

복합 페로브스카이트 $(1-x)(\text{Li}_{1/2}\text{Sm}_{1/2})\text{TiO}_3-x(\text{Na}_{1/2}\text{Sm}_{1/2})\text{TiO}_3$ (LNST) system의 미세구조 관찰 [2]

손진옥, 남산, 이화주^{1,*}
고려대학교 공과대학 재료공학부
¹한국표준과학연구원 물질량 표준부

Microstructure Observation of Complex Perovskite $(1-x)(\text{Li}_{1/2}\text{Sm}_{1/2})\text{TiO}_3-x(\text{Na}_{1/2}\text{Sm}_{1/2})\text{TiO}_3$ (LNST) System [2]

JJin Ok Son, Sahn Nahm and Hwack Joo Lee^{1,*}

Department of Materials Science and Engineering, Korea University, 1-5 Ka,
Anam-Dong, Sungbuk-Ku, Seoul 136-701, Korea

¹New Materials Evaluation Center, Korea Research Institute of Standards and Science,
Daeduk Science Town, Daejeon 305-600, Korea

(Received April 26, 2004; Accepted May 10, 2004)

ABSTRACT

Microstructural characteristics of the Complex Perovskite $(1-x)(\text{Li}_{1/2}\text{Sm}_{1/2})\text{TiO}_3-x(\text{Na}_{1/2}\text{Sm}_{1/2})\text{TiO}_3$ (LNST) system have been investigated using the transmission electron microscopy (TEM). When $0.0 \leq x \leq 0.6$, the vacancy ordering forming the $1/2(001)$ superlattice reflections due to the A site cation deficiencies has appeared. It could be confirmed by presence of ABPs. But it was difficult to form the vacancy ordering since vacancy concentration gradually lowered as the amount of the substituted Li ions decrease. Antiphase boundaries (APBs) were presented in microstructures of LNST when $0.8 \leq x \leq 1.0$. It was considered that these boundaries were caused by the 1:1 chemical ordering of A site cations, Na and Sm ions. LNST had not only the antiphase tilting of oxygen octahedron but also the inphase tilting of oxygen octahedron and the antiparallel shift of cations all of them. It could be confirmed by presence of ferroelastic domains

Key words : Antiphase boundary (APB), Complex Perovskite, Ferroelastic domain, Vacancy ordering

서 론

최근 이동통신·위성통신 등과 같은 마이크로파 통

신의 수요가 급증함에 따라 마이크로파 유전체에 대한 연구가 활발히 진행 중이다. 마이크로파 유전체는 높은 유전율(ϵ_r), 높은 품질계수(Q는 유전손실의 역수, 즉 $1/\tan\delta$), $\pm 5 \text{ ppm}^\circ\text{C}$ 이내의 안정된 공진주파수 온도

* Correspondence should be addressed to Dr. Hwack Joo Lee, New Materials Evaluation Center, Korea Research Institute of Standards and Science, Daeduk Science Town, Daejeon 305-600, Korea. Ph.: 042-868-5321, FAX: 042-868-5032, E-Mail: hwack@krisss.re.kr

계수(T_{cf})라는 요구를 만족해야만 한다.

전통적으로 페로브스카이트 결정구조에 대한 분석은 XRD 실험을 통하여 이루어 졌으나 이들 구조는 규칙화가 일어나면, 여러 개의 규칙화 domain이 한 grain 내에 형성되며, 또한 산소 팔면체의 tilting에 의한 구조는 여러 개의 ferroelastic domain이 출현하여 결정구조 분석에 한계를 드러내게 되었다. 결국 XRD 실험은 이들 구조에 대한 평균적인 구조에 대한 회절 패턴을 얻게 되므로 그 자체만으로 해석할 경우, 많은 오류를 범하게 된다. 즉 한 grain 내에 존재하는 여러 개의 domain들을 XRD 실험만으로는 개개의 domain 구조와 이들의 domain 경계에 대한 정확한 정보를 얻을 수 없다. 이러한 문제점들을 보완하기 위해서 투과 전자 현미경 (TEM)을 통한 결정의 영상(image)과 회절패턴을 얻고, 이를 통해 미소 영역에 존재하는 상의 결정구조를 분석하는 것이 필수적이라 할 것이다. 그러나, TEM의 경우, 시료의 국부영역과 전자의 큰 산란 능으로 이중회절에 의하여 정확한 공간군(space group)에 대한 해석을 할 수 없게 된다. 따라서, X-선 회절 분석과 상호 보완적인 방법으로 주의 깊게 분석하여야 한다.

$A(B'B'')O_3$ 구조를 갖는 복합 페로브스카이트 화합물은 구성원소의 다양한 변화에 따라 규칙화 변태(ordering)와 산소 팔면체의 변태(tilting) 현상, 즉 displasive 변태에 기인한 다양한 구조적 변화를 일으키고, 이는 또한 물리적 성질을 변화시킨다. 규칙-불규칙 변태에는 특정 원소의 특정한 면의 차지로 불규칙 격자 구조의 단순 입방정 구조(simple cubic, $Pm\bar{3}m$)에서 격자 상수의 doubling이 일어나는 1:1 order를 이루는 $Fm\bar{3}m$ 구조와 1:2 order를 이루어 $P\bar{3}m1$ 의 trigonal 구조로 변화된다. 즉 B site의 조성에 따라 B' 와 B'' 의 성분비에 따라 원자 배열층이 1:1 ($B'-B''-B'-B''-B'-B''$) 또는 1:2 ($B'-B'-B''-B'-B'-B''$)로 존재하게 되는데 이러한 현상을 ordering라고 부른다. 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 일어

나서 이들 조합에 의하여 복잡한 구조로 변화된다. 이러한 ordring이나 tilting 현상은 X-ray나 TEM의 SAED에서 초격자점으로 나타나게 된다. 복합 페로브스카이트에서는 규칙화 변태와 산소 팔면체의 변태가 같이 조합으로 이루어지는 경우가 있어 구조분석에 상당한 어려움을 야기시킨다. 이러한 미세구조 변화는 Lee et al. (2000)이 연구한 복합페로브스카이트 $(1-x)Ba(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3-xCa(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (BCMN)계 유전재료에서 관찰된다.

Glazer (1972, 1975)는 단순 페로브스카이트에서의 산소 팔면체의 tilting에 의한 구조변화를 분석하여 총 23개의 가능한 결정구조시스템이 있음을 밝혔고, Woodward (1997)는 1:1 ordered 구조에 산소 팔면체의 tilting이 관여하였을 경우의 23개 시스템을 소개하였다. 그리고 Nagai et al. (1997)은 1:2 ordered 구조를 가지면서 산소팔면체의 tilting이 관여하였을 경우의 23개 시스템을 소개한바있다.

우리는 이전 연구에서 $(Li_{1/2}^{+1}Sm_{1/2}^{+3})TiO_3$ (LST)와 $(Na_{1/2}^{+1}Sm_{1/2}^{+3})TiO_3$ (NST)를 혼합하여 만든 LNST에 대한 마이크로파 유전특성 평가와 XRD, SEM 등을 이용한 구조분석 결과를 보고하였다. 따라서 본 연구에서는 A^{+1} 을 Li 이온과 Na 이온으로 각각 치환한 LNST의 조성비에 따라 제작된 시료들을 TEM(투과 전자현미경)을 이용해 얻은 SAED (제한시야전자회절: Selected Area Electron Diffraction) 패턴과 영상(image)의 분석을 통해 A-site 양이온에 의한 구조 변화를 조사하고자 한다.

재료 및 방법

시편 제작을 위해 사용된 출발물질 산화물 원료는 Li_2CO_3 (99+% Acros Co.), Na_2CO_3 (99% Kanto Chem. Co.), Sm_2O_3 (99.9% High Purity Chem. Co.), TiO_2 (99.9% High Purity Chem. Co.)이었다. 준비된 원료 분말을 전자 저울을 사용하여 ± 0.1 mm의 오차범위에서 정밀하게 평량하였다. 평량한 분말은 $(1-x)(Li_{1/2}^{+1}Sm_{1/2}^{+3})TiO_3 - x(Na_{1/2}^{+1}Sm_{1/2}^{+3})TiO_3$ 의 구조를 갖는 화합물로 만들기 위해 $(A^{+1}_{1/2}A^{+3}_{1/2})TiO_3$ 각각을 하소까지 따로 준비하였다. 분말의 혼합과 미세한 입자를 얻기 위해

MC-nylon jar에서 ZrO_2 ball과 함께 ethyl alcohol을 넣어 24시간 동안 ball milling 하였다. 혼합된 분말은 $100\sim 150^\circ C$ 에서 건조한 후, $900\sim 1000^\circ C$ 에서 3시간 하소하였다. 하소분말은 각각 $x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$ 의 몰 비로 나누어 2차 분말을 24시간 하였다. 이것을 100 mesh의 sieve로 채를 친 후 직경 10 mm인 disc형태로 press하여 이를 공기 중의 분위기 furnace에서 $1200\sim 1450^\circ C$ 까지 다양한 온도 범위로 3시간 소결하였다.

TEM을 이용한 시편의 미세구조 관찰을 위해 bulk 상태인 sample을 초음파 절단기를 사용하여 직경이 3 mm인 disc 형태로 만들고 두께가 $100\mu m$ 가 될 때까지 기계적 polishing을 하였다. 그 후 시편의 중심부분이 $10\mu m$ 이하가 되도록 dimpling과 마무리 polishing 작업을 하였다.

이 시편을 PIPS(Gatan, model-691)에 넣어 Ar 이온에 의한 3 kV의 가속전압을 인가한 Ion-milling을 실행하여 시편 중앙에 hole을 만들었다. 이렇게 제작된 시편을 300 kV에서 작동하는 HR-TEM(Hitachi-H9000 NAR)을 이용하여 미세조직을 관찰하였다.

결과 및 고찰

Fig. 1은 pure LST와 NST의 저배율 BF TEM(Bright Field TEM) 사진이다. Fig. 1 (a)의 LST는 사각형 형태의 각진 grain을 형성하며 내부에는 서로 다른 방위를 가진 도메인이 관찰되고, 도메인 내부에는 twin과 같은 미세한 결함들이 형성되어 있다. 반면 Fig. 1 (b)의

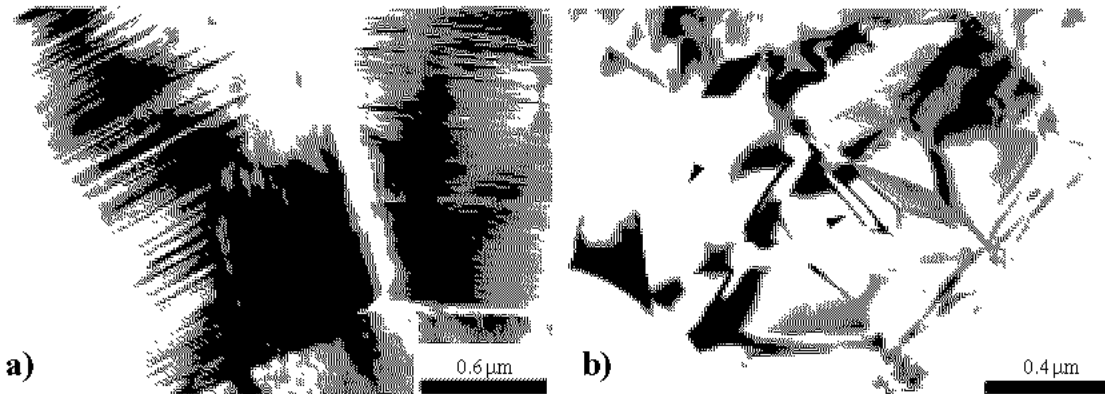


Fig. 1. Bright Field TEM micrographs of (a) pure LST ($x=0.0$) and (b) pure NST ($x=1.0$).

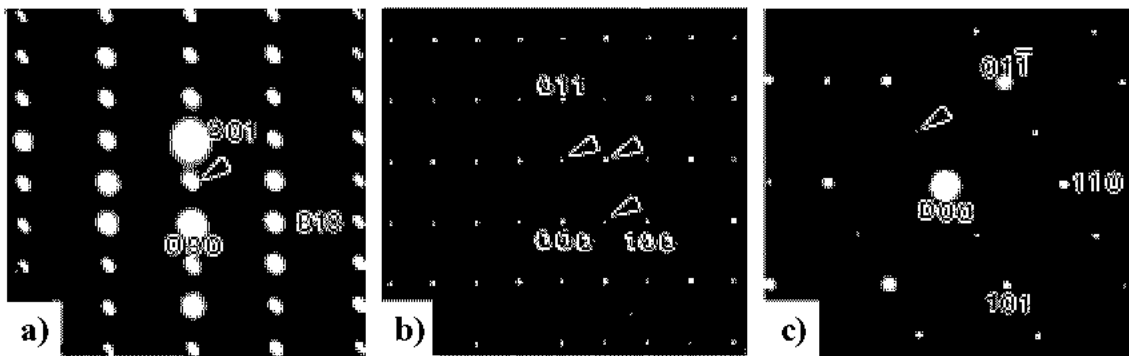


Fig. 2. SAED patterns of LNST with zone axis of a) $[001]$ in LNST ($x=0.2$), b) $[0\bar{1}1]$ in LNST ($x=0$) and c) $[1\bar{1}1]$ in LNST ($x=0.6$).

순수 NST에서는 육각형의 grain을 이루고 있으며 이들 내부에는 화살머리로 표시한 바와 같이 작은 크기의 ferro-elastic domain들로 구성되어 있다. 앞의 논문에서 (Lee et al., 2004) 보고하였듯이, LNST 세라믹의 XRD 회절 패턴은 Li 이온으로 인하여 생성된 A-site vacancy ordering이 단위포가 c축으로 doubling되는 초격자 구조를 이루게 된다. 또한 이 구조는 LNST에서도 나타나는데 Li 이온의 양이 점차로 감소됨에 따라 세기가 감소하는 경향으로 $x=0.6$ 에 이르러 완전히 사라져 새로운 구조로 변환된다. 따라서 TEM으로 관찰한 LNST의 전자회절 패턴과 미세조직의 영상들을 $0.0 \leq x \leq 0.6$ 의 그룹과 $0.8 \leq x \leq 1.0$ 그룹의 두 그룹으로 나누어 분석하는 것이 바람직하다.

Fig. 2는 LNST $0.0 \leq x \leq 0.6$ 에서의 정대축 $[100]$, $[0\bar{1}1]$, $[1\bar{1}1]$ 에 평행한 경우의 전자 회절 패턴들이다. 각각 전자회절 패턴들은 이해를 돕기 위해 단순 입방의 페로브스카이트 $Pm\bar{3}m$ 를 기준으로 index하였다. Fig. 2 (a)의 zone axis는 $[001]$ 로 $1/2(001)$ 초격자 회절점이 z 방향으로 형성되어 있다. $1/2(001)$ 초격자 회절점들은 Li 이온의 A자리 이탈로 인하여 생겨난 c축 방향으로의 cell doubling이 일어난 결과이다. 이는 다른 연구자들의 연구 결과와도 일치한다. (Itoh et al., 1994; Lee et al., 2002c). Fig. 2 (b)와 (c)는 각각 zone axis $[0\bar{1}1]$ 과 $[1\bar{1}1]$ 인 전자회절 패턴이다. Fig. 2 (b)에는 각각 화살머리로 나타난 $1/2(100)$, $1/2(111)$, $1/2(110)$ 의 초격자 회절점들이 나타나며, Fig. 2 (c)에는 화살머리로 나타난 $1/2(110)$ 초격자 회절점들이 나타난다. 이들 초격자 회절점들은 산소팔면체의 tilting으로 인한 구조 변화에 의하여 생성된다. Reaney et al. (1994)은 초격자 회절점 $1/2(111)$ 은 산소 팔면체의 anti-phase tilting에 의하여 형성되는 $1/2(311)$ 초격자 회절점의 double diffraction에 의해 생겨나고 $1/2(110)$ 는 산소 팔면체의 in-phase tilting에 의하여 형성된 $1/2(310)$ 이 초격자 회절점의 double diffraction으로, 그리고 $1/2(100)$ 초격자 회절점은 A-site 양이온의 antiparallel shift에 의하여 형성되는 $1/2(210)$ 의 double diffraction에 기인하는 것임을 밝혔다. 산소팔면체의 tilting의 발생은 tolerance factor t 와 깊은 관련이 있으며 Itoh et al. (1994)이 계산한 LST의 t 는 0.929으로 이는 Reaney et al. (1994)이 제시한 in-phase tilting과 anti-phase

tilting이 모두 일어날 수 있는 영역인 $t=0.965$ 이하 영역에 있으므로 세 종류의 초격자 회절점의 발생이 가능해진다. 따라서 $1/2(100)$ 형태의 초격자 회절점의 존재는 두 종류의 구조변화가 이 시스템에서 일어날 수 있음을 보여주고 있다.

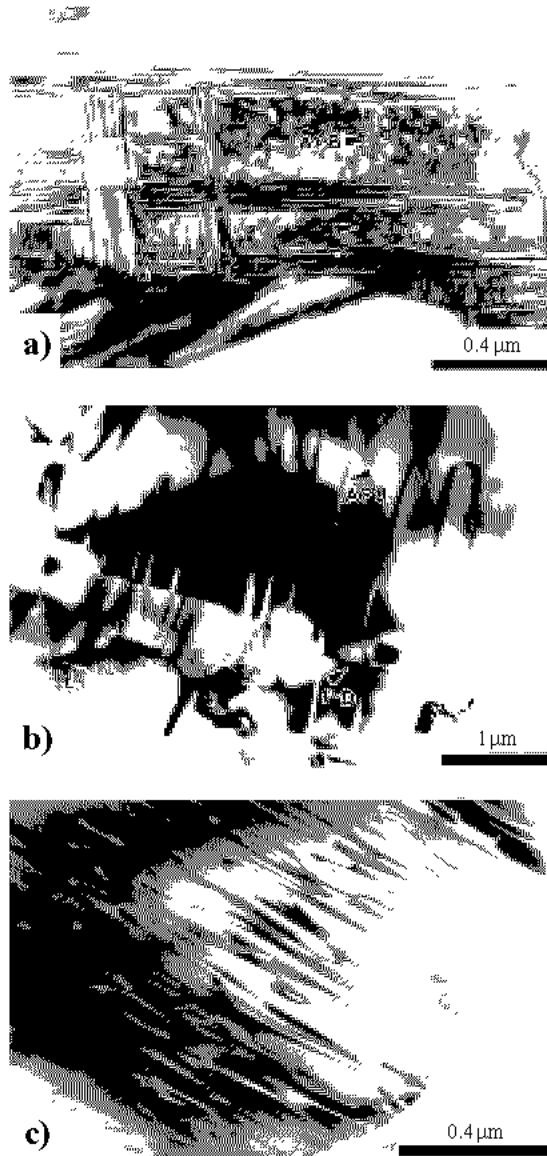


Fig. 3. Bright field TEM micrographs of a) LST ($x=0$), b) LNST ($x=0.2$) and c) LNST ($x=0.4$).

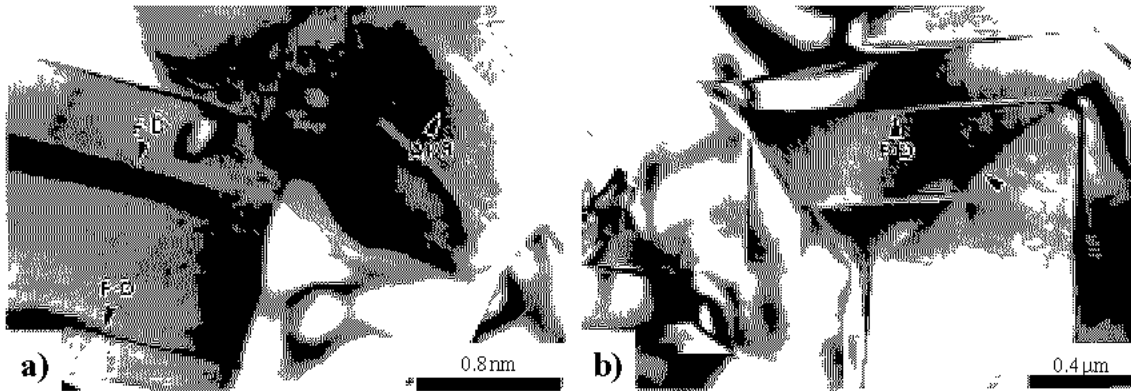


Fig. 4. BF TEM micrographs of microstructures in LNST ($x=0.6$) showing the both ferroelastic domain (FD) and APBs in a) and the varieties of FDs in b).

Fig. 3은 $0.0 \leq x \leq 0.6$ 조성의 LNST 시스템에서 관찰된 미세구조를 나타내는 BF TEM 사진이다. Fig. 3 (a)는 pure LST ($x=0$)에서의 미세구조로 Fig. 1 (a)에서의 twin과 같은 촘촘한 결함이 없는 영역을 나타낸다. grain 내부에서는 직선적인 ferroelastic domain 사이에 화살머리로 나타낸 APB (antiphase boundaries)들이 관찰된다. 이들은 결정 방향에 무관하게 불규칙한 경계를 이루고 있다. 이와같은 APB의 형성은 vacancy ordering에 의하여 형성된 것임을 알 수 있다. 이와같은 APB들은 불규칙한 형태를 갖는 것이 보통이나 때로는 grain boundary 등의 영향으로 길게 늘어난 형태를 갖기도 한다. Fig. 3 (b)는 LNST ($x=0.2$)의 미세구조로 pure LST에서 보인 twin 관련 결함은 현저하게 감소된다. 화살머리로 표시된 FD (ferroelastic domain)을 가로질러 APB가 한 방향으로 길게 늘여져 있는 것을 보여준다. 실제로는 APB는 소결온도에서 형성되며 FD는 냉각중에 형성되므로 FD가 APB를 가로질러 형성된다고 볼 수 있다. Fig. 3 (c)는 LNST ($x=0.4$)에서의 미세구조로 grain boundary로부터 내부로 길게 신장된 APB의 형성을 보여준다. 이러한 거동은 Barber et al. (1997)의 $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ 등의 고주파 유전체 세라믹에서 grain boundary에 수직하게 형성되며 그 크기도 내부보다도 큰 경우를 보고하였다. 이는 grain boundary를 통한 확산이 크게 일어나므로 생기는 현상이다.

Fig. 4는 LNST ($x=0.6$)의 미세구조를 나타내는 BF

TEM 사진이다. Fig. 4 (a)는 직선적인 FD와 그 사이에 미세한 APB의 형성을 볼 수 있으며, Fig. 4 (b)는 적어도 3가지 방향으로 잘 발달된 FD가 형성되어 있는 것을 보여준다.

Fig. 5는 LNST ($x=0.6$)에서의 $[100]$ zone axis의 고분해능 TEM 사진을 보여준다. Fig. 5 (a)는 배율을 작게 하여 나타낸 사진으로 길게 늘어진 APB들을 보여주며, 크게 확대된 Fig. 5 (b)에서는 APB를 경계로 c -방향으로 초격자 주기 0.76 nm 가 반주기만큼 어긋나 있음을 보여주고 있다. 즉 밝게 나타난 원자 배열 층이 APB를 지나면서 어두운 contrast를 보이는 원자 배열 층으로 전환됨을 보여준다.

Fig. 6은 LNST ($0.8 \leq x \leq 1.0$)에서의 $[100]$, $[1\bar{1}0]$, $[1\bar{1}1]$ 정대축에 대한 전자회절 패턴을 나타낸다. Fig. 4 (a)는 LNST ($x=0.8$)에서 $[100]$ 정대축의 회절패턴으로 y 와 z 방향으로 $1/2(010)$ 와 $1/2(001)$ 의 초격자 회절점의 존재를 화살머리로 나타냈다. 특히 $1/2(001)$ 회절점의 세기는 아주 약함을 보여주고 있는데, 이는 A-site vacancy에 의한 ordering은 거의 소멸되어 가고 있음을 보여준다. Fig. 2 (b)의 $[1\bar{1}0]$ 의 회절패턴에는 $1/2(111)$, $1/2(110)$, $1/2(100)$ 형태의 초격자 회절점이 나타나고 있으며 Fig. 6(c)의 $[1\bar{1}1]$ 정대축의 회절패턴에서는 단지 한 방향으로만 $1/2(110)$ 초격자 회절점이 생김을 알 수 있다.

Fig. 7은 LNST ($0.8 \leq x \leq 1.0$)에서의 미세조직을 나타내는 BF TEM 사진이다. Fig. 7 (a)의 LNST ($x=0.8$)

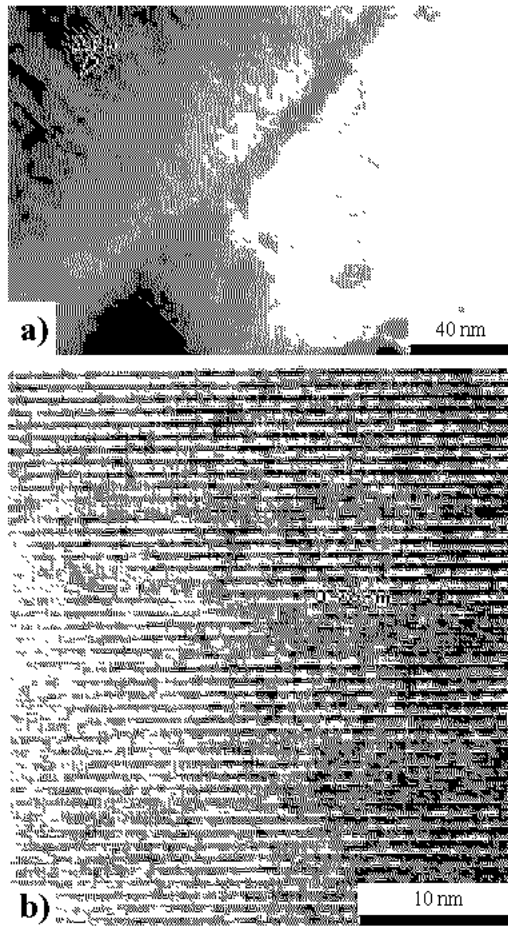


Fig. 5. HRTEM images of LNST ($x=0.6$) with $[100]$ zone axis; a) an image of low magnification and b) highly magnified image.

과 Fig. 7 (b)의 pure NST ($x=1.0$)에서는 형성된 FD 사이에 화살머리로 나타낸 바와같이 APB들이 형성되어 있음을 보여주고 있다. 이 범위의 LNST에서는 x 가 증가함에 따라 Li의 양이 감소하여 vacancy ordering에 의한 APB의 형성은 거의 불가능한 단계에 와있다. 따라서 이 APB는 다른 원인으로 형성된 것으로 고려해야 한다. pure NST에서는 Na 이온과 Sm 이온이 같은 양으로 A-site를 차지하게 된다. 예컨대, 많은 B-site 복합 페로브스카이트에서 B-site 양이온의 1:1 chemical ordering을 이룸을 종종 발견하게 되는데, 이는 B-site를 차지하는 두개의 양이온간의 이온가의 차이가 크거나 혹은 크기가 차이가 나면 발생하게 된다. A-site의 경우도 B-site와 같이 적용할 수 있는데, Na^+ (0.116 nm) 와 Sm^{3+} (0.109 nm) 사이에도 그러한 1:1 chemical ordering을 이룰 수 있는 가능성은 존재한다. 따라서 1/2 (111) 초격자 회절점을 형성하게 된다. 앞의 X-ray 실험에서 1/2 (111) 초격자 회절점이 발견되지 않았음은 평균적으로 적은 양의 ordered 구조가 시료내에 존재하고 있음을 알 수 있다. 산소팔면체의 tilting과 관련된 tolerance factor t 의 계산은 $t=0.8905$ 이므로 역시 antiphase tilting과 inphase tilting이 동시에 일어남이 가능한 영역에 있으므로 전자회절 패턴에서 1/2 (111) 초격자 회절점의 나타남은 이 두가지 가능성에 대한 존재를 나타내고 있다.

결 론

이상의 $(1-x)LST-xNST$ 세라믹 시스템의 TEM 관

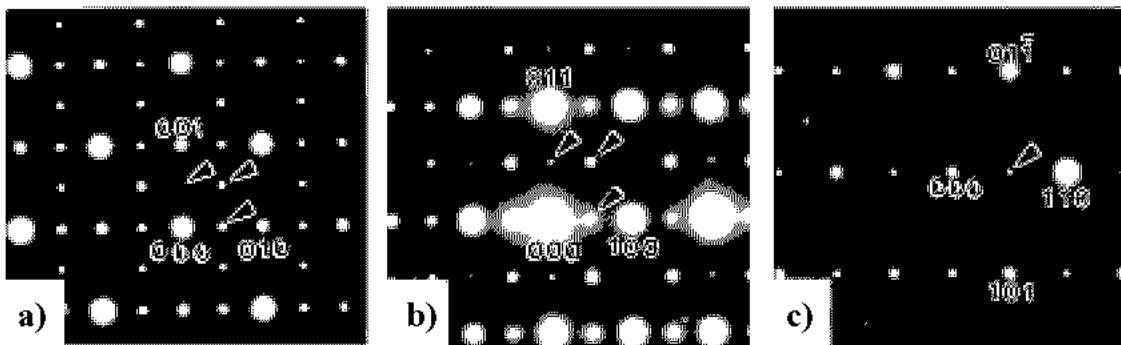


Fig. 6. SAED patterns of LNST; $[100]$ zone axis in LNST ($x=0.8$), b) $[0\bar{1}1]$ zone axis in pure NST ($x=1.0$) and c) $[1\bar{1}1]$ zone axis in pure NST ($x=1.0$).

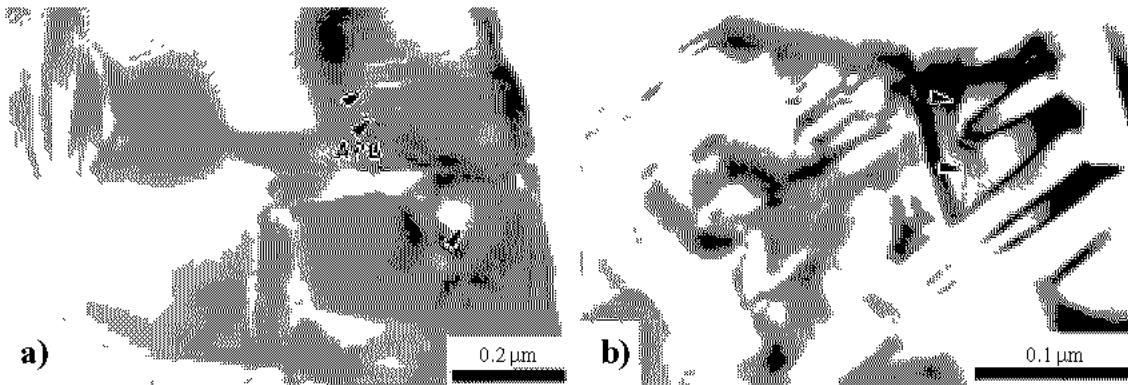


Fig. 7. BF TEM images of a) LNST ($x=0.8$) and b) pure NST ($x=1.0$).

찰에서 다음과 같은 결론을 얻을 수 있다.

1. $0.0 \leq x \leq 0.6$ LNST에서는 Li 이온의 결핍으로 A-site 양이온의 vacancy ordering이 c축 방향으로 존재한다. 이는 TEM의 SAED 패턴의 $1/2[001]$ 초격자 회절점과 TEM 영상에서의 APB의 존재로 이를 확인할 수 있었다.

2. LNST 전 조성에서 산소 팔면체의 anti-phase tilting과 in-phase tilting 그리고 양이온의 anti-parallel shift에 의한 초격자 회절점이 존재하며, 이는 TEM 영상을 통해 ferro-elastic 도메인의 존재를 확인할 수 있었다.

3. $0.8 \leq x \leq 1.0$ LNST에서는 매우 직선적인 ferro-elastic 도메인들이 grain 내부에 발달하여 있었다. 그리고 미세한 APB들도 관찰되었다.

4. $0.8 \leq x \leq 1.0$ LNST에서의 APB 존재는 Na 이온과 Sm 이온 사이에 1:1 chemical ordering이 존재함을 의미한다.

참 고 문 헌

Barber DJ, Moulding KM, Zhou J, Li MQ: Structural order in Ba $(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$, Ba $(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ and Ba $(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ microwave dielectric ceramics. J Mater Science 32 : 1531-1544, 1997.
 Glazer AM: The Classification of Tilted Octahedra in Perovskites. Acta Cryst B28 : 3384-3392, 1972.
 Glazer AM: Simple Ways of Determining Perovskite Structu-

res, Acta Cryst A31 : 756-62, 1975.
 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.
 Lee HJ, Park HM, Cho YK, Ryu H, Son YW: Microstructural Observations in Barium Calcium Magnesium Niobate. J Am Ceram Soc 83(9) : 2267-72, 2000.
 Lee HJ, Ryu H, Park HM, Cho YK, Nahm S: Microstructure Observations in Complex Perovskite $(Na_{1/2}Pr_{1/2})TiO_3$. Korean J Electron Microscopy 32(2) : 157-162, 2002a.
 Lee HJ, Ryu H, Park HM, Cho YK, Nahm S: Microstructural Characterizations on $(Li_{1/2}Pr_{1/2})TiO_3$ Ceramics. Korean J Electron Microscopy 32(3) : 257-263, 2002b.
 Reaney IM, Colla EL, Nava S: Dielectric and Structural Characteristics of Ba- and Sr-based Complex Perovskites as a Function of Tolerance Factor. Jpn J Appl Phys 33(7A) : 3984-3990, 1994.
 Wakino K: Recent Development of Dielectric Resonator Materials Filter in Japan. Ferroelectrics 91 : 69, 1989.
 Woodward PM: Octahedral tilting in perovskite, I. geometrical considerations. Acta Crystallogr, Sect B B53 : 32-43, 1997.

<국문초록>

복합페로브스카이트 $(1-x)(Li_{1/2}Sm_{1/2})TiO_3-x(Na_{1/2}Sm_{1/2})TiO_3$ (LNST)의 미세구조를 TEM으로 관찰하였다.

$0.0 \leq x \leq 0.6$ LNST에서는 A-site 양이온의 결핍에 의한 $1/2(001)$ 초격자 회절점을 형성하는 vacancy ordering을 갖고 있으며 이는 APB로 확인할 수 있었다. 그러나 x 가 증가함에 따라 Li 이온의 양이 적어져서 vacancy ordering을 만들기 어렵게 된다. $0.8 \leq x \leq 1.0$ 조성의 LNST의 미세구조에서도 APB가 관찰되었는데 이는 A site에서 Na

와 Sm 이온간의 1:1 chemical ordering에 의한 것으로 사료된다. LNST 전 조성에서 산소팔면체의 anti phase tilting과 in phase tilting 그리고 A site 양이온의 antiparallel shift가 관찰되었는데, 이들은 ferroelastic domain으로 확인할 수 있었다.