

(1-x)NdAlO₃-xCaTiO₃ 시스템의 미세구조 관찰

이확주*, 류 현, 박현민, 조양구, 김재천, 남 산¹

한국표준과학연구원 물질량 표준부

¹고려대학교 공과대학 재료공학부

Microstructure Observations in (1-x)NdAlO₃-xCaTiO₃ System

Hwack Joo Lee*, Hyun Ryu, Hyun Min Park,
Yang Koo Cho, Jae Chun Kim 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 January 14, 2002; Accepted January 24, 2002)

ABSTRACT

Microstructural investigations of (1-x)NdAlO₃-xCaTiO₃ (NACT) complex perovskite compounds were carried out using X-ray diffractometry, neutron diffraction and transmission electron microscopy. When 0.3 ≤ x ≤ 0.9, NACT had not only the 1:1 chemical ordering of cations but also the antiphase and inphase tilting of oxygen octahedron and the antiparallel shift of cations. Both the antiphase boundaries and the ferroelastic domains were present in the microstructure. The long and straight ferroelastic domains became degenerate as x decreases. When x was smaller than 0.3, the chemical ordering was absent and the antiphase tilting of oxygen octahedron was observed. The defects like tangled dislocations and the second phase were also found in the microstructure.

Key words : Antiphase boundaries, Chemical ordering, Complex perovskite, Ferroelastic domain, Tilting of oxygen octahedron

서 론

최근에 microwave circuit 기술에 대한 폭발적인 수요와 이에 대한 응용이 활발히 이루어지고 있다. 마이크로파 통신에서의 응용과 집적회로의 계속되는 소

형화는 더 작은 마이크로파 공진기(resonator)에 대한 요구를 낳게 되었는데, 이는 마이크로파 회로에서 핵심 부품이다(Kawashima et al., 1983). 공진기로 사용되는 유전체 재료(dielectric materials)는 큰 값의 유전상수(ϵ_r , 유전체 공진기의 크기는 $1/\sqrt{\epsilon_r}$ 에 비례함)과 아주 작은 dielectric loss (high Q, Q는 $1/\tan\delta$ 로 주어

* 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

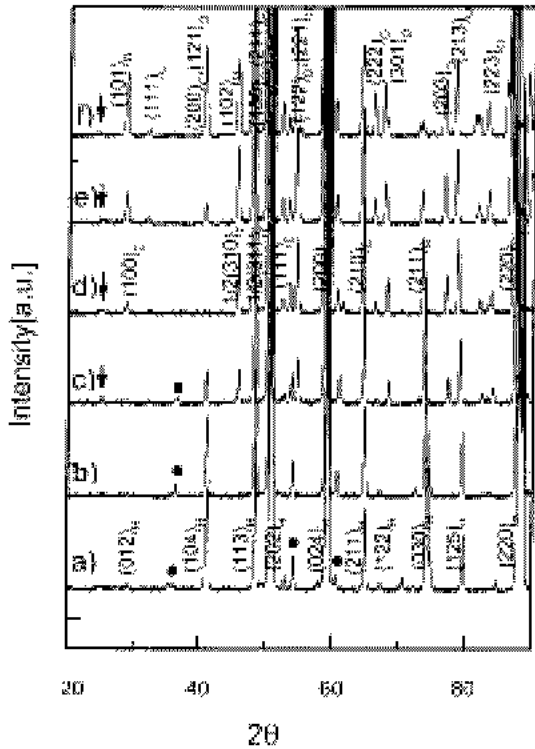


Fig. 2. Neutron diffraction patterns of $(1-x)\text{NdAlO}_3-x\text{CaTiO}_3$ ceramics sintered at $1,450^\circ\text{C}$ for 6 hours with a) $x=0.0$; b) $x=0.1$; c) $x=0.3$; d) $x=0.5$; e) $x=0.7$; and f) $x=0.9$.

Card No. 43-0226)으로 NACT ($x=0.9$)의 경우를 index하여 Fig. 2a)와 Fig. 2f)에 각각 나타냈다. 그러나, x 값이 0.1에서 0.9인 경우의 NACT 구조는 불확실성이 존재하여 회절피크는 simple cubic perovskite에 근거하여 index하여 Fig. 2d)에 나타냈다. 그러면, 서너 가지 초격자 회절 점들이 관찰된다. 먼저, 그림에서 화살표로 나타낸 바와 같이 2θ 값이 25° 부근에서 $\frac{1}{2}(111)$ 초격자 회절 점이 비록 세기는 약하기는 하지만, $x=0.3$ 에서 0.9에 걸쳐 나타나고 있으나 $x=0$ 과 0.1에서는 나타나지 않는다. 이 회절점들은 A-site 또는 B-site 양이온의 1:1 규칙화 때문에 생겨난 것이다. 이 시스템에서는 Al과 Ti 이온이 B-site 양이온이고 Nd와 Ca 이온은 A-site 양이온들인 데, 다른 실험적 증거가 없는 한, 규칙화에 동등하게 기여할 것으로 기대된다. 그러나, $x \geq 0.3$ 의 경우, 즉, Nd와 Al

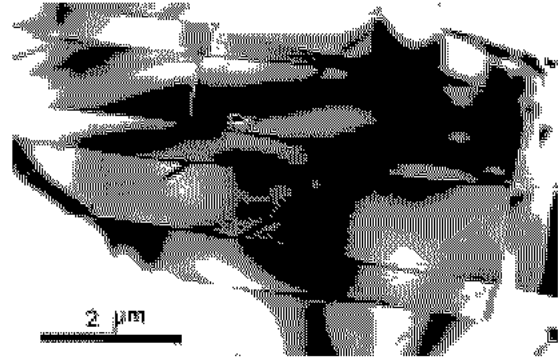


Fig. 3. Bright field TEM images of NACT with $x=0.9$ showing the linear ferro-elastic domain boundaries and the curved APBs.

이 증가하면 규칙화가 증가하지만, $x < 0.3$ 의 경우는 규칙화가 일어나지 않음을 보아 이들 이온들의 기여에 비 대칭성이 존재할 것으로 기대된다. 이에 관해서는 좀 더 많은 고찰이 필요하다. 이 초격자 회절 피크는 X-ray에서는 관찰되지 않았는데, 이는 피크의 세기가 너무 작아서 보통의 X-ray의 scan에서는 배경에 묻혀서 발견되지 않는 것으로 사료된다. 이 각도 부근에서 10배 느린 scan 속도에서는 작은 피크가 생김을 확인할 수 있었다. 또 다른 형태의 초격자 회절 점은 $\frac{1}{2}(311)$ 과 $\frac{1}{2}(310)$ 이다. 이들은 각각 산소 팔면체의 antiphase tilting과 inphase tilting에 의하여 발생한다 (Glazer, 1972, 1975).

Fig. 3은 NACT ($x=0.9$)의 BF TEM 영상을 나타낸다. 두 가지 형태의 domain boundary가 나타나 있다. 하나는 직선적으로 잘 성장된 ferroelastic domain이고 나머지 하나는 불규칙한 곡선으로 만들어진 Antiphase boundaries (APBs)이다. 산소 팔면체의 tilting에 의한 상전이에 의하여 ferroelastic domain들이 형성되며 양이온들의 1:1 규칙화에 의하여 생긴 규칙화 domain의 경계에 APB가 형성된다. 이들은 다른 복합 페로브스카이트 시스템에서도 잘 관찰된다 (Akbas and Davies, 1998; Lee et al., 2000a, b).

Fig. 4는 NACT ($x=0.9$)의 전자회절패턴을 나타낸다. 복합 페로브스카이트에서 일어나는 초격자 회절 점들에 대한 연구는 Reaney et al. (1994)과 Collar et

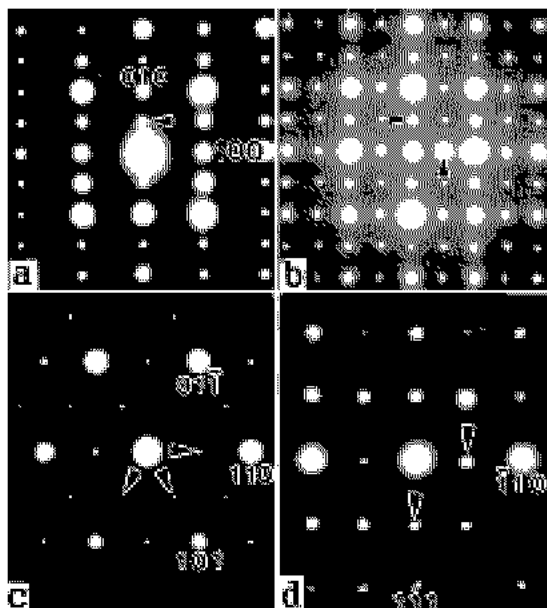


Fig. 4. SAED patterns with zone axes of a) [001], b) [001], c) $[\bar{1} \bar{1} 1]$ and d) $[\bar{1} \bar{1} 2]$.

al.(1993)에 의하여 보고되었다. Fig. 4a)의 zone axis는 [001]으로 $\frac{1}{2}(010)$ 초격자 회절점이 단지 한 방향으로만 형성되어 있다. 이는 양이온의 anti-parallel shift가 단지 한 방향으로만 이루어졌음을 나타낸다. 이를 두 개의 도메인에서 패턴을 취하면, Fig. 4b)와 같이 화살 머리로 나타내듯 두 가지 방향으로 회절점이 나타난다. 여기서 $\frac{1}{2}(110)$ 회절점이 double diffraction에 의하여 생긴 것인지 아닌지는 이 패턴에서 알 수 없지만, Fig. 4c)와 같이 $[\bar{1} \bar{1} 1]$ zone axis 패턴을 보면 $\frac{1}{2}(110)$ 회절점도 나타남을 알 수 있다.

Fig. 4d)는 $[\bar{1} \bar{1} 2]$ zone axis의 패턴을 나타내는데, 여기서도 $\frac{1}{2}(111)$ 초격자 회절점이 나타남을 보여준다. 이 $\frac{1}{2}(111)$ 회절점은 1:1 ordering과 산소 팔면체의 anti-phase tilting에 의하여 생겨난다(Lee et al., 2000c). 이들 모두가 관여되어 있는가를 확인하는 것은 영상에서의 도메인의 형상에 의하여 쉽게 구별할 수 있다.

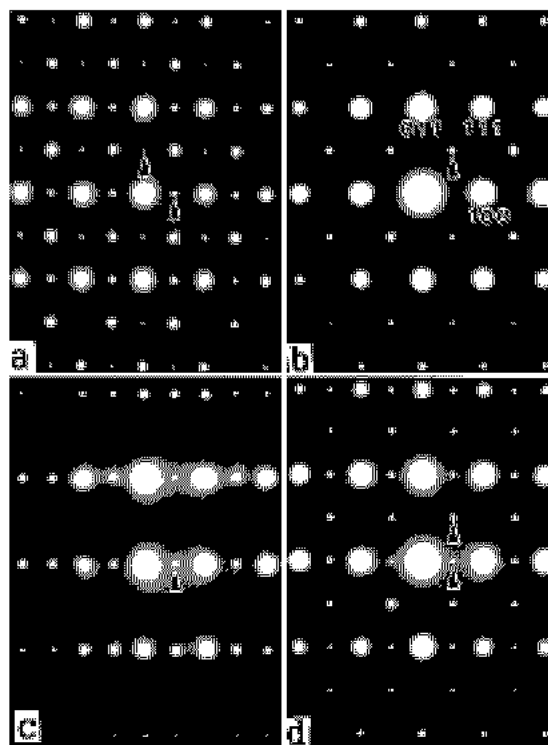


Fig. 5. SAED patterns with zone axes of $[\bar{1} \bar{1} 10]$ showing a) three types, b) $1/2[111]$ type, c) $1/2[100]$ type and d) $1/2[111]$ and $1/2[100]$ superlattice reflections.

Fig. 3에서 보는 바와 같이 APB의 존재는 1:1 ordering이 존재하고 있음을 보여준다.

Fig. 5는 여러 형태의 $[0\bar{1}\bar{1}]$ zone의 전자회절 패턴을 보여준다. Fig. 5a)에는 화살머리로 나타내듯이 3가지 형태, 즉, $\frac{1}{2}(110)$, $\frac{1}{2}(100)$ 그리고 $\frac{1}{2}(111)$ 초격자 회절점들이 다 나타나 있다. 그러나, 5b)에는 $\frac{1}{2}(111)$ 회절점만 나타나고 5c)에는 $\frac{1}{2}(110)$ 형태, 그리고 5d)에는 $\frac{1}{2}(111)$ 과 $\frac{1}{2}(110)$ 회절점이 나타나 있다. 이는 각각의 도메인은 한 가지 형태의 초격자 회절점들을 함유하고 있음을 의미한다. 이제까지 고찰한 회절패턴은 $x=0.9$ 에서 $x=0.5$ 까지 공통이다.

Fig. 6은 $x=0.7$ 의 NACT의 BF TEM 영상을 나타낸



Fig. 6. Bright field TEM image of NACT of $x = 0.7$, demonstrating the APBs in the fine degenerated ferro-elastic domains in a) and those in the coarsened domains in b).

다. x 가 감소함에 따라, 길고 직선적인 ferroelastic 도메인은 degenerate되어 Fig. 6a)와 같이 짧고 곡선 형태의 도메인으로 변하고 APB들이 이들 도메인 사이를 지나 형성되어 있다. ferroelastic 도메인들이 coarsening이 되면 Fig. 6b)와 같이 수는 줄어들고 크기는 커진다. Fig. 7은 일련의 NACT ($x = 0.5$)의 BF TEM 영상을 나타낸다. Fig. 7a)에서는 ferroelastic domain은 다소 둥글고 각각의 도메인에 존재하는 APB들은 직선적이다. grain boundary에 인접한 도메인들은 크기가 내부의 도메인보다 크며 APB가 grain boundary에 수직이다. 이와 같은 현상은 BZT 세라믹에서 Barber et al. (1997)이 관찰한 바 있다. 이들은 grain boundary가 point defect의 확산을 증진시켜 규칙화 현상이 빠르게 진행되도록 해준다고 주장하였

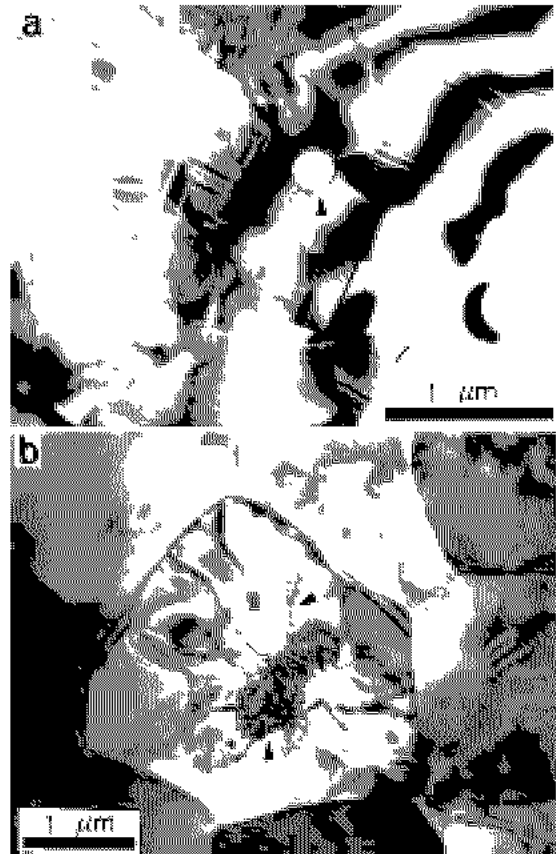


Fig. 7. Bright field TEM image of NACT of $x = 0.5$, which shows the APBs in a), and the tangled dislocations in b).

다. 구형형태의 2차상도 존재함을 알 수 있다. Fig. 7b)에는 dislocation이나 stacking faults 등이 중앙 부위에 모여 있는 core-shell like 구조도 관찰된다.

Fig. 8은 $x = 0.3$ 에서 $x = 0$ 까지 조성의 NACT에서 전자 회절 패턴을 보여준다. Fig. 8a)와 8b)는 $x = 0.3$ 에서의 패턴이다. 아주 미약한 $\frac{1}{2}(100)$ 회절점이 Fig. 8a)에서 그리고 $\frac{1}{2}(110)$ 회절점이 8b)에 나타나 있다.

그러나, 어떠한 초격자 회절점도 $x = 0.1$ 과 $x = 0$ 에서는 Fig. 8c)와 8d)에서 보는 바와 같이 나타나지 않는다. $x = 0.3$ 에서는 약간의 도메인이 그러한 회절점을 보이고 대부분의 도메인은 나타나지 않는다. Fig. 9는

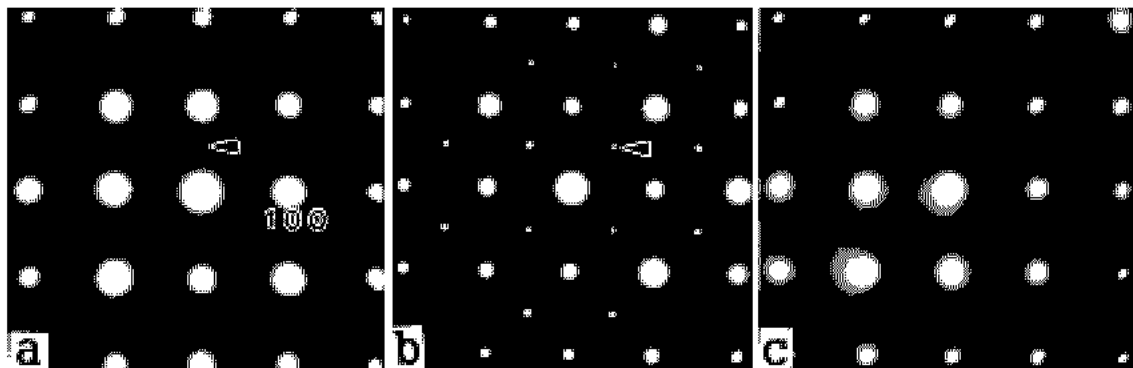


Fig. 8. SAED patterns with zone axis of [001] in NACT of a) $x=0.3$, b) $x=0.3$, c) $x=0.9$.

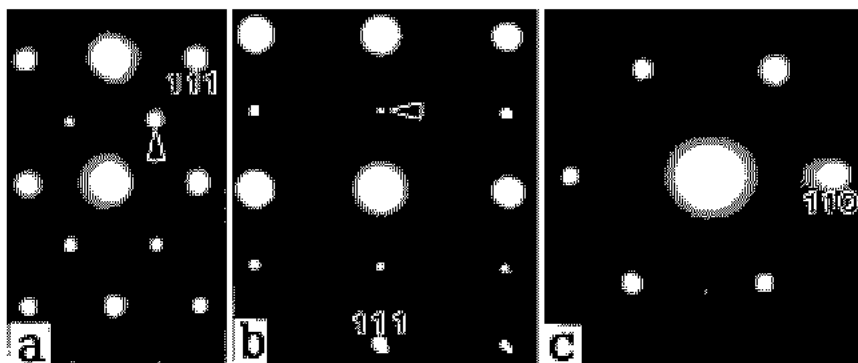


Fig. 9. SAED patterns with zone axis of a) $[\bar{1} \bar{1} 0]$ in NACT with $x=0.3$, b) $[\bar{1} \bar{1} 2]$ in NACT ($x=0.1$) and c) $[\bar{1} \bar{1} 1]$ NACT ($x=0$).

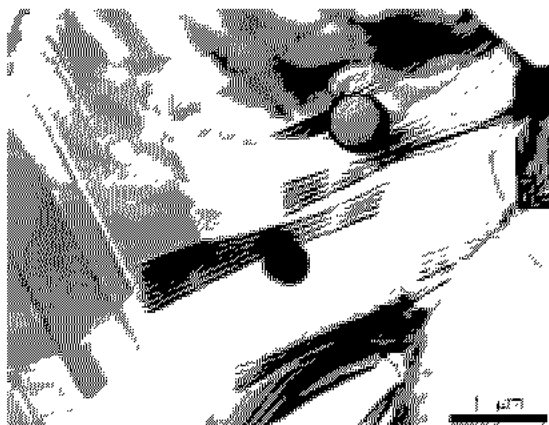


Fig. 10. BF TEM image of NACT with $x=0.9$ showing the ferroelastic domains and the second phase.

$[0\bar{1} 1]$, $[\bar{1} \bar{1} 2]$, $[\bar{1} \bar{1} 1]$ zone axis의 회절패턴을 나타낸다. 화살머리로 나타내 바와 같이 단지 $\frac{1}{2}(111)$ 회절점만이 나타나 있다.

Fig. 10은 $x=0.1$ 에서 NACT의 BF TEM 영상이다. 전형적인 ferroelastic domain이 관찰되지만, APB는 관찰되지 않는다. 이로부터 $\frac{1}{2}(111)$ 회절점은 단지 산소 팔면체의 anti-phase tilting에 의하여 생겨난 것임을 알 수 있다.

결 론

NACT 시스템에 대한 X ray diffractometry, neutron

diffraction 및 transmission electron microscopy 연구에서 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. X ray에서 관찰 안된 1:1 규칙화는 중성자 회절시험에서는 관찰할 수 있었다.

2. 이러한 규칙화는 전자회절 패턴에서는 $\frac{1}{2}$ (111) 초격자 회절점을 만들며 TEM 영상에서는 APB가 존재하므로 이를 확인할 수 있다.

3. $0.3 \leq x \leq 0.9$ 에서는 1:1 규칙화와 산소 팔면체의 antiphase, inphase tilting과 양은 antiparallel shift가 관찰되었으나, x값이 0.1, 0 그리고 1의 NACT에서는 1:1 규칙화는 관찰되지 않았다.

4. x값이 0.1, 1의 NACT에서는 단지 산소 팔면체의 inphase tilting만이 관찰되었다.

참 고 문 헌

- Akbas MA, Davies PK: Structure and Dielectric Properties of the Ba(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-La(Mg_{2/3}Nb_{1/3})O₃ System. J Am Ceram Soc 81(8):2205-2208, 1998.
- Barber DJ, Moulding KM, Zhou J, Li MQ: Structural order in Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃, Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃ and Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₃ microwave dielectric ceramics. J Mater Science 32:1531-1544, 1997.
- 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.
- 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.
- Kim MH, Woo CS, Nahm S, Choi CH, Lee HJ, Park HM: Crystal Structure and Microwave Dielectric Properties of (1-x)NdAlO₃-xCaTiO₃ Ceramics. Materials Res Bulletin, 2001. (Accepted)
- Lee HJ, Park HM, Cho YK, Ryu H, Paik JH, Nahm S, Byun JD: Dielectric and Structural Characteristics in Barium Lanthanum Magnesium Niobate. J Am Ceram Soc 83(4):937-942, 2000a.
- Lee HJ, Park HM, Cho YK, Song YW, Paik JH, Nahm S, Byun JD: Microstructure of Lanthanum Magnesium Niobate at Elevated Temperature. J Am Ceram Soc 83(4):943-945, 2000b.
- Lee HJ, Park HM, Cho YK, Song YW, Paik JH, Nahm S, Byun JD: Two types of domain boundaries in Lanthanum Magnesium Niobate. J Am Ceram Soc 83(11):2875-2877, 2000c.
- 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.
- Suvorov D, Drazic G, Valant M, Jancar B: Microstructural Characterization of CaTiO₃-NdAlO₃ based Ceramics. Korean J Crystallography 11(4):195-199, 2000.

< 국문초록 >

NACT 복합 페브로스카이트 화합물에 대한 미세조직 관찰을 X ray diffractometer, neutron diffraction 그리고 TEM으로 관찰하였다. $0.3 \leq x \leq 0.9$ 일 때 NACT는 양이온의 1:1 chemical ordering 뿐만 아니라 산소팔면체의 antiphase와 inphase tilting을 보여준다. 따라서 APB와 ferroelastic domain 경계가 미세구조에 나타나 있다. X값이 0.3보다 작아지면, chemical ordering은 나타나지 않고 단지 산소팔면체의 antiphase tilting 만이 나타난다. 미세구조에는 tangled dislocation과 2차상이 또한 발견되었다.