tilting이 관여하였을 경우의 23개 시스템이 Nagai et al. (1997)에 의하여 소개되었다.

전통적으로 페로브스카이트 결정구조에 대한 분석은 X-선 회절 실험 (XRD)을 통하여 이루어 졌다. 그러나, 이들 구조는 규칙화가 일어나면, 여러 개의 규칙화 domain이 한 grain 내에 형성되며, 또한 산소 팔면체의 tilting에 의한 구조는 여러 개의 ferroelastic domain이 출현하며 이들 도메인들은 전부 같은 구조를 갖지 않을 것이라 기대할 수 있다. 결국 X-선 회절실험은 이들 구조에 대한 평균적인 구조에 대한 회절 패턴을 얻게 되므로 그 자체만으로 해석할 경우, 많은 오류를 범하게 된다. 예를 들어, Ca(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃의 구조분석에 있어 Kagata & Kato (1994)는

54개의 단순 페로브스카이트 cell을 갖는 orthorhombic 결정 시스템으로 잘못 분석하였다. 이러한 문제점들을 보완하여 주는 분석 장비는 투과전자현미경 (TEM; transmission electron microscope)이다. TEM은 전자의 회절을 이용하여 결정의 회절패턴을 얻을 수 있으며 또한 영상(image)을 얻을 수 있어 영상과 회절 패턴을 matching시켜 미소 영역에서 존재하는 상(phase)의 결정구조와 그 형상을 알 수 있다. 미세하게 존재하는 한 grain 내의 여러 domain들 중에서 개개의 domain에서의 회절 패턴을 통하여 이들 구조에 대한 정보를 얻을 수 있다. 더욱이 고 분해능 TEM 영상을 얻을 수 있어 원자 규모의 도메인 경계 구조에 대한 정보도 얻을 수 있다. 그러나, TEM의 경우, 시료의 국부영역과 전자의 큰 산란 능으로 이중 회절에 의하여 정확한 공간 군에 대한 해석을 할 수 없게 된다. 따라서, X-선 회절 분석과 상호 보완적인 방법으로 주의 깊게 분석하여야 한다. 특히 Rietveld 법에 의한 정밀화된 결정해석법은 단일 상에 그치지 않고 여러 상이 혼합하여 있는 다 상에 있어서의 결정구조 해석방법이 가능하므로 위에 언급한 변태에 의한 페로브스카이트의 여러 가지 변화된 구조 분석에 강력한 분석 도구로 등장하고 있다.

마이크로파 유전체로 사용되는 ($A_{1/2}^{1+} \cdot A_{1/2}^{3+}$)TiO₃ 세라믹의 유전특성의 측정에 있어 Takahashi et al. (1991)의 연구에 의하면, (Na_{1/2} · Pr_{1/2})TiO₃ (NPT)와 (Li_{1/2} · Pr_{1/2})TiO₃ (LPT)는 구조적인 특성이 비슷함에도 불구하고 ϵ_r 값 이 NPT는 양의 값인 반면, LPT는 음의 값을 갖는다. 두 재료 모두 ϵ_r 과 $Q \cdot f_0$ 값도 우수하여 두 재료의 조합으로 유전 특성이 우수한 재료 개발의 가능성이 있음을 밝혔다. 그러나, 이들 재료에 관여된 결정구조를 규명하지 못하였다. 따라서, 본 연구에서는 XRD와 TEM을 이용하여 먼저 NPT의 미세구조를 관찰하여 A-site 양이온에 의한 구조 변화에 대하여 조사하고자 한다.

재료 및 방법

시료의 제작은 개개의 산화물 파우더, Na₂O (99.9% High Purity Chem. Co., Japan), Pr₂O₃ (99.9% Aldrich

Chem. Co.), TiO_2 (99.9%, High Purity Chem. Co.)로부터 전통적인 solid-state 반응 법에 의하여 합성되었다. 재료들은 적합한 물 비로 섞어서 ethanol에서 ZrO_2 ball과 함께 24 시간동안 혼합시켰다. 파우더를 건조시켜 900°C 에서 공기 중에서 2시간 하소시켰다. 이어 disc로 press하여 이를 공기중의 분위기 노에서 1350°C 에서 2시간동안 소결시켰다. 이렇게 만들어진 pellet는 파우더로 만들어 파우더 법에 의한 XRD분석과 TEM 관찰을 하였다. X-ray 메이터는 40 kV와 35 mA에서 작동되는 $\text{Cu K}\alpha$ radiation을 사용한 X-ray diffractor (D/max-B, Rigaku Co., Japan)을 사용하여 1분당 3° 의 속도로 scan하여 얻었다. 마이크로 파 유전특성 (ϵ_r , Q)은 Hakki-Coleman (1960)의 dielectric resonator 방법으로 $\text{TE}_{01\delta}$ 모드에서 측정하였고 resonant frequency는 $20\sim 70^\circ\text{C}$ 범위에서 측정하였다. 공진 주파수는 3 GHz였다. 결과는 $\epsilon_r = 99.6$, $Q \cdot f_0 = 1124$ GHz, $\tau_f = -233.64$ ppm/ $^\circ\text{C}$ 였다. 이 결과들은 Takahashi et al. (1991)의 연구결과와 일치하며 그보다 약간 좋은 결과를 보여준다. TEM 시편은 초음파 절단기를 사용하여 지경이 3 mm인 disc로 만들고 두께가 약 $100\mu\text{m}$ 로 기계적인 polishing을 한 후, 내부는 약 $10\mu\text{m}$ 가 되도록 dimpling을 하고 이어 마무리 polishing을 행하였다. 이 시료는 이어서 Ar 이온에 의한 ion milling을 실시하여 중앙에 hole을 만들었다. 이때 가속전압은 3 kV이다. 이 시료는 300 kV에서 작동되는 H9000 NAR 고 분해능 TEM을 이용하여 미세조직을 관찰하였다.

결과 및 고찰

그림 1은 1350°C 에서 2시간 소결한 NPT 시료의 X-ray 회절패턴을 나타낸다. 대부분의 회절 패턴은 단순 입방 페로브스카이트 구조로 색인이 됨을 알 수 있고 이에서 구한 격자 상수는 0.385737 nm이다. 산소 팔면체의 tilting에 의하여 생겨나는 초격자 회절 피크도 관찰된다. antiphase tilting에 의한 $\frac{1}{2}(311)$ 피크는 2θ 가 38.66° 에서, in-phase tilting인 $\frac{1}{2}(310)$ 피크는 2θ 가 36.80° 에서, A-site 양이온의 anti-parallel shift인 $\frac{1}{2}(300)$ 피크는 2θ 가 35.00° 에서 아주 약

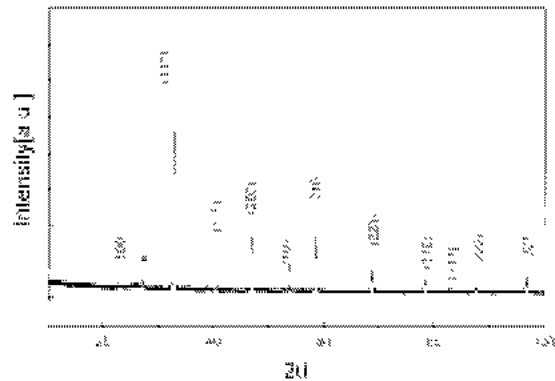


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of $(\text{Na}_{1/2}\text{Pr}_{1/2})\text{TiO}_3$ ceramics sintered at 1350°C for 2 hours.

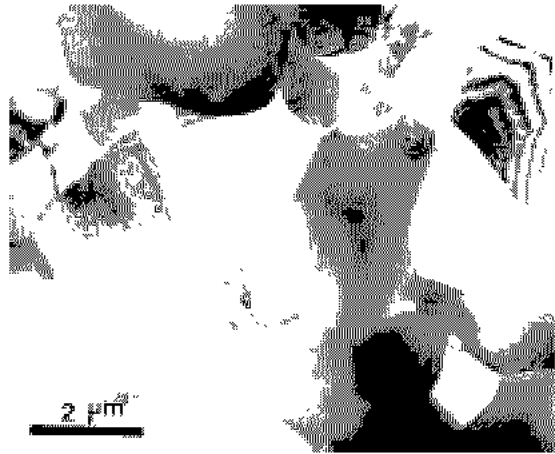


Fig. 2. Bright field TEM images of NPT.

하게 관찰된다. 확인 안된 2 차상으로부터의 회절 피크가 화살머리로 표시한 2θ 가 27.33° 에서 발견된다.

그림 2는 NPT의 미세 조직을 나타내는 BF TEM 사진이다. grain 크기는 대략 $2\mu\text{m}$ 로 모양이 육각형에 가깝고 내부에는 도메인이나 미세하게 갈라진 APB (antiphase boundary)를 보이지는 않았다. 이는 A-site 양이온이 두 가지로 됨에 따라 생겨나는 1:1 chemical ordering은 일어나지 않았음을 보여준다.

그림 3은 NPT의 전자 회절 패턴을 보여 준다. 이해를 돕기 위하여 단순 입방의 페로브스카이트 $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ 를 기준으로 하여 패턴을 index하였다. XRD에서 구

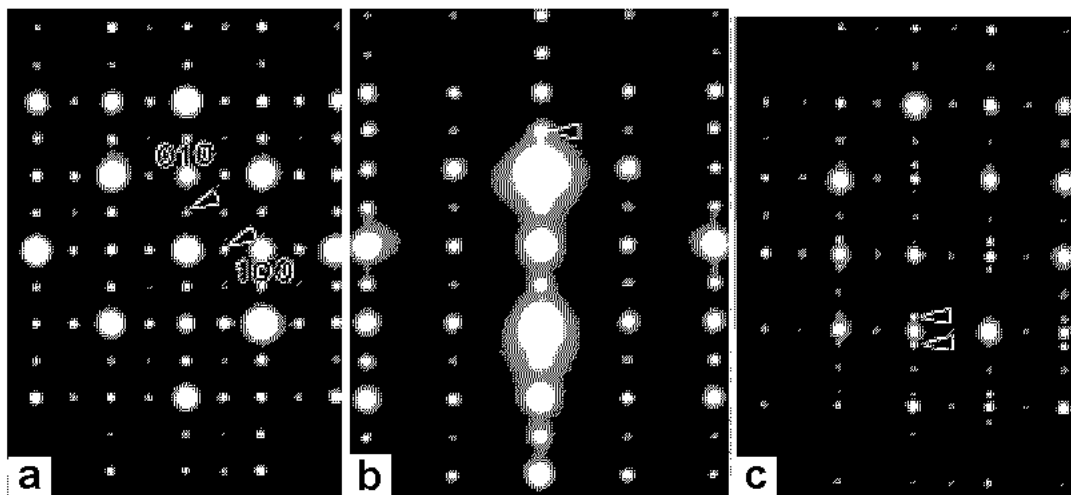


Fig. 3. SAED patterns with zone axis of [001] showing the superlattice reflections in two directions in a), only one direction in b) and $\frac{1}{2}(100)$ reflection in c).

한 격자 상수는 0.385737 nm이다. 그림 3은 zone axis가 [100]인 패턴을 보여 준다. 그림 3(a)에서는 x, y 방향으로 $\frac{1}{2}(100)$ 초격자 회절 점들이 나타나고 있으며, 그림 3(b)에서는 한 방향, 즉, y 방향으로만 초격자 회절 점들이 나타나고 있다. Reaney et al. (1993)과 Colla et al. (1993)에 의하면, 이 초격자 점은 A-site 양이온의 anti-parallel shift에 의하여 생겨나는 것으로 이때 산소 팔면체의 in-phase tilting도 동반한다고 하였다. 그림 3(c)에서는 이러한 초격자 점 외에 회절 포로 포시된 $\frac{1}{2}(100)$ 초격자 점도 발견되고 있다. 이에 대한 확실한 근거는 밝혀지고 있지 않다.

그림 4는 zone axis [110]에 대한 패턴을 보여준다. 초격자 점 $\frac{1}{2}(100)$ 과 $\frac{1}{2}(111)$ 들이 존재하며 회절 빔의 강도도 크게 나타나고 있는 반면, $\frac{1}{2}(011)$ 의 회절 점은 세기가 아주 약하게 나타나고 있다. Reaney et al. (1994)은 초격자 회절점 $\frac{1}{2}(111)$ 이 산소 팔면체의 anti-phase tilting에 의한 $\frac{1}{2}(311)$ 이 전자 회절의 double diffraction에 의하여 생겨나며 $\frac{1}{2}(011)$ 은 산소 팔면체의 anti-phase tilting에 의한 $\frac{1}{2}(310)$ 이 전자 회절의 double diffraction에 의하여 생겨난다고 밝혔다. TEM 영상 관찰 결과 1:1의 chemical ordering은 존재하지 않으므로 초격자 회절점 $\frac{1}{2}(111)$ 은 산소 팔면체의 anti-phase tilting에서만 유래한 것이다. 그

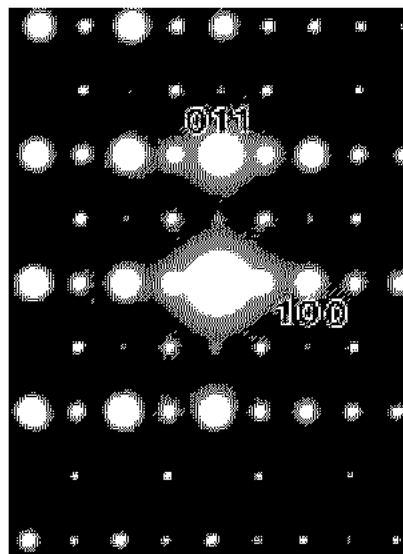


Fig. 4. SAED patterns with zone axis of [110].

림 5는 zone axis [111]의 회절 패턴을 보여 주는 것으로 그림 5(a)에서는 $\frac{1}{2}(011)$ 은 존재하지 않거나 5(b)에서 아주 약하게 존재하고 있음을 보여 주고 있다.

그림 6은 [100] zone axis 패턴에 대한 고분해능

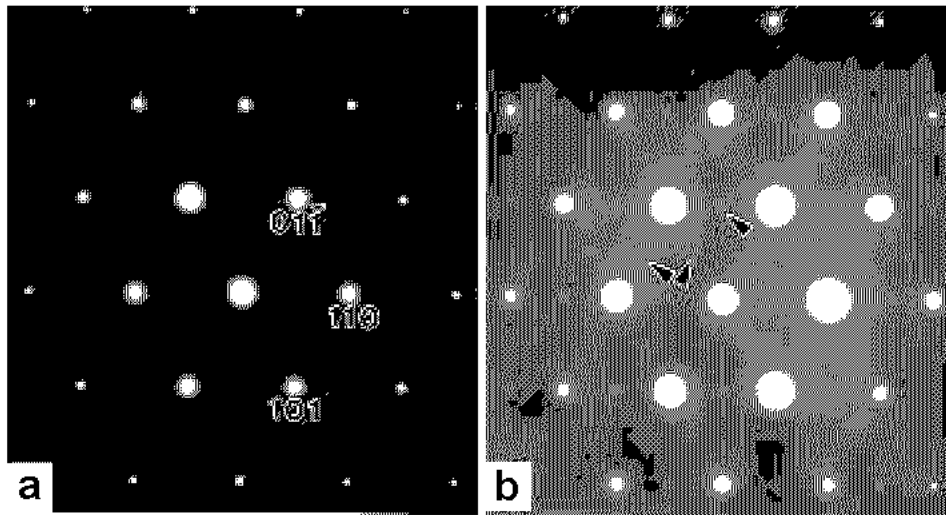


Fig. 5. SAED patterns with zone axis of $[111]$ showing very weak reflections of $1/2(110)$ in a).

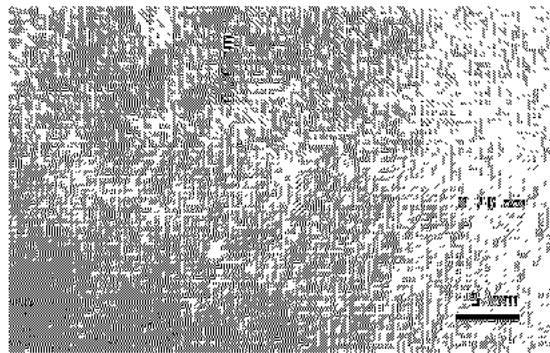


Fig. 6. HRTEM image of NPT with zone axis of $[001]$ demonstrating the superlattice structures in two directions.

TEM 사진을 보여주고 있다. 직각 방향으로 0.76 nm의 초 격자가 존재함을 보여 주고 있어 구조 변화가 두 방향에서 일어나고 있음을 보여 주고 있으며, 이들 초 격자는 완벽한 형태를 이루지 못하고 중간에 영상이 절반 정도 변위된 모습을 보이고 있어 이들이 아주 작은 도메인으로 갈라진 것인지 아니면, 구조 자체가 불완전하여 그러한 모습을 보이는 지는 좀 더 자세한 연구가 필요하다.

XRD에서 확인 안된 2차상이 존재함을 보였는데, TEM에서도 그와 같은 상이 관찰되었다. 그림 7(a)은

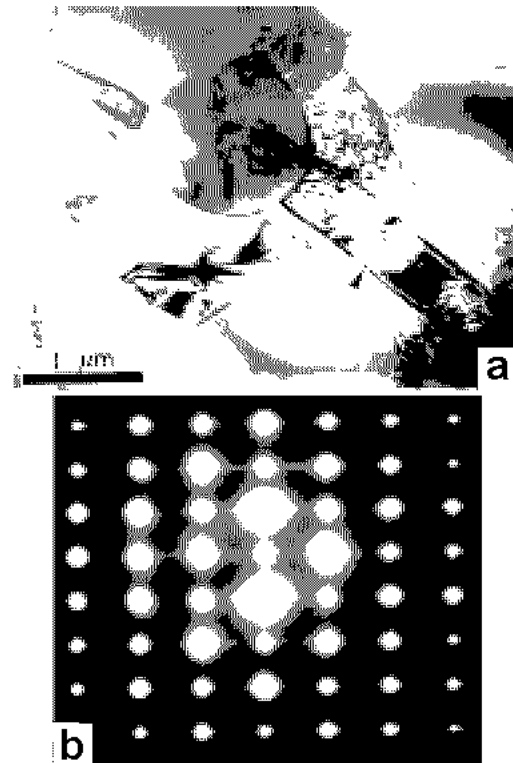


Fig. 7. a) Bright field TEM image of the second phase as indicated by an arrowhead and b) the SAED pattern of the phase in a).

NPT 내에 존재하는 2차상을 나타내며 화살표로 나타낸 바와 같이 지사각형 형태를 이루며 내부는 많은 결함이 존재함을 보여준다. 그림 7(b)는 이 상으로부터 구한 회절 패턴으로 streak가 존재하며 d 간격이 0.4965 nm, 0.3546 nm이다.

결 론

NPT에 대한 이상의 연구에서 다음과 같은 결론을 얻을 수 있다.

- 1) A-site 양이온의 1:1 chemical ordering은 존재하지 않는다.
- 2) 산소 팔면체의 anti-phase tilting과 in-phase tilting 그리고 양이온의 anti-parallel shift에 의한 초격자 회절 점을 관찰할 수 있었다.
- 3) 확인 안된 2차상이 존재함을 관찰하였다.
- 4) NPT의 유전특성은 $\epsilon_r = 99.6$, $Q \cdot f_0 = 1124$ GHz, $\tau = -233.64$ ppm/°C였다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부 NRL 연구사업에 의해 수행 되었음을 알리며 이에 감사 드립니다.

참 고 문 헌

- Colla EL, Reaney IM, Setter N: Effect of Structural Changes in Complex Perovskites on the Temperature Coefficient of the relative Permittivity. J Appl Phys 74: 3414-3425, 1993.
- Glazer AM: The Classification of Tilted Octahedra in Perovskites. Acta Cryst. B28: 3384-3392, 1972.
- Glazer AM: Simple Ways of Determining Perovskite Structures. Acta Cryst. A31: 756-762, 1975.

Hakki BW, Coleman PD: A dielectric resonator method of measuring inductive capacities in the millimeter range. IRE Trans Microwave Theory Tech 8: 402-410, 1960.

Kagata H, Kato J: Dielectric properties of Ca based complex perovskite at microwave frequencies. Jpn J Appl Phys 33: 5463-5465, 1994.

Kawashima S, Nishida M, Ueda I, Ouchi H: Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃ Ceramics with Low Dielectric Loss at Microwave Frequencies. J Am Ceram Soc 66[6]: 421-423, 1983.

Megaw HD: Crystal Structure; A working approach, pp.459-464, W.B. Sanders company, London, 1973.

Nagai T, Sugiyama M, Sando M, Niihara K: Structure changes in Ba(Sr_{1/3}Ta_{2/3})O₃ type perovskite compounds upon tilting of oxygen octahedra. Jpn J Appl Phys 36: 1146-1153, 1997.

Reaney IM, Colla EL, Setter N: 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.

Takahashi H, Baba Y, Ezaki K, Okamoto Y, Shibata K, Kurori K, Nakano S: Dielectric characteristics of (A_{1/2}¹⁺ · A_{1/2}³⁺)TiO₃ ceramics at microwave frequencies. Jpn J Appl Phys 30[9B]: 2339-42, 1991.

Woodward PM: Octahedral tilting in perovskite, I. geometrical considerations. Acta Crystallogr, Sect. B B53: 32-43, 1997.

<국문초록>

복합 페로브스카이트 (Na_{1/2}Pb_{1/2})TiO₃ (NPT)의 미세구조를 X ray diffractometry와 투과전자 현미경으로 관찰하였다. NPT는 A site 양이온에 의한 1:1 chemical ordering을 갖고 있지 않으며 산소 팔면체의 antiphase tilting과 inphase tilting 그리고 A site 양이온의 anti parallel shift가 관찰되었다. 2차상도 관찰되었으나, 이를 확인하지 못하였다. 측정된 NPT 재료의 유전체 특성은 $\epsilon_r = 99.6$, $Q \cdot f_0 = 1124$ GHz, $\tau = -233.64$ ppm/°C이었다.