

X-선 회절분석법에 의한 Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃의 격자 비틀림 측정

김정돈[†] · 김인태 · 제해준

한국과학기술연구원 세라믹스 연구실

(1992. 3. 15 접수)

The Analysis of Lattice Distortion of Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃ by X-ray Diffraction

Chong-Don Kim[†], In-Tae Kim and Hae-June Je

Ceramic Laboratory, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 131, Korea

(Received Mar. 15, 1992)

요 약. Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃는 고온에서 열처리시 Zn과 Ta 이온이 ordering을 일으키며 이때 격자 비틀림이 일어난다. 본 실험에서는 이러한 격자비틀림을 X-선 분말회절법을 사용하여 1/10,000 이상의 정밀도로 측정하였으며, 그 결과 Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃는 1350°C 30분 소결시에도 상당한 정도의 격자 비틀림이 발생하며 이러한 격자비틀림은 소결시간이 길어질수록 증가함을 관찰하였다.

ABSTRACT. Ordering phenomena were observed for Zn and Ta cations of Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃ under particular heat treatments, followed by a considerable lattice distortion. This lattice distortion was measured by X-ray powder diffraction with a precision of higher than 1/10,000. From this investigation, a significant lattice distortion occurred within 30 min. of sintering at 1350°C, and it was increased with sintering time.

Key Words: Lattice parameter measurement, X-ray diffraction, Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃

1. 서 론

결정의 격자상수를 정밀하게 측정하는 것은 여러 가지 면에서 매우 중요한 의미를 지닌다. 즉 재료공학적 인 관점에서 보면 고용체(Solid solution)에서의 고용한 계 및 고용량 측정, 열팽창계수 측정 및 결함 모델(Defect model)의 결정 등이 정밀한 격자상수의 측정을 통하여 이루어진다. 격자상수 측정법을 그 대상으로 분류하면 크게 나누어서 단결정법과 다결정법으로 구분하는데, 다결정법은 시료의 형태가 주로 분말이므로 분말법(Powder technique)이라고 불린다. 일반적으로 세라믹 재료는 단결정을 얻을 수 있는 범위가 매우 제한되어 주로 다결정체로 구성되므로 분말법이 많이 사용된다.

Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃(이하 BZT라 부름)는 복합 페로스카

이트(Complex perovskite) 화합물로서 최근 이동통신 및 위성방송용 유전체 공진기(Dielectric resonator) 재료로 사용되고 있다. Galasso *et al*¹에 따르면 BZT는 Zn과 Ta 양이온이 규칙-불규칙 상전이(Order-disorder phase transition)를 일으키며, 불규칙 상태일 때의 격자 구조는 입방정이나 규칙 상태에서는 육방정이 된다. 1983년 Kawashima *et al*.²의 연구 결과 BZT를 고온(1350°C)에서 열처리하면 열처리 시간이 증가함에 따라 유전손실이 급격히 감소함을 관찰하였으며, 이는 규칙 상태로의 상전이에 수반되는 격자 비틀림(Lattice distortion)에 기인한다고 하였다. 그러나 이 연구에서 열처리 시간에 따른 격자상수의 변화는 보고되지 않았다.

본 연구에서는 육방정 BZT의 격자상수를 정밀하게

측정할 수 있는 측정법을 제시하고 이 방법을 사용하여 측정된 열처리 시간에 따른 BZT 격자비틀림에 대하여 논하였다.

2. 실험

순도 99.9% 이상의 BaCO₃, ZnO 및 Ta₂O₅를 mole비로 3:1:2로 칭량하여 증류수와 마노 ball을 사용하여 planetary mill에서 1시간 동안 혼합 후 건조하였다. 건조된 분말을 알루미늄 도가니를 사용하여 1100℃ 2시간 1차 하소 후 유발에서 분쇄하여 같은 조건에서 2차 하소하였다. 하소 분말을 planetary mill에서 6시간 동안 분쇄 후 건조하였다. 건조된 분말에 0.5wt.%의 P.V.A(Poly-Vinyl Alcohol)를 첨가하여 1000kg/cm²의 압력으로 지름 1cm, 두께 3mm의 disk형 시편을 얻었다. 성형 시편들을 1350℃에서 각각 0.5, 1, 2, 8, 32, 64 및 120시간 동안 소결하였으며 이때 승온속도 및 냉각속도는 모두 시간당 300℃였다.

소결시편의 X-선 회절분석을 위하여 마노유발에서 1시간 동안 분쇄하고 내부표준으로 silicon 분말을 혼합한 후 back-loading 방법으로 시편을 준비하였다. X-선 회절분석은 Philips Bragg-Brenntano Diffractometer PW 1800을 사용하여 step size 0.02°, counting time 4초로 60° < 2θ < 135°의 영역에서 multiple scanning하였다.

3. 결과 및 고찰

X-선회절분석기(X-ray diffractometer)에서 한 회절선의 회절각도를 측정할 때 그 각도의 정밀도는 1차적으로 그 회절선의 강도에 의존하므로 격자상수의 정밀한 측정을 위해서는 먼저 회절선들의 강도를 조사할 필요가 있다. Table 1은 60° < 2θ < 135°의 영역에서 나타

Table 1. Diffraction lines used in this study for measuring lattice parameters.

Ba(Zn _{1/3} Ta _{2/3})O ₃				Silicon	
a		c		hkl	2θ
hkl	2θ	hkl	2θ	hkl	2θ
220	64.26	204	64.06	400	68.96
312	72.99	214	72.84	331	76.24
402	81.33	006	80.98	422	87.91
422	114.75	226	114.41	333	94.85
512	124.03	108	123.31	620	127.49
600	134.53	208	133.78		

나는 BZT 시편 및 silicon 분말의 회절선 중 강도가 비교적 크고 분리가 잘 되는 회절선들의 면지수와 회절각도를 나타낸 것이다.

현재 격자상수 계산법 중 널리 사용되는 방법은 Cohen's least square법⁴인데, 이 방법은 사용이 매우 편리하나 계산과정을 전혀 알 수 없기 때문에 회절분석 data의 신뢰도가 낮을 때 큰 오류를 범할 수 있다. 현재 X-선 분석에 널리 사용되는 회절분석기의 경우 시편 준비, 측정속도 등에 따라 매우 큰 오차를 나타낼 수 있으므로 본 연구에서는 계산과정을 직접 확인할 수 있는 successive approximation법⁵을 사용하였다.

격자상수 측정시 내부표준을 사용하는 방법은 내부표준물질의 격자상수 정밀도(표준 silicon의 경우 1/100,000 정도) 이상의 정밀도를 얻기 어려운 단점이 있다. 그러나 실제 X-선 회절분석기를 사용하는 경우 얻을 수 있는 최고의 정밀도(Double scanning technique을 사용했을 때)가 1/100,000 정도이고 대부분의 경우 1/20,000 이상의 정밀도를 얻기가 매우 어려우므로 오히려 내부표준을 사용하는 것이 실험오차를 줄일 수 있다.

본 연구에서는 successive approximation법과 extrapolation에 대한 Taylor et al.⁶의 연구결과를 합하여 BZT의 격자상수를 X-선 회절분석기를 이용하여 1/10,000 이상의 정밀도로 측정하였으며 그 구체적인 내용은 다음과 같다(이하는 1350℃에서 2시간 소결한 시편의 예임).

먼저 X-선 회절분석 data 중에서 silicon 내부표준의 회절선의 2θ로부터 식 1과 2에 따라 격자상수와 x를 계산한다. 여기서 식 2는 Taylor et al.⁷과 Nelson et al.⁸에 의해 고안된 extrapolation 함수로서 2θ > 60° 이상의 영역에서 격자상수 측정에 수반되는 systematic error⁹를 제거할 수 있는 함수이다.

$$a = (\lambda / 2 \sin \theta) \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \dots\dots\dots \text{식 1}$$

$$x = \cos^2 \theta (1 / \sin \theta + 1 / \theta) \dots\dots\dots \text{식 2}$$

Figure 1은 식 1과 2에 따라 계산된 a와 x를 나타낸 것으로, 여기서 x가 작을수록(θ가 클수록) 격자상수 측정에 포함된 오차가 적으므로 가장 x가 작은(620) 회절선을 기준으로 나머지 점들과 least square 관계인 직선

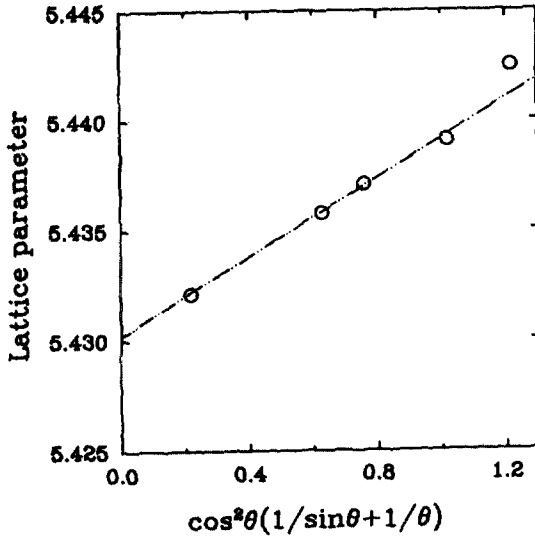


Figure 1. Lattice parameter determination of silicon inner standard.

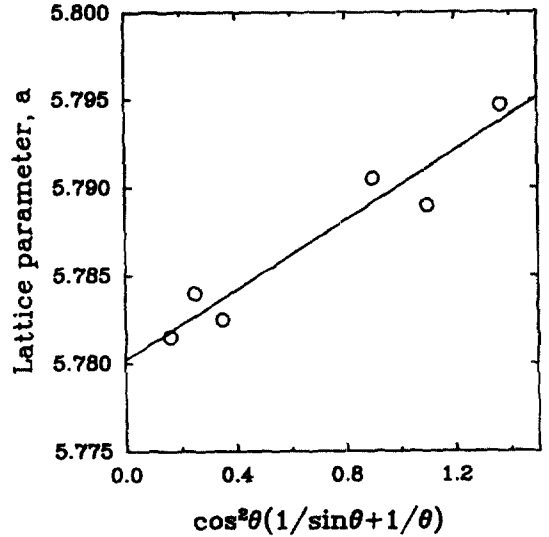


Figure 2. Lattice parameter determination of Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃ sintered at 1350°C for 2h, a-axis.

을 구하고 이때 x=0인 지점에서의 a값을 구한다.

정방정이나 육방정인 경우 격자상수가 둘이므로, a, c(hk0)와 (001) 회절선이 아닌 경우에는 격자상수를 직접 계산할 수 없으나 실제 이러한 회절선의 갯수는 매우 적으므로 successive approximation법에서는 우선 c/a비율의 근사치를 사용하여 격자상수를 계산하는 과정을 반복하여 점차로 참값에 접근하는 방법을 채택하고 있다. 식 3과 4는 육방정 격자상수의 계산 식이다.

$$a = (\lambda / 2 \sin \theta) \sqrt{4 / 3 (h^2 + hk + k^2) + (a / c)^2} \dots \dots \dots \text{식 3}$$

$$a = (\lambda / 2 \sin \theta) \sqrt{4 / 3 (c / a)^2 (h^2 + hk + k^2) + 1} \dots \dots \dots \text{식 4}$$

Figure 2는 c/a=1.229를 식 3에 대입하여 계산한 a와 x를 점으로 나타내고 Figure 1에서 구한 직선의 기울기를 그대로 사용하여(이론적으로 입방정의 격자상수 a가 가지는 오차함수와 육방정의 격자상수 a가 가지는 오차함수는 같은 형태이므로) least square법으로 regression한 결과이다. Figure 1과 2를 비교하면 silicon의 격자상수들은 매우 직선적인 분포를 보이거나 BZT의 격자상수들은 상대적으로 산만한 분포를 보이므로 내부 표준의 사용이 정밀한 격자상수 측정에 필수적임을 알 수 있다. Figure 1에서 x=0일 때의 측정 격자상수는 4301인데, 실제 이 silicon의 격자상수는 5.4305이므로

+0.0004의 보정이 필요하다. Figure 2에서 x=0일 때 BZT의 격자상수는 5.7805이나 앞에서 언급한 것과 동일한 이유로 +0.0004의 보정이 필요하므로 실제 결과는 5.7809이다. Figure 3은 식 4에 c/a=1.229를 대입하여 계산한 c와 x를 점으로 나타낸 것이다. Taylor et al. 6에 의하면 정방정과 육방정 격자상수 c의 extrapolation 기울기는 격자상수 a의 extrapolation 기울기에 c/a를 곱한 값이며 보정값에도 같은 비율이 적용된다. 따라서 Figure 3에서는 Figure 1의 직선기울기 × 1.229의 기울기를 갖는 직선을 사용하여 regression하였다.

Figure 3에서 x=0일 때의 c값은 7.1046이므로 보정치 0004 × 1.229=0.0005를 더하면 7.1051을 얻는다. 이렇게 얻어진 격자상수들로부터 다시 c/a를 계산하면 7.1051/5.7805=1.2291이 된다. 이 값은 처음 식 3과 4에 사용한 1.229와 1/10,000 이하의 차이를 보여 본 연구에서 구하고자 하는 정밀도를 만족하므로 더 이상의 반복 계산이 불필요하다.

한 소결조건에서 얻어진 시편에 대하여 위와 같은 방법으로 각각 세번 반복 측정하였으며(회절분석을 세 번 하였음) 이 결과를 Figure 4에 나타내었다. Figure 4에서 각 점은 3회 반복측정의 평균치이며 이들의 표준편차는 1/10,000 이하였다. 여기서 120시간 소결한 시편의 격자상수는 a=5.780, c=7.109로 Kawashima et

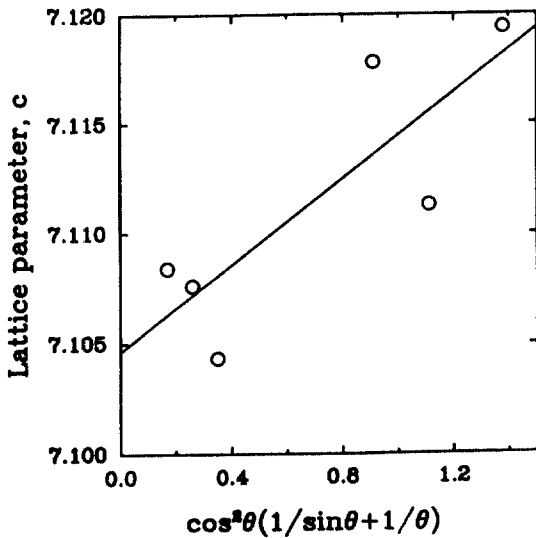


Figure 3. Lattice parameter determination of $Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ sintered at $1350^\circ C$ for 2h, c-axis.

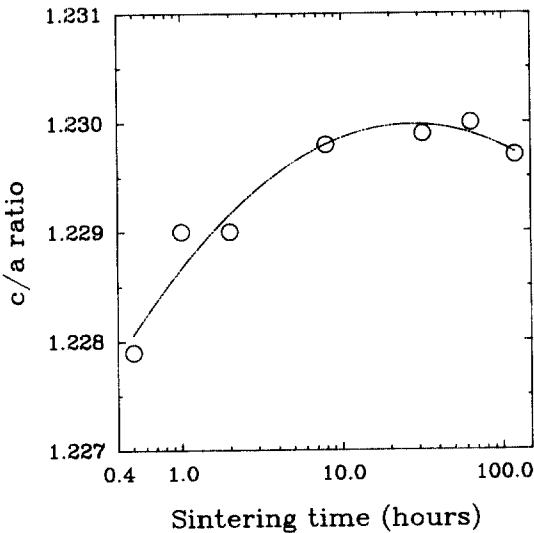


Figure 4. Lattice distortion of $Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ as a function of sintering time.

al.²이 같은 조건에서 소결한 시편에 대하여 보고한 $a=5.779$, $c=7.109$ 와 거의 일치하고 있다. Jacobson *et al.*¹⁰에 따르면 육방정 격자의 이상적인 c/a 비율은 $\sqrt{3}/\sqrt{2}=1.2247$ (입방 격자를 육방정으로 나타내었을

때의 비율)이므로 이 값에서 벗어나는 경우 이를 격자 비틀림이라 한다. Figure 4에서 BZT는 30분 소결시에도 c/a 비율이 1.228 정도로 매우 큰 격자비틀림을 보이고 있으며, 이러한 격자비틀림은 소결시간이 길어질수록 증가하여 120시간에서는 c/a 비율이 1.230을 나타낸다. 이러한 실험결과는 Kawashima *et al.*이 8~32의 소결시간에서 관찰한 유전손실의 급격한 감소가 격자비틀림에 의한 것이라는 주장과 배치된다. 즉 본 실험결과는 30분 소결시에 이미 상당한 격자비틀림이 일어나서 8~32시간 사이에서 급격한 격자비틀림의 증가가 관찰되지 않으므로 앞에서 언급한 유전손실의 급격한 감소가 격자비틀림에 의존한다고 보기는 힘들 것이다. 그러나 본 실험에서는 유전손실에 의한 측정이 행해지지 않았으므로 유전손실 감소의 정확한 기구(mechanism) 규명을 위해서는 유전특성 측정이 필요하다.

4. 결 론

1) Silicon 내부표준과 successive approximation법을 사용하여 1/10,000 이상의 정밀도로 육방정 $Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ 의 격자상수를 측정하였다.

2) 위의 방법으로 소결시간에 따른 $Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ 의 격자비틀림을 조사한 결과 30분 소결시에도 이미 상당한 정도의 격자비틀림이 일어남을 관찰하였으며, 소결시간이 증가함에 따라 격자비틀림도 커짐을 확인하였다.

참고문헌

1. F. Galasso and J. Pyle, *Inorg. Chem.*, **2**, 482 (1963).
2. S. Kawashima, M. Nishida, I. Ueda, and H. Ouchi, *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**, 421 (1983).
3. G. L. McCreery, *J. Am. Ceram. Soc.*, **32**, 141 (1949).
4. M. U. Cohen, *Rev. Sci. Instruments*, **6**, 68 (1935).
5. H. Lipson and A. J. C. Wilson, *J. Sci. Instruments*, **18**, 144 (1941).
6. A. Taylor and R. W. Floyd, *Acta Cryst.*, **3**, 285 (1950).
7. A. Taylor and H. Sinclair, *Proc. Phys. Soc.*, **57**, 126 (1945).
8. J. B. Nelson and D. P. Riley, *Proc. Phys. Soc.*, **57**, 160 (1945).
9. H. P. Klug and L. E. Alexander, "X-ray Diffraction Procedures", 2nd ed., A Wiley-Interscience Publication, New York, 1974, pp. 290~310.
10. A. J. Jacobson, B. M. Collins, and B. E. F. Fender, *Acta Cryst.*, **B32**, 1083 (1976).