

Ba (Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃ 세라믹에서 Zn vacancy 규칙화에 의한 변조구조의 고분해능 TEM 영상관찰

*이확주 · 류 현 · 최성진¹ · 남 산¹ · 변제동¹
한국표준과학연구원 신소재평가센터
¹고려대학교 공과대학 재료금속 공학부

High Resolution TEM Lattice Images of Modulated Structure Due to Zn Vacancy Ordering in Ba (Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃ Ceramics

*Hwack Joo Lee, Hyun Ryu, Seong-Jin Choi¹
Sahn Nahm¹ and Jae-Dong Byun¹

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

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

(Received November 15, 1997)

ABSTRACT

Detailed studies of high resolution TEM images on the modulated structure caused by Zn vacancy ordering along [110] direction in BZT sintered at 1400°C for 90 hours had revealed that the images which had hexagonal patterns were similar to those obtained from the structure which had no modulation. These images had appeared over the wide ranges from -30 nm to -42 nm in defocus values and from 2 nm to 20 nm in thickness.

The computer simulated images showed that the modulation due to Zn vacancy ordering had made a small change in contrast in the interior of hexagonal pattern, which was very difficult to differentiate in experiments. The image which demonstrated the modulated structure very well was the one which obtained at -52 nm in defocus value and 16 nm in thickness.

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

서 론

복합 페로브스카이트 형태의 산화물, A(B'_{1/3}B^{''}

_{2/3})O₃의 결정구조를 갖는 재료는 유전 손실이 작고 적당한 유전율과 온도에 따라 변함이 거의 없는 공진주파수를 가지므로 마이크로파 절연체로 널리 각광받고 있다. 이들 재료가 높은 Q값을 나타내는 것은 B 격자

* corresponding author

원소(B', B'')가 일정한 비율로 규칙적인 배열을 하여 초격자를 형성하기 때문으로 알려져 있다. 이를 B-site 원자들의 1:2 규칙화라 부른다(Galasso *et al.*, 1962, 1963). 그러나, BZT계 세라믹의 경우, Zn/Ta의 1:2 규칙화와 함께 ZnO의 손실이 유전특성의 향상과 밀접한 관련이 있다고 알려져 있다(Sagala and Nambu, 1992). Desu와 O'Bryan(1985)은 Zn/Ta의 규칙화가 완료된 후에도 Q 값이 증가한다는 것을 보여준 후, 이 Q 값의 증가가 ZnO 손실과 관련있음을 보고하였다.

최근 ZnO손실과 관련되어 새로운 Zn vacancy 규칙화된 변조구조에 대한 관찰과 함께 이에 대한 구조를 제안하였다(Choi *et al.*, 1997). 변조구조의 주기는 0.9 nm이었으며 이는 (110)면의 면간거리의 3배에 해당하는 거리이다. 새로운 형태의 규칙화는 Zn vacancy에 의한 것으로 새로이 제안된 구조에 대한 컴퓨터 전산모사의 회절패턴과 고분해능 구조영상은 실험적으로 관찰된 패턴 및 영상과 잘 일치함을 보였다. 그러나, 자세한 고분해능 TEM 영상관찰에 있어서 다소 모호성이 나타나고 있다. 즉, 고분해능 TEM에서는 시료의 두께와 탈초점의 변화로 고분해능 구조 영상이 변화하는데 어떤 시료두께와 탈초점의 범위에서는 변조구조가 없는 시료에서 얻은 영상과 변조구조가 있는 시료에서 얻은 영상과를 쉽게 구별하기 어려워 구조영상만으로 변조구조의 존재를 확인하기 힘든 경우가 있게 된다. 본 논문에서는 실험적으로 얻은 영상과 전산모사된 영상과의 비교를 통하여 이러한 변조구조의 존재유무에 따른 차이를 밝히고자 한다.

재료 및 방법

순도가 99% 이상인 BaCO₃, ZnO 그리고 Ta₂O₅를 주원료로 사용하여 nylon jar와 zirconia ball을 사용하여 혼합시킨 후, 1100°C에서 2시간 동안 하소(calcination)시키고 이어 12시간 milling하여 압력이 1,500 kg/cm²으로 성형하여 1400°C에서 90시간 동안 소결하였다. 소결된 시편은 초음파 절단기로 직경 3 mm로 절단하여 기계적인 연마와 dimpling 그리고 이온 밀링을 하였다. 특히 변조구조 관찰을 위한 시료는 이들 변조구조가 Zn의 손실이 많은 표면에 많이 존

재하므로 표면부의 관찰을 위하여 표면부는 최소한의 연마 후 반대편 쪽을 주로 기계 연마한 후 dimpling하였다. 이온 밀링에서 가속전압은 6 kV이고 입사각은 12°였다. 미세조직의 관찰은 300 kV에서 작동되는 H-9000NAR을 사용하였으며 이 현미경의 점분해능은 0.18 nm이다.

결과 및 고찰

그림 1은 BZT 세라믹 시료에서 [001]을 정대축으로 하는 제한시아 회절패턴이다. 그림 1a)는 표면부의 시료로 변조구조를 나타내는 패턴이고 그림 1b)는 시료 내부에 해당되는 변조구조를 갖고있지 않는 시료의 패턴이다. 그림 1a)에서 변조구조는 (110) 면 방향으로 2개의 여분의 회절빔을 보여주고 있다.

그림 2는 BZT 세라믹의 [001]을 정대축으로 하는 고분해능 TEM 영상을 나타낸다. 그림 2a)는 표면부의 변조구조를 갖는 시편의 영상이고 그림 2b)는 변조구조를 갖지 않는 내부시료에서의 구조를 나타낸다. 영상의 질에 다소 차이는 있으나 변조구조의 존재유무에 따른 차이를 쉽게 구별하기가 어렵다.

그림 3은 Choi 등(1997)이 제안한 변조구조에 대한 구조를 [001] 방향으로 투영된 도식적인 그림이다. 그림 3b)는 변조구조를 갖고 있지 않은 1:2 규칙화를 갖는 BZT 구조로, 원으로 나타낸 Ba 원자와 1:2 규칙화된 사각형 Zn원자와 삼각형의 Ta 원자의 배열을 쉽게 알 수가 있다. 이해의 편의를위해 산소원자는 제외시켰다. 변조구조는 고온에서 오랜 시간 소결하는 동안 표면부위의 ZnO 손실에 따른 것으로 이때 생겨난 Zn 원자의 vacancy의 규칙화에 의한 것이다. 이 규칙화는 그림 3a)에서와 같이 육각형의 중앙부의 Zn 원자가 vacancy로 대체된 것이다. 이 구조들을 사용하여 회절패턴에 대한 전산모사는 실험에서 얻은 패턴과 일치하였다(Choi *et al.*, 1997). 또한, 그림 2에서 영상에 나타난 두 영상간의 차이가 없음에 대한 이해를 하기위하여 이 구조들에 대한 전산모사를 Mac Tempas 전산 프로그램을 이용하여 시료의 두께와 탈초점의 변화에 대한 영상을 구하였다.

그림 4는 이들 구조에 대한 전산모사된 영상을 나타낸다. 그림 4a)는 변조구조를 갖는 구조에 대한 영상

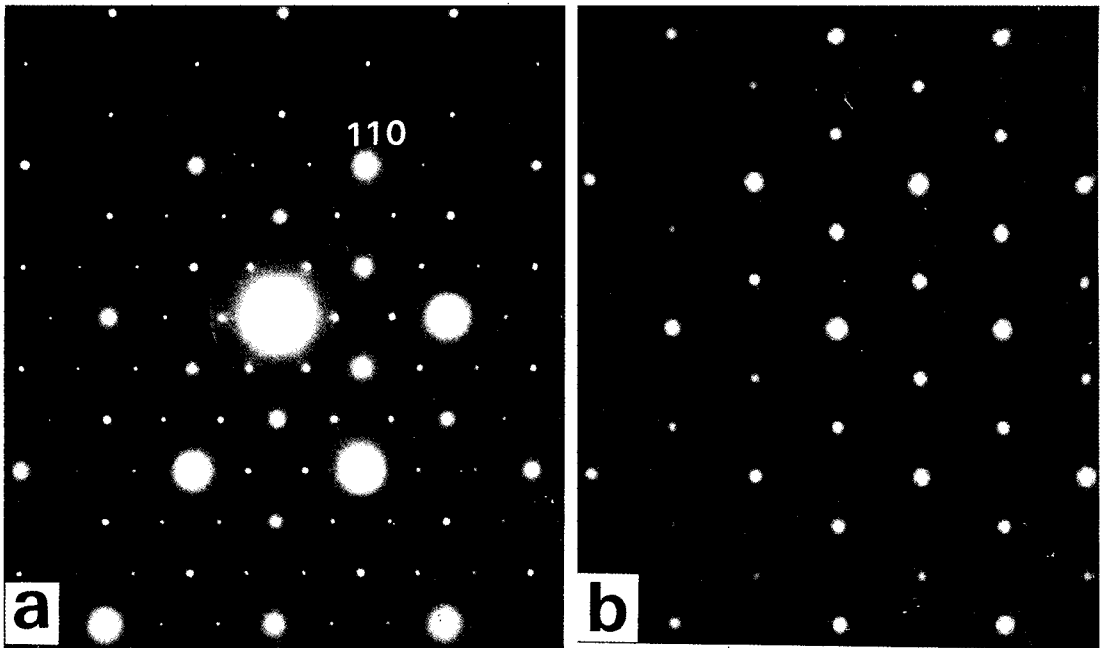


Fig. 1. Selected area diffraction patterns with [001] zone axis in BZT sintered at 1400°C for 90 hours: a) the pattern which has a modulated structure; b) the pattern which has no modulation.

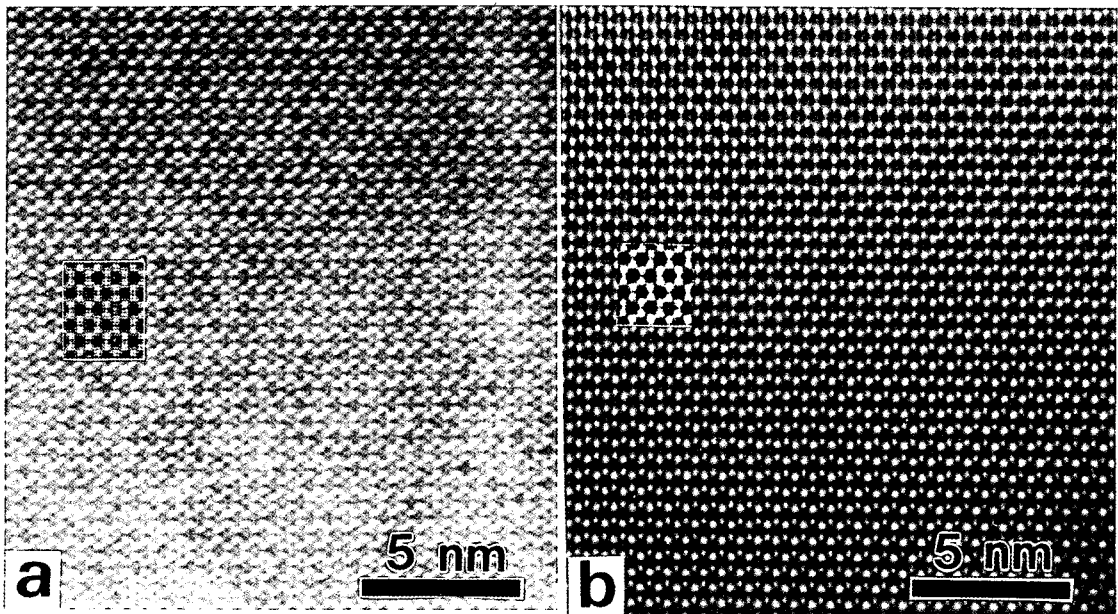


Fig. 2. High resolution TEM lattice image taken from BZT sintered at 1400°C for 90 hours with zone axis of a) [001] in Fig. 1a), and b) [001] in Fig. 1b).

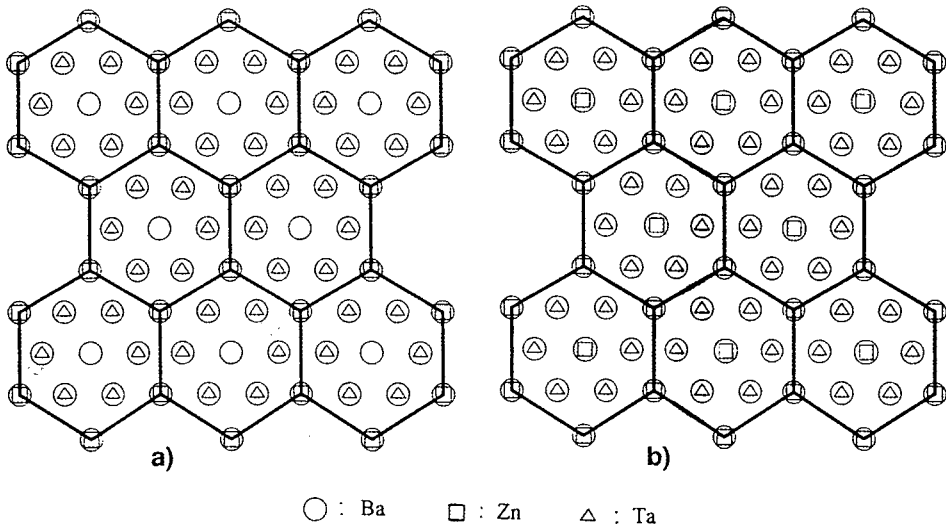


Fig. 3. Schematic diagram of BZT structure projected along [001] direction. a) the structure which has an ordered Zn vacancy, b) the structure which has no ordered Zn vacancy.

을 나타낸다. 그림 4b)는 변조구조를 갖지 않는 구조를 나타낸다. 두 개의 영상 모두는, 넓은 시편두께에 걸쳐 육각형의 패턴구조가 언어짐을 알 수 있다. 이 패턴은 탈초점이 -30 nm에서 -43 nm까지 그리고 시료두께가 2 nm에서 20 nm까지의 영역에서 두루 나타난다. 그림 5는 이 육각 패턴에서의 차이를 찾기 위하여 탈초점 -33 nm, 두께 17 nm의 영상을 좀 더 확대한 영상을 나타낸다. 두 그림에서는 모두 육각형의 패턴을 보이는 데, 삽입된 그림은 원자의 위치를 나타내는 중첩그림이다. 이들은 그림 3의 도식적인 그림에서의 원자배열과 일치한다. 그림 5a)에서 Zn vacancy에 의한 육각형의 내부는 이웃한 Zn 원자나 Ta 원자가 차지한 두 개의 육각형의 내부보다 다소 밝은 부분을 나타내고 있으나 변조구조가 없는 그림 5b)에서는 육각형의 내부는 모두 같은 콘트라스트를 보이고 있다. 실험적으로 구한 영상에서 이러한 차이점을 구별하기 위해서는 좀더 정량적인 세기 측정이 가능한 장비가 필요하고 보통의 실험에서는 구별이 어렵게 된다. 따라서, 그림 2에서 두 영상간의 차이를 구별할 수 없었음을 알 수 있다.

그림 6은 변조구조를 잘 나타내는 고분해능 TEM 영상이다. 이 영상은 Lee 등(1997)이 밝힌 것처럼,

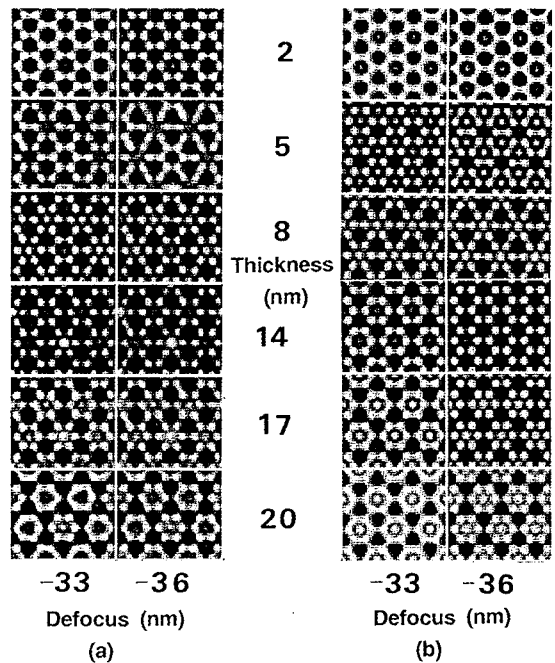


Fig. 4. a) Montage of computer simulated images of Zn vacancy ordered structure and b) Montage of computer simulated images which has no modulated structure in BZT sintered at 1400°C for 90 hours.

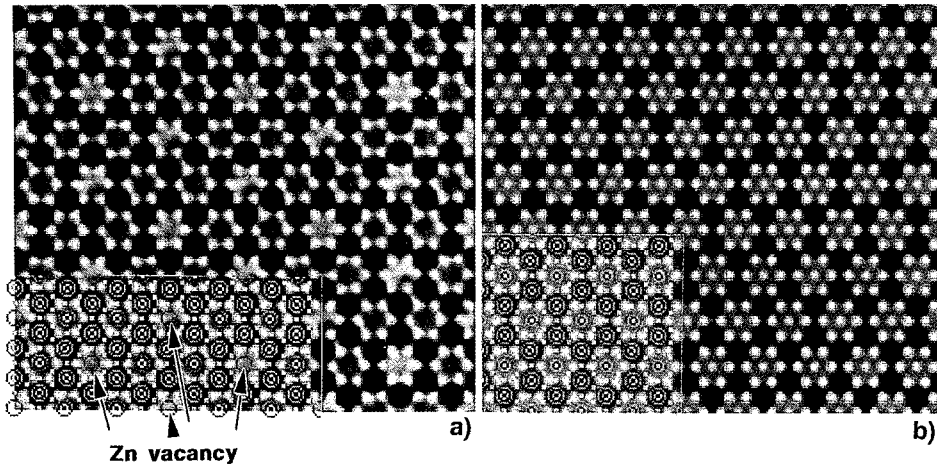


Fig. 5. a) Computer simulated image with atom overlay in Zn vacancy ordered structure, b) Computer simulated image with atom overlay in structure which has no modulation.

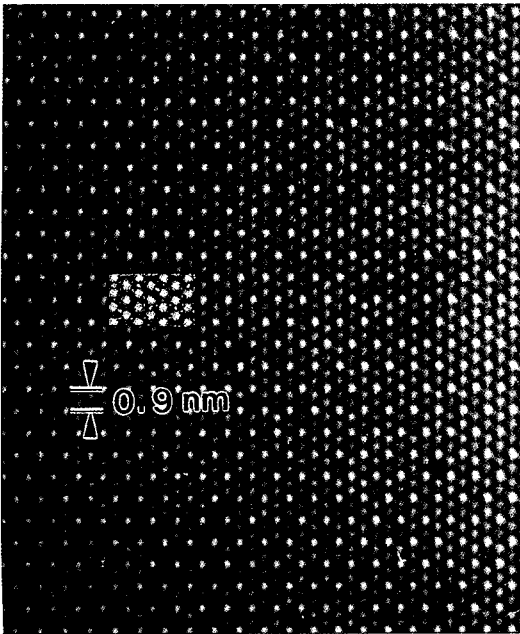


Fig. 6. High resolution TEM lattice image taken from BZT sintered at 1400°C for 90 hours with zone axis of Fig. 1a). The modulations along [110] direction are clearly seen.

탈초점 -52 nm, 두께가 16 nm의 전산모사 영상과 잘 일치한다. 따라서, 변조구조의 유무의 구별은 이 영상이 얻어지는 범위에서 얻는 것이 바람직하다. 이

상에서 Zn원자가 vacancy로 대체된 새로운 변조구조의 관찰에서는 미소한 콘트라스트 차이를 보이는 두께와 탈초점의 영역이 존재하여 구별이 어려우나 제한시야 회절패턴에서는 쉽게 구별됨을 알 수 있다.

결 론

이상의 실험결과로부터 다음과 같은 결론을 얻었다. BZT 세라믹 시료에서 [001]을 정대축으로 하는 제한시야 회절패턴에서 [110] 방향을 따라 새로운 규칙화에 따른 변조구조의 유무가 확실하였으나 고분해능 격자상에서는 변조구조가 없는 영상과 구별이 안되는 영상이 존재하였다. 이는 탈초점이 -33 nm에서 -42 nm 구간과 시료두께 2 nm에서 20 nm에서 나타는 육각형의 영상패턴으로 전산모사의 결과 이는 Zn vacancy에 의한 변조구조는 육각형 내부의 미소한 콘트라스트 차이만 야기시키기 때문인 것으로 밝혀졌다. 그리고 이러한 변조구조를 잘 나타내는 영역은 탈초점 -52 nm, 두께가 16 nm이었다.

감사의 글

본 연구는 과학기술처 출연연구비로 진행되었으며 이에 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

- Choi S, Nahm S, Byun J, Suh K, Lee HJ, Ryu H, 1997. New type of ordering in $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ ceramics, *J. Mater. Sci. Lett*, 16, 785-787
- Desu SB, O'Bryan HM, 1985. Microwave loss quality of $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* 68[10], 546-51
- Galasso F, Pyle J, 1963. Ordering in compounds of the $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ type, *J. Inorganic Chem.* 2, 482-84
- Galasso, F. and W. Darby, 1962, Ordering of the octahedrally coordinated cation position in the perovskite structure, *J. Phys. Chem.* 66, 131-32
- Lee HJ, Ryu H, Choi S, Nahm S, Byun J, 1997. Zn vacancy ordering in $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ ceramics, *Korean J. Electron Microscopy*, 27[2], 217-23
- Sagala, D.A. and S. Nambu, 1992, Microscopic calculation of dielectric loss at microwave frequencies for complex perovskite $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$, *J. Am. Ceram. Soc.* 75[9], 2573-75