한국전자현미경학회지 제 29 권 제 4 호 1999
Korean J. Electron Microscopy 29(4), 471~477(1999)

Pyrochlore형 화합물 $In_2(Ti_{1.7}Zn_{0.3})O_{6.7}$과 $In_2(Ti_{1.7}Mg_{0.3})O_{6.7}$에서의 변조구조 관찰

이확주;* 박현민, 조양구, 류 현, 남 산;[1] Y. Bando[2]
한국표준과학연구원 신소재평가센터,
[1]고려대학교 공과대학 재료금속공학부, [2]일본 무기재질연구소

Observations on the Modulated Structure in Pyrochlore-type Compounds, $In_2(Ti_{1.7}Zn_{0.3})O_{6.7}$ and $In_2(Ti_{1.7}Mg_{0.3})O_{6.7}$

Hwack Joo Lee,* Hyun Min Park, Yang Koo Cho,
Hyun Ryu, Sahn Nahm[1] and Y. Bando[2]
New Materials Evaluation Center, Korea Research Institute of Standards and Science,
Taeduk Science Town, P.O. Box 102, Taejon, 305-600, Korea
[1]Division of Materials and Metallurgical Engineering, Korea University, Seoul, 136-701, Korea
[2]National Institute for Research in Inorganic Materials, Tsukuba, Ibaraki, 305 Japan
(Received September 17, 1999)

ABSTRACT

Microstructural observations on the pyrochlore-type $Lu_2Ti_2O_7$ and the similar type of compounds, $In_2(Ti_{1.7}Zn_{0.3})O_{6.7}$ and $In_2(Ti_{1.7}Mg_{0.3})O_{6.7}$ which were made by the isothermal heat-treatment at 1623K for 18 days in Pt tube, were carried out using a top-entry HRTEM working at 200kV. The modulated structures were found in both compounds, however, not in $Lu_2Ti_2O_7$. From the electron diffraction pattern analysis, the modulated superlattices are incommensurate and are 2.69 times of sublattices along [220] direction. The high resolution TEM images have shown that the superlattices consist of alternate superlattices which are composed of two or three sublattices, resulting in the average of 2.7 times of sublattices in accordance with the analysis of electron diffraction patterns. The crystal structures of both compounds are found to quite similar to those of pyrochlore, however the evidence that the cubic axes are slightly deviated from right angle. The modulated structure has gradually changed to the unmodulated structure induced by electron irradiation.

Key words : Pyrochlore, $Lu_2Ti_2O_7$, $In_2(Ti_{1.7}Zn_{0.3})O_{6.7}$, $In_2(Ti_{1.7}Mg_{0.3})O_{6.7}$, Modulated structure, Phase transition, Damage by electron beam

* 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) 868-5321, FAX: (042) 868-5032, E-mail: hjlee@kriss.re.kr
Copyright © 1999 Korean Society of Electron Microscopy

서 론

최근 금속과 세라믹 재료에서의 변조구조에 대한 많은 연구가 활발히 진행되고 있다. 이는 이들 재료가 이들의 존재로 말미암아 특별한 성질, 예를 들면, 초소성이나 높은 탄성율 등을 지니기 때문이다(Amelinckx et al., 1984). 변조구조는 기본구조로부터 원자위치의 변형이나 점유율의 변형으로 생겨난다. 이 구조들은 여러 가지 satellite 회절점들을 만드는 것이 특징이다. 고분해능 TEM은 이러한 변조구조를 연구하는 데에 아주 유용하다. 특히 incommensurate 회절현상을 규명하는 데에 강력한 도구로 등장하고 있다. 이들은 실공간과 역격자공간에서 재료의 아주 작은 부피에 대한 정보를 제공해 주기 때문이다. 특히 기본구조가 알려져 있다면, 고분해능 TEM 영상과 함께 회절패턴의 기하학적인 양상을 이용하여 이들 구조에 대한 자세한 정보를 알아낼 수 있기 때문이다(Cowley, 1988).

삼원계 In_2O_3-TiO_2-ZnO와 In_2O_3-TiO_2-MgO에 대한 1623 K에서의 상연구는 Nakamura et al. (1990, 1993)에 의하여 이루어 졌다. 그들은 잘 알 수 없는 이유에서 pyrochlore 구조(cubic, Fd3m)를 갖는 화합물 $In_2Ti_2O_7$이 0.33 In_2O_3와 0.67 TiO_2에서 형성되지 않음을 밝혔다. 그러나, 작은 량의 ZnO와 MgO의 첨가로 화합물 $In_2(Ti_{1.7}Zn_{0.3})O_{6.7}$와 $In_2(Ti_{1.7}Mg_{0.3})O_{6.7}$가 조성비 0.33 In_2O_3와 0.57 TiO_2, 0.1 ZnO 또는 0.1 MgO에서 형성됨을 밝혔다. 그들은 또한, X-ray 회절패턴의 연구결과 이 화합물은 파이로크로 구조와 아주 유사하나 약간 변형됨과 세기가 약한 미확인된 피크가 존재함을 보고하였다. 본 논문에서는 고분해능 TEM을 사용하여 이 화합물에 대한 미세구조에 대한 고찰을 하고자 한다.

실 험 방 법

화합물은 $In_2(Ti_{1.7}Zn_{0.3})O_{6.7}$에 대하여는 몰비율로 10 In_2O_3와 17 TiO_2, 3ZnO와 $In_2(Ti_{1.7}Mg_{0.3})O_{6.7}$에 대하여는 10 In_2O_3와 17 TiO_2, 3 MgO로 섞어 백금 튜브에 넣어 1623 K에서 18일간 항온 열처리를 하였다. 사용된 실험 방법은 문헌(Nakamura et al., 1990)에 기술되어 있다. 혼합하기 전에 TiO_2는 1373 K에서 공기중에 24시간 가열하였고 MgO는 1273 K에서 공기 중에서 24시간 가열하였다. X-ray 분말회절패턴이 전형적인 파이로크로 구조의 $Lu_2Ti_2O_7$과 유사하므로 $Lu_2Ti_2O_7$ 분말도 참조물질로 함께 제작하였다. 그 화합물은 Lu_2O_3와 TiO_2를 몰비율 1:2로 섞어 백금 도가니에 넣어 온도 1623 K에서 공기중에서 3일간 항온 열처리를 한 후에 상온으로 급히 냉각하였다. 그 다음 결정은 agate mortar에서 분쇄시킨 후, 공기 중에서 3일간 재가열하였다. 화합물은 $Lu_2Ti_2O_7$으로 cubic system (Fd3m; JCPDS card No. 23-0375)으로 판명되었다.

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

실 험 결 과

1. 전자회절 패턴 연구

Fig. 1a)는 $Lu_2Ti_2O_7$의 [001] 정대축의 회절패턴을 나타낸다. 파이로크로 구조에서는 초격자회절 점들이 존재하지 않음을 알 수 있다. 그러나 Fig. 1b)의 $In_2(Ti_{1.7}Mg_{0.3})O_{6.7}$에서는 화살표로 나타낸 바와 같이 많은 초격자 회절패턴이 나타나 있다. 이 화합물의 정확한 구조는 알려져 있지 않다. 그러나, 이 두 결정의 sublattice는 유사한 패턴을 보이므로 $In_2(Ti_{1.7}Mg_{0.3})O_{6.7}$의 결정구조를 $Lu_2Ti_2O_7$와 유사한 pseudo-cubic으로 잡아 유사한 회절점은 같은 지수로 나타내어 두 구조를 비교이해하는 데 도움이 되도록 하였다. 그러면, $In_2(Ti_{1.7}Mg_{0.3})O_{6.7}$에서 [110] 방향으로 변조 회절점들이 나타나고 정방정의 축은 약간 변형되어 86°를 이룬다. 이 패턴에서 구한 격자상수는 다소 확장된 1.034 nm이다. Fig. 2와 3은 각각 [011] 정대축과 [$\bar{1}$12] 정대축의 회절패턴을 나타낸다. Fig. 1에서의 비교와 마찬가지로 pyrochlore 구조의 $Lu_2Ti_2O_7$에서는 초격자 회절점들이 존재하지 않으나, $In_2(Ti_{1.7}Zn_{0.3})O_{6.7}$와 $In_2(Ti_{1.7}Mg_{0.3})O_{6.7}$화합물에서는 [110] 방향으로 초격자 회절점이 나타나고 Fig. 1b), Fig. 2b), Fig. 2c) 그리고

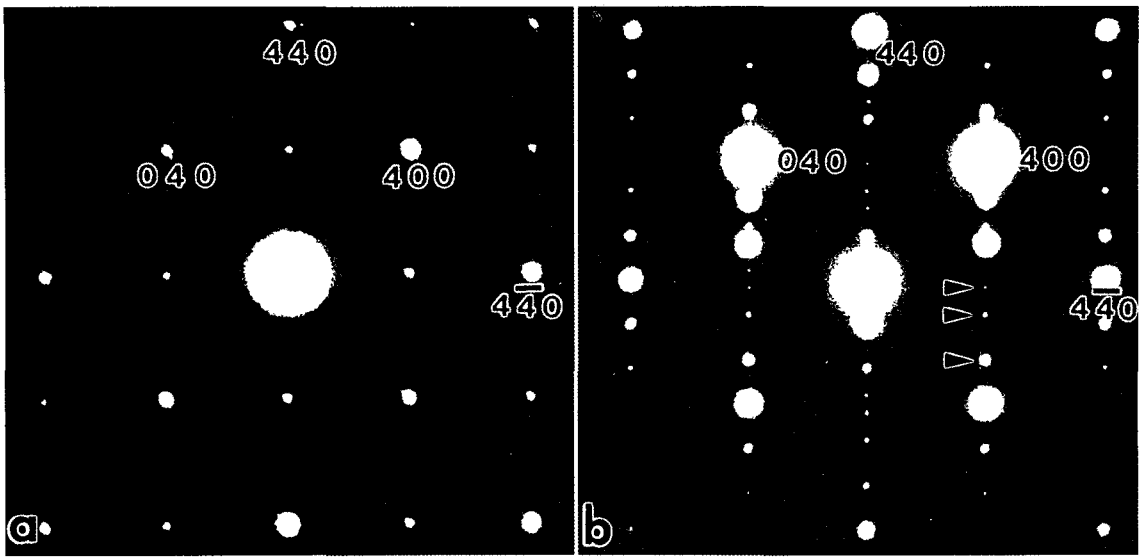

Fig. 1. Electron diffraction patterns of a) $Lu_2Ti_2O_7$, b) $In_2(Ti_{1.7}Mg_{0.3})O_{6.7}$ with [001] zone axis. Superlattice reflections are observed in b).

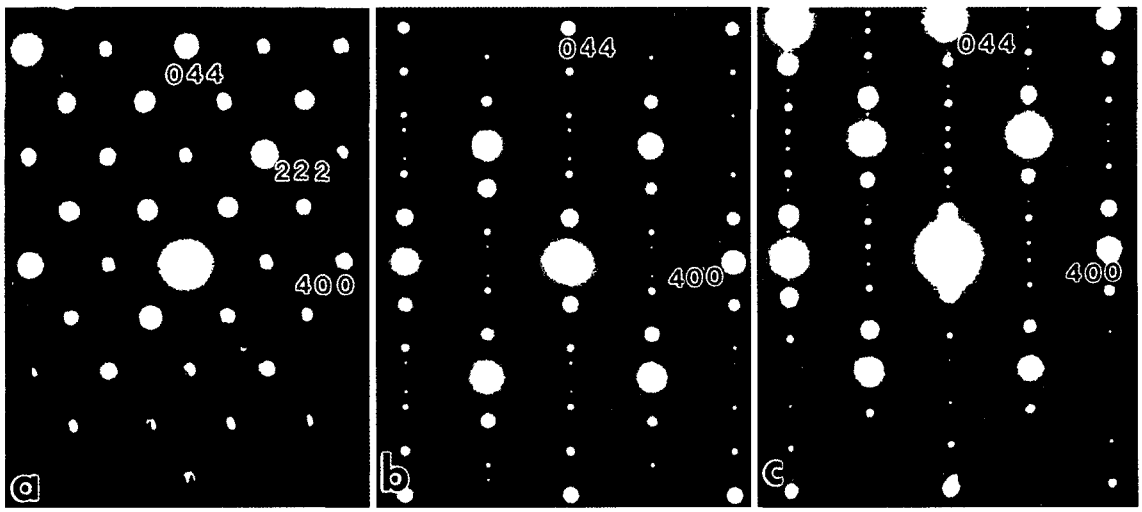

Fig. 2. Electron diffraction patterns of a) $Lu_2Ti_2O_7$, b) $In_2(Ti_{1.7}Zn_{0.3})O_{6.7}$, and c) $In_2(Ti_{1.7}Mg_{0.3})O_{6.7}$ with [011] zone axis showing the superlattice reflections in b) and c).

Fig. 3b)와 Fig. 3c)에서 같은 형태의 회절패턴을 보여준다. 이와 같은 현상은 Mg 원자와 Zn 원자가 화학적으로 유사한 성질을 갖고 있는 것으로부터 기대할 수 있는 것으로 이 두 화합물은 같은 구조를 이루며 같은 방향으로 같은 형태의 변조구조를 형성하고 있음을 보여주고 있다. 특히, 정대축을 달리한 회절패턴에서의 관찰에서도 두 화합물 모두 [110] 방향으로만 같은 형태의 초격자 회절점을 보임을 보아 변조구조는 [110] 방향에만 존재함을 알 수 있다. 이 변조구조는 sublattice [220]를 기준으로 구한 초격자 회절점의 위

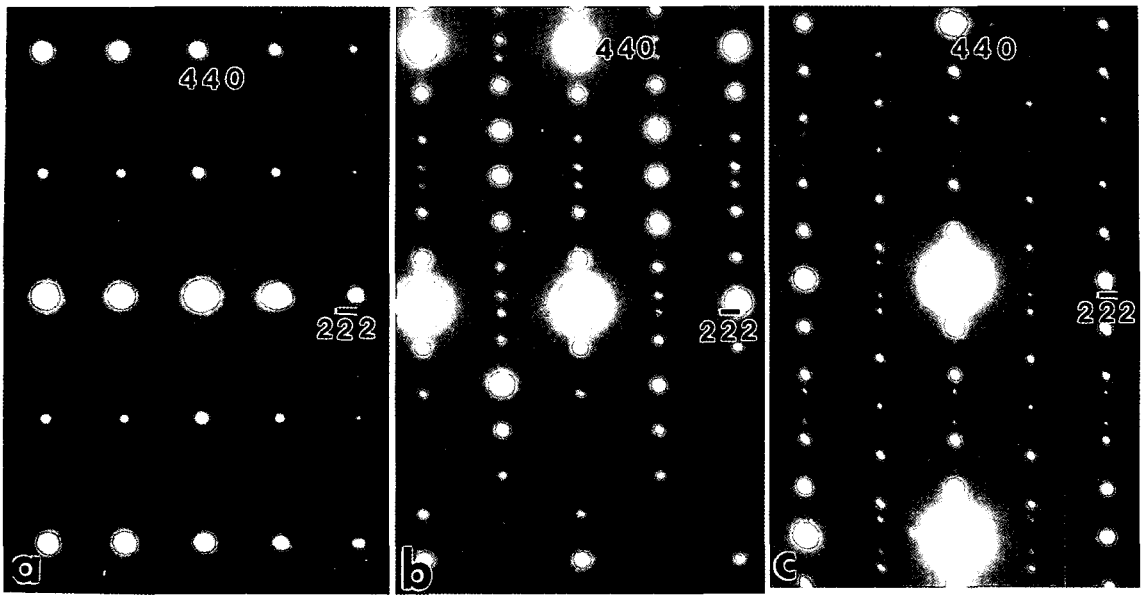

Fig. 3. Electron diffraction patterns of a) $Lu_2Ti_2O_7$, b) $In_2(Ti_{1.7}Zn_{0.3})O_{6.7}$, and c) $In_2(Ti_{1.7}Mg_{0.3})O_{6.7}$ with $[\bar{1}12]$ zone axis showing the superlattice reflections in b) and c) along [220] direction.

Table 1. Periodicities for the modulated structure of $In_2(Ti_{1.7}Zn_{0.3})O_{6.7}$ and $In_2(Ti_{1.7}Mg_{0.3})O_{6.7}$ in the direction of [220].

$In_2(Ti_{1.7}Zn_{0.3})O_{6.7}$	2.73 (0.967 nm)
$In_2(Ti_{1.7}Mg_{0.3})O_{6.7}$	2.69 (0.953 nm)

치와 그 주기를 표 1에 나타냈다. 이들은 sublattice [220]의 약 2.7배를 이루며 그 주기는 0.96 nm을 이룸을 보여준다.

2. 고분해능 TEM 영상연구

회절패턴에서 유도된 변조구조의 주기는 고분해능 TEM 영상으로 확인할 수 있다. Fig. 4는 pyrochlore 구조의 $Lu_2Ti_2O_7$에서 Fig. 3a)의 회절패턴을 이용하여 얻은 영상이다. 전자회절 패턴에서 보듯이 이 영상에는 어떠한 변조구조도 관찰되지 않는다. Fig. 5는 $In_2(Ti_{1.7}Zn_{0.3})O_{6.7}$시료에서 Fig. 3b)의 회절패턴을 이용하여 얻은 고분해능 격자영상을 보여준다. 변조구조가 영상의 수평선 방향으로 나타나 있다. 초격자 구조는 그림에 화살표로 나타낸 바와 같이 [220]의 sublattice의 2배와 또는 3배의 구조가 조합을 이룬 것으로 평균적으로 2.7배를 이루어 전자회절 패턴에서 얻은 값과 잘 일치하고 있다. Fig. 6은 $In_2(Ti_{1.7}Zn_{0.3})O_{6.7}$시료에서 Fig. 2b)의 회절패턴을 이용하여 얻은 고분해능 격자영상을 보여준다. 변조구조는 [110] 방향으로 형성되어 있으며 초격자 구조는 그림에서 나타낸 바와 같이 [220] sublattice의 2배 또는 3배의 구조가 혼합되어 평

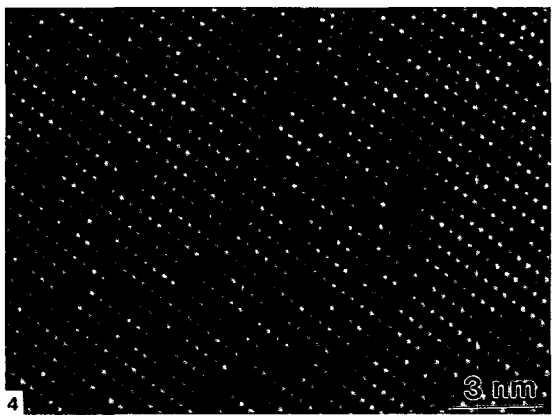

Fig. 4. HRTEM image of $Lu_2Ti_2O_7$, with the diffraction pattern of Fig. 3a), demonstrating no modulations.

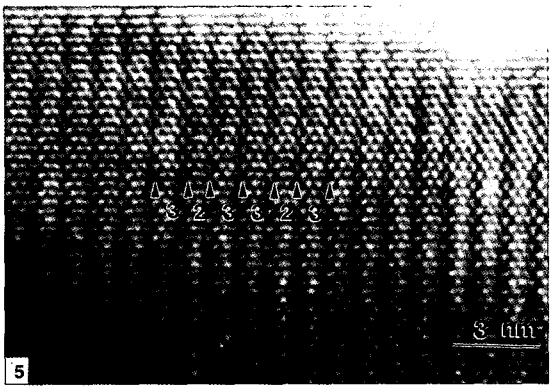

Fig. 5. HRTEM image of $In_2(Ti_{1.7}Zn_{0.3})O_{6.7}$, with [$\bar{1}$12] zone axis showing the superlattice structures along [220] direction.

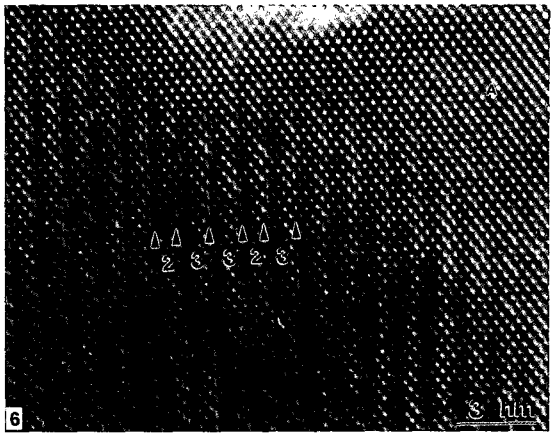

Fig. 6. HRTEM image of $In_2(Ti_{1.7}Mg_{0.3})O_{6.7}$, with [011] zone axis. Superlattices are observed along [220] direction with the combination of 2 or 3 sublattices.

균 2.69배를 이루어 역시 회절패턴에서의 결과와 잘 일치하고 있다.

3. 관찰중의 시료의 손상과 상전이

관찰중에 시료는 전자빔에 불안정하여 회절패턴과 영상에 변화를 일으킨다. Fig. 7은 [111] 정대축을 갖는 $Lu_2Ti_2O_7$의 전자회절패턴 (Fig. 7a))과 $In_2(Ti_{1.7}Zn_{0.3})O_{6.7}$의 회절패턴을 나타낸다(Fig. 7b)와 7c)). 기대한 대로 $Lu_2Ti_2O_7$화합물에는 초격자 회절점이 존재하지 않는다. 그러나, $In_2(Ti_{1.7}Zn_{0.3})O_{6.7}$의 구조에서는 전자빔에 의한 손상을 입기 전에는 [110] 방향으로 초격자 회절점을 보여주고 있다(Fig. 7b)). 전자 빔에 의한 손상이 진행됨에 따라 점차적으로 변조구조는 사라지고 최종적으로 Fig. 7c)와 같이 변조구조가 존재하지 않는 구조로 전이된다. Fig. 6에서 "A"로 표시된 영역이 전자빔에 의하여 생겨난 변조구조가 없는 구조로 관찰이 진행됨에 따라 아래부분으로 반응이 진행된다. 이는 pyrochlore 구조와 아주 유사하나 Fig. 8의 $(In_{0.36}Mg_{1.09})Ti_2O_{5.64}$시료에서 [001] 정대축의 회절패턴에서 나타난 입방정 축은 약간 뒤틀려서 86°를 유지하는 구조가 관찰된다. 이는 Fig. 1에서 변조된 구조가 입방

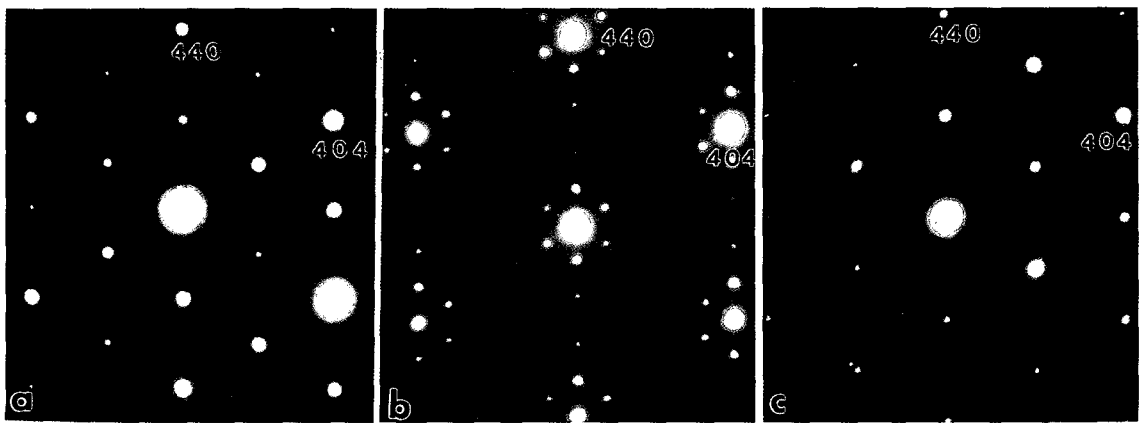

Fig. 7. Electron diffraction patterns of a) $Lu_2Ti_2O_7$, b) $In_2(Ti_{1.7}Zn_{0.3})O_{6.7}$, before electron irradiation damage and c) $In_2(Ti_{1.7}Zn_{0.3})O_{6.7}$, after damage with [111] zone axis. The electron irradiation relaxes the structure to be unmodulated.

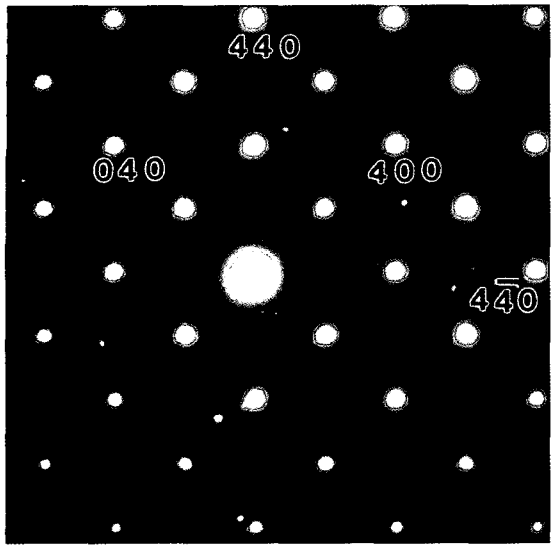

Fig. 8. Electron diffraction patterns of $In_2(Ti_{1.7}Mg_{0.3})O_{6.7}$ after phase transition due to the electron irradiation damage. The electron beam is parallel to [001] direction.

정에서 약간 뒤틀린 구조를 보이므로, 생겨난 구조는 변조구조에서 단지 변조구조가 없어진 구조로 전이된 것으로 추측된다. 이때 상전이는 비가역적으로 일어난다. pseudo-brookite 형 $(In_{0.36}Zn_{1.09})Ti_2O_{5.64}$에서 전자빔에 의해 유도된 상전이가 가역적으로 일어나는 반면(Lee et al., 1999), 이 시료에서는 일단 변조구조가 없는 구조로 변형되면, 이어서 전자빔에 의한 결정성 손실을 겪게 된다.

전자빔에 의한 손상은 여러 가지 방법으로 일어난다. 이때의 반응속도는 입사전자빔의 세기에 많이 의존하고 시료표면에서의 표면 상태에 크게 의존한다. 표면의 계단식 구조에서 입사 전자 빔에 의한 스퍼터링이 일어나면, kink부근에 void가 형성되어 이것이 점차적으로 크게 성장한다. 손상이 계속되면, 결정은 여러개의 작은 결정으로 부서지고 이들은 회전되고 변형되다가 최종에는 결정성을 잃게 된다. 만약, 표면에서의 kink밀도가 높으면, 손상은 빠르게 진행되어 관찰할 수가 없게 된다. 최적 전자빔의 세기를 작게하고 좋은 표면조건에서는 위와 같은 관찰이 가능하나 30분이내에 관찰을 끝내야 한다(Spence, 1988).

토 의

Pyrochlore 구조는 단위포내에 88개의 원자를 갖고 있는 데, 이중 16개의 In 원자, 16개의 Ti 원자와 56개의 산소원자들로 이루어져 있다(Wyckoff, 1960). 여기서 In은 3가의 양이온이고 Ti는 4가의 양이온이다. 화합물, $In_2(Ti_{1.7}Zn_{0.3})O_{6.7}$와 $In_2(Ti_{1.7}Mg_{0.3})O_{6.7}$는 4 가인 Ti 대신에 2가 원소인 Zn과 Mg를 각각 2.3개 첨가하여 형성된다. 따라서, 전하의 중립성을 유지하기 위하여 2.4 개의 산소원자가 단위포에서 제거되어야 한다. 결국 단위포 내에는 산소원자가 부족한 구조가 된다.

따라서, 산소 원자의 vancancy의 규칙화가 이 화합물에서는 쉽게 이루어 질 수 있게 된다. 본 실험의 결과 이와같은 산소원자의 vancancy는 [220] 방향을 따라 일어나고 있음을 보여주고 있다. 본 실험에서 얻은 전자회절패턴의 초격자의 회절세기가 강한 것으로 보아 이 화합물은 산소 원자의 vancancy의 규칙화 뿐만 아니라 양이온 원자의 변위가 또한 간여된 것으로 짐작된다. 복잡한 구조로 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 원자구조 및 원자위치를 알 수 없으므로 컴퓨터를 이용한 이미지 전산모사도 현재로서는 가능하지 않다.

입사전자 빔하에서 화합물 $In_2(Ti_{1.7}Zn_{0.3})O_{6.7}$와 $In_2(Ti_{1.7}Mg_{0.3})O_{6.7}$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 앞으로의 연구대상이다.

참 고 문 헌

Amelinckx J, Landuty van, Tendeloo G van: Modulated Struc-

ture Materials. In: T. Tsakalakos ed., Martinus Nijhoff Publisher, p. 183, 1984.

Cowley JR: Elastic-scattering Theory. In: Buseck P.R, J.R. Cowley, L. Eyring ed., High-resolution transmission electron microscopy and associated techniques, Oxford Univ. Press, chap. 4, pp. 109-128, 1988.

Lee HJ, Park HM, Cho YK, Ryu H, Nahm S, Bando Y: HRTEM observations on the Modulated Structure in Pseudo-brookite-type Compound, $(In_{0.36}Zn_{1.09})Ti_2O_{5.64}$, Korean Society of Electron Microscopy, 29, pp. 95-103, 1999.

Nakamura M, Kimizuka N, Mohri T: The phase relations in the In_2O_3- Fe_2ZnO_4-ZnO system at 1350°C, J. Solid Stste Chemisty, 86, pp. 16-40, 1990.

Nakamura M, Kimizuka N, Mohri T, Isobe M: The phase relations in the In_2O_3-$A_{l2}ZnO_4$-ZnO system at 1350°C, J Solid Stste Chemisty, 105, pp. 535-549, 1993.

Spence JCH: Experimental high-resolution electron microscopy, second ed., Oxford Univ. Press, chap. 6, 1988.

Wyckoff RWG: Crystal Structure, second ed., Vol. 3, Interscience Publishers, p. 440, 1960.

<국문초록>

Pyrochlore 구조를 갖는 $Lu_2Ti_2O_7$와 그와 유사한 구조를 갖는 화합물, $In_2(Ti_{1.7}Zn_{0.3})O_{6.7}$와 $In_2(Ti_{1.7}Mg_{0.3})O_{6.7}$에 대한 미세구조 관찰을 200 kV에서 작동되는 HRTEM을 이용하여 관찰하였다. 두 화합물에서는 변조구조가 관찰되었으나 pyrochlore 구조인 $Lu_2Ti_2O_7$에서는 관찰되지 않았다. 전자회절패턴 분석에서는 변조구조는 incommensurate이고 [220] 방향으로 sublattice의 2.69배로 그 주기가 0.953 nm인 초격자가 관찰되었다. 고분해능 격자상에서는 sublattice의 2배 또는 3배의 초격자들로 조합되어 평균적으로 2.7배로 그 주기가 0.967 nm가 되는 초격자상이 관찰되었다. 두 화합물의 결정구조는 입방정 pyrochlore 구조와 아주 유사하나 입방정 축은 90°에서 약간 벗어난 구조를 갖는다. 변조구조는 전자빔에 의하여 점차적으로 변조구조가 없는 구조로 비가역적으로 변환된다.