한국전자현미경학회지 제 32 권 제 3 호 2002
Korean J. Electron Microscopy 32(3), 257~263(2002)

$(Li_{1/2}Pr_{1/2})TiO_3$세라믹의 미세구조 평가

이확주*, 류 현, 박현민, 조양구, 남 산[1]
한국표준과학연구원 물질량 표준부, [1]고려대학교 공과대학 재료공학부

Microstructural Characterizations on $(Na_{1/2}Pr_{1/2})TiO_3$ Ceramics

Hwack Joo Lee*, Hyun Ryu, Hyun Min Park,
Yang Koo Cho and Sahn Nahm[1]
New Materials Evaluation Center, Korea Research Institute of Standards and Science, Taeduk Science Town, Taejon, 305-340, Korea
[1]Division of Materials and Metallurgical Engineering, Korea University, Seoul, 136-701, Korea
(Received July 23, 2002; Accepted August 31, 2002)

ABSTRACT

Microstructural investigations of $(Li_{1/2}Pr_{1/2})TiO_3$ (LPT) complex perovskite compounds were carried out using X ray diffractometry and transmission electron microscopy. LPT has not only the ordering of A site cation deficiencies but also has the antiphase and inphase tilting of oxygen octahedron and the antiparallel shift of cations. Both the antiphase boundaries and the ferroelastic domains are present in the microstructure.

Spinodal decomposition is found in the microstructure. The measured dielectric properties were $\varepsilon_r = 84.6$, $Q \cdot f_o = 776$ GHz, $\tau_f =$ 233.66 ppm/°C.

Key words : Antiphase tilting of oxygen octahedron, Complex perovskite, Inphase tilting of oxygen octahedron, Ordering of A site deficiencies

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 핵심 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 δ로 주어짐) 그리고 공진 주파수의 작은 온도의존계수를 갖는 재료이어야 한다. 특히, 소형화(miniaturization)을 이루기 위해서는 높은 유전 상수가 가장 중요하다. 왜냐하면, 유전체 공진기의 크기는 ε_r에 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, Jaejon, 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 $P\bar{3}m1$의 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.

페로브스카이트 구조 변화의 또 다른 예는 A-site 양이온이 부족한 경우이다. Itoh et al. (1994)은 Li 이온이 첨가된 $Li_{1/2}Ln_{1/2}TiO_3$ (Ln = La, Pr, Nd, Sm)화합물의 구조연구에서 A-site vacancy에 의한 ordering이 일어남을 보고하였다.

마이크로파 유전체로 사용되는 $(A^{1+}_{1/2} \cdot A^{3+}_{1/2})TiO_3$ 세라믹의 유전특성의 측정에 있어 Takahashi et al. (1991)의 연구에 의하면, $(Na_{1/2} \cdot Pr_{1/2})TiO_3$ (NPT)와 $(Li_{1/2} \cdot Pr_{1/2})TiO_3$ (LPT)는 구조적인 특성이 비슷함에도 불구하고 τ_f 값이 NPT는 양의 값인 반면, LPT는 음의 값을 갖는다. 두 재료 모두 ε_r과 $Q \cdot f_o$ 값도 우수하여 두 재료의 조합으로, 유전 특성이 우수한 재료 개발의 가능성이 있음을 밝혔다. 그러나, 이들 재료에 관여된 결정구조는 잘 알려지지 않았다. NPT에 관한 구조관찰은 Lee et al. (2002)에 의하여 수행되었다. 이어서 본 연구에서는 XRD와 TEM을 이용하여 LPT의 미세구조를 관찰하여 A-site 양이온에 의한 구조 변화에 대하여 조사하고자 한다.

재료 및 방법

시료의 제작은 개개의 산화물 파우더, Li_2CO_3 (99.9 %), Pr_6O_{11} (99.9%), TiO_2 (99.9%, High Purity Chem. Co.)로부터 전통적인 solid-state 반응 법에 의하여 합성되었다. 재료들은 적합한 몰 비로 섞어서 ethanol에서 ZrO_2 ball과 함께 24시간동안 혼합시켰다. 파우더를 건조시켜 900°C에서 공기 중에서 2시간 하소시켰다. 이어 disc로 press하여 이를 공기중의 분위기 노에서 1,350°C에서 2시간동안 소결시켰다. 이렇게 만들어진 pellet는 파우더로 만들어 파우더 법에 의한 XRD분석과 TEM 관찰을 하였다. X-ray 데이터는 40 kV와 35 mA에서 작동되는 Cu $K\bar{\alpha}$ radiation을 사용한 X-ray diffractor (D/max-B, Rigaku Co., Japan)을 사용하여 1분당 3°의 속도로 scan하여 얻었다. 마이크로파 유전특성 (ε_r, Q)은 Hakki-Coleman (1960)의 dielectric resonator 방법으로 $TE_{01\delta}$ 모드에서 측정하였고 resonant frequency는 20~70°C 범위에서 측정하였다. 공진 주파수는 3 GHz였다. 결과는 ε_r = 84.6, $Q \cdot f_o$ = 776 GHz, τ_f = −233.66 ppm/°C였다. 이 결과들은 Takahashi et al. (1991)의 연구결과와 일치하며 그보다 약간 좋은 결과를 보여준다. TEM 시편은 초음파 절단기를 사용하여 직경이 3 mm인 disc로 만들고 두께가 약 100 μm로 기계적인 polishing을 한 후, 내부는 약 10 μm가 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 고분해능 TEM을 이용하여 미세조직을 관찰하였다.

결과 및 고찰

Fig. 1은 1,350°C에서 2시간 소결한 LPT 시료의 X-ray 회절패턴을 나타낸다. 단순입방 페로브스카이트 회절피크이외에 많은 초격자 회절점들을 포함하고 있음을 알 수 있다. 회절 각도 11°에서의 피크는 격자 간격이 0.76576 nm을 나타내고 있다. 이는 c축으로 doubling이 일어났음을 나타낸다. Kocherergina et al. (1984)은 $(LiLn)_{1/2}TiO_3$ 연구에서 Ln의 이온 반경이 큰 La, Pr의 경우에는 정방정 상으로 Ln의 이온 반경이 작아질수록 사방정 상을 갖는다고 보고하였다. Itoh et al. (1994)은 Li^{+1} 이온은 작은 이온 반경으로 A-site 이온이 되기 어려우며 또한 활성이 커서 stoichiometry에서 약간씩 벗어나게 되어 Li^{+1} 이온에 의한 A-site vacancy ordering이 c-축으로 일어난 사방정 또는 정방정 구조를 이룸을 밝혔다. Smith et al. (1996)은 $Li_{0.38}Pr_{0.54}TiO_3$ 시편의 중성자회절을 이용한 Rietveld 분석을 통하여 구조분석을 행하여 사방정구조로 공간군이 Pnma이고 격자 상수는 a = 0.543793 nm, b = 0.766828 nm, c = 0.540769 nm임을 밝혔다. 따라서, Lidldhs의 휘발성 때문에 조성변화가 쉽게 일어나며 본 연구에서 최소 정밀화를 시행한 결과 정방정 상으로 a = 0.542278 nm, c = 0.76875 nm이고 각 회절 피크의 index는 Fig. 1에 표시하였다.

Fig. 2는 LPT의 미세 조직을 나타내는 BF TEM 사진이다. grain 크기는 대략 1.5에서 3.5 μm로 모양이 각진 사각형에 가깝고 내부에는 미세하게 보이는 여러 성분을 갖고 있다. 한 grain은 서너 개의 도메인으로 갈라지고 각각의 도메인에는 직선적인 colony들로 구성되어 있다. Fig. 3은 이러한 미세조직을 좀 더 확대해 본 BF TEM 사진이다. 매트릭스의 대부분은 APB (antiphase boundaries)로 구성되어 있음을 보여주고 있다. 이는 Li 이온의 활성화로 인한 A-site vacancy에 의한 규칙화에 기인한 것이다. 그림의 왼쪽은 이러한 매트릭스 내에 화살 머리로 나타낸 ferroelastic domain이 생겨나면서 APB에 의해 그 성장

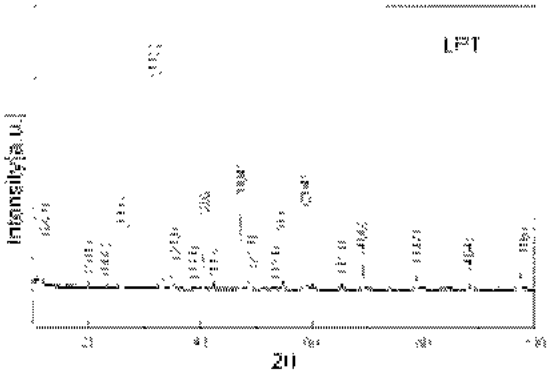

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of $(Li_{1/2}Pr_{1/2})TiO_3$ ceramics sintered at 1,350°C for 2hours.

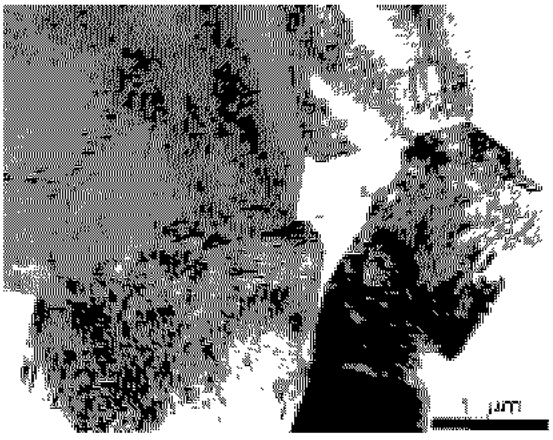

Fig. 2. Bright field TEM micrograph of LPT at low magnification.

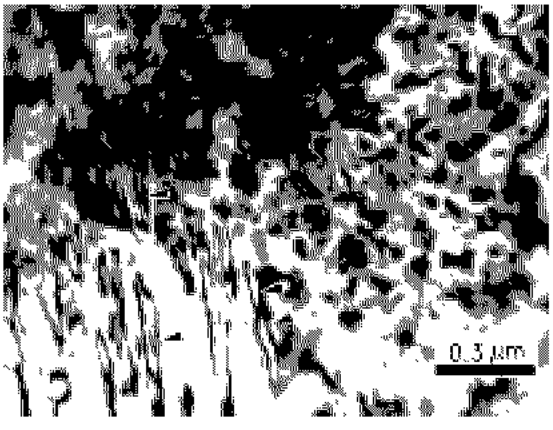

Fig. 3. Bright field TEM micrograph of LPT showing the APBs and the ferroelastic domains.

이 영향을 받고 있음을 보여 주고 있다. Fig. 4는 더 많이 형성된 ferroelastic 도메인들을 나타내고 있다. 결국, Fig. 1에서 보인 한 그레인은 APB와 ferroelastic 도메인의 형성으로 복잡한 구조를 보이고 있음을 알 수 있다.

Fig. 5는 LPT의 전자 회절 패턴을 보여 준다. 이해를 돕기 위하여 단순 입방의 페로브스카이트 $Pm\bar{3}m$를 기준으로 하여 패턴을 index하였다. Fig. 5는 zone axis가 [100]인 패턴을 보여 준다. Fig. 5(a)에서는 x, y 방향으로 ½(100) 초격자 회절점들이 나타나고 있으며, Fig. 5(b)에서는 한 방향, 즉, y 방향으로만 초격자 회절점들이 나타나고 있다. Fig. 5(a)는 방위 variant를 가진 두 개이 상의 도메인에서 취한 패턴임을 알 수 있다. 이 방향의 초격자 회절점들은 Li^{+1} 이온의 A자리 이탈로 인하여 생겨난 c축 방향으로의 cell doubling이 일어난 결과이다. 비슷한 조성에 대한 실험에서도 같은 결과를 보이고 있다(Itoh et al., 1994). 또 다른 요인으로는, 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.

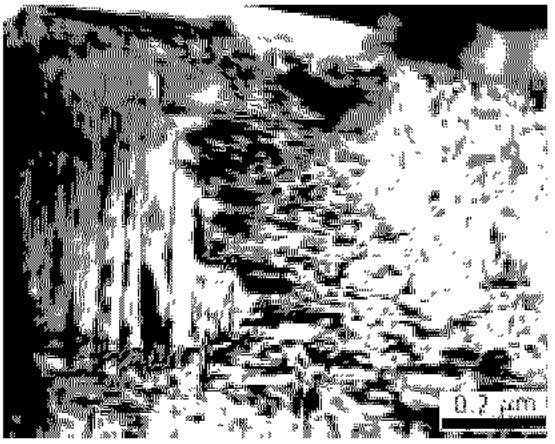

Fig. 4. Bright field TEM micrograph of LPT at high magnification.

Fig. 6은 각각 zone axis가 $[1\bar{1}0]$(6a)와 $[\bar{1}11]$(6b)에 대한 패턴을 보여준다. Fig. 6a)에는 ½(100), ½(111), ½(011)의 초격자 회절점들이 존재하며 Fig. 6(b)에는 ½(011)의 초격자 회절점이 세 가지 방향에서 나타나고 있다. Reaney et al. (1994)은 초격자 회절점 ½(111)은 산소 팔면체의 anti-phase tilting에 의한 ½(311)이 전자 회절의 double diffraction에 의하여 생겨나며 ½(011)은 산소 팔면체의 anti-phase tilting에 의한 ½(310)이 전자 회절의 double diffraction에 의하여 생겨난다고 밝혔다. Li 이온과 Pr 이온 사이의 1:1 chemical ordering이 존재할 가능성이 있으나 X-선 회절에서 ½(111) 초격자 회절점이 발견되지 않으므로 ½(111)은 산소 팔면체의 anti-phase tilting에 의한 것임을 알 수 있다.

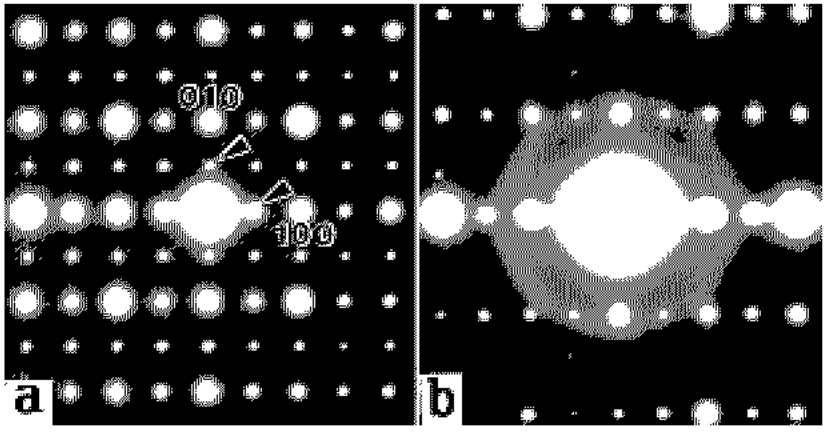

Fig. 5. SAED patterns with zone axis of [001] showing the superlattice reflections in two directions in a), only one direction in b).

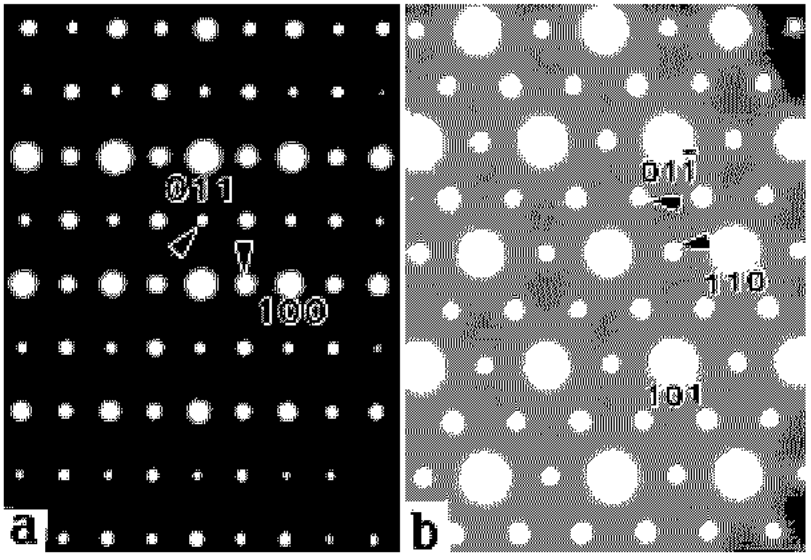

Fig. 6. SAED patterns with zone axis of [$\bar{1}$10] in a) and [$\bar{1}$11] in b).

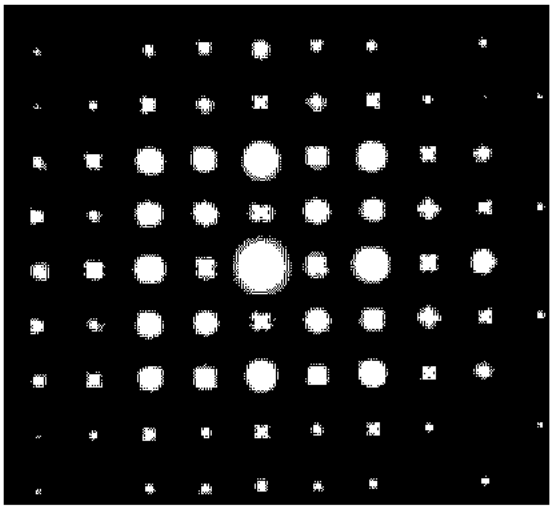

Fig. 7. SAED patterns with zone axis of [001] showing satellite reflections.

LPT에서는 좀 더 복잡한 반응에 의하여 상분해가 이루어지고 있음을 관찰할 수 있다. Fig. 7은 다른 지역에서 얻은 [100] zone axis 패턴을 나타낸다. [110] 방향으로 작은 satellite 회절점을 관찰할 수 있는데 이는 [110] d 간격의 10배에 해당된다. 이 회절점은 continuous 변태, 즉, spinodal decomposition에 의하여 일어났음을 나타내고 있다. 이 회절점은 주기 2.85 nm를 갖는 초격자 구조를 갖고 있음을 보여주고 있다. Smith et al. (1996)도 이러한 상변태의 존재를 언급하였다. Fig. 8은 Fig. 7의 zone pattern에서 얻은 HRTEM 영상을 나타낸다. [110] 방향으로 직각을 이룬 두 방향에서 2.85 nm의 변조된 구조가 관찰됨을 알 수 있다.

결 론

NPT에 대한 이상의 연구에서 다음과 같은 결론을 얻을 수 있다.

1) Li 이온의 결핍으로 A-site 양이온의 vacancy ordering이 c-방향으로 존재한다.

이는 XRD 및 TEM의 ½[001] 초격자 회절점으로 확인할 수 있다.

2) 산소 팔면체의 anti-phase tilting과 in-phase tilting 그리고 양이온의 anti-parallel shift에 의한 초격자 회절점을 관찰할 수 있었다.

3) spinodal 분해에 의한 2.85 nm의 변조 구조를 관찰하였다.

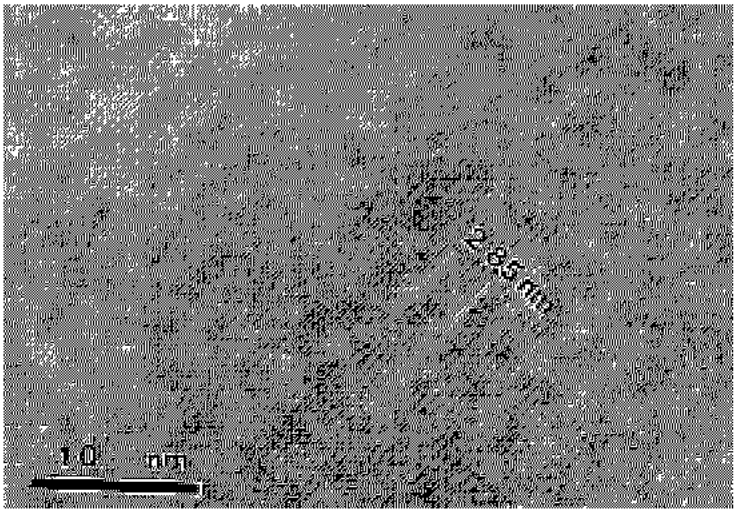

Fig. 8. HRTEM image of LPT with zone axis of [001] demonstrating the 2.85 nm superlattice structures.

4) LPT의 유전특성은 $\varepsilon_r = 84.6$, $Q \cdot f_o = 776$ GHz, $\tau_f = -233.66$ ppm/°C였다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부 NRL 연구사업에 의해 수행되었음 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 milimeter range, IRE Trans. Microwave Theory Tch 8 : 402 410, 1960.

Itoh M, Inaguma Y, Jung WH, Chen L, Nakamura T: High lithium ion conductivity in the perovskite type compounds $Ln_{1/2}Li_{1/2}TiO_3$ (Ln = La, Pr, Nd, Sm). Solid State Ionics 70/71 : 203 207, 1994.

Kawashima S, Nishida M, Ueda I, Ouchi H: $Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ Ceramics with Low Dielectric Loss at Microwave Frequencies. J Am Ceram Soc 66(6) : 421 423, 1983.

Lee HJ, Ryu H, Park HM, Cho YK, Nahm S: Microstructure observations in complex perovskite $(Na_{1/2}Pr_{1/2})TiO_3$. Korean Journal of Electron microscopy. 32(2) : 157 162, 2002. (Korean)

Kocherergina LL, Khakhin NB, Porotnikov NV, Petrov KI: A physicochemical syudy of the series $(LiLn)_{1/2}TiO_3$, translations of Russ. J Inorg Chem 29 : 506 509, 1984.

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 $Ba(Sr_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ 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 Characterisitics of Ba and Sr based Complex Perovskites as a Function of Tolerance Factor. Jpn J Appl Phys 33 : 3984 3990, 1994.

Smith RI, Skakle JMS, Mather GC, Morales M, West AR: The crystal structure of Li^+ conducting phases $Li_{0.5\ 3x}$

$RE_{0.5+x}TiO_3$; RE=Pr, Nd, x～0.05, from Powder Neutron Diffraction Data. Materials Science Forum 228/231 : 701 704, 1996.

Takahashi H, Baba Y, Ezaki K, Okamoto Y, Shibata K, Kurori K, Nakano S: Dielectric characteristics of $(A^{1+}_{1/2} \cdot A^{3+}_{1/2})$ TiO_3 ceramics at microwave frequencies. Jpn J Appl Phys 30 (9B) : 2339 2342, 1991.

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

＜국문초록＞

복합 페로브스카이트$(Li_{1/2}Pr_{1/2})TiO_3$ (LPT)의 미세구조를 X ray diffractometry와 투과전자현미경으로 관찰하였다. LPT는 A site 양이온 결핍에 의한 vacancy ordering을 갖고 있으며 산소 팔면체의 antiphase tilting과 inphase tilting 그리고 A site 양이온의 anti parallel shift가 관찰되었다. 스피노달 분해에 의한 상변태도 관찰되었다. 측정된 NPT 재료의 유전체 특성은 $\varepsilon_r = 84.6$, $Q \cdot f_o = 776$ GHz, $\tau_f =$ 233.66 ppm/°C이었다.