

PbTiO₃ 첨가에 의한 BaTiO₃의 입계이동

이호용 · 김재석 · 감석중*

선문대학교 재료급속공학부
· 한국과학기술원 재료공학과
(1998년 11월 20일 접수)

Grain Boundary Migration Induced by Alloying of PbTiO₃ in BaTiO₃ Ceramics

Ho-Yong Lee, Jae-Suk Kim and Suk-Joong Kang*

Division of Metallurgical and Materials Engineering, Sunmoon University,
Chungnam, Asan 336-840, Korea

*Department of Materials Science and Engineering, Korea Advanced Institute
of Science and Engineering, Chungnam, Taejeon 305-701, Korea

(Received November 20, 1998)

초 록

BaTiO₃ 소결체위에 PbTiO₃ 입자들을 뿌린 후에 열처리하였을 때, PbTiO₃가 BaTiO₃ 입계를 통하여 확산되면서 화학불안정에 의한 입계이동이 일어났다. 그리고 어떤 BaTiO₃ 입자 표면에서는 화학불안정에 의한 재결정 현상도 관찰되었다. 열처리 중에 BaTiO₃ 소결체의 Ba와 PbTiO₃ 입자의 Pb간의 상호확산으로 PbTiO₃ 입자는 (Ba_{0.6}Pb_{0.4})TiO₃ 고용체로 변하였다. BaTiO₃-PbTiO₃계에서 입계이동에 미치는 정합변형 에너지의 역할을 이해하기 위하여 BaTiO₃ 입자 위에 형성된 (Ba_{0.8}Pb_{0.2})TiO₃ 조성의 정합 확산층의 정합변형 에너지를 계산하였다. (Ba_{0.8}Pb_{0.2})TiO₃ 조성의 정합변형 에너지는 결정방향에 따라 달랐으며 약 1.94에서 3.11 [MJ/m³]이었다. 이러한 결과들은 비교적 탄성상수 값이 작은 BaTiO₃에서도 용질원소의 고용량이 크면 화학불안정에 의한 입계이동이 유도될 수 있다는 것을 보여준다.

ABSTRACT

When PbTiO₃ particles were scattered on a polished surface of sintered BaTiO₃ and annealed at 1250°C, chemically induced grain boundary migration of BaTiO₃ grains occurred near the scattered PbTiO₃ particles. In some BaTiO₃ grain surfaces, chemically induced recrystallization was also observed. During the annealing, the scattered PbTiO₃ particles changed to a (Ba_{0.6}Pb_{0.4})TiO₃ solid solution by diffusion of Ba from the sintered BaTiO₃. The coherency strain energy of a coherent (Ba_{0.8}Pb_{0.2})TiO₃ layer on BaTiO₃ was calculated to be between 1.94 and 3.11 [MJ/m³] depending on crystallographic orientation. The experimental results and calculation showed that the chemically induced grain boundary migration could be induced in BaTiO₃ with low elastic constants when the amount of solute alloying was high enough.

Key words : Chemically induced grain boundary migration, Chemically induce recrystallization, Coherency strain energy, BaTiO₃, PbTiO₃

1. 서 론

1940년대에 페로브스카이트(Perovskite)형 산화물인 BaTiO₃의 우수한 유전 특성들이 발견되면서 BaTiO₃에 대한 많은 연구들이 있었다. 높은 유전상수를 가지는 강 유전체 재료인 BaTiO₃는 넓은 영역에서 화학적 안정성

을 갖고 제조도 용이하기 때문에 많은 전자재료용 분 야에서 이용되어 왔다. 특히, PTC(positive temperature coefficient)-thermistors,^{1,2)} 초음파와 측정장 비에 이용되는 압전소자, 필터와 세라믹 커패시터 등의 분야에서 성공적으로 응용되었다. BaTiO₃ 소결체의 특 성은 첨가제와 미세조직에 따라 크게 변하므로, 실제 응

용을 위해서는 응용목적에 적합한 각종 첨가제들을 첨가하고 소결공정을 통하여 미세조직도 제어하여야 한다. Ba²⁺ 이온보다 작은 2가 양이온이 Ba를 치환하면 (예를 들어 Pb²⁺, Sr²⁺나 Ca²⁺), Curie 온도를 연속적으로 변화시킬 수 있다. Sr²⁺나 Ca²⁺ 이온은 Curie 점을 낮은 온도로 변화시켜 상온에서 고용체의 유전상수를 최대로 만드는데 이용된다.³⁴⁾ Pb²⁺ 이온은 Curie 점을 높은 온도로 변화시켜 고온 작동 소자를 제조하는데 이용된다.^{5,6)} Ti⁴⁺ 이온보다 큰 4가 이온으로 Ti⁴⁺ 이온을 치환하면(예를 들어 Sn⁴⁺, Hf⁴⁺ 혹은 Zr⁴⁺), 온도에 대한 유전상수 곡선이 완만하게 되어 유전상수의 온도 의존성을 향상시키게 된다.^{7,11)} 따라서 BaTiO₃ 기본 조성의 세라믹스 제조에는 PbTiO₃, SrTiO₃, CaZrO₃, BaZrO₃, CaSnO₃, BaSnO₃와 SrSnO₃ 등과 같은 각종 산화물들이 첨가제나 치환체로 많이 이용된다. BaTiO₃와 첨가 산화물들은 서로 높은 용해도를 가지므로 BaTiO₃ 기본 조성의 세라믹스의 제조시 열처리 공정 중에 첨가 산화물과 BaTiO₃간의 고용 반응과 고용 중에 일어나는 미세조직 변화를 이해하는 것이 중요하다.

고상 다결정체가 새로운 용질원과 접하게 되면 고상의 평형조성이 바뀌게 되어 고상이 불안정하게 된다. 이러한 고상의 불안정은 용질원이 고상에 고용됨으로써 해소되고, 이 평형반응은 고상의 체적확산을 통해 일어난다고 알려져 왔다. 그리고 다결정체의 입계 등의 계면은 단지 빠른 확산경로만을 제공하는 것으로 이해되어 왔다. 그러나 1970년대에 고상 다결정체와 새로운 용질원과의 평형반응이 입계나 두 입자사이의 액상박막의 이동에 의해 일어나는 것이 관찰되었다.¹²⁻¹⁵⁾ 입계나 두 입자사이의 액상박막을 통한 용질원소의 확산층에 입계나 액상박막이 이동하면서 이동부위에만 고용층이 형성되어 계면을 중심으로 용질원소가 비대칭적으로 분포하였다. 이러한 계면이동 현상을 화학불안정에 의한 계면이동(chemically induced interface migration(CIIM))이라고 부르고, 입계의 경우는 화학불안정에 의한 입계이동(chemically induced grain boundary migration(CIGM)), 두 입자사이의 액상박막의 경우는 화학불안정에 의한 액상박막 이동(chemically induced liquid film migration(CILFM))이라고 부른다.^{12,17)} 그리고 용질원소가 계면을 따라 확산할 때 계면이 이동하는 이유 즉, CIIM의 구동력은 이동하는 계면 선단부의 소멸하는 입자의 표면에 형성된 얇은 정합변형 확산층에 존재하는 정합변형 에너지라는 것이 실험적으로 밝혀졌다.¹⁶⁻¹⁹⁾

BaTiO₃ 기본 조성의 세라믹스는 주로 성분 분말들을 섞어 고상 반응시키거나 소결하여 제조한다. 본 연구에서는 BaTiO₃ 기본 조성의 세라믹스의 제조시에 첨가되는 산화물들이 BaTiO₃에 고용될 때 일어나는 반응과 미

세조직 변화를 이해하기 위해서 BaTiO₃에 고용도를 가지는 산화물들이 BaTiO₃ 다결정체와 접할 때 화학불안정에 의한 계면이동이 일어날 수 있는지를 조사하였다. 첨가 산화물들 중에서 PbTiO₃는 BaTiO₃와 전율 고용체를 이루고,⁶⁾ BaTiO₃와 PbTiO₃의 고용체인 Ba_{1-x}Pb_xTiO₃ (0<x<1.0)는 강유전성 재료와 고온 PTCR(high-temperature positive temperature coefficient of resistivity) thermistor 재료로 이용되고 있다.^{1,2)} 본 연구에서는 용질원소로 PbTiO₃를 택하여 PbTiO₃가 BaTiO₃ 소결체 안으로 확산될 때 화학불안정에 의한 계면이동이 일어날 수 있는지를 조사하였다. 또한 실험결과를 해석하기 위하여 BaTiO₃-PbTiO₃계의 정합변형 에너지를 계산하였다.

2. BaTiO₃-PbTiO₃계에서의 정합변형 에너지

모상 입자위에 얇게 형성된 정합 확산층은 표면 방향에 수직인 방향으로 이차원적 응력만을 받고 있는 상태(plane stress condition)이다.^{20,21)} 그리고 표면 방향에 수직인 방향인 응력의 크기는 모상과 확산층의 격자상수 차이로 표현된다. 따라서 정합변형 에너지를 계산하기 위해서는 모상과 확산층의 평형격자 상수 값과 확산층의 탄성상수가 필요하다. 모상과 확산층의 평형격자 상수 값과 확산층의 탄성상수로 표현되는 정합변형 에너지의 계산식은 이와 강에 의해 유도되었다.²²⁾

정합변형 에너지의 계산을 위해서는 열처리 온도인 1250°C에서 모상과 확산층의 평형격자 상수 값과 확산층의 탄성상수 값들이 필요하다. 이동하는 입계 뒤에 형성되는 고용체와 이동하는 입계앞의 입자위에 형성되는 정합 확산층의 조성은 같기 때문에 BaTiO₃ 모상입자위에 형성되는 확산층의 조성은 대략 (Ba_{0.98}Pb_{0.02})TiO₃가 된다(실험결과 참조). 그러나 (Ba_{0.98}Pb_{0.02})TiO₃ 조성 단결정의 탄성상수는 보고된 바가 없기 때문에 알려진 BaTiO₃ 단결정의 탄성상수 중에서 가장 높은 온도(150°C)에서 측정된 탄성상수 값들(C₁₁₁=1.7278; C₁₁₂=0.8196; C₂₃₂₃=1.0823 [in 10¹¹ N/m²])을 계산에 이용하였다.²³⁾ 이전에 보고된 바가 없는 (Ba_{0.98}Pb_{0.02})TiO₃ 조성의 평형격자상수 값은 BaTiO₃-PbTiO₃계에서 lattice misfit constant η를 구하면 계산할 수 있다. PbTiO₃는 약 490°C에서 입방정상에서 정방정상으로 상변태하므로 상변태 온도이상의 온도에서 측정된 입방정상의 격자상수 값이 필요하다. 500°C에서 측정된 입방정상 PbTiO₃의 격자상수는 3.9600 Å로 알려져 있다.²⁴⁾ 입방정 BaTiO₃의 격자상수는 Shebanov에 의해 119°C에서 220°C까지 측정되었으나 500°C에서의 격자상수 값은 알 수가 없다.²⁵⁾ 따라서 119°C에서 220°C까지 측정된 값

들을 직선적으로 외삽하여 500°C에서의 격자상수 값을 4.0264 Å로 구하였다. PbTiO_3 와 BaTiO_3 의 격자상수를 각각 3.9600 Å과 4.0264 Å로 정하고 직선적으로 내삽하였을 때 BaTiO_3 - PbTiO_3 계에서 lattice misfit constant η 는 6.64×10^{-4} 이 되었다. 이렇게 구해진 값들로부터 $(\text{Ba}_{0.8}\text{Pb}_{0.2})\text{TiO}_3$ 조성의 평형격자상수 값은 4.0131 Å이 되어 BaTiO_3 모상입자위에 형성된 $(\text{Ba}_{0.8}\text{Pb}_{0.2})\text{TiO}_3$ 조성의 확산층의 변형률(elastic strain)은 3.31×10^{-3} 으로 계산되었다.

이와 강에 의해 보고된 정합변형 에너지의 계산식에 위에서 구한 변형률(3.31×10^{-3})과 탄성상수 값들($C_{1111}=1.7278$; $C_{1122}=0.8196$; $C_{2323}=1.0823$ [in 10^{11} N/m²])을 대입하면 BaTiO_3 모상입자위에 형성된 $(\text{Ba}_{0.8}\text{Pb}_{0.2})\text{TiO}_3$ 조성의 확산층의 정합변형 에너지를 구할 수 있다.^{22,23)} 각 결정방향에 따라 계산된 정합변형 에너지 값들을 정합변형 에너지도(Coherency strain energy map [CSEM])라고 불리는 도표(Fig. 1)로 표시하였다. 정합변형 에너지도에서 α 축은 <100> 방향과 확산층 표면의 수직 방향과 이루는 각도를 나타내고 β 축은 <010> 방향과 확산층 표면의 수직 방향과 이루는 각도를 나타낸다. 그리고 각 방향에 계산된 정합변형 에너지 값들을 등고선 형태로 표시하였다. 계산된 정합변형 에너지 값들 중에서 최소값은 (100)면에서 1.94 [MJ/m³]으로 나타났고 최대값은 (111)면에서 3.11 [MJ/m³]으로 나타났고, (110)면은 2.90 [MJ/m³]을 갖는 것으로 계산되었

다. 즉, $(\text{Ba}_{0.8}\text{Pb}_{0.2})\text{TiO}_3$ 조성의 정합변형 에너지는 결정 방향에 따라 다르고 1.94에서 3.11 [MJ/m³] 정도로 변한다는 것을 알 수 있다.

3. 실험방법

BaTiO_3 분말(Sakai Chemical Co.; BT-01 [Ba/Ti=0.999; 99.9% in purity; 0.1 μm in average particle size])을 에탄올에서 지르코니아 볼을 이용하여 분말링하고 건조하였다. 체가름된 분말로 부터 일축 가압성형으로 분말 성형체(직경 10 mm, 높이 5 mm)를 만들고, 이를 다시 200 MPa의 압력으로 냉간 정수압 성형하였다. 분말성형체를 백금판위에 놓고 공기중에서 1380°C에서 1시간 동안 소결하였다. 이때 가열과 냉각속도는 4°C/min으로 하였다. 소결된 시편들은 다이아몬드 연마제로 0.25 μm 까지 미세 연마하였다. 소결체의 미세 연마된 면위에 PbTiO_3 입자들을 뿌리고 1250°C에서 다시 열처리하였다. 뿌려진 PbTiO_3 입자들은 PbTiO_3 분말을 200 MPa의 압력으로 냉간 정수압 성형하고 850°C에서 1시간 동안 소결한 후에 분쇄하여 만들었다. 열처리중 BaTiO_3 소결체의 연마면위에 뿌려진 PbTiO_3 입자로부터의 산화납 휘발을 억제하기 위해서 시편주위에 분위기 분말(atmospheric powder)로 미세한 PbTiO_3 분말을 두었다. 열처리 후에 미세조직은 주사전자 현미경으로 관찰하였다. 열처리후 BaTiO_3 소결체와 뿌려진 PbTiO_3 입자의 화학조성을 EDS(Energy Dispersive Spectroscopy)로 분석하였다.

4. 실험 결과 및 고찰

Fig. 2는 1380°C에서 1시간 동안 소결된 시편을 연마한 후에 공기중에서 1250°C에서 5시간 동안 열처리한 시편의 표면 사진이다. 소결체내의 입자의 평균크기는 약 200 μm 이었고 SEM하에서는 입자사이에서 액상은 관찰되지 않았다. 입자내부에서 관찰된 많은 작은 기공들은 소결중에 비정상 입성장이 일어났다는 것을 보여준다. 소결중에 일어난 비정상 입성장으로 입자가 아주 커서 소결후에 1250°C에서 5시간 동안 행한 열처리동안에는 어떤 입체이동도 일어나지 않았다. 소결후의 열처리 온도인 1250°C는 BaTiO_3 와 TiO_2 의 공융온도 이하이고 PbTiO_3 와 같이 열처리한 경우에도 입자사이에서 액상은 관찰되지 않아 열처리 온도인 1250°C에서 두 입자사이의 계면은 대부분 입체로 생각된다.^{6,20-23)}

Fig. 3은 소결체의 연마면에 PbTiO_3 를 뿌린 후에 1250°C에서 5시간 동안 열처리한 시편의 표면 사진이다. Fig. 3(A)에서는 소결체의 연마면위에 뿌려진 PbTiO_3 입

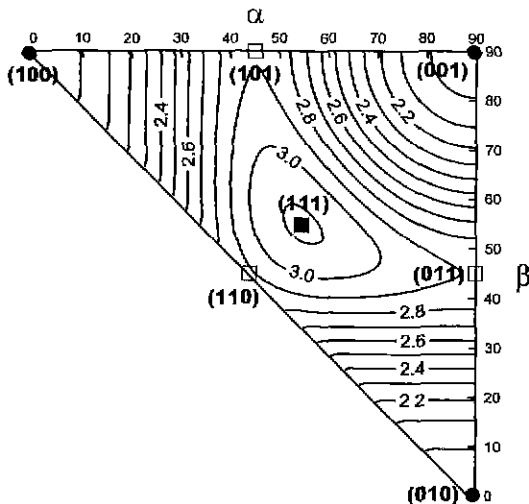


Fig. 1. Calculated coherency strain energy map (CSEM in MJ/m³) of $(\text{Ba}_{0.8}\text{Pb}_{0.2})\text{TiO}_3$ coherent diffusion layer with BaTiO_3 . The axes represent the interplanar angles, α and β . Crystallographic directions with maximum and minimum E_c are represented by ■ and ●, respectively.

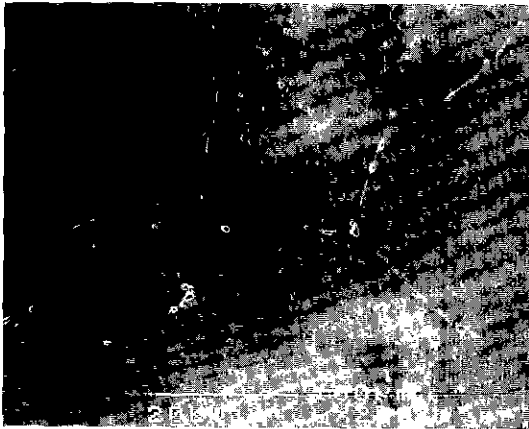


Fig. 2. Microstructure of a polished surface of a BaTiO₃ sample annealed at 1250°C for 5 h in air after sintering at 1380°C for 1 h in air.

자가 관찰되고 열처리중에 입계가 이동한 것이 관찰된다. 열처리 시편의 각 부분에서 Ba와 Pb 이온의 합에 대한 Pb 이온의 비 $[(Pb/(Ba+Pb)) \times 100\%]$ 를 EDS로 분석한 결과, 열처리 전에 소결체 표면위에 뿌려졌던 PbTiO₃ 입자에서는 Pb 함량이 40% 정도인 것으로 측정되었다. 열처리 시편에서 입계이동 부분에서는 Pb 함량이 약 20% 이었다. 그리고 BaTiO₃ 입자의 표면부에서는 약 2%의 Pb가 검출되었다. 따라서 열처리 전에 소결체 표면위에 뿌려졌던 PbTiO₃ 입자에서 Pb가 표면확산을 통하여 BaTiO₃ 입자 표면에 공급되어 표면에 얇은 고용층을 만들었고 입계에도 공급되었다는 것을 알 수 있다. 그리고 소결체 표면위에 뿌려졌던 입자에서 Ba가 검출된 것은 소결체에서 Ba가 열처리 시편위의 PbTiO₃ 입자로 확산해나와 고용되었다는 것을 의미한다. 열처리중에 표면확산을 통하여 BaTiO₃ 입계에 공급된 Pb는 입계를 통하여 다결정 시편안으로 공급되었고 입계를 통한 확산이 일어나면서 입계이동이 일어나 입계이동 부위에 고용층을 형성하였음을 알 수 있다. 입계이동과 고용층의 형성이 동시에 일어나는 이러한 현상은 화학불안정에 의한 입계이동 현상으로 이전에 산화물 재료에서 관찰된 입계이동과 유사하게 일어났다.^{30,32)} BaTiO₃ 입자의 표면부에서는 작은 돌기들이 관찰되는데 이것의 생성 원인은 아직 알려져 있지 않다. 그러나 이전에 행해진 화학불안정에 의한 입계이동 연구에서 다른 산화물 재료에서도 입자 표면에서 작은 돌기들이 관찰되는 경우가 있었는데 작은 돌기의 생성은 용질원소의 고용과 관계가 있을 것으로 생각된다.^{18,19,32)} PbTiO₃ 입자들을 뿌린 후에 1250°C에서 5시간 동안 열처리한 시편의 일부분(Fig. 3(B)의 왼쪽 아랫 부분)에서는 열처리중에 소결시편에서는 없었던 작은 입자들이 관찰되었다. 소결중에 비정상 입성장이 완전히 일어났

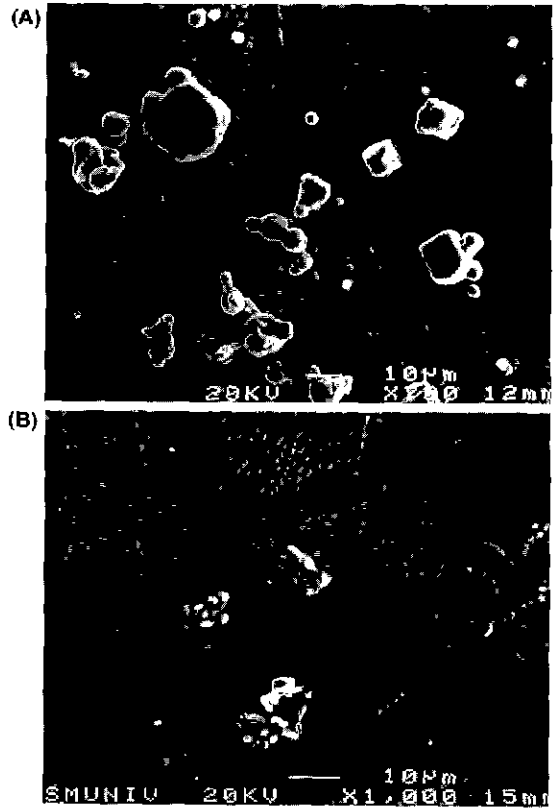


Fig. 3. Microstructures of polished surface of sintered BaTiO₃ sample annealed with PbTiO₃ particles at 1250°C for 5 h in air. PbTiO₃ particles were scattered on the polished surface before the annealing. In Fig. 3(B), recrystallized grains are indicated by an arrow.

었고 입자의 평균 크기가 200 μm이었던 것을 생각하면, Fig. 3(B)에서 관찰되는 작은 입자들은 열처리중에 새로이 생성되었다는 것을 알 수 있다. 새로이 생긴 작은 입자들의 Pb 함량을 분석해 본 결과, 약 25%의 Pb를 포함하고 있는 것으로 측정되었다. 이렇게 용질원소가 고상 입자에 활발하게 공급되어 고상의 조성변화가 크게 일어나는 경우에는 용질원소를 많이 함유하는 고용체의 작은 입자들이 생성되는 현상 즉, 화학불안정에 의한 재결정(chemically induced recrystallization(CIR))이 일어날 수 있다.^{12,13)} Fig. 3(B)에서 관찰된 재결정 현상은 이전의 산화물 재료에서 관찰된 재결정 현상과 유사하였다.^{17,32,33)} 열처리중에 시편위에는 PbTiO₃ 입자를 뿌리지 않고 시편 주위에 PbTiO₃ 분위기 분말만을 두고 열처리하였을 때는 Fig. 3에서 관찰되는 미세조직 변화가 관찰되지 않아 열처리중 시편에 공급된 Pb는 시편위에 뿌려진 PbTiO₃ 입자에서 왔다는 것을 알 수 있었다.

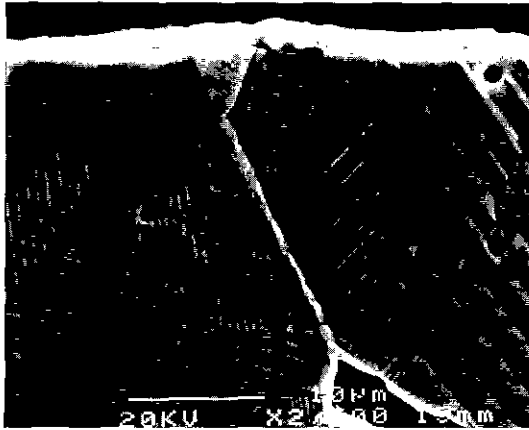


Fig. 4. Cross section of a BaTiO₃ sample annealed with PbTiO₃ at 1250°C for 5 h in air. PbTiO₃ particles were scattered on the polished BaTiO₃ surface before the annealing.

열처리중 시편내부에서의 미세조직 변화를 관찰하기 위하여 PbTiO₃를 뿌린 후에 1250°C에서 5시간 동안 열처리한 시편의 단면을 관찰하였다(Fig. 4). Fig. 4에서 시편의 윗부분은 PbTiO₃가 뿌려진 열처리 시편의 표면 부이고, 시편의 단면에서 밝게 보이는 부분이 PbTiO₃가 확산해 들어가 입계가 이동한 부분이다. 그리고 BaTiO₃ 입자내부에서 관찰되는 줄무늬는 모두 도메인들(domains)이다. 열처리중에 Pb가 표면의 입계로부터 시편안으로 확산해 들어와 입계이동을 유발시켰기 때문에 입계이동은 시편표면부에 가까운 부분에서만 일어났고 표면부에 가까울수록 활발히 일어났다. Fig. 5는 열처리 시편 단면에서 Pb의 분포를 보여준다. 열처리 시편(Fig. 4)의 표면에서부터 3 μm 아래 부분에서 시편 표면과 평행한 선상에서 EDS 분석한 결과를 Fig. 5(A)에 나타내었다. Fig. 5(A)에서 O로 표시된 점선은 이동하기 전의 입계의 위치를 나타내고 M으로 표시된 실선은 열처리중에 이동한 입계의 위치를 나타낸다. 입계이동 부위에서는 Ba와 Pb 이온의 합에 대한 Pb 이온의 비 $[(Pb/(Ba+Pb)) \times 100\%]$ 가 20% 정도이었으나 입계이동 부분의 외부 즉, 입자내부에서는 Pb가 전혀 검출되지 않았다. Fig. 5(B)에서는 입계이동 부분에서 시편 표면부에서 내부방향으로 Pb 함량의 변화를 보여준다. 시편 표면부에 가까운 부분에서는 Pb 함량이 약 20%이었으나 시편 내부로 갈수록 Pb 함량이 감소하여 시편 표면부에서 약 20 μm 내부에서는 10%이었다. 이러한 결과는 입계이동은 Pb가 활발히 공급되는 시편 표면부에서 활발히 일어났고 BaTiO₃ 입자내부로의 Pb 고용은 입계이동을 통하여 일어났다는 것을 의미한다.

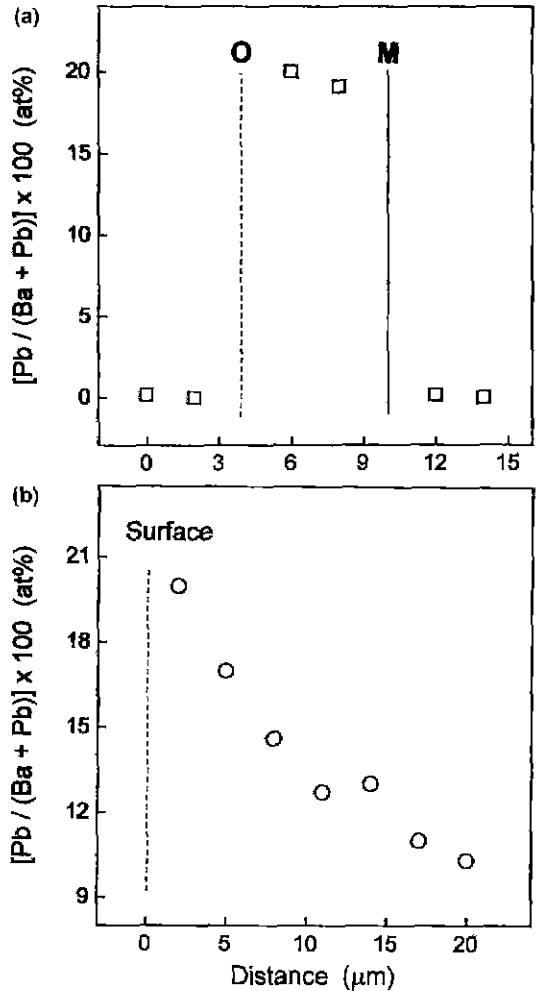


Fig. 5. Measured concentration profiles of Pb [in (Pb/(Ba+Pb)×100)%] at the cross section shown in Fig. 4: (a) Across the migrated region and (b) along the migrated region from the surface to interior.

5. 결 론

PbTiO₃ 입자를 BaTiO₃ 소결체위에 뿌리고 열처리하였을 때, 화학불안정에 의한 입계이동과 재결정 현상이 관찰되었다. BaTiO₃와 전율 고용체를 이루는 PbTiO₃는 열처리중에 표면확산을 통하여 입계에 공급되었고 Pb의 입계확산중에 입계이동과 Pb의 고용이 동시에 일어났다. 입계이동을 통하여 형성된 고용층의 조성은 (Ba_{0.8}Pb_{0.2})TiO₃이었고 이 조성의 정합 확산층에 작용하는 정합 변형 에너지는 1.94에서 3.11 [MJ/m³] 정도인 것으로 계산되었다. 1.94에서 3.11 [MJ/m³] 정도의 정합 변

형 에너지 값은 화학불안정에 의한 입계이동이 관찰된 다른 세라믹 재료에서 계산된 값들과 큰 차이가 없다.^{18,19)} 탄성상수 값이 작은 BaTiO₃에서 이렇게 높은 정합 변형 에너지가 계산된 것은 BaTiO₃와 전술 고용체를 이루는 PbTiO₃가 20% 정도로 높은 고용량을 보였기 때문이다. 이러한 결과들은 작은 탄성상수 값을 가지는 BaTiO₃에서도 용질원소의 고용량이 크면 큰 정합변형 에너지가 유도되어 화학불안정에 의한 입계이동이 유도될 수 있다는 것을 보였다.

본 연구에서는 작은 탄성상수 값을 가지는 BaTiO₃에서도 용질원소의 고용량이 충분한 경우에는 높은 정합 변형 에너지가 유도되어 화학불안정에 의한 입계이동이 일어날 수 있다는 것을 보여 주었다. 여러 산화물들을 첨가하여 BaTiO₃ 기본 조성의 세라믹스를 제조할 때에 화학불안정에 의한 입계이동이 일어나면 전체 미세조직 변화는 화학불안정에 의한 입계이동에 영향을 받을 수 있다. 앞으로 PbTiO₃ 외의 다른 산화물들이 BaTiO₃에 첨가될 때 화학불안정에 의한 입계이동이 일어날 수 있는지를 조사하고, BaTiO₃ 기본 조성의 세라믹스 제조시에 화학불안정에 의한 입계이동이 전체 미세조직 변화에 미치는 영향을 구체적으로 조사하는 것은 보다 나은 BaTiO₃계 재료를 제조하는데에 유용할 것으로 생각된다.

감사의 글

본 연구는 1998년도 Nanostructure Technology Project를 통한 과학기술처의 지원에 의해서 이루어진 것으로 이에 감사드립니다.

REFERENCES

- C. H. Lai and T. Y. Tseng, "Preparation and ac Electrical Response Analysis for (Ba,Pb)TiO₃ PTCR Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**(3), 781-787 (1993).
- M. Kuwabara, S. Suemure and M. Kawahara, "Preparation of High-Curie-Point Barium Lead Titanates and Their PTCR Characteristics," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **6**(10), 1394-1398 (1985).
- D. N. Yoon, "Theories and Observations of Chemically Induced Interface Migration," *Int. Mat. Rev.*, **40**(4), 149-179 (1995).
- D. N. Yoon, "Chemically Induced Interface Migration in Solids," *Annu. Rev. Mater. Sci.*, **19**, 43-58 (1989)
- C. A. Handwerker, "Diffusion Induced Grain Boundary Migration in Thin Films," pp. 245-322 in *Diffusion Phenomena in Thin Film and Microelectronic Materials*, Edited by D. Gupta and P.S. Ho. Noyes Publications, Park Ridge, NJ, 1988.
- A. H. King, "Diffusion Induced Grain Boundary Migration," *Inter. Met. Rev.*, **32**(4), 173-189 (1987).
- W. H. Rhee and D. N. Yoon, "The Grain Boundary Migration Induced by Diffusional Coherency Strain in Mo-Ni Alloy," *Acta Metall.*, **37**, 221-228 (1989).
- J. W. Jeong, D. N. Yoon and D. Y. Kim, "Chemically Induced Instability at Interfaces of Cubic ZrO₂-Y₂O₃ Grains in a Liquid Matrix," *Acta Metall.*, **39**, 1275-1279 (1991).
- H. Y. Lee, S.-J. L. Kang and D. Y. Yoon, "The Effect of Elastic Anisotropy on the Direction and Faceting of Chemically Induced Grain Boundary Migration in Al₂O₃," *Acta Metall. Mater.*, **41**, 2497-2502 (1993).
- H. Y. Lee, S.-J. L. Kang and D. Y. Yoon, "Coherency Strain Energy and the Direction of Chemically Induced Grain Boundary Migration in Al₂O₃-Cr₂O₃ and Al₂O₃-Fe₂O₃," *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**, 1301-1306 (1994).
- J. W. Cahn, "On Spinodal Decomposition in Cubic Crystals," *Acta Metall.*, **10**, 179-182 (1962).
- J. E. Hillard, "Spinodal Decomposition," pp. 509 in *Phase Transformations*, Edited by H. I. Aaronson, Am Soc Metal, 1968.
- H. Y. Lee and S.-J. L. Kang, "A General Equation of Coherency Strain Energy and Its Application," *Z. Metallkd.*, **85**, 426-431 (1994).
- D. Berlincourt and H. Jaffe, "Elastic and Piezoelectric Coefficients of Single-Crystal Barium Titanate," *Phys. Rev.*, **111**, 143-148 (1958)
- D. E. Rase and R. Roy, "Phase Equilibria in the System BaO-TiO₂," *J. Am. Ceram. Soc.*, **38**(3), 102-113 (1955).
- H. M. O'Bryan, Jr and J. Thomson, Jr, "Phase Equilibria in TiO₂-rich Region of the System BaO-TiO₂," *J. Am. Ceram. Soc.*, **57**(12), 523-526 (1974).
- R. K. Sharma, N. H. Chan and D. M. Smith, "Solubility of TiO₂ in BaTiO₃," *J. Am. Ceram. Soc.*, **64**(8), 448-451 (1981).
- K. W. Kirby and B. A. Wechsler, "Phase Relations in the Barium Titanate-Titanium Oxide System," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**(8), 1841-1847 (1991).
- K. J. Yoon, "Chemically Induced Interface Migration in SrTiO₃ and BaTiO₃," MS Thesis, Korea Advanced Institute of Science and Technology (1987).
- K. J. Yoon and S.-J. L. Kang, "Chemical Control of the Grain-boundary Migration of SrTiO₃ in the SrTiO₃-BaTiO₃-CaTiO₃ System," *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**(6), 1641-1644 (1993).
- H. Y. Lee and S.-J. L. Kang, "Chemically Induced Grain Boundary Migration and Recrystallization in Al₂O₃," *Acta Metall. Mater.*, **38**, 1307-1312 (1990).
- K. W. Chae, C. S. Hwang, D. -Y. Kim and S. J. Cho, "Diffusion Induced Recrystallization of TiC," *Acta Mater.*, **44**, 1793-1799 (1996).