

## HRTEM에 의한 pseudo-brookite 형 화합물 (In<sub>0.36</sub>Zn<sub>1.09</sub>)Ti<sub>2</sub>O<sub>5.64</sub>에서의 변조구조 관찰

이확주,\* 박현민, 조양구, 류 현, 남 산,<sup>1</sup> Y. Bando<sup>2</sup>

한국표준과학연구원 신소재평가센터,

<sup>1</sup>고려대학교 공과대학 재료금속공학부,

<sup>2</sup>일본무기재료연구소

## HRTEM Observations on the Modulated Structure in Pseudo-brookite-type Compound, (In<sub>0.36</sub>Zn<sub>1.09</sub>)Ti<sub>2</sub>O<sub>5.64</sub>

Hwack Joo Lee,\* Hyun Min Park, Yang Koo Cho,

Hyun Ryu, Sahn Nahm<sup>1</sup> and Y. Bando<sup>2</sup>

New Materials Evaluation Center, Korea Research Institute of Standards  
and Science, Taeduk Science Town, P.O. Box 102, Taejon, 305-600, Korea

<sup>1</sup>Division of Materials and Metallurgical Engineering,

Korea University, Seoul, 136-701, Korea

<sup>2</sup>National Institute for Research in Inorganic Materials,

Tsukuba, Ibaraki, 305 Japan

(Received February 10, 1999)

### ABSTRACT

Microstructural observations on the pseudo-brookite MgTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and the similar type of (In<sub>0.36</sub>Zn<sub>1.09</sub>)Ti<sub>2</sub>O<sub>5.64</sub> were carried out using a top-entry HRTEM working at 200 kV. The modulated structures were found in (In<sub>0.36</sub>Zn<sub>1.09</sub>)Ti<sub>2</sub>O<sub>5.64</sub>, however, not in MgTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. The electron diffraction patterns of sublattice in (In<sub>0.36</sub>Zn<sub>1.09</sub>)Ti<sub>2</sub>O<sub>5.64</sub> are quite similar to those of pseudo-brookite MgTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, but the complicated superlattice reflections are present in the diffraction patterns. Four types of modulations have been found. The periodicities for the modulated structure are found to be 3.63 nm, 0.79 nm and 0.64 nm along [220] direction, and 0.81 nm along [420] direction. The phase transition from the modulated structure to the unmodulated one was also observed in situ due to the electron beam irradiation reversibly. Further damage by the electron beam made the crystal to be fragmented into many small crystals with the formation of the voids at the kinks in ledged structure of the surface. The anisotropic arrangements of In and O atoms in (In<sub>0.36</sub>Zn<sub>1.09</sub>)Ti<sub>2</sub>O<sub>5.64</sub> might

\* Correspondence should be addressed to Dr. Hwack Joo Lee, New Materials Evaluation Center, Korea Research Institute of Standards and Science, Taeduk Science Town, P.O. Box 102, Taejon, 305-600 Korea Ph : (042) 868-5032, FAX : (042) 868-5321, E-mail : hjlee@krissol.kiss.re.kr  
Copyright © 1999 Korean Society of Electron Microscopy

cause the compound to be unstable under the electron beam.

**Key words** : Pseudo-brookite,  $(\text{In}_{0.36}\text{Zn}_{1.09})\text{Ti}_2\text{O}_5.64$ , Modulated structure, Phase transition, Damage by electron beam

## 서 론

투과전자현미경의 전자회절법과 영상법의 사용은 재료에서 초격자를 이루는 변조구조를 연구하는 데에 강력한 도구이다. 이들은 실공간과 역격자공간에서 재료의 아주 작은 부피에 대한 정보를 제공해 주기 때문이다. 특히 기본구조가 알려져 있다면, 자세한 구조결정이 고분해능 TEM 영상과 보합을 이루어 회절패턴의 기하학적인 양상을 이용하여 알아낼 수 있게 된다(Buseck et al., 1988).

Nakamura et al. (1990, 1993)에 의한 삼원계  $\text{In}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$ - $\text{ZnO}$ 와  $\text{In}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$ - $\text{MgO}$  시스템에 대한 온도 1623 K의 상연구에서  $\text{MgTi}_2\text{O}_5$ 는 pseudo-brookite 구조(Orthorhombic, Bbmm)로 형성되나  $\text{ZnTi}_2\text{O}_5$ 의 경우는 물분율 조성 0.33  $\text{ZnO}$ 와 0.67  $\text{TiO}_2$ 에서 화합물을 형성하지 못함을 발견하였는데, 그 이유는 잘 알 수 없었음을 보고하였다. 그러나, 이 조성에 작은 양의  $\text{In}_2\text{O}_3$ 을 첨가하면, 화학식  $(\text{In}_{0.36}\text{Zn}_{1.09})\text{Ti}_2\text{O}_5.64$ 를 갖는 화합물이 물분율 조성 0.06  $\text{In}_2\text{O}_3$ , 0.61  $\text{TiO}_2$ , 0.33 $\text{ZnO}$ 에서 형성됨을 밝혔다. 또한, X-선 회절패턴의 분석에서 이들은 이 화합물이 pseudo-brookite 구조의 패턴과 아주 유사함을 보였으나 작은 세기를 갖는 확인 안되는 피크도 존재함을 보고하였다. 본 논문에서는 고분해능 투과전자현미경(HRTEM)을 사용하여 전자회절 패턴과 격자영상을 이용하여 이 화합물내에 존재하는 변조구조에 대하여 조사하여 그 구조에 대한 이해를 증진시키고자 한다.

## 실험 방법

화합물은 몰비로 1  $\text{In}_2\text{O}_3$ , 11  $\text{TiO}_2$ , 6 $\text{ZnO}$ 으로 섞어 백금 튜브에 넣어 7일동안 온도 1653 K에서 항온

열처리를 하였다. 적용된 실험장치와 방법은, Nakamura et al. (1993)에서 설명되었다. 시료를 섞기 전에  $\text{TiO}_2$ 는 1373 K에서 공기중에서 24시간동안 가열하였고  $\text{MgO}$ 는 1273 K에서 24시간동안 가열하였다. 형성된 화합물의 X-ray 회절패턴이 전형적인  $\text{MgTi}_2\text{O}_5$ 와 유사하므로, pseudo-brookite 구조의 참조 물질로 사용하기 위하여 또한  $\text{MgTi}_2\text{O}_5$ 를 제작하였다.  $\text{MgTi}_2\text{O}_5$ 는  $\text{MgO}$ 와  $\text{TiO}_2$ 를 몰비 1 : 2로 섞어서 백금 도가니에서 1623 K에서 10일간 항온 열처리를 하고 상온으로 급히 냉각하였다. 그다음, 결정은 agate mortar에서 분쇄한 다음 공기중에서 3일간 재가열하였다. 이 화합물은 orthorhombic 구조의  $\text{MgTi}_2\text{O}_5$ 로 확인되었다(Bbmn;  $a=0.97274$  nm,  $b=1.0004$  nm,  $c=0.37428$  nm; JCPDS card No. 35-792.35-796).

TEM 시편은 단결정을 agate mortar에서 분쇄하여 사염화 탄소액에 분산시킨 다음 구멍이 있는 탄소막이 입혀진 마이크로 그리드에 건져 사용하는 분말법을 사용하였다. 이 시료들은 top-entry형의 고분해능 TEM JEM 2000EX를 사용하여 관찰하였다. 이 현미경의 가속전압은 200 kV이고 최적 underfocus값은 약 -30 nm이다.

## 실험 결과

### 1. 전자회절 패턴 연구

Fig. 1은 [101] 정대축을 갖는 전자회절패턴을 나타낸다. 편의상 전자회절 패턴의 지수매김은 pseudo-brookite을 기준으로 하였다. Fig. 1a)는 pseudo-brookite  $\text{MgTi}_2\text{O}_5$ 의 패턴으로 초격자회절이 일어나지 않음을 보여준다. [010] 회절점은 이중회절로 형성된다. 그러나 fig. 1b)의  $(\text{In}_{0.36}\text{Zn}_{1.09})\text{Ti}_2\text{O}_5.64$ 의 회절패턴에서는 두쌍의 화살머리로 나타난 바와 같이 초격자 회절점이 나타난다. 이 회절패턴의 sub-

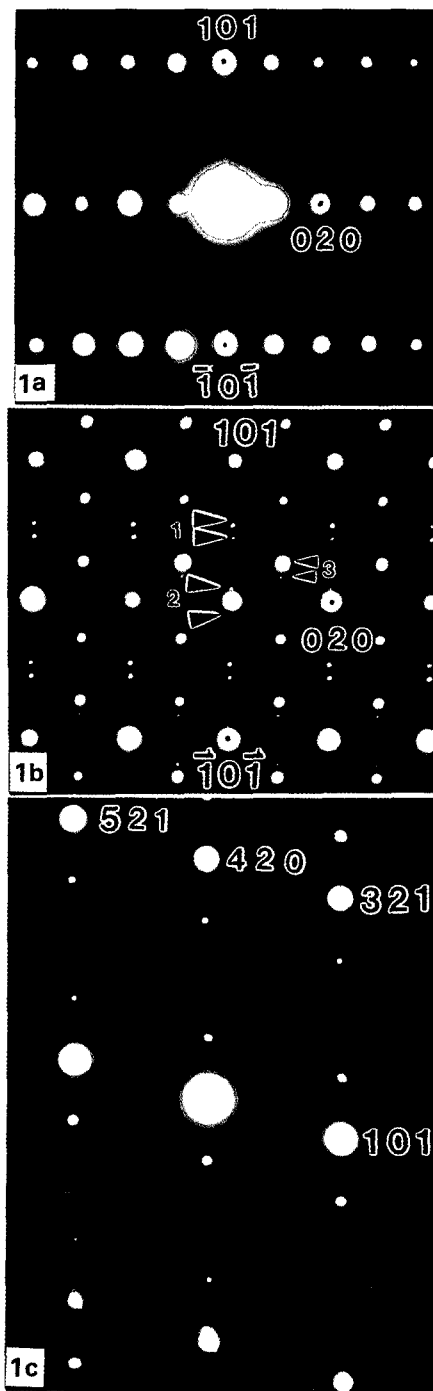
lattice의 회절패턴은 [010] 회절점을 제외하고는  $MgTi_2O_5$ 의 회절패턴과 같다. 변조구조의 회절점은 [101] 방향을 따라 형성된다. 회절패턴에서 유도된 격자상수는  $a=1.0032$  nm,  $b=1.01332$  nm 그리고  $c=0.39496$  nm이다. Fig. 1b)에는 3가지 형태의 변조 회절점 형태가 발견된다. Type 1은 그림에서 1로 표시한 패턴으로 중앙투과빔과 [101] 회절점의 중간위치에 두 개의 회절점으로 나타나며 이 회절점들은 같은 크기의 다소 강한 세기를 보여주고 있다. Type 2는 중앙 투과빔 주위에 [101] 방향을 따라 형성되어 있고 이들의 세기는 아주 약하다. Type 3은 "3"으로 표시된 회절점으로 한 회절점은 밝은 반면 나머지 하나는 아주 약하다. 이 회절점들은 [101] 방향으로 약/약/강/강/...의 순서로 배열되어 있다. Fig. 1c)는 또 다른 형태의 변조 회절점을 보여주는  $(In_{0.36}Zn_{1.09})Ti_2O_{5.64}$  시료의  $[\bar{1}2\bar{1}]$  정대축 회절패턴을 보여준다. 초격자 회절점은 [420] 방향을 따라 한 개의 회절점으로 나타나 있다.

Fig. 2는 [001] 정대축을 갖는 회절패턴을 나타낸다. Fig. 2a)의  $MgTi_2O_5$  시료의 회절패턴에는 초격자 회절점이 존재하지 않는다. 그러나, fig. 2b)의  $(In_{0.36}Zn_{1.09})Ti_2O_{5.64}$  시료의 회절패턴에는 화살머리로 나타낸 바와 같이 2가지 형태의 초격자 회절이  $[\bar{2}20]$  방향을 따라 나타난다. 면( $\bar{2}20$ )의 간격은 (101)의 면간격과 아주 유사하여 이들의 값은 각각 0.353 nm와 0.3635 nm이다.

Fig. 2c)는 입사전자빔에 의하여 구조가 변화된  $(In_{0.36}Zn_{1.09})Ti_2O_{5.64}$ 의 [001] 전자회절패턴을 나타낸다. 복잡한 회절패턴은 사라지고 등간격의 회절패턴이 나타났다. 이상의 회절패턴으로부터 변조구조의 주기에 대한 계산 값은 Table 1에 정리하여 나타

**Table 1.** Periodicities for the modulated structures in  $(In_{0.36}Zn_{1.09})Ti_2O_{5.64}$  obtained from electron diffraction patterns

[101] direction	10.28 (3.63 nm)
	2.25 (0.79 nm)
	1.8 (0.64 nm)
[ $\bar{2}20$ ] direction	10.28 (3.74 nm)
	2.25 (0.82 nm)
	1.8 (0.65 nm)
[420] direction	3.876 (0.81 nm)



**Fig. 1.** Electron diffraction patterns of a)  $MgTi_2O_5$ , b)  $(In_{0.36}Zn_{1.09})Ti_2O_{5.64}$  with  $[10\bar{1}]$  zone axis and c)  $(In_{0.36}Zn_{1.09})Ti_2O_{5.64}$  with  $[\bar{1}2\bar{1}]$  zone axis.

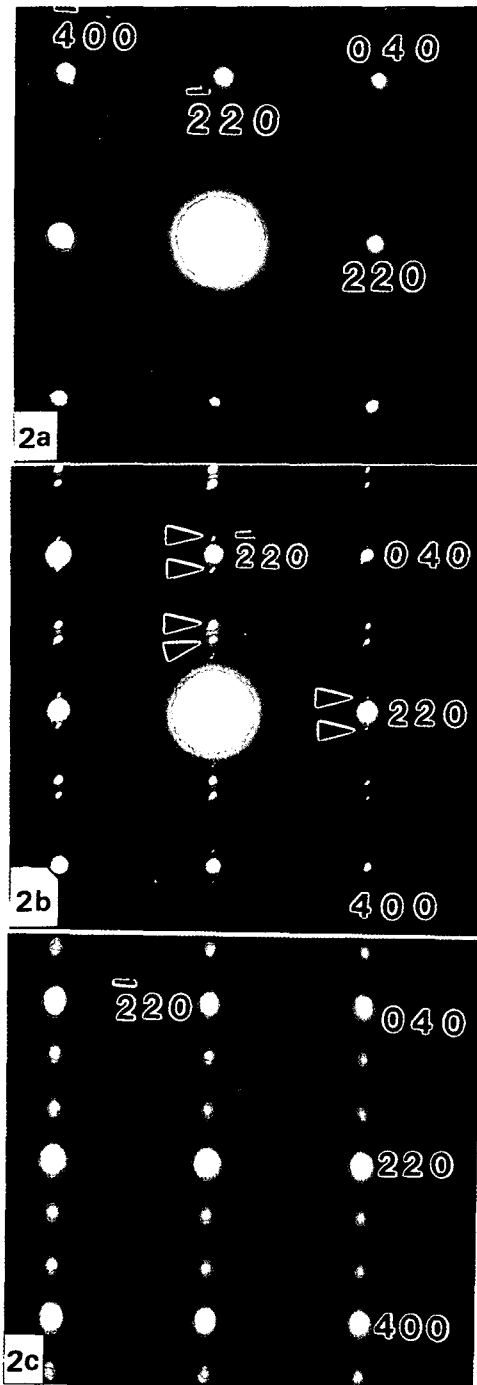


Fig. 2. Electron diffraction patterns of a)  $\text{MgTi}_2\text{O}_5$ , b)  $(\text{In}_{0.36}\text{Zn}_{1.09})\text{Ti}_2\text{O}_{5.64}$  and c)  $(\text{In}_{0.36}\text{Zn}_{1.09})\text{Ti}_2\text{O}_{5.64}$  after irradiation damage. The incident beam is parallel to  $[001]$  direction.

났다.

## 2. 고분해능 TEM 영상연구

Fig. 3은 fig. 1a)의 회절패턴에 대한  $\text{MgTi}_2\text{O}_5$ 의 고분해능 TEM 영상을 보여준다. 회절패턴에서 예상한대로 어떠한 변구조조도 보이지 않는다. Fig. 4는 fig. 1b)의 회절패턴에 대한  $(\text{In}_{0.36}\text{Zn}_{1.09})\text{Ti}_2\text{O}_{5.64}$ 의 고분해능 TEM 영상을 나타낸다. 회절패턴에서 기대한대로 3가지 형태의 초격자 회절로 인하여 아주 복잡한 변구조조를 보여주고 있다. Fig. 5는 fig. 3의  $[\bar{1}2\bar{1}]$  정대축을 갖는  $(\text{In}_{0.36}\text{Zn}_{1.09})\text{Ti}_2\text{O}_{5.64}$ 의 HRTEM 영상을 보여준다. 변구조조는  $[420]$  방향으로 나타나고 초격자는 4개 또는 3개의 sublattice의 조합으로 나타나 있어 회절패턴의 평균값 3.8과 잘 일치하고 있음을 알 수 있다.

## 3. 관찰중의 시료의 손상과 상전이

관찰중에 시료는 전자빔에 불안정하여 회절패턴과 영상에서 변화를 야기한다. Fig. 2c)에서 보인 회절패턴에는 Type 2 형태의 초격자 회절점들은 사라지고 type 1의 회절점들은 더 벌어져서 투과빔과  $[220]$  회절점 사이에 등간격을 유지한다. Fig. 6은 관찰중에 생겨나는 손상에 대한 진행을 표면 구조와 관련하여 보여주는  $(\text{In}_{0.36}\text{Zn}_{1.09})\text{Ti}_2\text{O}_{5.64}$  시료의 HRTEM 영상이다. 이 영상은 fig. 1b)의 회절패턴에서 얻은 것이다. 시료의 표면에 존재하는 계단식 형태의 구조(steped structure)를 잘 보여주고 있다. 입사 전자 빔의 스퍼터링이 일어나서 계단식 구조에서 kink 부근에 void가 형성되어 이 것이 점차적으로 크게 성장한다. 손상이 계속되면, 결정은 여러개의 작은 결정으로 부서지고 이들은 회전되고 변형되다가 최종에는 결정성을 잃게 된다. 이때의 반응속도는 입사전자빔의 세기에 많이 의존하고 시료표면에서의 표면 상태에 크게 의존한다. 만약, 표면에서의 kink 밀도가 높으면, 손상은 빠르게 진행되어 관찰할 수가 없게 된다. 최적 전자빔의 세기를 작게하고 좋은 표면조건에서는 위와 같은 관찰이 가능하나 30분 이내에 관찰을 끝내야 한다(Spence, 1988).

관찰중에 발견할 수 있는 또 하나의 현상은 전자빔 조사에서 상전이의 발생이다. Fig. 7은 새로운 상

을 형성해 가는 과정을 나타내는 HRTEM 영상이 다. 정대축은 fig. 1c)의  $[\bar{1}2\bar{1}]$ 이다. 새로이 형성된 변조가 없는 구조가 서서히 변조구조쪽으로 진행된다. 따라서 계면은 손상이 진행됨에 따라 아래로 진행된다. 이 반응은 가역적으로 진행되어 빔의 조사를 약화시키면, 다시 반대방향으로 상전이가 진행된다. 그러나, 결정결함 등으로 손상된 부분은 원래의 구조로 완전히 회복되지는 않는다.

## 토 의

Pseudo-brookite 구조를 갖는  $MgTi_2O_5$ 는 단위포 내에 32개 원자를 함유하여 4개의 Mg 원자, 8개의 Ti 원자와 20개의 산소 원자로 구성되어 있다 (Wyckoff, 1960). 여기서 Mg는 2가 양이온 원자이고 Ti는 4가 양이온 원자이다. 화합물  $(In_{0.36}Zn_{1.09})Ti_2O_{5.64}$ 는 1.44개의 3가 양이온의 In 원자가 첨가되고 4.36개의 Zn 원자가 남아 있어 전하량의 중립을 유지하려면, 2.56개의 산소원자가 단위포에 첨가되어야 한다. 따라서, 여분으로 첨가된 산소원자들에 의한 변조구조의 발생을 기대할 수 있다. 그러나, 초격자의 회절세기가 강한 것으로보아 금속원자들도 변조구조 형성에 관여하였음을 생각할 수 있다. 복잡한 변조구조로 인하여 완전한 해석은 현재로서는 가능하지 않다. 산소원자의 위치를 좀 더 정확히 알 수 있는 중성자 회절실험이나 국부적인 위치에서의 원자점유율 등을 알 수 있는 EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) 등의 실험을 통한 원자위치에 대한 정보가 더 필요하다. 정확한 원자 구조 및 원자위치를 알 수 없으므로 컴퓨터를 이용한 이미지 전산모사도 현재로서는 가능하지 않다.

입사전자빔하에서 화합물  $(In_{0.36}Zn_{1.09})Ti_2O_{5.64}$ 는 불안정할 것으로 기대된다. 왜냐하면, 전자빔은 시료에 여분의 음전하를 제공하기 때문이다. 전자빔의 입사는 복잡한 변조구조를 좀 더 단순화된 변조구조로 변화시키거나 아예 변조구조가 없는 구조로 그리고 최후에는 결정성을 잃게 한다. 정확한 손상기구를 밝히기는 어렵지만 어떻게 전자빔의 영향으로 변조구조가 이완되는 가를 규명하는 일은 흥미있는 관

심거리이다.

## 참 고 문 헌

- Cowley JR: Elastic-Scattering Theory. In: Buseck PR, Cowley JR, Eyring L ed, High-resolution transmission electron microscopy and associated techniques. pp.109-128, Oxford Univ Press, 1988.
- Nakamura M, Kimizuka N, Mohri T: The phase relations in the  $In_2O_3$ - $Fe_2ZnO_4$ -ZnO system at 1350°C. J Solid Stte Chemisty 86:16-40, 1990.
- Nakamura M, Kimizuka N, Mohri T, Isobe M: The phase relations in the  $In_2O_3$ - $Al_2ZnO_4$ -ZnO system at 1350°C. J Solid Stte Chemisty 105: 535-549, 1993.
- Spence JCH: Experimental high-resolution electron microscopy, Second ed, pp.196-246, Oxford Univ Press, 1988.
- Wyckoff RWG: Crystal Structure. Second ed, Vol. 3, Interscience Publishers, p.297, 1960.

## <국문초록>

Pseudo-brookite 구조의  $MgTi_2O_5$ 와 이와 유사한 구조를 갖는  $(In_{0.36}Zn_{1.09})Ti_2O_{5.64}$ 에 관한 미세구조를 200 kV에서 작동되는 고분해능 투과전자현미경을 사용하여 관찰하였다. 변조구조는  $MgTi_2O_5$ 에서는 발견되지 않았으나,  $(In_{0.36}Zn_{1.09})Ti_2O_{5.64}$ 에서는 복잡한 구조가 발견되었다.  $(In_{0.36}Zn_{1.09})Ti_2O_{5.64}$  구조의 전자회절패턴은  $MgTi_2O_5$ 와 fundamental 회절점들은 유사하나 4가지 형태의 초격자 회절점이 더 존재하였다. 변조구조의 주기는  $[220]$  방향으로 3.63 nm, 0.79 nm, 그리고 0.64 nm를 이루고  $[420]$  방향으로는 0.81 nm를 이룬다. 미세구조 관찰중 전자빔에 의하여 상전이가 야기되어 변조된 구조에서 좀 더 단순화된 변조없는 구조로 가역적으로 전환한다. 가해지는 전자빔에 의한 손상기구는 ledge 구조의 kink에서 void가 형성되어 작은 결정들로 갈라지고 손상이 커지면, 최종적으로 결정성을 잃게 된다.

**FIGURE LEGENDS**

- Fig. 3.** Structure image of  $\text{MgTiO}_5$ , illustrating no modulation with the diffraction pattern of Fig. 1a.
- Fig. 4.** HRTEM image of  $(\text{In}_{0.36}\text{Zn}_{1.09})\text{Ti}_2\text{O}_{5.64}$ , with the diffraction pattern of Fig. 1b. Complicated superlattice structures are seen in the image.
- Fig. 5.** HRTEM image of  $(\text{In}_{0.36}\text{Zn}_{1.09})\text{Ti}_2\text{O}_{5.64}$ , with  $[\bar{1}2\bar{1}]$  zone axis in Fig. 1c).
- Fig. 6.** HRTEM image of  $(\text{In}_{0.36}\text{Zn}_{1.09})\text{Ti}_2\text{O}_{5.64}$ , with  $[001]$  zone axis. The voids have formed at kinks in ledges on the sample surface.
- Fig. 7.** HRTEM image of  $(\text{In}_{0.36}\text{Zn}_{1.09})\text{Ti}_2\text{O}_{5.64}$ , with  $[\bar{1}2\bar{1}]$  zone axis, demonstrating the reversible phase transition between the undamaged modulated structure (below) and the damaged unmodulated structure.

