

◆ 원 저 ◆

페로브스카이형 Ba계열의 미세구조 특성

송민종¹ · 동경래^{1,2} · 김창복¹ · 최성관¹ · 박용순¹¹광주보건대학교 방사선과 · ²조선대학교 원자력공학과A Study on Property of Microstructuree for Ba System
of Perovskite StructureMin Jong Song¹ · Kyung Rae Dong^{1,2} · Chang Bok Kim¹ ·Seong Kwan Choi¹ · Yong Soon Park¹¹Department of Radiological Technology, Gwangju Health College University ·²Department of Nuclear Engineering, Chosun University

Abstract

To assess the prevalence of various radiological reduction methods for childhood intussusception in training hospitals by means of a nationwide phone survey, and to demonstrate recent trends in this area by comparing the findings with those obtained in a survey conducted, BaTiO₃ system was prepared by using fabrication of classical conditioning ceramics. Polycrystalline and surface structure characteristics of the specimens were measured by X-ray diffraction, SEM(Scanning Electron Microscopy) and EDAX (Energy Dispersive Spectrometer), respectively.

Key Words : Radiological reduction, Amorphous, Polycrystalline, BaTiO₃ system, X-ray diffraction, SEM, EDAX

I. 서 론

자연 방사선은 1896년 초 프랑스의 앙리 베크렐(Henri Becquerel)에 의해서 처음으로 발견되었다. 1895년 말 독일의 뢰트겐(Conrad Röntgen)이 발견한 새로운 광선은 당시 과학자들과 일반인들 사이에서 커

다란 반향을 일으키고 있었다. 특히 물리현상에도 많은 관심을 가지고 있었던 프랑스의 유명한 수학자인 앙리 푸앵카레가 1896년 1월 20일 인간의 뼈가 찍힌 뢰트겐 사진을 파리의 아카데미에서 회람시킨 뒤에는 프랑스 학계에서도 이 새로운 광선에 대해서 많은 관심을 가지게 되었다.¹ 이런 일이 있는 지 얼마 뒤인 그해 2월 24일에 베크렐은 아카데미에서 강한 투과성을 지닌 우라늄 화합물의 감광현상에 대해서 처음으로 발표했다. 베크렐은 분광학을 비롯해서 우라늄 화합물을 포함한 여러 물질들의 형광 현상에 대한 연구를 해오고 있었다. 이런 의미에서 베크렐이 자연 방사성을 발견한 것은 이미 오래 전부터 예견된 것이나 다름없었다. 베크렐은 투과성, 감광성, 이온화 성질 등 자연 방사선의 여러

Received October 29, 2011/ 1st Revised November 20, 2011/ 2nd Revised December 04, 2011/ Accepted for Publication December 13, 2011

Corresponding Author: 동경래
(506-701) 광주광역시 광산구 신창동 683-3번지
광주보건대학교 방사선과
Tel: (062) 958-7668 Fax: (062) 958-7669
E-mail: krdong@hanmail.net

성질들을 규명했지만, 그의 이러한 발견은 X-ray와는 달리 많은 과학자들의 주목을 받지 못했다. 피에르 퀴리(Pierre Curie)와 결혼 후, 퀴리부인은 기존의 화학적 분석방법 외에 검전기를 이용하는 새로운 분석방법을 사용해서 우라늄보다 강력한 방사성 물질을 찾아나갔다.^{2~5} 1898년 비스무트와 유사한 폴로늄(polonium), 바륨과 유사한 라듐이라고 하는 새로운 방사성 물질을 추출해내는데 성공하여 우라늄 광석에서 발견된 최초의 방사성원소이다. 특히 경구적 소장바륨추적검사의 경우 질을 향상시키기 위해서 다양한 방법들이 시도되었는데 연동운동촉진제의 사용이나 발포제의 이용, 바륨 조성의 변화 등을 통해 검사 시간을 단축하고 영상의 질을 개선하여 진단적 가치를 높이기 위해 다양한 방법들이 시도되어 왔다. 또한 이중조영의 효과를 얻을 수 있는 고위관장법은 미세한 병변을 발견할 수 높은 진단적 정확성을 보고하고 있지만 환자나 시술자 모두 많은 양의 방사선에 노출되어 있고 특히 환자에게 카테터 삽입 시 고통이 따르는 단점이 있다. 소장검사에 있어서 무엇보다도 중요한 점은 정확한 병변의 발견일 것이다. 또한 환자가 고통스럽지 않고 편안하게 검사하고, 검사시간을 단축하여 일률적인 검사의 진행과 적절한 바륨의 사용은 소장검사에 있어서 더욱 중요한 점이라고 강조해도 지나치지 않으리라 생각한다.^{6~7} 바륨은 소화 시스템에 이용되나 X-광선을 흡수하기 때문에 소화관 영상등을 다양한 의료검사에 사용된다. 바륨 엑스레이는 같은 종양, 궤양 및 기타 염증성 조건, 폴립, hernias, 그리고 strictures 등 위장관의 이상을 진단하는데 사용된다. 바륨 황산, X-ray가 통과 수없는 금속 화학의 사용과 함께, 엑스레이는 인체의 부분 촬영에 이용된다. 예를 들면, 복통, 항문에서 출혈, 구토시 피 출현, 대변 변형, 만성 설사 또는 변비, 원인 불명의 체중 감소, 이상한 bloating 등을 들 수 있다. CT 나 MRI 스캔, 내부 캐비티 초음파 등도 할 수 있다.^{8~10} 티탄산바륨은 1940년경 TiO₂ 자기를 연구하는 과정에서 미국, 소련, 일본 3개국이 독자적으로 발견했고, 2차 세계 대전 동안에 미국, 소련, 일본 등이 각각 독립적으로 개발하였으며, 이후에 고유전율을 있음이 발견된 이후 이 재료가 민수용 전자 부품에 사용화 되면서 급속하게 발전하였다.¹¹ 티탄산 바륨의 시장성은 세라믹 컨덴서와 마이크로 웨이브 필터에서 가장 많이 사용된다. 세라믹스 유전특성에 따라 고유전율을 이용하는 유형과 BL형 반도체를 이용한 유형으로 구분되고 오디오, 컬러 TV,

VTR 등의 급증과 함께 컴퓨터의 보급, 통신기기의 증가로 인해 시장확대가 매우 큰 분야이다. 따라서 본 연구에서는 바륨의 물리적, 화학적 성질과 바륨계열에서 원자구조분석과 결합정도를 확인하고자 한다.

II. 연구대상 및 방법

1. 분자의 구조

바륨의 전기적, 물리적, 화학적 특성은 다음과 같다. 원자기호 : Ba, 번호 : 56, 원자량 : 137.33, 원자가 : 2가, 물질 : Alkaline earth metal(알칼리 토금속), 구조 : Isotopes, 공유결합 반지름 : 198, 원자결합 반지름 : 278, 이온결합 반지름 : 134(+2), 원자 부피 : 39.24, 일차 이온화에너지 : 521.2(kJ/mol), 전기 음성도 : 0.89(pauling값), 몰 증발열 : 142.0(kJ/mol), 몰 용해열(kJ/mol), 전기 전도도 : 3.0(M/Sm), 열 전도도 : 18.4(J/Sm), 전자배열 : (Xe)6S2 등의 값을 갖는다.

2. 방사선학적 치료범위

소아 장중첩증의 방사선학적 정복술은 1950년에 Ravitch와 McCune에 의해 그 원리가 처음으로 보고된 후, 투시를 이용한 바륨관장 정복술은 장중첩증의 진단과 치료의 표준으로 우리나라, 북미, 영국 등을 포함하여 세계적으로 널리 사용되어왔다. 반면에 투시를 이용한 공기주입정복술은 1959년 Fiorito 등에 의해 처음 체계적으로 보고된 이래 1960년대 초부터 중국에서 많이 사용되어 왔다. 이 방법은 바륨관장 정복술에 비해 높은 정복 성공률, 신속성, 청결성 등의 장점이 있어

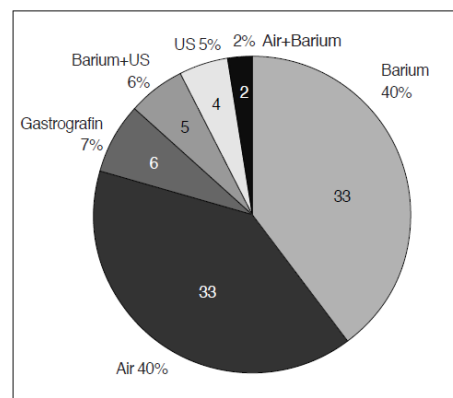


Fig. 1. The usage frequency of the Radiology therapy type(Unit : %)

최근 세계적으로 널리 사용되고 있다. Figure 1은 소아 자중첩증 환자에 방사선학적 방사선 치료 종류 예를 보인 것이다.

3. 페로브스카이트(perovskite) 구조를 갖는 BaTiO₃계

페로브스카이트(perovskite) 구조는 A 또는 B 이온을 원자가가 다른 여러 종류의 이온으로 치환이 가능하며, 일반적인 형으로 나타내면 (A1, A2, A3...An), (B1, B2, B3...Bn)로 된다. 이 경우 A 및 B의 위치를 구성하는 각 이온에 대하여 Equation 1, 2 조건이 만족되어야 한다.

$$\sum_{i=1}^k x_{Ai} = 1, \sum_{j=1}^l x_{Bj} = 1, 0 < x_{Ai} < 1, 0 < x_{Bj} < 1 \quad (1)$$

$$\sum_{i=1}^k x_{Ai} \bar{n}_{Ai} = n_A, \sum_{j=1}^l x_{Bj} \bar{n}_{Bj} = n_B, \bar{n}_A + \bar{n}_B = 6 \quad (2)$$

여기서, x_{Ai} 및 x_{Bj} 는 각 이온의 몰 분율(mole rate), \bar{n}_{Ai} 및 \bar{n}_{Bj} 는 각 이온의 원자수이다. 또한, 각 이온의 이온 반경을 r_{Ai} 및 r_{Bj} 라 하면 평균 이온 반경은 Equation 3으로 된다. 이들 이온을 함유한 화합물이 이상적인 입방정(cubic) 페로브스카이트을 갖는다(Fig. 2).

$$\bar{r}_A = \sum_{i=1}^k r_{Ai} x_{Ai}, \bar{r}_B = \sum_{j=1}^l r_{Bj} x_{Bj} \quad (3)$$

BaTiO₃와 같은 복합 원소로 구성되어 있는 다성분계에서 원하는 조성의 타겟트를 제조하기 위하여 예비 실험을 거쳐 박막의 실험 결과에 반영시켜서 Equation 4와 같은 조성식을 얻었다. 이는 조성식이 사용 몰 비를 이용하였다.

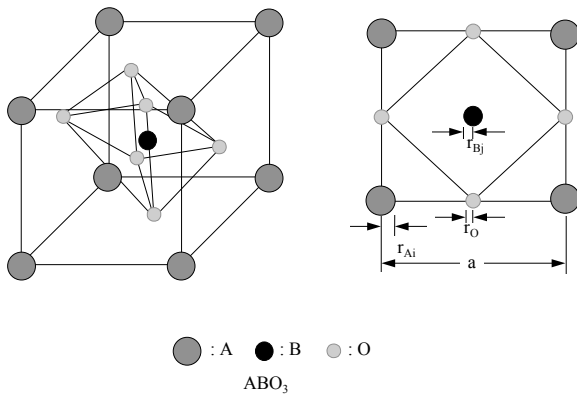
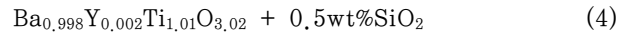


Fig. 2. Perovskite structure(BaTiO₃ system)



출발 원료는 고순도 산화물인 티타니아(TiO₂)와 탄산염(BaCO₃)으로 일반적인 세라믹 제조 공정에 따라 시편을 만들어 측정하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 구조 분석

BaTiO₃계는 페로브스카이트 구조(perovskite structure)를 갖고, 온도 변화에 따라 상 변이가 일어나며, 상온에서 정방정계 구조(a = b = c, α = β = γ = 90 : tetragonal structure)를 갖는다. Figure 3은 결정에서 회절빔(beam)은 여러 가지 결정면에서 형성되므로 X-선 회절 분석기(XRD, 35 kVp, 20 mA, Cuka, λ = 10, θ = 20, D-Max3, Rigaku, Japan)를 이용하여 열처리 온도에 따른 시편의 회절 분석도이다. 이 각 피크의 변형은 박막의 급냉(queching)으로부터 초래된 비평형 구조로 설명된다. 이 비평형 구조는 중성 원자나 음이온 또는 고에너지 전자들에 의한 충돌에 의해 발생하는 것으로 입자들이 압축 내인성 응력을 갖음을 보여주는 것으로 사료된다.

또한 성막은 세라믹 제조공정 중 소결 온도로 부터 냉각 중 원자사이의 열팽창 계수의 차이(배향성에 영향을 줌)에 의해 열응력을 받기 때문인 것으로 사료된다. 온도 증가에 따른 피크의 강도와 결정면의 성장이 증가하였는데 이는 높은 온도에서 BaTiO₃계 박막이 결정화되었기 때문이다.

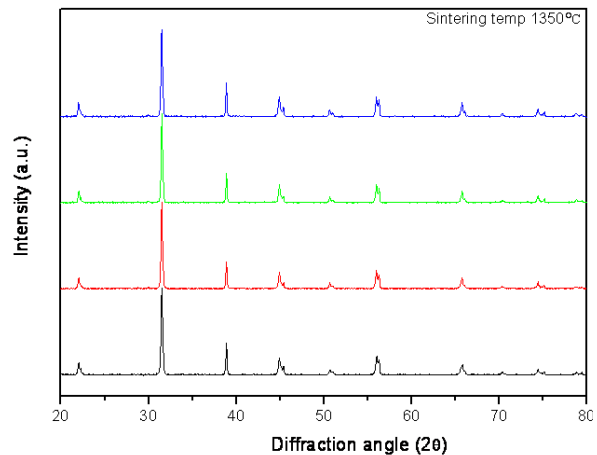


Fig. 3. X-ray Diffraction Analysis of sample

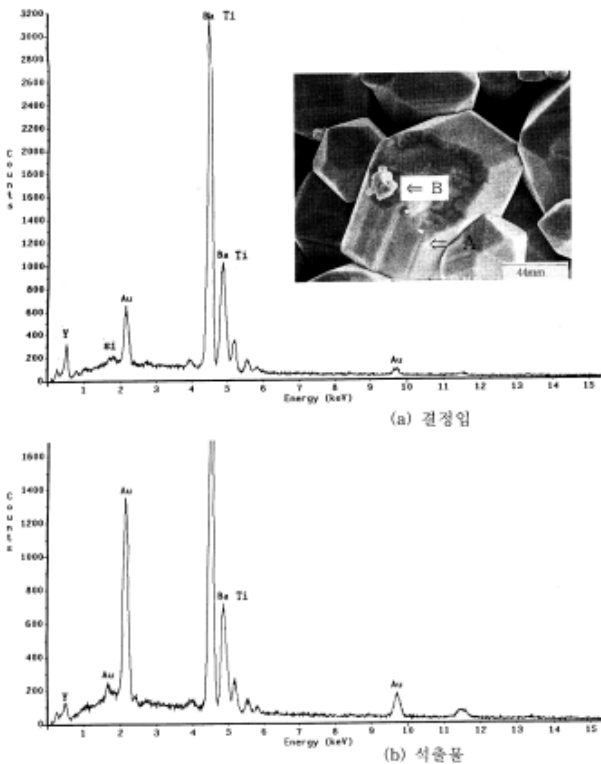


Fig. 4. EDAX Analysis

2. EDAX(Energy Dispersive Spectrometer)

Energy Dispersive Spectrometer(EDS 또는 EDAX)는 전자현미경에 부착되어 시료의 성분을 분석하는 장비로서 고 에너지의 전자빔이 시편과 반응하여 시편의 구조 및 화학조성정보를 간직한 다양한 Signal 중 특성 X-ray를 이용하여 시편의 성분을 분석한 것이다. 입사빔에 의한 내각 전자의 방출로 원자에 발생하는 Deexcitation과정 동안 생성되는 특성 X-ray를 이용하는 성분 분석 방법은 특성 X-ray의 에너지를 이용하는 EDAX와 특성 X-ray의 파장과 양을 측정하여 정성분석과 정량분석을 하는 Wave Length Dispersive X-ray Spectroscopy(WDS)가 있으나 EDAX는 X-ray 검출에 주로 알칼리 토 금속이나 희토류 금속의 재료에 사용된다. EDAX는 WDS에 비하여 peak의 분해능과 정량분석시의 정밀도가 떨어지는 단점이 있으나 신호수집 시간이 짧아 많은 양의 데이터를 처리할 수 있으므로 보다 많이 사용되고 있는 실정이다. 이를 이용함으로써 물질의 성분 분석과 에너지를 확인함과 동시에 그에 따른 강도를 볼수 있었다. 아래 Figure 4에서 Ba의 성분은 최대 결정피크가 2번 발생하였으며, 그에 따른 에너지는 첫 번째 피크에서는 티타늄과 동시에 4.6 keV로 측정되었

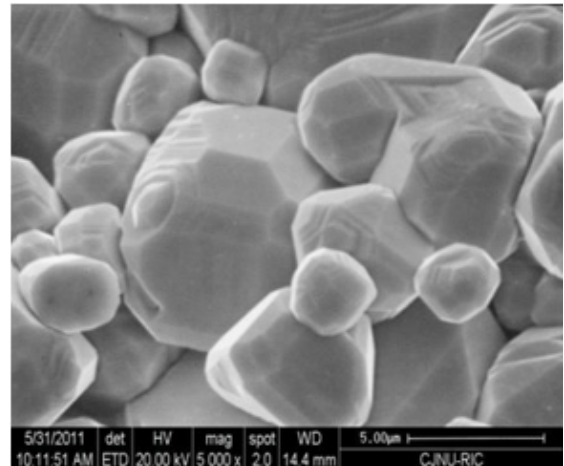


Fig. 5. Microstructure of sample

고 두 번째 피크에서도 앞서와 같이 티타늄과 동시에 나타났으며 에너지 강도는 약 5 keV로 나타남을 알 수 있었다.

3. 미세구조

박막 시편을 증착기로 DC1400[V], 6[mA], 4분 동안 금도금(gold coating)하여 두께 200[Å]이 되게 한 후, 전자 주사 현미경(SEM Hitachi, X-650, Japan)을 이용하여 미세 구조를 관찰한 사진이 Figure 5이다. 배율은 각 성막된 시편 모두 일정하게 2000배 확대한 것이다. 이 구조에서 입 성장을 하는 것으로 보아 입 성장 개시점이 있음을 알 수 있다. 이는 원자의 표면 이동도가 증가하여 각 결정 조직이 성장하여 분명한 경계면을 형성하는 과정이라 여겨진다. 이는 육방정계와 페로브스카이트 구조를 가지고 있음을 알 수 있다.

V. 결론

페로브스카이트형 Ba계열 중 티탄산바륨으로 바륨의 구조분석과 미세구조 특성을 찾아서 바륨의 성질과 의료용, 전기전자분야의 유전체 특성을 확인함으로써 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 시편을 X-ray를 이용하여 성분분석결과 Ba은 4.56과 5 keV 근방에서 강한 강도가 나타남을 알 수 있었다.
2. X-선 회절 분석결과 2θ값은 20~80으로 넓은 범위에서 결정화가 잘 이루어 졌음을 알 수 있었다.
3. 결정화가 된 고온에서는 일반 세라믹과 같은 결정성 피크가 나타남을 알 수 있었으며, 이는 입성장을 하는 것으로 보아 입성장 개시점이 있음을 알 수 있다.

참고문헌

1. Frush DP, Zheng JY, McDermott VG, Bisset GS III. Nonoperative treatment of intussusception: Historical perspective. *Am J Roentgenol* 1995; 165: 1066-70.
2. McAlister WH. Intussusception: even Hippocrates did not standardize his technique of enema reduction. *Radiology* 1998; 206: 595-8.
3. del-Pozo G, Albillos JC, Tejedor D, Calero R, Rasero M, de-la-Calle U, et al. Intussusception in children: current concepts in diagnosis and enema reduction. *Radiographics* 1999; 19: 299-319
4. Guo JZ, Ma XY, Zhou QH. Results of air pressure enema for the reduction of intussusception: 6,396 cases in 13 years. *J Pediatr Surg* 1986; 21: 1201-03.
5. Feldman C. Formation of Thin Films of BaTiO₃ by Evaporation. *Rev Sci Instrum* 1955; 126: 463-6.
6. Hideo K, Toshio O, Akiharu M, Tatsuo S. Ferroelectric properties of lead-zirconate-titanate films prepared by laser ablation. *IEEE* 1991; 58: 2910-2.
7. Jia QX, Shi ZQ, Yi J, Anderson WA. Effect of Barrier Layer on BaTiO₃ Thin Film Capacitors on Si Substrates. *J Elec Ma* 1994; 23: 53-6.
8. Tsuzuki A, Kato K, Kusumoto K, Torii Y. Sr/Ti ratio dependence of the dielectric properties of SrTiO₃ thin films prepared by sol-gel method. *Journal of Materials Science Letters* 1997; 16: 1652-3.
9. Dayalan E, Tomar MS. Low temperature preparation of SrTiO₃ thin films. *Thin Solid Films* 1993; 236: 37-9.
10. Ramesh R, Luther K, Wilkens B, Hart DL, Wang E, Tarascon JM, et al. Epitaxial Growth of Ferroelectric Bismuth Titanate Thin Films by Pulsed Laser Deposition. *Appl Phys Lett* 1990; 57: 1505-7.
11. Kenji I, Yoshihiro T, Ryoichi T, Ueda I. Preparation of c-axis Oriented PbTiO₃ Thin Films and Their Crystallographic, Dielectric, and Pyroelectric Properties. *J Appl Phys* 1986; 60: 361-7.