

HRTEM에 의한 $Ba_8Ni_6Si_{40}$ Clathrate 화합물의 결정구조해석

Evaluation of Crystal Structure for Silicon Clathrate Compound $Ba_8Ni_6Si_{40}$ by HRTEM

서원선, 이영호, 이명현, 홍정오
 요업(세라믹)기술원, 신소재분석평가센터

1. 서론

최근에 새롭게 개발된 Ba과 Na을 포함한 $(Ba,Na)_xSi_{46}$ 의 Silicon Clathrates 화합물은 비교적 높은 전이온도에서 초전도 특성과 우수한 열전을 갖는 다는 것이 보고되어져 있다. 대부분의 Ba과 Na을 포함한 Silicon Clathrates 화합물은 고압을 사용하여 반응시키며 알칼리 metal들을 제거하는 방법에 의하여 합성하고 있다. 그러나 $Ba_8T_xSi_{46-x}$ 와 $Ba_8T_xGe_{46-x}$ ($T=Au, Ag, Ni, Cu, Pt, X=1\sim6$)와 같이 전이금속을 포함한 삼성분계 Si 또는 Ge의 화합물은 구성금속을 melting에 의해서 비교적 간단히 제작된다. Cordier와 Woll은 $Ba_8Ni_{1.8}Si_{44.2}$ 구조에 Ni원자들은 부분적으로 6C site (14면체 cage에 연결되어진 2점)에 Si원자로 치환되어 있다고 보고하고 있다. 그러나 $Ba_8Ni_6Si_{40}$ 의 정확한 결정구조와 성질은 아직도 확실하게 조사되어져 있지 않다.

본 발표에서는 HRTEM을 이용하여 $Ba_8Ni_6Si_{40}$ 의 결정구조를 분석하고 그 결과를 X-ray Rietveld refinement법과 비교하여 재평가하였다.

2. 실험

3N급의 Ba ingot와 Ni powder 4N급의 Si분말을 사용하여 이룬 몰비로 혼합 후에 1400 °C에서 2시간 열처리하여 $Ba_8Ni_6Si_{40}$ 을 제조하였다. $Ba_8Ni_6Si_{40}$ 혼합물을 분쇄하여 1100 °C 2시간 소결한 후 얇게 cutting하여 TEM용 시편을 제작하였다.

HRTEM 관찰에는 400kV에서 working하는 JEM4010(점분해능 0.15nm)과 나노분석에는 HRTEM에 장착된 EDS(Oxford Inca, 136eV)를 사용하였다. Image simulation soft로는 Mac Tempas(Total Resolution Co. Ltd)를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

그림1에는 $Ba_8Ni_6Si_{40}$ 의 결정구조를 나타내고 있다. $Ba_8Ni_6Si_{40}$ 결정의 단위격자 안에는 Ba을 내포한 6개의 실리콘 14면체(Si_{24}) cage와 2개의 실리콘 12면체(Si_{20}) cage로 구성되어 있다. Si_{24} 의 14면체는 C_{24} Fulleren과 같이 2개의 6각형과 12개의 5각형으로 구성되

어 있으며, Si_{20} 의 12면체는 C_{20} Fulleren과 같이 12개의 5각형만으로 구성되어 있다. Ni 원자는 12면체를 연결하는 Si의 6각형에 위치하며 Ba원자는 각 cage의 중심에 위치하고 있다. $\text{Ba}_8\text{Ni}_6\text{Si}_{40}$ 결정은 [001]방향과 [111]방향에서 관찰하여야만 12면체 cage와 14면체 cage의 연속된 구조로 볼 수 있다.

그림2에는 $\text{Ba}_8\text{Ni}_6\text{Si}_{40}$ 결정의 [100]방향에서 관찰한 HRTEM image를 나타내고 있다. $\text{Ba}_8\text{Ni}_6\text{Si}_{40}$ 결정의 구성원소 중 제일 큰 원자반경을 갖는 Ba원자는 검은 contrast로, Ba보다 작은 원자반경을 갖는 Ni과 Si원자는 회색 contrast로, silicon cage 구조중의 빈 공간은 회색 contrast로 표시되고 있다. 이러한 결정구조는 계산 image로부터 또한 확인이 가능하다. 전자현미경이 갖는 고유의 기계적인 factor, 시료의 촬영조건, X선 Rietveld refinement 법에 의해 확정된 원자 좌표를 대입하고 전자파의 분포상태(파동함수)를 계산함으로써 고분해능 image의 타당성을 검토할 수 있다. Scherzer Focus에서 직접 관찰한 image와 Under focus -30nm, 시료두께 2nm의 경우에 계산한 image는 놀라울 정도로 잘 일치하고 있는 것을 알 수 있었다. 그러므로 $\text{Ba}_8\text{Ni}_6\text{Si}_{40}$ 결정구조의 image 계산에 이용된 원자 좌표, 공간군 등의 결정학적 data가 올바른 값이라는 것을 알 수가 있었다.

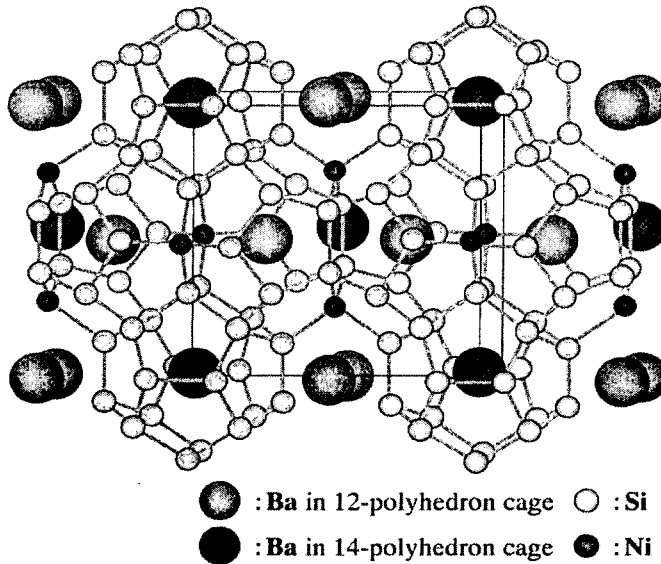


Fig. 1 Schematic illustration of the $\text{Ba}_8\text{Ni}_6\text{Si}_{40}$ structure.

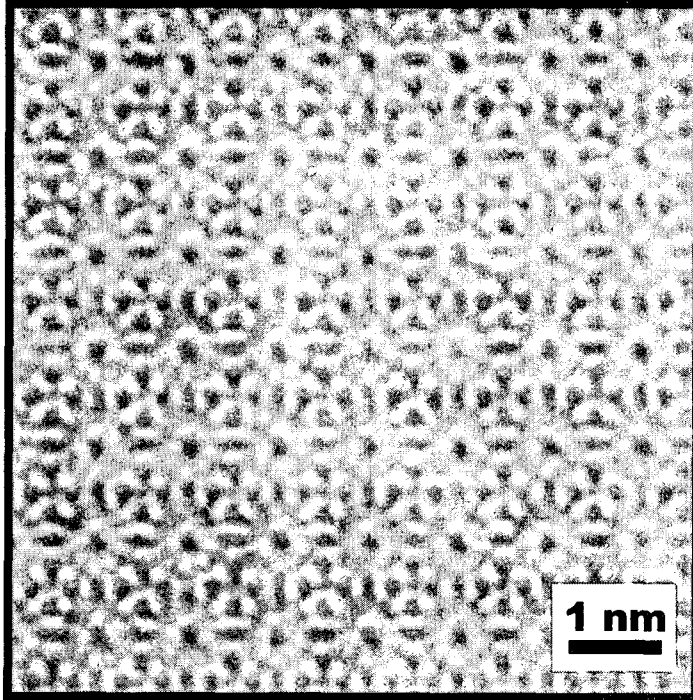


Fig. 2. HRTEM Image of Ba₈Ni₆Si₄₀ crystal taken with the incident electron beam parallel to the [100] direction.