

과량의 PbO 및 In₂O₃ 첨가가 PIN의 상합성 및 유전특성에 미치는 영향

이광호 · 이상범 · 김 환[†]
서울대학교 재료공학부
(2001년 3월 20일 접수, 2001년 4월 11일 승인)

Effect of Excess PbO and In₂O₃ on the Phase Formation and Dielectric Properties of Pb(In_{1/2}Nb_{1/2})O₃

Kwang-Ho Lee, Sang-Bop Lee and Hwan Kim[†]

School of Materials Science and Engineering, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea
(Received March 20, 2001, Accepted April 11, 2001)

초 록

Pb(In_{1/2}Nb_{1/2})O₃의 제조시 전구체로서 tetragonal pyrochlore(Pb₃Nb₂O₈)를 사용하였을 때, 페로브스카이트상의 상합성을 촉진시키고 유전특성을 향상시키기 위해 A(B₁B₂)O₃ 구조에서 A자리에 해당하는 PbO와 B₁ 자리에 해당하는 In₂O₃를 각각 과량으로 첨가하여 900-1100°C의 소결온도범위에서 상합성, 소결특성, 유전특성에 미치는 영향에 대해 고찰하였다. 과량으로 첨가된 PbO는 상합성 및 소결특성을 향상시킬 수 있어서 유전특성을 향상시킬 수 있었으나 과량으로 첨가된 In₂O₃에서는 그러한 결과를 얻을 수 없었다. 이러한 원인은 Pb₃Nb₂O₈를 전구체로 사용할 경우, PbO 공용액상이 페로브스카이트상 형성 직전까지 남아 있어서 활발한 PbO 휘발이 일어나는데, 과량으로 첨가된 PbO가 이를 효과적으로 보상하기 때문인 것으로 판단된다.

ABSTRACT

Pb(In_{1/2}Nb_{1/2})O₃ ceramics were sintered at 900-1100°C using tetragonal pyrochlore (Pb₃Nb₂O₈) precursor. Their phase formation, relative density and dielectric properties were investigated as a function of the amount of excess PbO and In₂O₃. Excess PbO could enhance the perovskite phase formation and densification, leading to an increase of a dielectric constant. But excess In₂O₃ could not. It was confirmed that excess PbO effectively compensated the loss of PbO, which was originated from the volatilization of PbO eutectic liquid before the perovskite phase formed.

Key words : Pb(In_{1/2}Nb_{1/2})O₃, Tetragonal pyrochlore(Pb₃Nb₂O₈), Excess PbO, Perovskite

1. 서 론

최근 들어 전자부품의 회로가 소형, 집적화됨에 따라, 더 작은 크기에 더 높은 용량의 유전율을 가지며 신뢰성이 높고 가격이 저렴한 새로운 종류의 유전체료가 연구, 개발되어지고 있다. 세라믹 유전체중 가장 널리 이용되고 있는 것은 BaTiO₃계 강유전체(ferroelectrics)인데, BaTiO₃는 기존의 알루미늄, 탄탈륨계열의 유전체보다 상대적으로 유전율이 높고 제조 공정이 비교적 간단하여 널리 이용되고 있다. 그러나 BaTiO₃계 유전체는 상대적으로 높은 소결온도를 갖기 때문에 내부전극재료로서 값비싼 팔라듐(Pd)의 함량이 높은 Ag-Pd계 전극을 사용하고, Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃(PMN)와 같은 완화형 강유전체(relaxor ferroelectrics)에 비해 유전율이 낮은 단점이 있다. 따라서 최근에는 MLCC(Multilayer Ceramic

Capacitor)용 유전체료로서 유전율이 높고 소결온도가 낮은 Pb(B₁B₂)O₃계의 완화형 강유전체와 그들의 고용체(solid solution)에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.¹⁻³⁾

복합 페로브스카이트중 하나인 Pb(In_{1/2}Nb_{1/2})O₃(PIN)은 통상적인 고상반응법에 의해 제조되었을 경우엔 B-site 양이온들이 무질서배열(disordering)을 가지고 있어서 완화형 강유전체의 특성을 나타내나, 단결정으로 제조되었을 경우 인위적인 적절한 열처리에 의해 B-site 양이온들을 질서배열(ordering)을 갖게 하면 반강유전성(antiferroelectrics)을 갖는 상태로 전환되는 독특한 특성을 가진 물질로 알려져 있다.⁴⁻¹¹⁾ 따라서 PIN에 대한 연구는 주로 B-site 양이온들의 질서배열 정도,^{10,11)} 외부압력 인가에 따른 유전특성 변화,⁴⁾ 고용체의 MPB(Morphotropic boundary) 및 유전특성의 변화에 관한 연구⁵⁻⁷⁾에 초점이 맞춰져 왔다. 고상법에 의해 제조된 PIN의 최대유전율은 연구자에 따라 대략 2,000-4,000 정도로 12,000-20,000 정도의 유전율을 갖는 PMN과 같은

[†]Corresponding author : hwkim@gong.snu.ac.kr

다른 복합 페로브스카이트보다 유전특성이 떨어지는 것으로 알려져 있으나, 다른 첨가제나 용제가 첨가되지 않은 순수한 PIN은 900°C부터 소결이 가능하여서, 모든 복합 페로브스카이트 유전체중 가장 낮은 소결온도를 갖는 물질 중 하나이다. 또한 PIN의 경우 콜럼바이트법에 의해서도 100% 순수한 페로브스카이트상을 얻기 어려운 것으로 알려져 있는데, 그 원인으로는 850°C 이상에서 In₂O₃가 In₂O와 O₂로 분해되어 휘발하는 점과 페로브스카이트의 상안정성을 나타내는 척도인 전기음성도차와 tolerance factor가 작기 때문이라고 여겨져 왔다.¹²⁾ 한편 PIN은 순수한 형태의 100% 페로브스카이트상을 잘 알려진 콜럼바이트법에 의해서도 잘 얻을 수 없음이 Park와 Alberta 등에 의해 제기되었고, 이를 극복하기 위해 Park은 In₂O₃를 2 wt% 과량으로 첨가한 2단계 하소법을 제시하였으며, Alberta 등은 과량의 In₂O₃와 Li₂CO₃ 첨가에 의한 제조방법과 하소시 산소 분위기 사용에 의한 PIN 제조방법을 제시하였다.^{12,13)} 이 밖에도 Cho 등은 PIN 소결체 제조시 Pb²⁺ 자리에 Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺ 등의 이온을 부분적으로 치환하여 상합성 과정 및 유전특성을 조사하였는데, 그 결과 Ba²⁺ 이온의 치환이 가장 효과적인 것으로 보고하였다.¹⁴⁾

본 연구에서는 PIN의 합성시 출발 전구체로 기존의 볼프라마이트상(Wolframite; InNbO₄)을 이용하는 대신 tetragonal pyrochlore(Pb₃Nb₂O₈)를 사용하여 소결체를 제조할 경우 상합성기구와 과량의 PbO와 In₂O₃의 첨가가 PIN의 상합성과 소결특성 및 유전특성에 어떠한 영향을 미치는가에 대해 살펴보고자 하였다.

2. 실험방법

2.1. 상합성 및 시편제조

Fig. 1에 PIN 소결체의 제조를 위한 전체 공정을 나타내었다. 본 실험에서는 출발 물질로 고순도(99.9% 이상)의 PbO, Nb₂O₅, In₂O₃를 사용하였으며, 전형적인 고상반응방법에 의해 분말을 준비하고 고상소결방법에 의해 소성하였다. 정확한 정량을 위해서 모든 원료분말을 열중량분석(TGA)을 행하여 사용하였는데, 다른 원료분말은 거의 중량변화가 없었지만, In₂O₃는 900°C까지 열처리한 결과 약 0.4% 정도의 중량감소가 측정되어 In₂O₃를 이용한 분말합성시 이를 보충해서 사용하였다.

Tetragonal pyrochlore상인 Pb₃Nb₂O₈(이하 TP라 약칭)을 제조하기 위해 PbO와 Nb₂O₅을 3:1 조성비로 에틸 알코올과 지르코니아불을 이용하여 24시간 동안 습식혼합 하였다. 건조된 분말을 마노 유발에서 분쇄한 후 뚜껑이 있는 알루미늄 도가니에 담아 (1)의 반응식과 같이 800°C에서 2시간 가열하여 TP를 제조하였다. 제조된 TP와 PbO, In₂O₃를 (2) 식과 같이 1:1:1 조성비로 칭량한 후 다시 습식혼합 하였다. 건조된 혼합분말을 하소과정 없이 바로 성형하고 소결하였

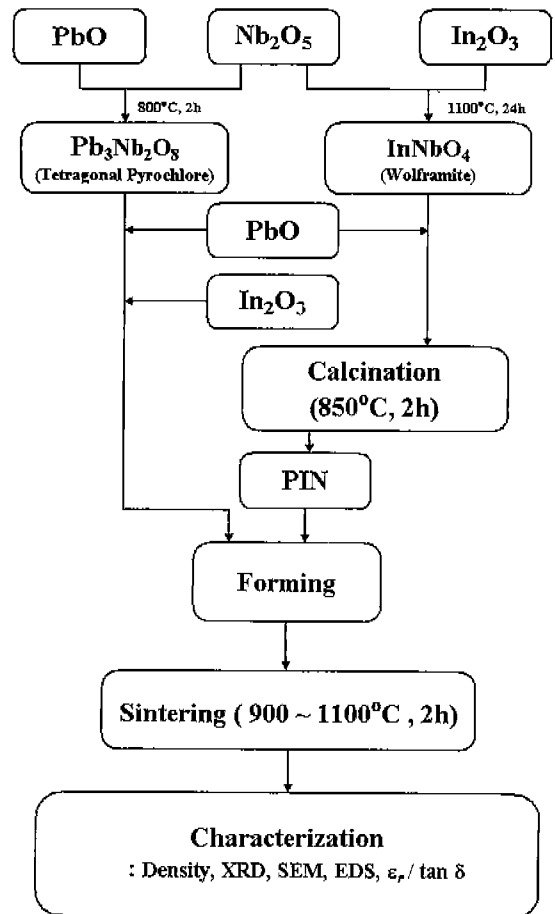
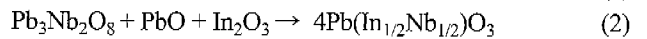
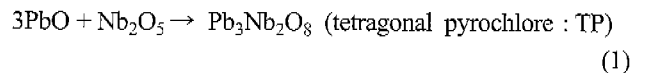


Fig. 1. Flow chart of experimental procedure for PIN.

으며, 과량의 구성원소를 첨가한 경우, PIN 1 mol당 PbO는 0.5, 1.25, 2 mol%를, In₂O₃는 1, 2.5 mol%를 각각 과량으로 첨가하였다. 통상적인 콜럼바이트법에 의해서도 PIN 시편을 제조하여 그 특성을 비교하였다.



준비된 각각의 분말들을 성형하기전 성형성을 증진시키기 위해 증류수를 1 wt% 정도 첨가한 후 80 mesh 표준체를 이용하여 체가름을 통해서 과립화(granulation)하였다. 과립화된 분말을 지름 10 mm의 금속 몰드(Steel mold)를 이용하여 일축가압성형한 후 다시 2×10⁸ Pa의 압력으로 정수압 성형하였다. 성형체는 5°C/min의 승온속도로 PIN의 경우엔 900-1100°C의 온도 범위에서 2시간 동안 소결하였다. 소결 시에는 PbO의 휘발을 억제하기 위해 백금 캡슐안에 시편과 함께 동일 조성의 분위기 분말을 채워 넣은 후, 다시 경면 연마된 뚜껑을 가진 알루미늄 도가니안에 이중 밀봉하여 실험하였다.

2.2. 특성 분석

먼저 소결된 시편의 밀도는 아르키메데스법(Archimedes' method)을 이용하여 체밀도(bulk density)를 측정 한 후, 이론밀도(8.108 g/cm³)에 대한 상대밀도를, 여러개 시편의 평균값을 구하여 사용하였다. 상분석을 위한 XRD 측정은 X-ray diffractometer(XRD, M18XHF-SRA; MacScience)를 이용하여 5°/min의 측정속도로 2θ = 15-70°의 범위에서 행하였다. 페로브스카이트의 주피크 및 파이로클로르의 주피크와 출발원료인 PbO, In₂O₃의 주피크들은 서로 상당히 겹치므로 상을 결정할 때 순수한 원료분말의 XRD를 측정하여 비교하면서 구분하였다. 소결체의 상분석은 표면을 100 μm 이상 갈아 낸 뒤 측정하였고 상합성 과정을 알기 위한 분말의 상분석은 각 혼합분말들을 특정온도에서 30분간 유지시킨 뒤 급냉한 후 측정하였다. 상분석을 통한 페로브스카이트상의 분율은 페로브스카이트의 주피크인 (110) 피크와 파이로클로르의 주피크인 (222) 피크의 강도를 측정하여 잘 알려진 다음의 식에 의해 결정하였다.

$$\text{Perovskite(\%)} = \frac{I_{\text{pero}(110)}}{I_{\text{pero}(110)} + I_{\text{pero}(222)}} \times 100 \quad (3)$$

소결체의 미세구조 관찰은 주사전자 현미경(SEM, scanning electron microscopy, JSM-5600; JEOL)을 이용하여 연마면을 관찰하였다. 소결체의 표면을 #800 SiC 연마지와 6, 3, 1 μm의 diamond paste를 이용하여 연마한 후, 소결 온도보다 100°C 낮은 온도에서 20분간 thermal etching하여 관찰하였다. 또한 시편의 화학적 조성을 분석하기 위해 EDS(Energy dispersive spectroscopy; Oxford Link ISIS) 분석을 행하였다.

소결체의 유전율과 손실률을 측정하기 위해 다음과 같이 시편을 준비하였다. 먼저 소결체의 양면을 #800 SiC 연마지를 이용하여 양면이 서로 평행하게 연마한 후, 은전극(S-8320; Sumitomo Metal Mining)을 silk screen을 이용하여 부착하고, 전극이 부착된 시편을 전기로에서 650°C, 30분간 가열하여 소부하였다. 시편의 유전상수와 손실률은 LF impedance analyzer(YHP4192A; Yokogawa Hewlett Packard)를 이용하여 1 kHz에서 측정하였는데, 각 시편은 상전이 온도를 포함하는 넓은 온도범위에서 먼저 최고온도까지 승온한 후 온도를 내리면서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Tetragonal pyrochlore 전구체에 의한 PIN 합성

PIN의 상합성 과정을 알아보기 위해 각 온도구간에서 XRD분석을 행하였고 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다. PIN의 제조에 있어서 TP 전구체를 사용한 경우(TP-PIN) 다음과 같이 각 온도에서 상변화를 관찰할 수 있었다. TP-PIN의 경우엔 PMN이나 쿨럼바이트법에 의해 제조된 PIN과는

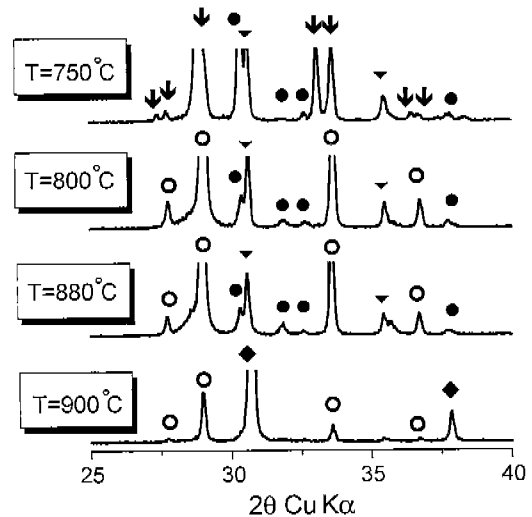


Fig. 2. XRD patterns of powders calcined at each temperature using tetragonal pyrochlore ($\text{Pb}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$) precursor. (● PbO, ↓ $\text{Pb}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$, ○ $\text{Pb}_3\text{Nb}_4\text{O}_{13}$, ▼ In_2O_3 , ◆ $\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$).

달리¹⁵⁾ 고온까지 출발 전구체의 상이 그대로 유지되었는데, 750°C까지도 출발 전구체인 $\text{Pb}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$, PbO 및 In_2O_3 가 그대로 반응하지 않고 남아있음을 관찰할 수 있었다. cubic pyrochlore상(CP)인 $\text{Pb}_3\text{Nb}_4\text{O}_{13}$ 은 800°C로 열처리온도가 증가함에 따라 주상으로 나타나게 되며 이는 쿨럼바이트법에 의해 제조된 PIN에서 635°C에서 출현한 것에 비해 상전이 온도가 증가하였음을 알 수 있다.¹⁵⁾ 또한 CP상이 생성됨에 따라 PbO의 피크 강도와 In_2O_3 의 강도는 감소하게 되는데 그 원인은 TP가 CP로 상변화하는 과정에서 일정량의 In_2O_3 가 CP 결정구조내에 고용되기 때문이라고 생각된다. 이와 같은 CP내에 In^{3+} 이온의 고용은, 다른 여러 연구자들에 의해 보고된 PMN 제조시 나타나는 CP에의 Mg^{2+} 이온의 고용^{16,17)}과 마찬가지로 현상이라고 판단되며, 이러한 사실은 CP의 격자상수 증가 및 CP 입자에 대한 EDS 분석으로 확인할 수 있었다. CP가 주상으로 존재하는 경향은 880°C까지 유지되는데 900°C가 되어야 급격한 상변화가 일어나 대부분의 CP상이 PIN 페로브스카이트상으로 변화하게 되며 잔존하던 PbO와 In_2O_3 의 피크도 사라지게 된다. 이때 880°C에서 상당량의 PbO가 잔존하고 있음을 알 수 있는데, PbO의 용융점이 888°C이고 DTA 분석에서도 공융액상 형성에 의한 흡열피크가 관찰되는 것으로 보아 이 온도에서 남아있는 PbO가 액상의 형태로 반응에 참가하는 것으로 생각되어진다. PIN 페로브스카이트 상합성은 PMN 경우와는 달리 생성된 CP에 In_2O_3 가 확산, 반응해 들어가서 일어나게 되는데, TP를 전구체로 사용할 경우 비교적 높은 온도에서 CP가 형성됨을 확인할 수 있다. 고온에서는 In_2O_3 가 확산, 반응하기에 충분한 열에너지가 제공될 뿐만 아니라 XRD 분석에서 확인할 수 있듯이 물질의 반응 및 확산이동을 촉

진시킬 수 있는 PbO 공용액상이 형성되므로 PIN 페로브스카이트 상합성 반응은 900°C 부근에서 급격히 일어나게 된다.

3.2. Excess PbO의 영향

PIN의 합성시 100% 순수한 페로브스카이트상을 콜럼바이트법이나 TP 전구체를 이용해서 얻기는 어려웠는데, 이러한 원인으로는 구성원소 중 PbO나 In₂O₃의 휘발의 가능성이 있다.^{12,13} Shroud와 Halliyal은 PMN의 합성시 PbO의 결핍(deficiency)은 파이로클로르상의 생성을 촉진시키고 치밀화 경향을 저하시킨다고 보고하였고,¹⁸ 이와 같은 결과는 다른 연구자들에 의해서도 확인되었다. 그러나 stoichiometric한 PMN에 PbO를 과량으로 첨가한 경우에 상합성과 치밀화 경향의 향상에는 연구자들 사이에 일치된 의견을 보이지만, 과량의 PbO가 입계면에 존재하여 계면의 두께가 증가할 경우엔 입성장을 억제할 수 있으며 PbO는 120 정도의 유전율을 갖는 파이로클로르상 보다 더 낮은 20 정도의 유전율을 갖기 때문에 유전특성도 오히려 저하시키는 것으로 알려져 있다.¹⁹⁻²¹ 이러한 현상을 막기 위해선 소결 도중 계면에 잔존하는 PbO의 휘발을 유도하여야 함이 Shroud 등에 의해 제시되었다.¹⁸

TP-PIN의 제조시 비교적 고온에서 상합성이 이루어지고 PbO의 휘발온도에서도 잔존하는 PbO의 XRD 피크가 확인되기 때문에, 각 소결온도에서 PbO의 과량첨가량이 미치는 영향을 알아보기 위해, 첨가량을 달리하여 상합성 정도를 관찰하였다. Fig. 3은 이러한 실험결과를 나타내고 있는데, PbO가 과량으로 첨가되지 않았을 때에는 소결온도가 증가하면서 상합성 정도가 약간 증가하나 95% 이상의 상합성은 얻을 수 없었는데 비해, PbO의 과량첨가량이 0.5, 1.25, 2 mol%로 각각 증가함에 따라 상합성도 꾸준히 증가하는 것을 관찰할 수 있었다. 특히 2 mol%가 첨가된 경우엔 소결온도에 상관없이 98% 이상의 상합성이 이루어졌는데, 이러한 결과는 TP-PIN의 소결시 PbO 휘발 정도가 심하여 적절한 양의 PbO가 보상되어야함을 의미한다.

Fig. 4는 TP-PIN에 PbO를 과량으로 첨가시켰을 때, 소결

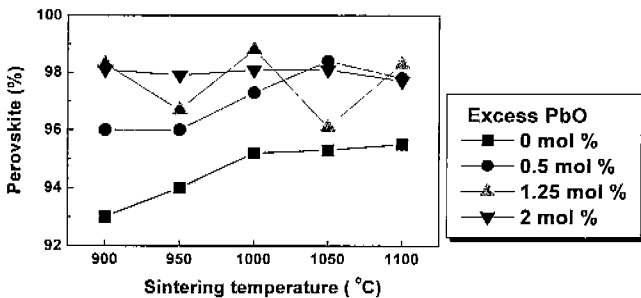


Fig. 3. Perovskite content of TP-PIN ceramics with excess PbO as a function of sintering temperature.

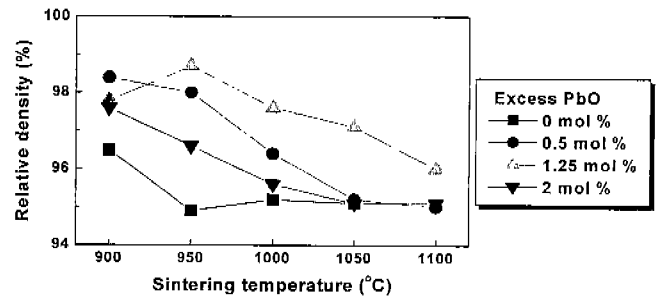


Fig. 4. Relative densities of TP-PIN ceramics with excess PbO as a function of sintering temperature.

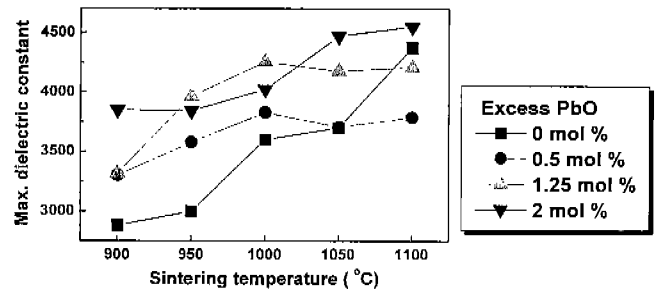


Fig. 5. Maximum dielectric constant of TP-PIN ceramics with excess PbO as a function of sintering temperature.

밀도의 변화를 나타낸 그림인데 첨가량에 관계없이 900°C에서 소결밀도가 가장 높고 소결온도가 증가함에 따라 전체적으로 소결밀도가 약간 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 다른 Pb계 완화형 강유전체와 마찬가지로 소결온도가 증가함에 따라 표면 및 계면으로부터의 PbO 휘발 및 페로브스카이트상의 분해가 활발하게 일어나며 고온에서 결정립이 입성장한 결과라고 생각된다. 상합성에서와 마찬가지로 PbO 첨가량이 증가함에 따라 소결밀도도 전체적으로 증가하는 것으로 관찰되었다. 2 mol%의 PbO가 과량으로 첨가된 경우 900°C에서의 소결밀도가 98% 이상이었었는데, 유기물 결합체나 하소 과정 없이 치밀화가 진행된 결과이므로, 이는 다른 Pb계 강유전체나 완화형 강유전체에서 95% 이상의 소결밀도를 얻을 수 없는 것에 비해, TP-PIN의 소결 특성이 매우 우수함을 의미한다.

이러한 PbO의 과량첨가로 TP-PIN의 유전특성을 향상시킬 수 있었고, PbO 과량첨가량과 소결온도에 따른 최대유전율의 변화를 Fig. 5에 나타내었다. 일반적인 고상반응법으로 PIN 소결체를 제조하였을 경우 PIN의 최대유전율을 나타내는 온도는 50°C 부근인 것으로 알려져 있으며 이번 실험에서도 비슷한 결과를 얻을 수 있었다. 전체적으로 PbO의 과량첨가량이 많고 소결온도가 증가할수록 최대유전율이 증가하는 경향을 나타내었다. 900°C에서 소결된 시편에서는 PbO의 과량첨가가 없는 경우 2800 정도의 최대유전율을 보이나, 2 mol%가 과량첨가된 경우 3800 이상의 최대유전율

을 나타내었고 소결온도가 1100°C로 높아지면 4500 이상으로 증가하였다. PIN 결정의 최대유전율이 5,000-6,000 정도인 것을 고려하면 TP-PIN의 경우 PbO의 과량첨가로 결정의 최대유전율에 가까운 우수한 유전특성을 얻을 수 있었다. PMN의 경우 PbO의 과량첨가는 입계면에 유전특성이 떨어지는 PbO 층 형성으로 전체 유전체의 특성을 저하시키는 것으로 알려져 있으나, TP-PIN의 경우에는 과량의 PbO가 850°C 이상에서 페로브스카이트 상합성 시 휘발하는 PbO의 휘발을 보상할 뿐만 아니라 소결밀도도 증가시키기 때문에 유전특성의 향상을 가져온다고 판단된다.

3.3. Excess In₂O₃의 영향

A(B₁,B₂)O₃ 페로브스카이트 구조에서 B₁ 자리에 해당하는 구성원소의 과량첨가가 Pb계 완화형 강유전체의 물성에 끼치는 영향은 PMN을 중심으로 여러 연구자들에 의해 보고되었다. Swartz 등은 과량의 MgO 첨가는 MgO의 분산성 및 반응성을 향상시켜 파이로콜로르상의 생성을 억제시키고 입성장을 촉진시켜 유전특성의 향상을 가져올 수 있다고 보고하였으나, 입성장의 원인은 분명하지 않다고 하였다.¹⁸⁾ Wang과 Kang 등은 MgO의 PMN의 격자내의 고용한계는 2 mol% 정도이나 5 mol% 까지의 과량첨가는 유전특성의 향상을 가져오지만 그 이상의 과량첨가는 입계 및 결정립내에 MgO-rich한 inclusion이 형성되어 오히려 입성장을 방해하고 유전특성도 떨어뜨린다고 주장하였다.^{22,23)}

TP-PIN의 경우 과량의 In₂O₃의 첨가가 상합성, 소결밀도 및 유전특성에 미치는 영향을 알아보기 위해 첨가량을 1, 2.5 mol%로 변화시켜가며 각 소결온도에서 특성을 측정하였다. Fig. 6은 과량의 In₂O₃가 첨가되었을 경우 상합성에 미치는 영향을 나타낸 그림인데, 900-1100°C의 소결온도범위에서 소결온도가 증가함에 따라 상합성 정도가 약간 증가하였지만 In₂O₃ 과량첨가량에 의한 변화는 거의 관찰할 수 없었다. Fig. 7은 In₂O₃가 2.5 mol%(In 5 mol%) 과량첨가된, 900°C에서 소결된 TP-PIN의 미세구조를, 결정립 내부와 입계면에 분포한 입자들의 EDS 분석과 함께 나타낸 것이다. 900°C에서 소결한 In₂O₃가 과량첨가되지 않은 TP-PIN의 소결체의 미세구조와 비교하면 결정립의 크기가 6-

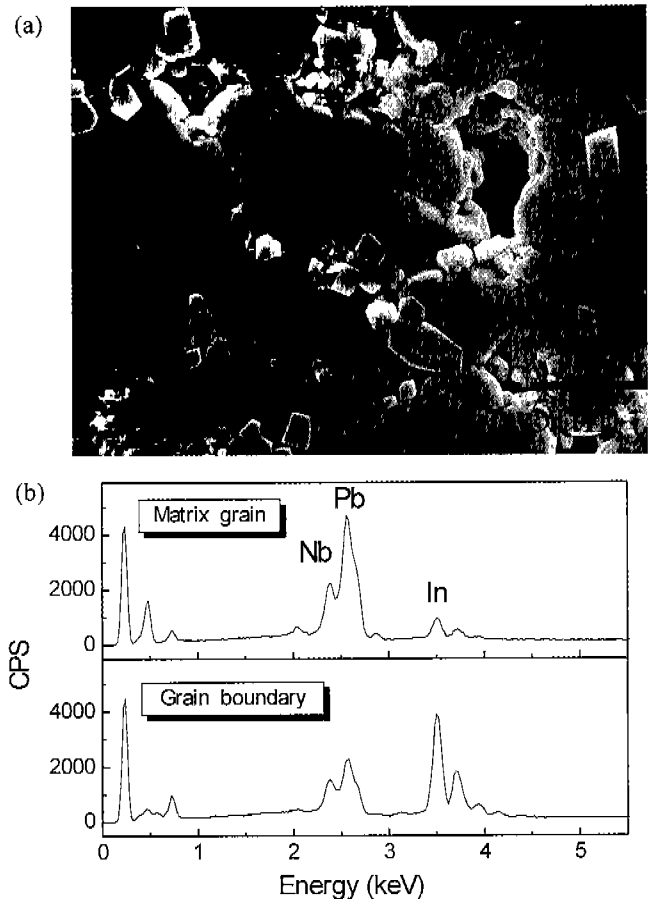


Fig. 7. (a) SEM micrograph and (b) EDS analysis of matrix grains and particles in grain boundary in TP-PIN with 2.5 mol% excess In₂O₃.

8 μm 정도에서¹⁵⁾ 4-5 μm 정도로 감소하였음을 관찰할 수 있었고, 입계면에서의 EDS 분석결과 입계면에 존재하는 입자들의 구성원소 중 In의 양이 입계내부보다 월등히 많음을 확인할 수 있었다. 따라서 과량으로 첨가된 In₂O₃는 PIN

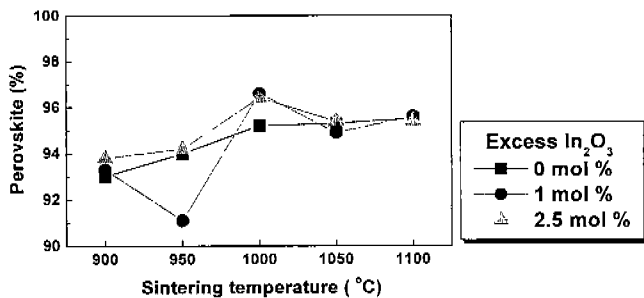


Fig. 6. Perovskite content of TP-PIN ceramics with excess In₂O₃ as a function of sintering temperature.

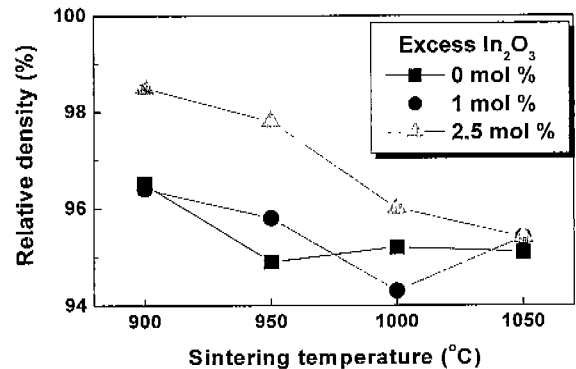


Fig. 8. Relative densities of TP-PIN ceramics with excess In₂O₃ as a function of sintering temperature.

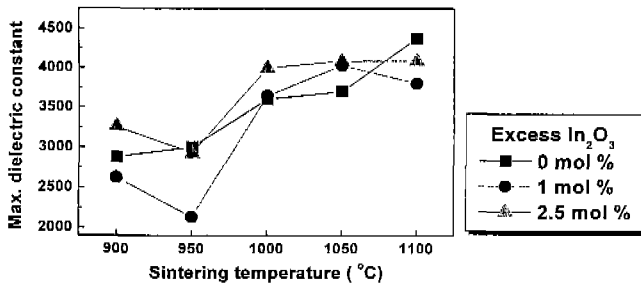


Fig. 9. Maximum dielectric constant of TP-PIN ceramics with excess In_2O_3 as a function of sintering temperature.

격자내에 고용되기 보다는 입계면에 남아있어서 PIN 페로브스카이트상의 입성장을 방해하는 것으로 판단된다. 과량의 In_2O_3 첨가에 따른 소결밀도의 변화는 Fig. 8에 나타내었는데 1 mol% 첨가한 시편의 경우 첨가되지 않은 시편과 별 차이가 발견되지 않았으나 2.5 mol%가 첨가된 시편의 경우 소결온도 구간에서 더 높은 소결밀도를 나타내었다. PMN의 경우 입성장이 일어나면 오히려 소결밀도가 떨어지는 것으로 알려져 있는데, 마찬가지로 TP-PIN에서도 앞서 설명한 입계면에 잔존하는 In_2O_3 가 입성장을 방해하는 요소로 작용하기 때문에 900°C에서는 2% 정도의 소결밀도 차이를 보이나, 소결온도가 증가하면 입계면에 잔존하는 In_2O_3 의 휘발 가능성이 많아지므로 밀도 차이는 점점 줄고 있음을 Fig. 8에서 확인할 수 있었다.

과량의 In_2O_3 첨가에 따른 최대유전율의 변화를 Fig. 9에 나타내었는데 첨가된 In_2O_3 의 양에 상관없이 유전특성은 뚜렷한 변화를 보이지 않았다. In_2O_3 가 첨가되지 않은 시편과 마찬가지로 소결온도가 증가함에 따라 완만한 최대유전율의 증가는 관찰되었지만 In_2O_3 첨가에 따른 최대유전율의 증가는 관찰할 수 없었다.

실험결과로부터 TP-PIN 소결체의 경우 구성원소의 과량 첨가에 있어서 PbO의 과량첨가는 상합성 및 소결밀도의 증가를 가져와 유전특성의 향상을 유도할 수 있지만, In_2O_3 의 과량첨가는 상합성 및 유전특성에는 별다른 영향을 못 주고 단지 소결밀도만 약간 증가시키는 것으로 판단된다. 따라서 TP-PIN 소결체의 유전특성을 향상시키기 위해서는 PbO의 과량 첨가에 의한 페로브스카이트상의 합성을 촉진시키는 것이 더 중요한 관건이 됨을 알 수 있다.

4. 결 론

TP 전구체를 이용하여 하소과정 없이 PIN 소결체를 제조하였을 때 상합성 과정과 과량의 PbO 및 In_2O_3 첨가를 한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

TP-PIN의 합성시 기준에 보고된 PMN이나 콜럼바이트법에 의해 제조된 PIN의 경우와는 달리 비교적 고온인 750°C

까지 출발물질들이 반응에 참가하지 않고 그대로 유지되었으나, 온도가 올라감에 따라 CP 및 페로브스카이트로의 상전이가 일어났다. 880°C에서 관찰되는 XRD 상의 PbO 피크는 상합성 과정 중 이 온도 부근에서 활발한 PbO의 휘발이 발생함을 의미하고 이는 곧 소결 후 잔존하는 CP상의 원인이 된다.

과량으로 첨가된 PbO는 페로브스카이트 상합성, 소결밀도 등의 향상을 촉진하여 최대유전율의 증진을 얻을 수 있었으며, 이는 첨가된 과량의 PbO가 소결 중 일어나는 PbO의 휘발을 적절하게 보상하였음을 의미한다. 반면에 과량으로 첨가된 In_2O_3 는 별다른 영향을 끼치지 못하였고, 입계면에 첨가된 In_2O_3 가 잔존하고 있음을 EDS 분석결과 확인할 수 있었다.

감사의 글

이 논문은 1998년 한국학술진흥재단의 학술연구비에 의하여 지원되었으며, 이에 감사드립니다.

REFERENCES

- O. Furukawa, M. Harata, M. Imai, Y. Yamashita and S. Mukaeda, "Low Firing and High Dielectric Constant X7R Ceramic Dielectric for Multilayer Capacitors Based on Relaxor and Barium Titanate Composite," *J. Mat. Sci.*, **26**, 5838-5842 (1991).
- L. E. Cross, "Relaxor Ferroelectrics," *Ferroelectrics*, **76**, 241-267 (1987).
- S. Tashiro, Y. Mizukami and H. Igarashi, "Fabrication of Composite MLC's and Their Dielectric Properties," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30**, 2311-2314 (1991).
- N. Yasuda, H. Ohwa, T. Mizuno, M. Iwata and Y. Ishibashi, "Effect of Hydrostatic Pressure in Lead Indium Niobate-based Complex Perovskite Systems," *Appl. Phys. Lett.*, **68**(24), 3404-3406 (1996).
- N. Yasuda and T. Mizuno, "Dielectric Properties of Solid Solutions $(1-x)\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3-x\text{PbZrO}_3$," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33**, 5427-5430 (1994).
- N. Yasuda and M. Fujie, "Dielectric Properties of Lead-based Complex-perovskite Solid Solution $\text{Pb}(\text{In}_{(1-x)/2}\text{Yb}_{x/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31**, 3128-3131 (1992).
- K. H. Lee and H. Kim, "Dielectric Properties and Microstructures of Solid Solutions $(1-x)\text{PMN}-x\text{PIN}$," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37**, 5265-5268 (1998).
- K. Bomanis and M. Dambekalene, "Dielectric Properties at Phase Transitions in $\text{PbSc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ and $\text{PbIn}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ Subject to Thermal Treatment," *Ferroelectrics*, **131**, 201-205 (1992).
- N. Yasuda and S. Shibuya, "Ferroelectricity in Disordered Lead Indium Niobate," *Ferroelectrics*, **106**, 281-286 (1990).
- C. A. Randall, D. J. Barber, P. Groves and R. W. Whatmore, "TEM Study of the Disorder-order Perovskite, $\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})$

- O₃," *J. Mater. Sci.*, **23**, 3678-3682 (1988).
11. P. Groves, "Structural Phase Transitions and Long-range Order in Ferroelectric Perovskite Lead Indium Niobate," *J. Phys. C. solid State Phys.*, **19**, 111-128 (1986).
 12. S. S. Park and W. K. Choo, "Pyroelectric and Dielectric Properties of Lead Indium Niobate Ceramics," *Ferroelectrics.*, **118**, 117-122 (1991).
 13. E. F. Alberta and A. S. Bhalla, "Preparation of Phase-pure Perovskite Lead Indium Niobate Ceramics," *Mat. Lett.*, **29**, 127-129 (1996).
 14. S. H. Cho, J. G. Baek, J. H. Sohn, J. J. Kim and N. K. Kim, "Effect of Alkaline-earth Ion Substitution on Phase Development and Dielectric Properties of Pb(In_{1/2}Nb_{1/2})O₃," *Kor. J. Mat. Res.*, **6**(12), 1155-1161 (1996).
 15. K. H. Lee, "Densification and Dielectric Properties of Pb(In_{1/2}Nb_{1/2})O₃-based Relaxor Ferroelectric System," Ph. D. Thesis, Seoul Natl. Univ. (2000).
 16. N. Wakiya, A. Saiki, N. Ishizawa, K. Shinozaki and N. Mizutani, "Crystal Growth, Crystal Structure and Chemical Composition of a Pyrochlore Type Compound in Lead-magnesium-niobium-oxygen System," *Mat. Res. Bull.*, **28**, 137-143 (1993).
 17. N. Wakiya, B. H. Kim, K. Shinozaki and N. Mizutani, "Composition Range of Cubic Pyrochlore Type Compound in Lead-magnesium-niobium-oxygen System," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **102**(6), 612-615 (1994).
 18. T. R. ShROUT and A. Halliyal, "Preparation of Lead-based Ferroelectric Relaxors for Capacitors," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **66**(4), 704-711 (1987).
 19. J. P. Guha, D. J. Hong and H. U. Anderson, "Effect of Excess PbO on the Sintering Characteristics and Dielectric Properties of Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃-based Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**(3), C152-C154 (1988).
 20. S. M. Gupta and A. R. Kulkarni, "Role of Excess PbO on the Microstructure and Dielectric Properties of Lead Magnesium Niobate," *J. Mater. Res.*, **10**(4), 953-961 (1995).
 21. K. Kakegawa, O. Matsunaga, T. Kato and Y. Sasaki, "Compositional Change and Compositional Fluctuation in Pb(Zr, Ti)O₃ Containing Excess PbO," *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**(4), 1071-1075 (1995).
 22. D. H. Kang and K. H. Yoon, "Dielectric Properties due to Excess PbO and MgO in Lead Magnesium Niobate Ceramics," *Ferroelectrics.*, **87**, 255-264 (1988).
 23. H. C. Wang and W. A. Schulze, "The Role of Excess Magnesium Oxide or Lead Oxide in Determining the Microstructure and Properties of Lead Magnesium Niobate," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**(4), 825-832 (1990).