

## Zn Vacancy Ordering in Ba (Zn<sub>1/3</sub>Ta<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> Ceramics

이확주\* · 류 현 · 최성진<sup>1</sup> · 남 산<sup>1</sup> · 변제동<sup>1</sup>  
한국표준과학연구원 신소재평가센터  
<sup>1</sup>고려대학교 공과대학 재료금속공학부

## Zn Vacancy Ordering in Ba (Zn<sub>1/3</sub>Ta<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> Ceramics

Hwack Joo Lee\*, Hyun Ryu, Seong-Jin Choi<sup>1</sup>  
Sahn Nahm<sup>1</sup> and Jae-Dong Byun<sup>1</sup>

New Materials Evaluation Center, Korea Research Institute of Standards and Science,  
Yusung-Ku Taeduk Science Town, P.O. Box 102, Taejon, 305-600, Korea

<sup>1</sup>Division of Materials and Metallurgical Engineering, Korea University, 1, 5-Ka,  
Anam-Dong, Sungbuk-Ku, Seoul, 136-701, Korea

(Received June 20, 1997)

### ABSTRACT

New type of ordering along [110] direction was found in BZT sintered at 1400°C for 90 hours by using X-ray diffraction analysis and high resolution transmission electron microscopy. The wavelength of the modulated structure was 0.9 nm which is three times larger than the interplanar distance of (110) plane. New type of ordering is considered to be formed as a result of Zn vacancy ordering and new structural model was proposed. The computer simulated electron diffraction and the structural images are in good agreement with those obtained by experiments.

**Key words** : BZT, vacancy ordering, 전자회절패턴, 고분해능 구조상, 전산모사

### 서 론

Galasso 등(1962, 1963)이 복합 페로브스카이트 형태의 산화물, A(B'<sub>1/3</sub>B''<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>의 결정구조를 조사한 이후, 여러 연구자들이 Ba(Zn<sub>1/3</sub>Ta<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> (BZT)의 결정구조와 마이크로파 절연특성을 조사하였다.

BZT는 공간그룹 P 3 m1 (164)에 속하는 육방정으로 격자 상수는 a=0.5782, c=0.7097이며 단위포내의 원자들의 위치는 다음과 같다.

$$\text{Ba}_1: 0, 0, 0; \text{Ba}_2: \frac{1}{3} \frac{1}{3} z; \frac{2}{3} \bar{z}; z = \frac{2}{3}; \text{Zn}: 00\frac{1}{2};$$

$$\text{Ta}: \frac{1}{3} \frac{1}{3} z; \frac{2}{3} \frac{1}{3} \bar{z}; z = \frac{1}{6};$$

$$\text{O}_1: x\bar{x}z; x 2x z; 2\bar{x} \bar{x} z; \bar{x}x\bar{z}; \bar{x} 2\bar{x} \bar{z}; 2x x\bar{z};$$

\* corresponding author

$$x = \frac{1}{6}, z = \frac{1}{3}; O_2: \frac{1}{2} 00; 0 \frac{1}{2} 0; \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$$

이 시스템에서 널리 알려진 사실은 BZT의 B원자들에 해당하는 Zn원자와 Ta원자가 B-site 위치에서 규칙화(ordering)가 일어나는데 이를 1:2 규칙화라 부른다. 이러한 양이온 원자들의 규칙화는 이 시스템의 유전율 특성에 많은 영향이 있음이 밝혀졌다(Sagala and Nambu, 1992). Barber 등(1997)은 구조가 유사한 BZT와 BMT (M=Mg)에서는 충분히 규칙화가 일어남을 보고하였다.

이 규칙화는 또한 제조과정에 아주 민감함이 밝혀졌다(Desu and O'Bryan, 1985). 특히 고온에서 (> 1500°C) 장시간 소결하면, 소결한 시료의 표면에서 취한 X-ray 스펙트럼에는 여분의 회절피크가 관찰됨을 알 수 있다. Desu와 O'Bryan (1985)은 이 여분의 피크들은 제조중에 휘발성의 ZnO의 손실로 인한 새로운 상의 형성으로 해석하였다. 이들은 Zn원자가 빠져 나간 자리에 Ba원자가 확산되어 새로운 상이 형성된다고 하였다. 그러나, 원자 크기가 큰 A자리의 Ba원자가 크기가 작은 Zn원자 자리로 확산됨은 물리적으로 생각키 어렵다. 따라서, ZnO 손실로 인하여 격자 내에 Zn원자의 자리는 그대로 vacancy로 남아 이들이 새로운 규칙화를 만들 가능성도 크다고 생각될 수 있다. 그러므로, 이 논문에서는 BZT 세라믹에서 관찰되는 새로운 규칙화, 즉 Zn원자의 손실에 따른 BZT 격자내에서 vacancy의 규칙화를 X-선 회절과 고분해능 TEM으로 전자회절 패턴과 구조영상의 관찰을 통하여 규명하고자 한다.

**실험 방법**

순도가 99% 이상인 BaCO<sub>3</sub>, ZnO 그리고 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 주원료로 사용하여 nylon jar와 zirconia ball을 사용하여 혼합시킨 후, 1100°C에서 2시간 동안 하소(calcination)시키고 이어 12시간 milling하여 압력이 1,500 kg/cm<sup>2</sup>으로 성형하여 1400°C에서 2시간에서 90시간 동안 소결하였다. 소결된 시편은 초음파 절단기로 직경 3mm로 절단하여 기계적인 연마와 dimpling 그리고 이온 밀링을 하였다. 가속전압은 6 kV이

고 입사각은 12°였다. 미세조직의 관찰은 300 kV에서 작동되는 H-9000NAR을 사용하였으며 이 현미경의 점분해능은 0.18 nm이다.

**실험 결과**

그림 1은 여러 가지 처리 조건에 다른 BZT 시편의 X-선 CuKα를 이용하여 얻어진 회절패턴을 나타낸다. 모든 시편의 표면은 측정하기 전에 연마시켰다. 그림에서 보듯 (100) 피크로 나타나는 규칙화된 육방형의 구조는 1100°C에서 2시간 가소에도 이미 나타나 있다. (100) 피크의 세기는 소결시간이 증가할수록 증가하였다. 1400°C에서 90시간 소결한 시료에서는 12.9°에서의 (001) 피크가 관찰되었다. 또한, 장시간 소결한 시료에서는 보통 관찰되는 규칙화된 육방형의 피크이외에 새로운 피크가 그림 1(e)에서 \*로 표시한

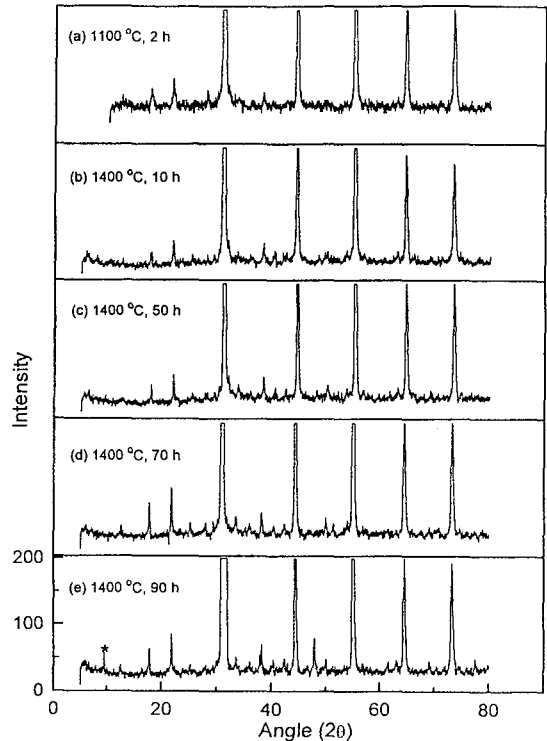


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of BZT ceramics. Peak indicated by \* in (e) represents the new type of modulation with approximately 0.9 nm wavelength.

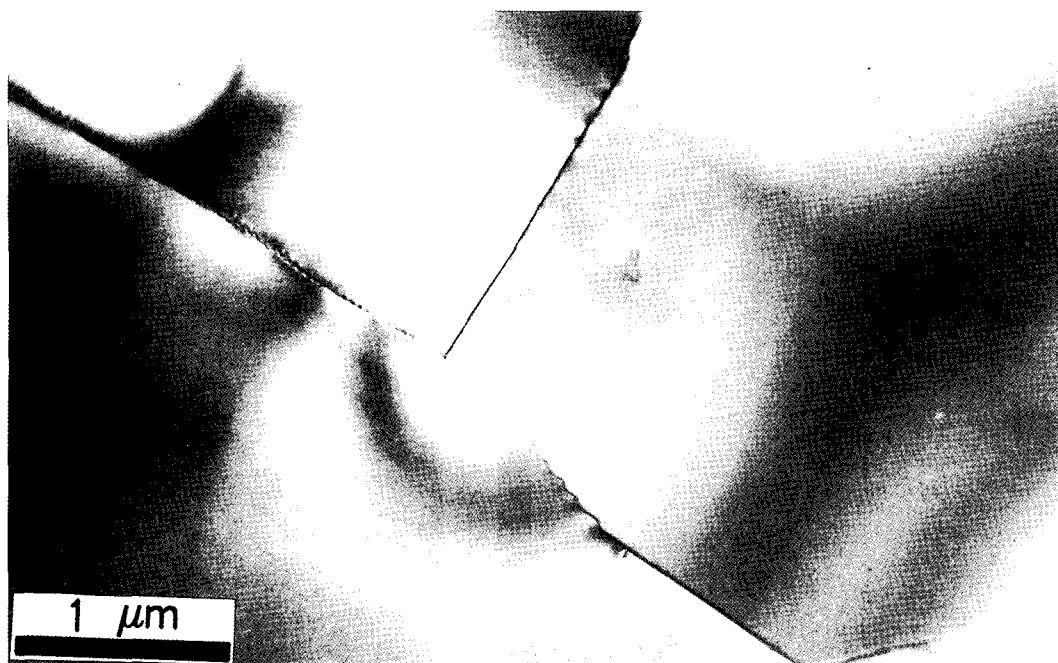


Fig. 2. Bright field TEM micrograph showing the BZT crystals near the surface of the specimens sintered at 1400°C for 90 hours.

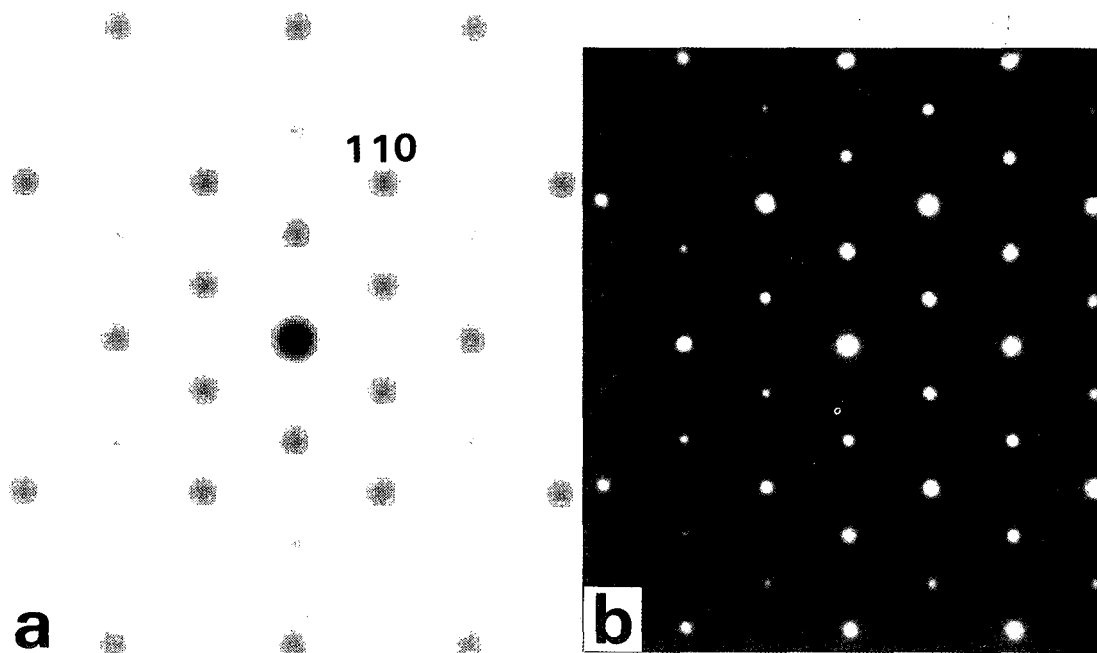


Fig. 3. Selected area diffraction patterns with [001] zone axis in BZT sintered at 1400°C for 90 hours. a) computer simulated pattern, b) experimentally obtained pattern.

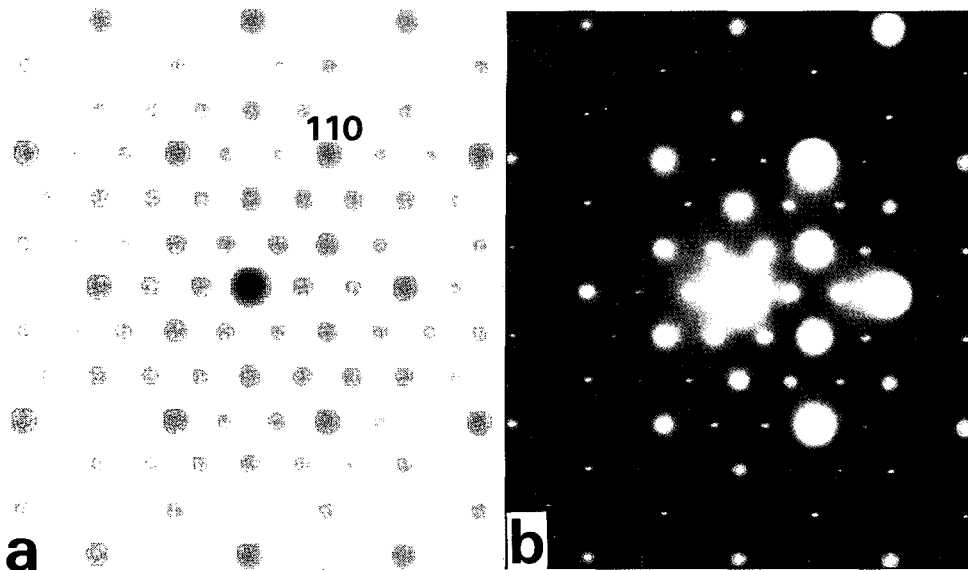


Fig. 4. Selected area diffraction patterns with  $[001]$  zone axis in BZT sintered at  $1400^{\circ}\text{C}$  for 90 hours showing the extra reflection spots along  $(110)$ . a) computer simulated pattern, b) experimentally obtained pattern.

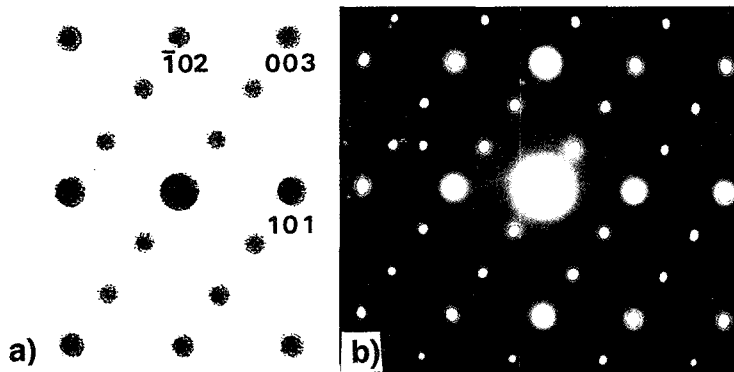


Fig. 5. Selected area diffraction patterns with  $[010]$  zone axis in BZT sintered at  $1400^{\circ}\text{C}$  for 90 hours demonstrating the existence of 1:2 ordering. a) computer simulated pattern, b) experimentally obtained pattern.

바와 같이  $9.2^{\circ}$ 에서 관찰되었다. 이 피크로부터 계산된 면간 거리는 약  $0.9\text{ nm}$ 였는데, 이는  $(110)$ 면의 면간거리의 3배나 큰 거리이다. 그림 1에서는 나타내지 않았으나 가끔은 70시간 소결한 시료에도 이 피크가 관찰되곤 하였다.

그림 2는  $1400^{\circ}\text{C}$ 에서 90시간 소결한 시료에서 얻은

전형적인 BZT 세라믹 결정의 저배율 TEM사진을 나타낸다. 표면부의 관찰을 위하여 표면부는 최소한의 연마 후 반대편 쪽을 주로 기계 연마한 후 dimpling하였다. 그림 3은 표면부가 아닌 내부의 시료에서 얻은 제한시야 회절패턴을 나타낸다. 정대축은  $[001]$ 으로 규칙화된 육방정 패턴을 나타낸다. 3a)는 컴퓨터로 계

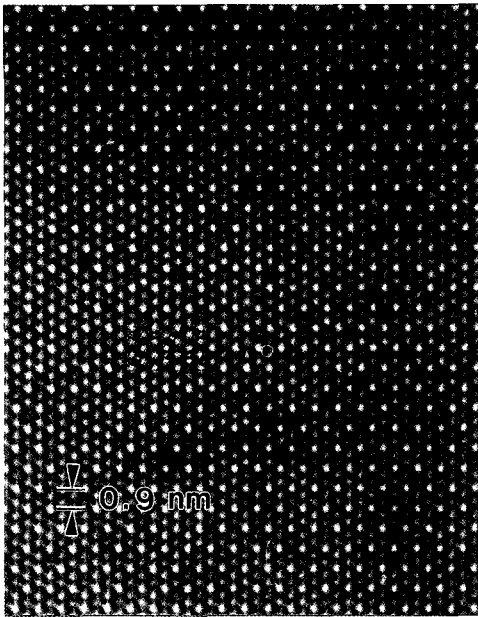


Fig. 6. High resolution TEM lattice image taken from BZT sintered at 1400°C for 90 hours with zone axis of Fig. 4b). The modulations along [110] direction are clearly seen.

산한 회절패턴이고 3b)는 실험적으로 얻은 회절패턴이다. 시료 대부분의 결정립은 그림 3b)의 패턴을 나타내나 일부 제한된 영역, 즉 그림 2와 같은 표면에 가까운 영역에서의 회절패턴은 그림 4b)와 같은 형태를 취함이 관찰되었다. 이는 [001]을 정대축으로 하는 회절패턴이고 그림 3b)와 다른 점은  $\frac{1}{3}(110)$ 에 두 개의 회절점들이 관찰되고 있다. 이 여분의 회절 점으로부터 계산된 면간거리는 약 0.9 nm로 이는 (110)면의 면간거리의 3배에 해당된다. 이 전자 회절패턴에서 얻은 면간거리는 X-선회절에서 얻은 결과와 일치한다. 이 회절점들은 흔히 관찰되는 이중회절(double diffraction)로 생겨났을 가능성을 확인하기 위하여 시료를 [001] 정대축에서 약 10° 기울여 [110] 방향을 따른 회절점들만 여기시켰다. 이와 같은 회절실험에서 이 방향으로의 여분의 회절 범의 세기는 증가하였다. 따라서, 이 여분의 회절점은 이중회절에 의한 것이 아님을 알 수 있었다. 그림 4a)는 후에 언급하는 제안된 구조모델(그림 8 참조)를 사용한 컴퓨터로 계산한 회절패턴을 나타내며 실험에서 얻은 회절패턴 4b)와 잘 일치하고 있다. 그림 5는 [010]을 빔방향으로 하는 회

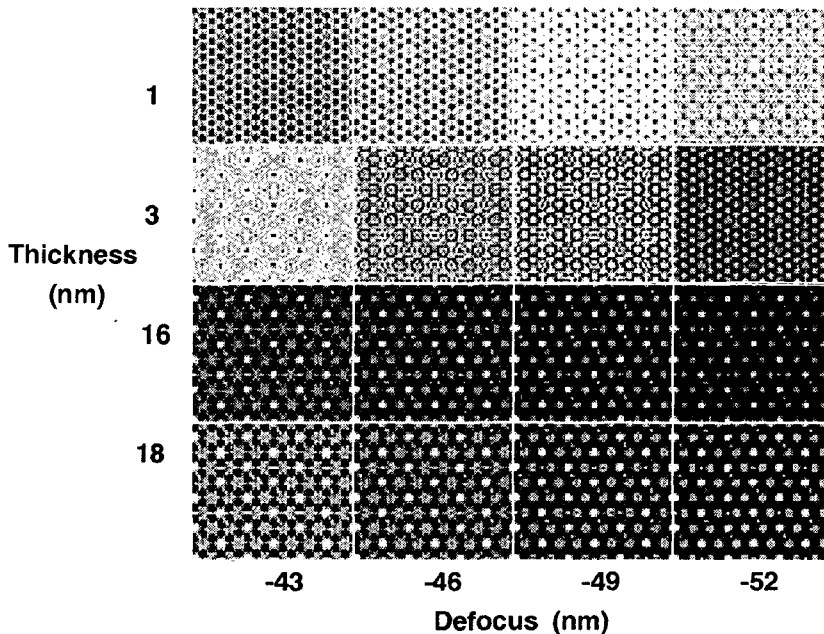


Fig. 7. Montage of computer simulated images of Zn vacancy ordered structure in BZT sintered at 1400°C for 90 hours.

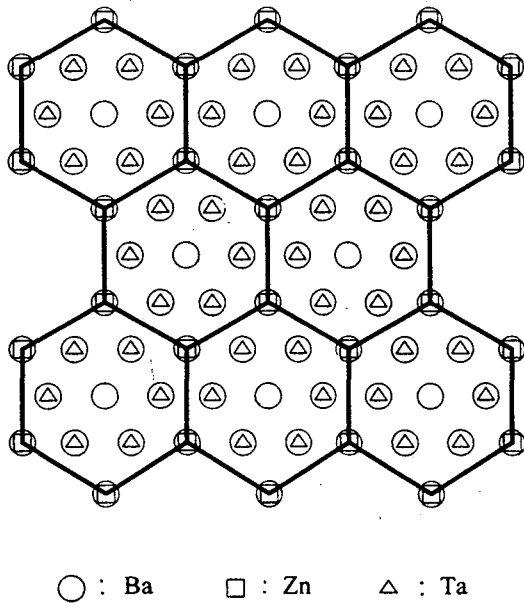


Fig. 8. Ordered Zn vacancy structure projected along [001] direction. Oxygen atoms were not shown for convenience, but they were considered in the computer simulation.

결패턴을 나타낸다. 이 회절패턴은 1:2 규칙화를 나타내는 회절패턴으로 페로브스카이트 구조내의 B-site의 원자 Zn과 Ta의 규칙화로 (001), (002)의 회절점들이 생겨난다(Sugiyama와 Nagai, 1993). 이 회절점은 시료의 표면부나 내부의 결정립에서 모두 관찰되었고 그림 3과 그림 4의 회절패턴을 나타내는 시료 모두에서 관찰되었다.

그림 6은 그림 4의 [001] 빔방향을 갖는 고분해능 TEM 격자상을 나타낸다. 이 격자상에서는 [110] 방향에 따라 약 0.9 nm의 변조구조(modulated structure)를 보여주고 있다. 그림 7은 새로이 제안된 구조 모델(토의 절 참조)에 대하여 MacTempas 컴퓨터 프로그램을 이용하여 영상모사를 한 결과를 나타낸다. 두께가 16 nm, 탈초점 값이 -52 nm에서 실험적으로 얻은 영상과 잘 일치함을 보여준다. 비교를 위하여 이를 그림 5에 삽입하였다. 이로부터 1:2 규칙화와 다른 형태의 규칙화가 [110] 방향을 따라 0.9 nm의 파장을 갖는 규칙이 존재한다는 것을 알 수 있다.

## 토 의

실험적인 결과로부터 [110] 방향을 따라 새로운 규칙화된 구조를 갖기 위해서는 B-site 양이온 자리에서 또 다른 형태의 결합의 규칙화가 일어나야 한다. 이전의 BZT 제조공정과 마이크로파 Q인자와의 상관관계의 연구에서 Desu와 O'Bryan (1985)은 X-선 회절분석을 통하여 ZnO 화합물은 휘발성이 커서 고온에서의 (>1400°C) 소결이나 1400°C에서 오랜 시간 (>60시간) 소결하면, ZnO의 손실이 관찰된다고 하였다. 더욱이 이들은 Zn:Ta 원자들에 의한 1:2 규칙화 이루어진 후의 (422)와 (226) 회절점의 갈라짐은 Zn vacancy 자리에 Ba원자가 치환되어서 생겨난 것으로 제안하였다. 이온 반경이 큰 A-site의 Ba원자가 크기가 작은 Zn vacancy로 치환되기는 물리적으로 기대하기 어렵고 설령 있다고 하여도 이러한 과정은 장시간을 요하게 된다. 따라서 Zn vacancy는 1400°C에서 오랜 시간 (>60시간) 소결한 시료에서는 존재하는 것으로 생각할 수 있고, 이러한 vacancy들이 규칙적인 분포를 할 것으로 기대된다. 이를 Zn vacancy에 의한 규칙화라고 부를 것을 제안한다. 따라서, 관찰된 [110] 방향으로의 새로운 규칙화 형태는 Zn vacancy에 의해 기인된 것으로 생각할 수 있다. 이에 대한 구조를 모델링하기 위하여 Zn vacancy가 [110] 방향으로 규칙화된 구조를 만들었다. 그림 8은 제작된 모델구조의 [001] 방향으로 투영된 구조를 나타낸다. 원래의 구조에서는 육각형의 구조에서 중앙의 Ba원자는 Zn원자와 중첩되게 나타나지만, 이 Zn원자가 vacancy로 비게되어 Ba원자 위치에 바로 규칙화된 Zn vacancy가 형성된 구조를 나타낸다. 이와 같은 구조의 회절패턴을 컴퓨터로 시뮬레이션해 보면, 그림 4a)와 같이 나타나는 데, 이는 그림 4b)에서 얻은 실험적인 패턴과 일치한다. 산소원자는 전하의 중립을 유지하기 위하여 무작위로 추출하였으나 회절패턴에 대한 이의 효과는 무시할 만하였다. 그림 6의 고분해능 영상에 대한 컴퓨터 시뮬레이션도 이 모델을 이용한 것이다.

## 결 론

이상의 실험과 고찰로부터 다음과 같은 결론을 얻었다. X-선 회절분석 그리고 TEM의 회절패턴과 고분해능 격자상분석으로부터 BZT 세라믹에서 [110] 방향을 따라 새로운 형태의 규칙화가 발견되었다. 변조 구조의 주기는 0.9 nm이었으며 이는 (110)면의 면간 거리의 3배에 해당하는 거리이다. 새로운 형태의 규칙화는 Zn vacancy에 의한 것으로 새로이 제안된 구조에 대한 컴퓨터 전산모사의 회절패턴과 고분해능 구조 영상은 실험적으로 관찰된 패턴 및 영상과 잘 일치함을 보였다.

## 감사의 글

본 연구는 과학기술처 출연연구비로 진행되었으며 이에 감사를 드립니다.

## 참 고 문 헌

Barber DJ, Moulding KM, Zhou J, Li M, 1997,

Structural order in Ba(Zn<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>, Ba(Mg<sub>1/3</sub>Ta<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> and Ba(Zn<sub>1/3</sub>Ta<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> microwave dielectric ceramics, *J. Materials Science*, 32, 1531-1544.

Desu SB, O'Bryan HM, 1985, Microwave loss quality of Ba(Zn<sub>1/3</sub>Ta<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* 68(10), 546-551.

Galasso F, Pyle J, 1963, Ordering in compounds of the Ba(Zn<sub>1/3</sub>Ta<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> type, *J. Inorganic Chem.* 2, 482-484.

Galasso F, Darby W, 1962, Ordering of the octahedrally coordinated cation position in the perovskite structure, *J. Phys. Chem.* 66, 131-132.

Sagala DA and Nambu S, 1992, Microscopic calculation of dielectric loss at microwave frequencies for complex perovskite Ba(Zn<sub>1/3</sub>Ta<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>, *J. Am. Ceram. Soc.* 75(9), 2573-75.

Sugiyama M, Nagai T, 1993, Anomaly of dielectric constant of (Ba<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>)(Zn<sub>1/3</sub>Ta<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> solid solution and its relation to structural change, *Jpn. J. Appl. Phys.* 32, 4360-4363.