

## 세차전자회절을 이용한 BaTiO<sub>3</sub> 나노 결정의 구조분석

송 경, 김윤중, 권기현, 김진규\*, 문선민<sup>1</sup>, 조남희<sup>1</sup>  
한국기초과학지원연구원 전자현미경연구부, <sup>1</sup>인하대학교 신소재공학부

### Structure Determination of Nano-crystalline, BaTiO<sub>3</sub>, using Precession Electron Diffraction

Kyung Song, Youn-Joong Kim, Kihyun Kwon, Jin-Gyu Kim\*,  
Sun-Min Moon<sup>1</sup> and Nam-Hee Cho<sup>1</sup>

Division of Electron Microscopic Research, Korea Basic Science Institute, Daejeon 350-333, Korea

<sup>1</sup>Department of Materials Science and Engineering, Inha University, Incheon 402-751, Korea

(Received November 24, 2009; Accepted December 24, 2009)

#### ABSTRACT

The crystal structure of nano-crystalline, BaTiO<sub>3</sub>, with the average particle size of 100 nm was investigated using electron diffraction techniques. We characterized the precession electron diffraction system and then carried out the structure determination using precession electron diffraction and conventional selected area electron diffraction. As a result, it was revealed that BaTiO<sub>3</sub> nano-crystalline exist as a mixture of tetragonal structure and cubic structure by precession electron diffraction technique. In addition, it could be turned out that BaTiO<sub>3</sub> nano-crystalline is a core-shell structure consisted of a tetragonal phased core and a cubic phased surface layer by theoretical calculation. The thickness of the cubic surface layer was approximately 8.5 nm and the lattice parameters of cubic and tetragonal phases were  $a=3.999 \text{ \AA}$  and  $a=3.999 \text{ \AA}$ ,  $c=4.022 \text{ \AA}$ , respectively. Finally, it is expected that precession electron diffraction is more useful technique for structure determination of complicated nano-crystalline materials because of its higher spatial resolution and minimization of dynamical scattering effect.

**Keywords** : BaTiO<sub>3</sub>, Nano-crystalline, Core-shell structure, Precession electron diffraction

#### 서 론

Perovskite 구조를 가지는 BaTiO<sub>3</sub>는 온도에 따라 능면정계, 직방정계, 정방정계, 입방정계의 4종류의 결정구조를 가진다. 고온에서는 입방정계의 구조를 가지고 상온에서는 정방정계의 결정구조를 가지며, 입방정계와 정방정계 간의 상변화는 대략 132°C 이하에서 일어난다(Forsbergh, 1949; Shirane et al., 1957). 이러한 BaTiO<sub>3</sub>은 적층 세라믹 콘덴서

(multi-layered ceramic capacitor, MLCC), 적외선 검출기 (infrared detector), 써미스터 (thermistor), 트랜듀서 (transducer), 기타 전기 광학 소자 같은 다양한 재료의 응용에 널리 사용되고 있다(Knoshita & Yamaji, 1976; Arlt et al., 1985). 특히 강유전성을 나타내는 정방정계 나노입자의 경우에는 MLCC와 같은 전기 광학소자에 원재료로 유용되고 있다. 최근 이런 전기광학소자의 소형화를 위해 MLCC의 크기를 줄이는 기술의 개발이 가속화됨에 따라 MLCC안의 유전층의 두께가 1 μm 이하로 줄어들었으며, 향후 0.5 μm 이하로 줄어들 것으

\* Correspondence should be addressed to Mr. Jin-Gyu Kim, Division of Electron Microscopic Research, Korea Basic Science Institute, 52 Eoeun-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-333, Korea. Ph.: (042) 865-3961, Fax: (042) 865-3939, E-mail: jjintta@kbsi.re.kr

로 기대되고 있기 때문에 이를 위해서는 MLCC의 재료인 BaTiO<sub>3</sub> 물질의 크기가 수백 nm에서 수십 nm 크기로 감소되어야 한다(Wada et al., 2003a, b).

그러나 BaTiO<sub>3</sub>의 결정크기가 1 μm 이하로 감소하게 되면 유전상수가 감소하는 문제가 발생하며, 이것은 합성된 BaTiO<sub>3</sub> 나노분말내에 존재하는 불순물과 관계가 된다고 알려져 있다. 또한 최근에는 BaTiO<sub>3</sub> 나노분말의 크기에 따른 유전상수의 연구결과, 입자의 크기가 400 nm에서 70 nm으로 감소하면 유전상수 값은 3,000에서 15,000으로 증가하며, 70 nm에서 30 nm 입자크기에서는 오히려 15,000에서 400으로 유전상수 값이 급속히 감소한다고 보고되었다(Wada et al., 2003b). 이와 더불어 BaTiO<sub>3</sub>의 입자크기를 1 μm 이하로 감소시키면 상온에서도 입방정계 구조를 나타내는 상변화가 일어나며(Uchino et al., 1989), 이러한 상변화도 BaTiO<sub>3</sub>의 특성에 영향을 미치기 때문에 최근에는 BaTiO<sub>3</sub> 나노입자의 크기에 따른 구조 및 특성 분석에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 일반적으로 나노분말의 결정구조분석에는 X-ray 회절, 중성자 회절, 그리고 Raman scattering이 널리 이용되고 있다. X-ray 회절의 경우 나노입자의 평균적인 대칭성을 알 수 있으며, Raman scattering의 경우 극부적인 부분에서의 결정구조를 알 수 있기 때문에 BaTiO<sub>3</sub> 나노분말의 경우에도 X-ray 회절과 Raman scattering을 이용하여 결정구조 및 특성에 대한 분석이 이루어지고 있다(Begg et al., 1994; Takeuchi et al., 1994; Kim et al., 2004).

그러나, X-ray 또는 중성자 회절의 경우에는 나노 결정체에 대한 회절강도 신호가 매우 약하고, 피크 겹침이 일어나는 등의 제한으로 입자크기가 1 μm 이하의 나노분말 BaTiO<sub>3</sub>에 대한 구조해석은 여전히 어려운 문제로 남아있다. 이러한 문제를 해결하기 위한 투과전자현미경(transmission electron microscope, TEM)을 이용한 고분해능 이미지 기법과 전자 회절법은 나노입자의 구조분석법의 대안이 될 수 있다. 최근에는 고분해능 이미지 기법을 이용하여 정방정계와 입방정계의 core-shell 구조를 갖는 100 nm 이하의 BaTiO<sub>3</sub>의 결정의 구조분석 연구결과가 보고된 바 있다(Moon et al., 2007). 그러나 고분해능 이미지 기법은 매우 강한 전자빔을 시료에 조사하기 때문에 전자빔에 의한 시료의 손상을 야기시킬 수 있으며, 시료의 두께 및 렌즈수차로 인해서 정량분석에 많은 어려움이 수반된다. 이에 반해서, 전자 회절법은 매우 약한 빔을 사용하더라도 X-ray에 의한 산란강도에 비해 매우 강한 산란강도를 획득할 수 있기 때문에 시료의 손상을 무시할 수 있으며, 각각의 나노입자를 단결정으로 취급할 수 있기 때문에 분말회절과 달리 피크 겹침을 피할 수 있다는 장점이 있다. 하지만, TEM을 이용한 전자회절도형은 전자회절의 동력학적 특성에 의한 이중회절과 비탄성산란에 의한 전자빔의 흡수 등에 의한 영향으로 정량적인 결정구조 분석이 쉽지 않다는 단점이 있다. 이러한 단점을 최소화하

기 위해 다중산란을 최대한 억제시킬 수 있는 세차전자회절법이 최근에 개발되어 전자회절을 이용한 구조분석에 활용이 되고 있다(Vincent & Bird, 1986; Vincent & Midgley, 1994).

본 연구에서는 한국기초과학지원연구원에 설치 및 보유하고 있는 세차전자회절(precession electron diffraction, PED) 장치를 이용하여 BaTiO<sub>3</sub>의 나노 분말의 구조 분석을 수행하였다.

## 재료 및 방법

본 연구에 사용된 BaTiO<sub>3</sub>는 수열반응합성에 의해 제조되었고, 분말의 평균 크기는 100 nm이다. 결정구조분석을 위한 전자회절은 200 kV TEM (JEM 2100F, Jeol Ltd)와 동일한 장비에 설치된 세차전자회절 장치(Spinning Star, Nano-MEGAS)를 이용하였다. 각각의 회절자료는 2 k CCD 카메라(USC1000, Gatan)를 이용하여 획득하였다. BaTiO<sub>3</sub> 나노입자의 구조 분석을 위한 전자회절은 제한시야 회절(selected area electron diffraction, SAED)과 PED법을 이용하였으며, 동일한 나노입자로부터 획득하여 비교 분석하였다. 또한 나노 결정체의 회절도형 관찰시 생길 수 있는 카본 지지막의 영향을 최소화하기 위해 합성된 나노입자는 ultra-thin 카본 지지막에 분산하였고 가장 작은 10 μm 제한시야 조리개를 이용하였다. 회절자료의 정량분석을 위해 Au 내부 표준시료를 이용하여 카메라 상수 및 세차 각도를 보정하였다.

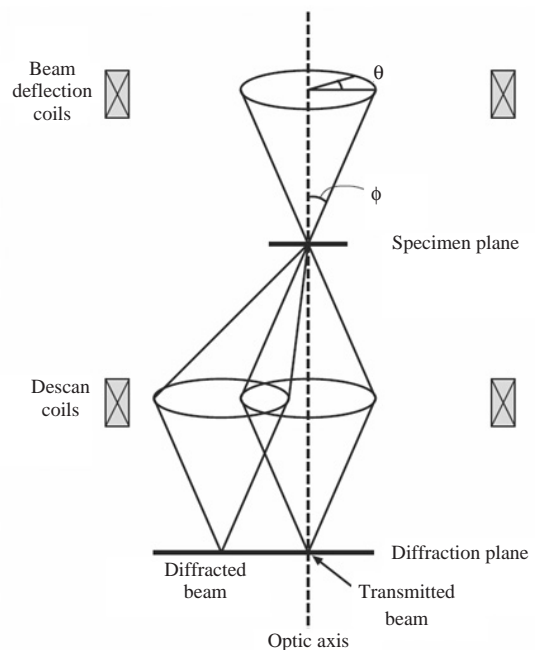
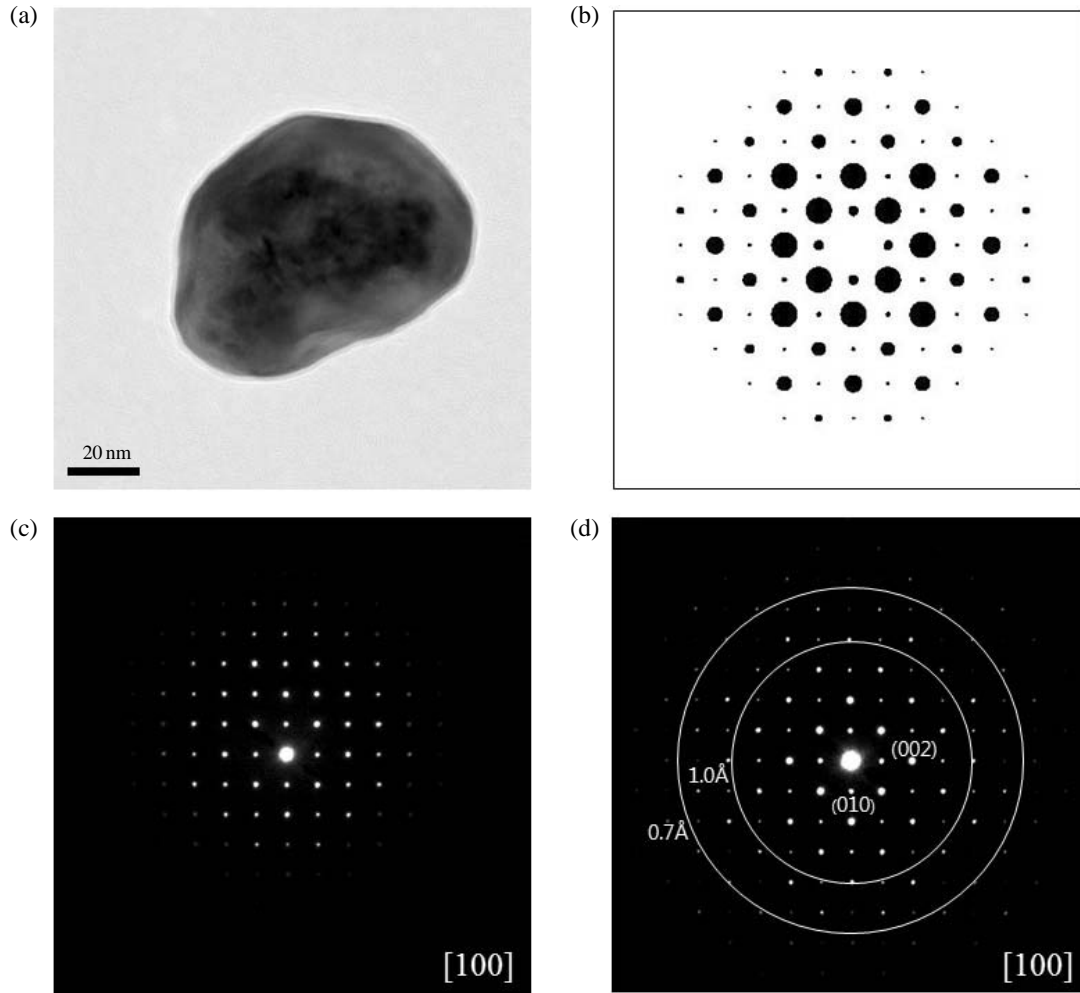


Fig. 1. The schematic diagram of precession electron diffraction.



**Fig. 2.** (a) Bright field image, (b) simulated kinematical electron diffraction pattern, (c) SAED pattern, and (d) PED pattern along the [100] zone axis of the BaTiO<sub>3</sub> nano-particle.

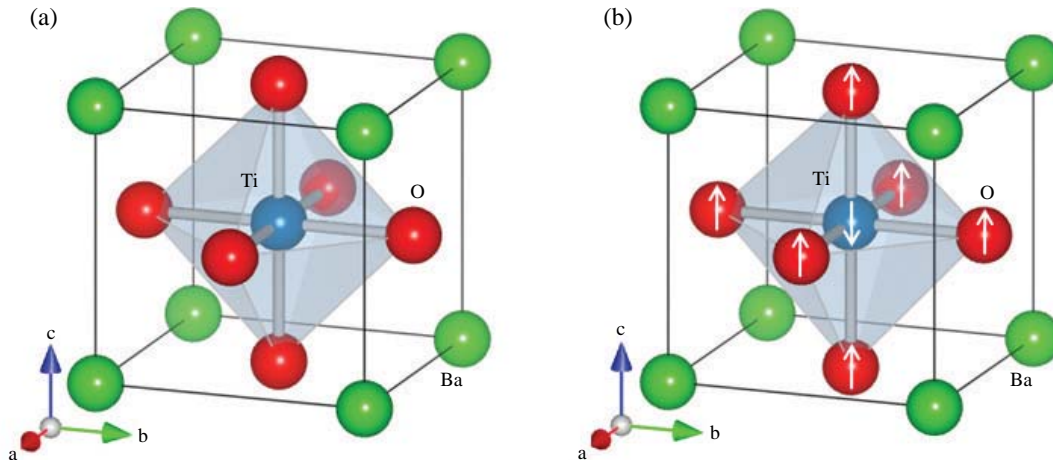
제한시야회절과 세차전자회절자료의 전산모사를 위해 E-map (AnaliTEX) 프로그램을 사용하였고, 회절자료의 분석은 ELD 프로그램 (Zou et al., 1993)을 이용하여 수행하였다.

### 결과 및 고찰

Fig. 1에는 PED의 개념도를 나타내었다. PED에서는 입사 빔은 시료에 도달하기 전에 편향 코일 (beam deflection coil 또는 scan coil)에 의하여  $\phi$  (precession angle) 각도만큼 정대 축에서 벗어나게 기울여진 상태에서 순차적인 세차운동을 하여  $\theta=2\pi$ 의 빔 궤적을 형성하며 시료에 도달한다. 시료를 통과한 후 회절된 빔의 궤적은 정대축 패턴을 보정하기 위하여 시료 아래에 위치한 편향 코일 (descan coil)에 의해서 후방 초점면 (diffraction plane)에 광축과 일치하는 정대축을

가진 회절도형을 결상하게 된다. 이러한 원리로  $\phi$  각도만큼 광축에서 벗어난 궤적을 가지는 입사빔이 시편과의 상호작용을 통해 일어나는 전자회절은 시편의 두께에 덜 민감해 지고, 정대축에 비해 Bragg 산란에 의해 여기되는 회절점들의 수가 훨씬 줄어들기 때문에 다중 산란의 확률이 감소되어 준운동학적 (quasi-kinematical) 산란강도를 얻을 수 있다는 장점이 있다. 또한 PED는 일반적인 SAED에 비해 고차 회절점을 획득할 수 있어 전자회절의 공간 분해능을 증가할 수 있으며, 정확한 정대축을 위한 세밀한 조정 없이 약 3° 정도 어긋난 정대축에 대해서도 완벽하게 대칭적인 전자 회절을 획득할 수 있는 장점이 있다 (Avilov et al., 2007).

일반적으로 precession angle이 클수록 이중 회절의 효과가 억제되고, 전자회절의 분해능이 증가된다. 그러나 시편의 두께 및 결정 구조에 따라 precession angle이 너무 큰 경우, ZOLZ (zero order Laue zone)의 회절점과 HOLZ (high order Laue zone)의 회절점이 중첩이 되기 때문에 적당한 preces-



**Fig. 3.** Crystal structures of (a) cubic and (b) tetragonal  $\text{BaTiO}_3$ . The green, blue, and red spheres denote Ba, Ti, and O atoms, respectively. The arrows in (b) indicate the direction of displacements for Ti and O atoms with respect to the Ba atom.

**Table 1.** The calculation of pixel distance difference ( $\Delta R$ ) corresponded to the d-spacing of cubic and tetragonal  $\text{BaTiO}_3$  crystal for the 150 mm and 200 mm of camera lengths

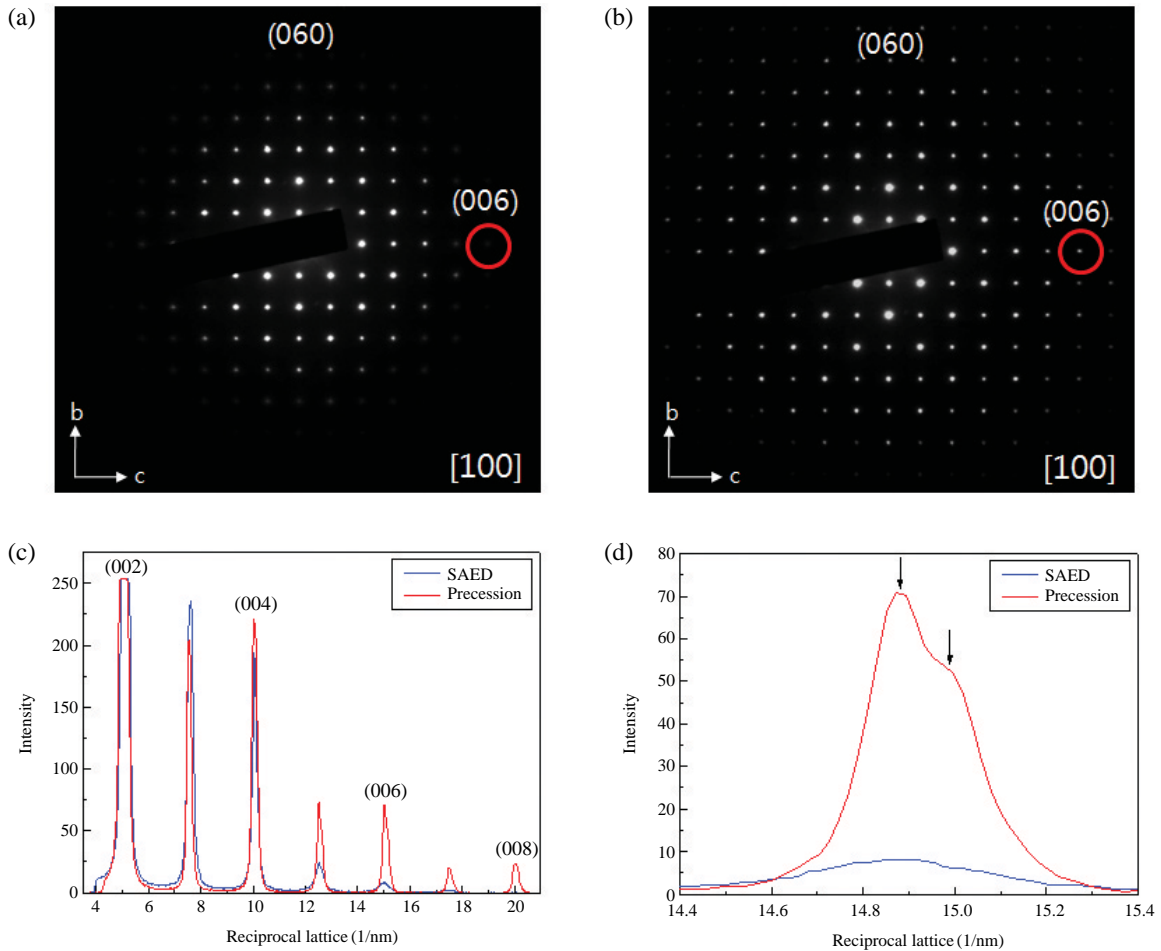
Cubic				Tetragonal				d-spacing and pixel distance difference			
h	k	l	d (Å)	h	k	l	d (Å)	$\Delta d$ (Å)	$\Delta R$ (pixel) CL 150 mm	$\Delta R$ (pixel) CL 200 mm	
0	0	2	1.9995	0	0	2	2.0168	0.0173	1.7	2.1	
0	0	4	0.9998	0	0	4	1.0084	0.0086	3.3	4.1	
0	0	6	0.6665	0	0	6	0.6723	0.0058	5.0	6.2	
0	0	8	0.4999	0	0	8	0.5042	0.0043	6.6	8.2	
0	0	10	0.3999	0	0	10	0.4034	0.0035	8.4	10.5	

sion angle의 적용이 필요하며, 이는 중요한 실험 인자가 된다. 본 실험에서는 Au 표준 시료를 이용하여 집속렌즈와 회절도형의 distortion을 보정한 후, SCAN 모드에서 각각의 precession ring을 획득하여 precession angle을 계산하여 보정을 수행하였고, DESCAN 모드에서 동일하게 precession 정대축 회절도형을 획득하여 회절 빔의 distortion이 발생하지 않는 범위를 고려하였을 때, 약  $3^\circ$  까지 PED를 이용할 수 있음을 확인하였다.

Fig. 2에는 약 100 nm 크기의  $\text{BaTiO}_3$  나노입자의 TEM 이미지와 전자회절도형을 나타내었다. Fig. 2(b)는 전산모사를 통해 얻은  $\text{BaTiO}_3$  나노입자의 운동학적 회절도형이다. Fig. 2(c)에 나타낸 SAED 회절도형은 약  $1.0 \text{ \AA}$  정도의 분해능의 구현이 가능하며, 대칭적인 회절도형을 얻기가 쉽지 않다. 이와 달리 Fig. 2(d)와 같이  $2.5^\circ$ 의 precession angle에서 획득한 PED의 회절도형은 회절 분해능  $0.7 \text{ \AA}$  이하까지 구현이 가능하며, 거의 대칭적인 강도를 가진 회절점들의 분포를 볼 수 있다. 각각의 회절도형은 전산모사에 의한 회절도형과 비교해 볼 때, 일반적인 SAED의 경우에는 다중산란의 효과로 인해 회절점 간의 강도차이를 거의 볼 수 없으나, PED의 경우에는 (002) 회절점과 (010) 회절점의 강도 차이를 확인할 수 있었다.

Fig. 3에는 일반적으로 잘 알려져 있는  $\text{BaTiO}_3$ 의 입방정계와 정방정계에 대한 결정구조를 나타내었다. 입방정계의 격자상수는  $a=3.999 \text{ \AA}$ 이고, 공간군은  $\text{Pm-3m}$  (#99)이다 (ICSD No. 27971). 또한 정방정계의 격자상수는  $a=3.9945 \text{ \AA}$ 와  $c=4.0335 \text{ \AA}$ 이고, 공간군은  $\text{P4mm}$  (#221)로 알려져 있다 (ICSD No. 23759). 정방정계의  $\text{BaTiO}_3$  결정구조는 입방정계의 결정구조에서 c-축의 격자 상수가 증가함에 따라 Ba 원자에 대해 Ti 원자와 O 원자가 c-축 방향으로 변위가 발생하여 약간 뒤튼린 정팔면체 배위를 형성하고 있다. 이런 이유로 입방정계와 정방정계의 혼합구조 여부를 파악하기 위해서는 불규칙하게 분산되어 있는 나노입자들 중 [100] 방향에 가까운 나노입자를 선택하여 정확히 정대축을 맞추어야 하는 어려움이 수반되며, 정방정계의 tetragonality ( $c/a$ )은 1.0087로 매우 작은 값을 가지기 때문에 입방정계의 (00l)과 정방정계의 (00l)의 회절점의 분리 여부를 관찰하기 위해서는 회절분해능을 고려하여 적절한 카메라 길이 (L)의 선택이 필수적이다.

Table 1은  $\text{BaTiO}_3$  나노입자에 대해 입방정계와 정방정계의 혼합 구조의 여부를 파악하기 위해 본 연구에 사용된 TEM 장비의 카메라 길이 (L)에 따른 회절점의 분리 여부를 나타내었다.  $\Delta d$ 는 입방정계와 정방정계 구조에서의 (00l) 면



**Fig. 4.** Electron diffraction patterns of [100] zone axis of the BaTiO<sub>3</sub> nano-particle; (a) SAED pattern, (b) PED pattern. (c) Intensity profile of the (00*l*) reflections and (d) (006) reflections from SAED and PED patterns, respectively.

간거리간의 차이이며, ΔR은 획득한 회절도형에 나타나는 입방정계와 정방정계의 (00*l*) 회절점에 대한 회절점의 분리 정도를 픽셀거리로 계산한 결과이다. ΔR에 대한 계산의 정확도를 확보하기 위해 본 실험에 앞서서 표준시료를 이용하여 각각의 회절자료에 대해 카메라 상수 및 distortion을 보정하였다. 짧은 카메라 상수(150 mm)를 이용하면 회절도형의 FOV(Field of View)가 증가되어 보다 많은 고차 회절점과 보다 나은 회절강도를 획득할 수 있으나, 픽셀 분해능이 감소하여 회절점의 겹침을 초래하게 되며, 250 mm 이상의 카메라 길이를 이용할 경우에는 반대로 회절점의 픽셀 분해능은 향상되지만 FOV가 좁아져서 고차 회절점을 관찰하기가 어려울 수 있다. 따라서 본 실험에서는 최대한 회절점간의 위치가 겹치지 않고 회절강도의 분리를 관찰할 수 있는 200 mm의 카메라 길이를 선택하였다.

Fig. 4에는 SAED와 PED를 이용하여 100 nm의 BaTiO<sub>3</sub> 나노입자의 구조분석의 결과를 나타내었다. Fig. 4(a)와 (b)는 200 mm의 동일한 카메라 길이에서 SAED와 PED를 이

용하여 얻은 [100] 방향의 회절도형이며, PED는 입자의 크기 및 격자 상수를 고려하여 3°의 세차각에서 획득하였다. 보다 정밀한 분석을 위해 Fig. 4(c)에는 SAED와 PED 회절도형에서 (00*l*) 회절점에 대한 강도분포를 비교하여 나타내었다. SAED와 PED의 회절도형을 비교해 볼 때, SAED의 회절도형에 비해 PED의 회절도형에서는 고차 회절점에서의 회절 강도가 훨씬 강하게 분포하고 있음을 알 수 있다. Table 1과 Fig. 4(b) 세차전자회절에서 확인할 수 있듯이, 저차 회절점에서는 입방정계와 정방정계의 회절점의 ΔR 값이 작고, (008) 회절점의 경우에는 신호강도가 너무 약해서 정확한 회절 강도의 분리가 어렵다. 따라서 본 연구에서는 (006) 회절점을 택하여 입방정계와 정방정계 구조의 (00*l*) 회절점의 분리 및 신호강도를 분석하였다. Fig. 4(d)에 나타난 바와 같이 SAED를 이용할 경우에는 (006) 회절점의 분리를 관찰하기 어려운 반면에 PED를 이용한 회절도형의 분석 결과에서는 (006) 회절점이 두 개의 신호강도를 포함하고 있음을 볼 수 있다. 회절점의 분리 여부의 관찰은 회절

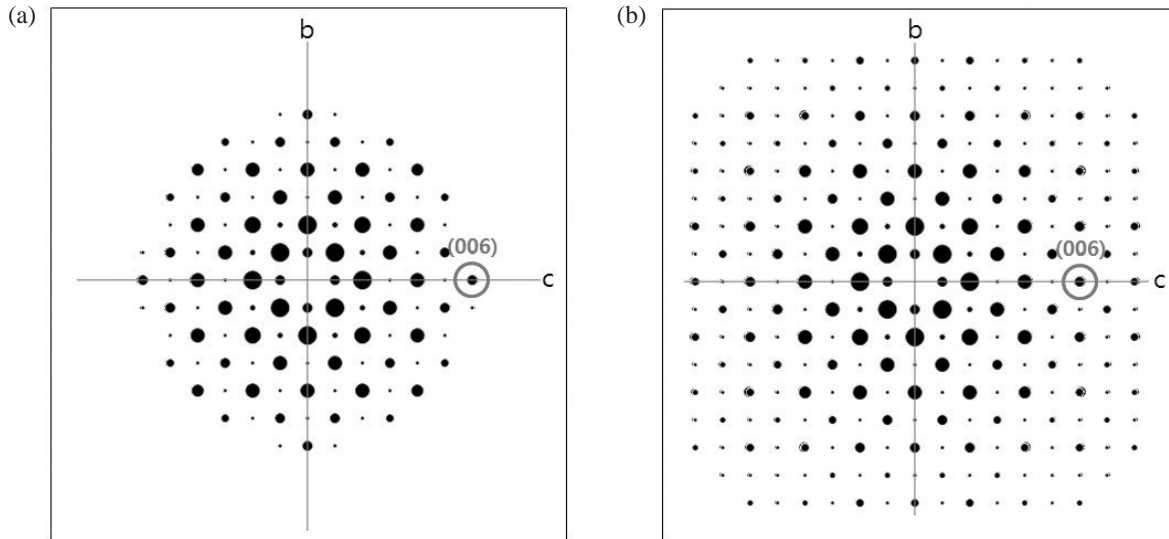


Fig. 5. Simulated kinematical electron diffraction patterns at [100] zone axis of the BaTiO<sub>3</sub> nano-particle; (a) SAED pattern, (b) PED pattern at 3° of precession angle.

자료의 회절분해능(FWHM, full width half maximum)에 의해서 영향을 받을 수 있다. PED의 회절자료의 FWHM를 가장 강도가 강한 (002) 회절점을 이용하여 구한 결과 7픽셀이었다. 이것은 Table 1에서 제시한 6.2 픽셀보다는 다소 높은 값이기 때문에 완벽한 두 회절점의 분리는 관찰할 수 없음을 시사하고 있다. 세차전자회절의 (006) 회절신호 분포도에 나타나는 14.880(1/nm)와 14.996(1/nm)의 두 피크 위치는 실공간 상에서 각각 0.6720 Å와 0.6668 Å 위치에 해당하며, 이는 Table 1에서 확인할 수 있듯이 각각 정방정계와 입방정계 구조의 (006) 면간거리와 일치한다. 위와 동일한 방법으로 (0k0) 회절점에 대한 회절신호분포를 분석한 결과, (00l) 회절점에서 관찰되는 회절 강도의 분리가 보이지 않았으며, (060) 회절점의 위치는 입방정계의 (006)의 회절점의 위치와 동일한 14.996(1/nm)에서 단일 신호로 관찰되었다. 이와 같이 BaTiO<sub>3</sub> 나노입자의 세차전자회절도형을 ELD 프로그램을 이용하여 분석한 결과, 입방정계의 격자상수는  $a=3.999 \text{ \AA}$ 이며, 정방정계의 격자상수는  $a=3.999 \text{ \AA}$ ,  $c=4.022 \text{ \AA}$ 임을 알았고, 단일 입자 내에 입방정계 구조와 정방정계 구조가 공존함을 알 수 있었다.

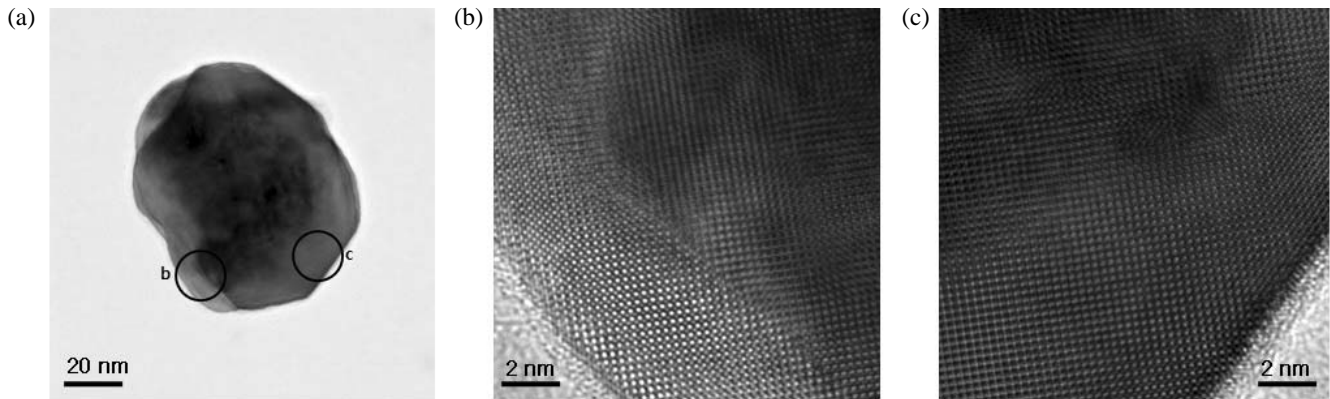
분석결과의 신뢰도 점검을 위해서는 각각의 전자회절에 대하여 전산모사를 수행하여 실험 결과와 비교할 필요가 있다. Fig. 5에는 Fig. 4의 분석 결과를 토대로 E-map 프로그램을 이용하여 입방정계와 정방정계 구조의 BaTiO<sub>3</sub> 나노입자에 대한 전산 모사를 수행한 결과를 나타내었다. 실험 결과와 동일하게 일반적인 SAED의 회절도형에서는 BaTiO<sub>3</sub>의 혼합 구조의 관찰이 불가능한 반면, PED의 회절도형에서는 (006) 회절점 이상의 고차 회절점에서 회절 강도가 분리되고 있음을 보여주고 있다.

BaTiO<sub>3</sub> 나노입자에 대한 입방정계와 정방정계의 혼합정도를 규명하기 위해서는 보다 정밀한 구조분석의 수행이 필요하지만, 본 연구에서는 회절점의 강도비교를 통해 간단히 분석을 수행하였다. Aoyagi의 연구결과에 따르면, 상온에서 입방정계와 정방정계 구조가 혼합된 BaTiO<sub>3</sub> 나노입자를 core-shell 형태로 간주하였으며, 나노입자에 포함되어 있는 core와 shell의 부피 비율을 다음과 같은 식을 이용하여 계산하였다(Aoyagi et al., 2005).

$$V_{cubic}/V_{total}=[(D/2)^3-(D/2-t)^3]/(D/2)^3$$

윗 식에서  $V_{cubic}$ 과  $V_{total}$ 은 각각 나노입자의 입방정계 구조에 해당하는 부피와 입자 전체에 대한 부피이고,  $D$ 는 나노입자의 직경이며,  $t$ 는 입방정계 구조를 갖는 표면부분의 두께이다. 세차회절에서 얻어진 각각의 회절점의 강도는 두 개의 상에 대한 부피에 비례한다고 가정할 때, 부피 비는 각각의 회절 강도비로 대체할 수 있다. 위와 같은 가정으로부터 (006) 회절점에 대한 입방정계의 강도 비( $I_{cubic}/I_{total}$ )를 구한 결과, (006) 회절점의 전체 강도에 대한 입방정계 구조의 회절 강도 비는 0.43이었다. 회절 강도비의 결과를 윗 식에 대입하여 역으로 계산한 결과, 입방정계 구조를 갖는 표면의 두께는 약 8.54 nm이었다. 이 결과는 Aoyagi가 부피비율로 계산하여 얻은 표면의 두께와 거의 동일하였다.

마지막으로, core-shell 구조의 BaTiO<sub>3</sub> 나노입자에 대한 구조 분석을 위해 Fig. 6에는 Fig. 4의 PED 회절도형을 얻기 위해 선택된 BaTiO<sub>3</sub> 나노입자에 대한 고분해능 이미지를 획득하여 나타내었다. 고분해능 이미지를 살펴보면 나노입자의 가장자리로부터 약 8~10nm의 표면 부분에서 입자의 중심 부분과 비교하여 미세한 격자간격의 변화와 위상차가



**Fig. 6.** (a) Bright field image, (b) and (c) HRTEM images for the surface region of BaTiO<sub>3</sub> nano-particle.

있음을 확인하였다. 하지만 서론에서 언급한 바와 같이 고분해능 이미지의 정밀한 분석을 위해서는 core-shell 나노입자의 모델링을 이용한 전산모사의 수행이 필요할 것으로 사료된다. 또한 추가적으로 나노빔 PED를 이용하여 core 부분과 shell 부분에 대한 각각의 회절도형의 분석을 수행할 수 있으나, 나노빔 PED의 경우 전자빔의 안정도 및 공간분해능의 한계를 인지하여 보다 세심한 실험 조건이 요구될 것으로 추정된다. 이외에도 최근에 활발히 연구가 진행되고 있는 전자회절 이미지 기법을 활용하는 것도 대안이 될 수 있을 것이다 (Huang et al., 2007).

본 연구의 결과에서 볼 수 있듯이 PED는 동력학적 효과가 줄어들어 준운동학적(quasi-kinematical) 산란강도를 얻을 수 있고, PED에서 얻어진 산란강도는 정량적인 결정 구조 분석을 가능하게 한다. 또한 일반적인 SAED에 비해 전자회절의 공간 분해능이 증가되는 PED는 고차 회절점까지 획득할 수 있어 X-ray나 고분해능 TEM 이미지 기법으로는 분석하기 어려운 나노입자의 결정 구조나 서로 다른 구조를 가진 동질이상 물질의 분석에 이용될 수 있다. 또한 나노빔 PED를 이용하면 복합재료의 계면반응이나 석출에 의해 생성된 이차상에 대한 미소 영역의 결정구조 분석이 가능하리라 기대된다.

## 결 론

본 연구에서는 평균 100 nm 입자크기를 가지는 BaTiO<sub>3</sub> 나노입자의 결정구조를 분석하였다. BaTiO<sub>3</sub> 나노입자의 결정구조는 일반적인 SAED와 PED를 이용하여 비교 분석을 수행하였고, 합성된 BaTiO<sub>3</sub> 나노입자는 상온에서 입방정계와 정방정계의 구조가 혼합되어 있음을 알 수 있었다. 입방정계와 정방정계에 대한 각각의 격자상수는  $a=3.999 \text{ \AA}$ 과  $a=3.999 \text{ \AA}$ ,  $c=4.022 \text{ \AA}$ 이었다. 또한 입방정계와 정방정계가

혼재된 BaTiO<sub>3</sub> 나노입자는 나노입자의 표면에 약 8.5 nm 두께의 입방정계 구조를 갖는 core-shell 구조임을 예측할 수 있었다. 이와 같이 격자상수의 차이가 아주 작은 혼합상의 경우, 일반적인 SAED에 비해 공간 분해능이 뛰어난 PED가 유용한 분석 기술이 될 수 있다.

## 사 사

본 연구는 기초기술연구회 협동과제 “나노·바이오 융합 소재의 EM분석법 개발”과 한국기초과학지원연구원의 자체 연구과제 “Electron Precession System의 요소기술 개발”의 지원을 받아 수행되었습니다.

## 참 고 문 헌

- Aoyagi S, Kuroiwa Y, Sawada A, Kawaji H, Atake T: Size effect on crystal structure and chemical bonding nature in BaTiO<sub>3</sub> nanopowder. *J Therm Anal Calorim* 81 : 627-630, 2005.
- Arlt G, Henning D, de With G: Dielectric properties of fine-grained barium titanate ceramics. *J Appl Phys* 58 : 1619, 1985.
- Avilov A, Kuligin K, Nicolopoulos S, Nickolskiy M, Boulahya K, Portillo J, Lepeshov G, Sobolev B, Collette JP, Martin N, Robins AC, Fischione P: Precession technique and ED as new tools for crystal structure analysis and chemical bonding determination. *Ultramicroscopy* 107 : 431-444, 2007.
- Begg BD, Vance ER, Nowotny J: Particle size effect on the room temperature structure of barium titanate. *J Am Ceram Soc* 77 : 3186, 1994
- Forsbergh PW Jr: Domain structures and phase transitions in barium titanate. *Phys Rev* 76 : 1187-1201, 1949.
- Huang WJ, Jiang B, Sun RS, Zou JM: Towards sub-Å atomic resolution electron diffraction imaging of metallic nanoclusters: A

- simulation study of experimental parameters and reconstruction algorithms. *Ultramicroscopy* 107 : 1159-1170, 2007.
- Kim YI, Jung JK, Ryu KS: Structural study of nano BaTiO<sub>3</sub> powder by rietveld refinement. *Mater Res Bull* 39 : 1045-1053, 2004.
- Knoshita K, Yamaji A: Grain-size effects on dielectric properties in barium titanate. *J Appl Phys* 47 : 371-373, 1976.
- Moon SM, Cho NH: Size effect on the crystal structure of nano-scale BaTiO<sub>3</sub> powders prepared by hydro-thermal synthesis. *Metals and Materials international* 13 : 329-333, 2007.
- Shirane G, Danner H, Pepinsky R: Neutron diffraction study of orthorhombic BaTiO<sub>3</sub>. *Phys Rev* 105 : 856-860, 1957.
- Takeuchi T, Ado K, Asai T, Kgeyama H, Saito T, Masquelier C, Nakamura O: Thickness of cubic surface phase on barium titanate single-crystalline grains. *J Am Ceram Soc* 77 : 1665-1668, 1994.
- Uchino K, Sadanaga E, Hirose T: Dependence of the crystal structure on particle size in barium titanate. *J Am Ceram Soc* 72 : 1555-1558, 1989.
- Vincent R, Midgley PA: Double conical beam-rocking system for measurement of integrated electron diffraction intensities. *Ultramicroscopy* 53 : 271-282, 1994.
- Vincent R, Bird DM: Measurement of kinematic intensities from large-angle electron-diffraction patterns. *Philos Mag Lett* 53 : L35-L40, 1986.
- Wada S, Narahara M, Hoshina T, Kakemoto H, Tsurumi T: Preparation of nm-sized BaTiO<sub>3</sub> particles using a new 2-step thermal decomposition of barium titanyl oxalate. *J Mater Sci* 38 : 2655-2660, 2003a.
- Wada S, Yasuno H, Hoshina T, Nam SM, Kakemoto H, Tsurumi T: Preparation of nm-sized barium titanate fine particles and their powder dielectric properties. *Jpn J Appl Phys Part 1* 42 : 6188-6195, 2003b.
- Zou XD, Sukharev Y, Hovmöller S: ELD-a computer program system for extracting intensities from electron diffraction patterns. *Ultramicroscopy* 49 : 147-158, 1993.

#### < 국문초록 >

본 연구에서는 평균 입자크기가 100 nm인 BaTiO<sub>3</sub> 나노 결정체의 결정 구조를 전자회절을 이용하여 분석하였다. 전자회절을 이용하여 구조분석을 수행하기 위해 PED 장치의 실험인자를 보정한 후, PED와 일반적인 SAED를 이용하여 전자회절도형을 획득하여 비교 분석을 수행하였다. BaTiO<sub>3</sub> 나노 결정체에 대해 PED를 이용한 구조분석을 수행한 결과, BaTiO<sub>3</sub> 나노입자는 상온에서 입방정계와 정방정계의 구조가 혼합되어 존재함을 알 수 있었다. 또한 이론적 계산을 통해 두 상이 혼합된 BaTiO<sub>3</sub> 나노입자는 입방정계의 구조가 약 8.5 nm의 표면을 형성하고 있는 core-shell 구조를 이루고 있음을 예측할 수 있었다. 이러한 BaTiO<sub>3</sub> 나노입자에 대한 입방정계와 정방정계 구조의 각각의 격자상수는  $a=3.999 \text{ \AA}$ 과  $a=3.999 \text{ \AA}$ ,  $c=4.022 \text{ \AA}$ 이었다. 이와 같이 일반적인 SAED에 비해 뛰어난 공간분해능과 다중산란 효과를 억제할 수 있는 PED 기법은 복합 나노 구조체의 결정구조분석에 보다 유용한 분석 기술로 활용될 수 있을 것으로 기대된다.