

(Pb<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>)(Zr<sub>1-y</sub>Sn<sub>y</sub>)O<sub>3</sub> 세라믹스의 결정학적 구조 및  
유전 특성에 관한 연구

Crystallographic Structure and Dielectric Properties  
of (Pb<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>)(Zr<sub>1-y</sub>Sn<sub>y</sub>)O<sub>3</sub> Ceramics.

정 태 석\* 한국과학기술원 재료공학과

Tae-Serk Chung Dept. of Materials Science & Engineering  
KAIST

김 호 기 한국과학기술원 재료공학과

Ho-Gi Kim Dept. of Materials Science & Engineering  
KAIST

Abstract

The crystal structure and dielectric properties of (Pb<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>)(Zr<sub>1-y</sub>Sn<sub>y</sub>)O<sub>3</sub> Ceramics were investigated. Sn substitution reduced the volatility of PbO due to the decrease of the unit cell. The crystal structure of (Pb<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>)(Zr<sub>1-y</sub>Sn<sub>y</sub>)O<sub>3</sub> Ceramics was refined based on Orthorhombic, Cmmm space group. More than two types of phase transition were observed. These phase transitions make the positive and negative temperature coefficient of dielectric constant of (Pb<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>)(Zr<sub>1-y</sub>Sn<sub>y</sub>)O<sub>3</sub> Ceramics

1. 서론

최근 통신 분야의 통신 시스템 및 고주파 집적회로 등의 발달과 함께 사용 주파수 대역이 증대됨에 따라 마이크로파 대역에서 작동 가능한 세라믹 유전체는 고주파 대역의 회로 시스템, 여파기, 공진기, 증폭기 등에 널리 이용되고 있다. 이러한 마이크로파용 유전체는 제품의 크기를 작게하기 위하여 유전상수가 커야하고, 주파수 선택도를 크게하기 위하여 유전손실이 작아야 하며, 온도에 따른 안정성을 확보하기 위하여 공진 주파수의 온도계수가 작아야 하는 3 가지의 요구조건을 충족시켜야 한다. 대표적인 마이크로파용 유전체는 다음과 같다. 이와 같은 기준의 마이크로파 유전체는 유전율이 90 이하인 재료가 대부분이므로 제품의 크기를 작게 하기 위하여 더욱 높은 유전율을 갖는 재료의 개발이 계속되고 있다. 높은 유전율과 낮은 유전손실을 갖는 재료의 경우 CaTiO<sub>3</sub>, SrTiO<sub>3</sub> 등의 재료가 보고

되어 있으나 이러한 재료의 경우 공진 주파수의 온도 계수가 큰 Positive 값을 갖기 때문에 일반적으로 마이크로파용 유전체 재료로의 활용은 어렵다. 따라서 고 유전율, 저손실을 유지하며 공진 주파수의 온도계수가 낮아야 하는 세 가지 조건을 모두 만족하여야 하므로 마이크로파용 유전체 재료의 개발은 상당한 제한을 받게 된다.

J. Kato<sup>1)</sup> 등은 (Pb,Ca)ZrO<sub>3</sub> system (이하 PCZ로 약칭)의 경우, 온도계수 = 0 ppm/°C, 유전율 100 이상, 유전손실 1.0 X 10<sup>-3</sup> 이하의 재료개발이 가능하다고 보고하였으며, 낮은 τ<sub>r</sub> 원인을 Positive τ<sub>e</sub> 을 갖는 PbZrO<sub>3</sub>의 200°C 부근의 상전이점이 Ca의 치환에 따라 0°C 이하의 저온으로 이동한 때문으로 설명하였다. 그러나 PCZ 조성의 실험 결과 τ<sub>e</sub> 은 온도 변화에 따라 이와는 다른 복잡한 거동을 보인다. 또한 PCZ system

의 결정 구조는 Rhombohedral로써  $R\bar{3}c$  공간군을 갖는다고 보고하였으나 XRD 분석 결과 이러한 결정 구조에 있어서도 오류가 있었음을 알 수 있었다. 재료의 유전 특성은 재료를 구성 하는 각 원소와 결정의 격자 구조에 의하여 크게 영향을 받는다. 따라서 정밀한 결정 구조 해석은 유전 특성을 고찰하는데 있어 기본이 된다고 할 수 있다. 따라서 본 연구는 PCZ system에 있어 결정 구조의 오류를 수정하며 이를 토대로 결정 구조의 변화가 재료의 소결 및 유전 특성에 미치는 영향에 대하여 고찰하였다.

## 2. 실험

분말제조는 99.9%의 순도를 가진  $PbO$ ,  $ZrO_2$ ,  $SnO_2$ ,  $CaCO_3$ 를 이용하여 통상적인 Mixed Oxide 법에 의하여 제조하였으며, 출발조성은 다음과 같다.

Pb : Ca mole ratio

= 70 : 30 , 67.5 : 32.5 , 65 : 35 , 62.5 : 37.5

Zr : Sn mole ratio

= 100 : 0 , 90 : 10 , 80 : 20 , 70 : 30

소결중 나타나는  $PbO$  휘발을 보상하기 위하여 전체 시편 무게의 1 wt%에 해당하는  $PbO$ 를 첨가하였으며  $PbO$ 와  $ZrO_2$ 를  $850^\circ C$ , 3시간 하소시켜  $PbZrO_3$ 로 합성한 후 사용하였다. 하소후 PVA Binder가 첨가된 분말은 지름 8mm의 원통형 mold를 이용하여  $1\text{ ton/cm}^2$ 의 압력으로 성형하였다. 소결조건은  $1250^\circ C$ ,  $1300^\circ C$ ,  $1350^\circ C$ ,  $1400^\circ C$  의 온도에서 2 시간 행하였으며,  $PbO$  휘발을 억제하기 위하여  $PbZrO_3+10\text{wt}\% ZrO_2$ 의 분위기 분말과 함께 소결하였다. 적절한 소결 조건을 얻기 위하여 ASTM C373-72에 명시된 방법에 의하여 밀도 측정을 행하였다.

소결 후  $PbO$ 의 휘발량을 측정하기 위하여  $750^\circ C$ , 3시간 하소하여 Biner 및 유기 불순물을 제거 한 후, 무게를 측정하고  $1350^\circ C$ 에서 2 시간 소결하여 소결에 따른  $PbO$  감량을 측정 하였다. XRD 분석을 위하여  $1300^\circ C$ , 2 시간 소결된 시편을 분쇄하여 이용하였으며 산류 응력 및 응력에 따른 상전이를 제거하기 위하여  $750^\circ C$ 에서 3 시간 열처리 하였다. 결정 구조 해석은 Step scan 각도를  $0.02^\circ$  로 하여 Rietveld법<sup>2)</sup>을 적용하

였으며 프로그램은 DBWS-9411<sup>3)</sup>을 이용하였다. 유전 특성 측정은 HP4192A Impedance Analyzer를 이용하였으며, 고온 및 저온 Chamber를 이용하여 온도계수를 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. 미세구조 및 소결 특성

소결온도를  $1300^\circ C$ ,  $1350^\circ C$  2시간으로 하여 소결한 결과 Ca 치환량과 Sn 치환량에 따라 커다란 입성장의 차이를 보이지 않으나 Sn이 치환되지 않은 조성의 경우 표면에  $PbO$  휘발에 따른 Surface Depletion layer가 그림 1과 같이 관찰되었다. 이러한 Depletion layer는 XRD를 이용하여 Calcia-stabilized zirconia 상인 것으로 분석되었으며  $1350^\circ C$ 의 소결 조건에서 Sn의 치환량이 10 mole% 이상 증가하였을 경우 이러한 Depletion region은 관찰할 수 없었다. 이러한 원인은 Sn 치환에 따라  $PbO$ 의 휘발이 억제되기 때문인 것으로 추정된다.

Depletion region의 생성은 조성에 있어 휘발 가능한  $PbO$ 에 그 원인이 있을 것으로 예상되어 조성에 따른  $PbO$  감량을 측정하였다. 초기  $PbO$ 양을 기준으로 하였을 때  $PbO$ 의 감량 비율은 Sn 첨가에 따라 급격히 감소되었음을 알 수 있고 이러한 감량의 원인은 Sn 첨가에 따른 Lattice constant의 감소로 생각할 수 있다.

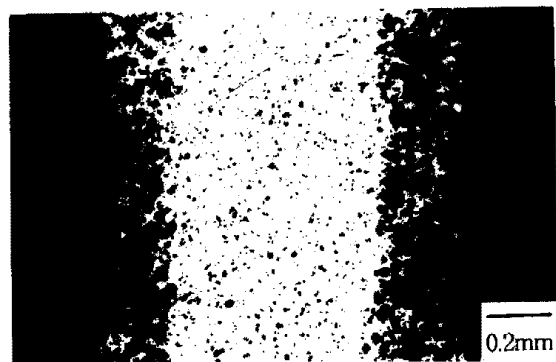


그림 1. 표면 휘발 영역 (광학현미경사진).

Fig. 1. Surface Depletion Region (Optical Micrograph).

XRD 를 이용한 격자상수 측정 결과 Unit cell parameter의 감소를 관찰할 수 있었으며 이러한 Unit

cell의 감소는 B-site 이온과  $O^{2-}$  이온간의 결합길이도 감소 시켜 B-site 이온과  $O^{2-}$  이온간의 결합력의 증대를 가져온다 Northrop<sup>4)</sup>이 보고한 바와 같이 Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub>에 있어 PbO의 휘발은 Lattice내의 Oxygen이 Pb와 결합하여 표면에서의 PbO 휘발로 나타나는데 B-site 이온과  $O^{2-}$  이온간의 증가된 결합력은 Oxygen과  $Pb^{2+}$ 와의 결합을 억제하며 이러한 원인으로 표면에서의 PbO 휘발이 억제된다고 할 수 있다.

### 3-2. Rietveld 법을 이용한 결정학적 구조 분석

PCZ의 결정 구조는 J. Kato<sup>5)</sup>등에 의해 R3c의 Rhombohedral Unit cell을 갖는다고 발표되었으나 XRD Pattern의 분석 결과 Lattice constant의 측정값에 많은 오차가 발생하고 Peak shape에 있어 차이가 나타남에 따라 Unit cell 및 공간군의 설정이 부적절한 것으로 판단되었다. 따라서 정확한 격자 상수 및 결정 구조를 밝히기 위하여 Rietveld법을 이용한 결정구조 해석을 수행하였다. XRD Pattern상에서 111과  $11\bar{1}$  Peak의 분리와  $222$ 과  $22\bar{2}$  Peak의 분리가 다른 Peak들에 비하여 뚜렷하게 나타나므로 Rhombohedral unit cell을 갖는다고 가정 할 수 있으나 Peak shape를 분석한 결과 그러한 가정에 오류가 있음을 알 수 있었다. Rhombohedral의 경우 다음과 같은 결정면의 Multiplicity 차이 때문에  $222$ 와  $22\bar{2}$  Peak의 Intensity에 차이가 나타난다.

	Multiplicity ( $\alpha > 90^\circ$ )	Multiplicity ( $\alpha < 90^\circ$ )
$222$	8	2
$22\bar{2}$	2	8

그러나 측정시 나타나는  $222$ 와  $22\bar{2}$  Peak의 경우 동일한 Intensity를 갖는 것으로 나타난다. 이러한 Peak shape의 불일치는 그 외의 대부분의 회절 Peak에서도 역시 관찰할 수 있으며 이러한 이유로 Unit cell은 Rhombohedral이 아닌 Orthorhombic Cmmm공간군을 가정하였을 경우 Rwp 9.7%로 결정 구조를 정밀화 하였으며 Orthorhombic을 기준으로한 격자 상수는 다음과 같다.

표 1. (Pb<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>)Zr<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>O<sub>3</sub> 세라믹스의 격자 상수  
Table 1. Lattice Parameter of (Pb<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>)Zr<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (Orthorhombic Unit Cell, Cmmm Space group)

Sn mole%	0	10	20	30
HKL	2θ			
800	63.958	64.119	64.254	64.342
444	64.168	64.306	64.432	64.517
080	64.36	64.499	64.616	64.691
662	72.899	73.084	73.189	73.3
480	73.036	73.199	73.34	73.42
804	81.013	81.203	81.379	81.518
084	81.412	81.577	81.737	81.841

a	11.616	11.597	11.577	11.5598
b	11.549	11.5333	11.5164	11.5038
c	8.19	8.18	8.166	8.155
b/a	0.99423	0.994507	0.994765	0.995156
c/a	0.70506	0.705355	0.705364	0.705462

### 3-3. 온도에 따른 유전 특성 측정

상은 ~ 350°C 구간과 -140°C ~ 상온 구간의 온도 변화에 따른 유전율의 온도특성을 살펴 보면 그림 2, 그림 3과 같다.

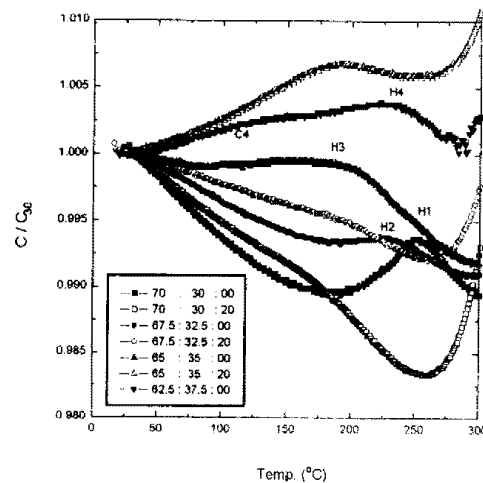


그림 2. (Pb<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>)(Zr<sub>1-y</sub>Sn<sub>y</sub>)O<sub>3</sub> 세라믹스의 온도에 따른 Capacitance 변화 (1-x : x : y).  
Fig. 2. Temperature Characteristics of Capacitance in (Pb<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>)(Zr<sub>1-y</sub>Sn<sub>y</sub>)O<sub>3</sub> Ceramics (1-x : x : y).

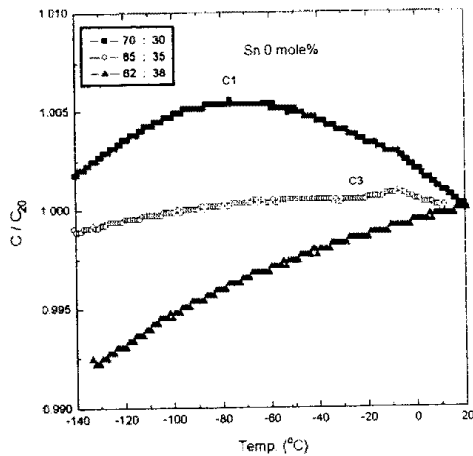


그림 3.  $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Zr}_{1-y}\text{Sn}_y)\text{O}_3$  세라믹스의 온도에 따른 Capacitance 변화 (1-x : x).

Fig. 3. Temperature Characteristics of Capacitance in  $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Zr}_{1-y}\text{Sn}_y)\text{O}_3$  Ceramics (1-x : x).

Ca의 조성이 증가함에 따라  $-10^\circ\text{C} \sim 75^\circ\text{C}$ 의 구간에서의  $\tau_e$ 의 부호가 Negative에서 Positive로 바뀌는 것을 알 수 있으며 온도 변화에 따라 저온과 고온에서의 상전이 가 나타남을 알 수 있다. 저온에서의 상전이를 C, 고온에서의 상전이를 H로 표시하면 각 조성 에 따라 C1, C3, C4 형태의 상전이와 고온에서 나타나는 H1, H2, H3, H4의 존재를 알 수 있다. C형태의 상전이와 H형태의 상전이는 Ca 증가에 따라 접근하여 Ca 양이 충분히 클 경우, 상온 보다 높은 온도에서 단일 상전이의 형태를 갖는 것으로 예측된다. Sn이 첨가됨에 따라 표 1과 같이 Octahedral distortion이 감소하며 이러한 결과로 고온에서의 상전이 온도의 감소를 설명할 수 있다.

#### 4. 요약

1)  $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{Zr}_y\text{Sn}_{1-y}\text{O}_3$  세라믹스에 있어서 Sn 첨가에 따라 조성 에 따른 PbO 휘발이 억제 되었다. 이러한 위 안은 B-site 이온과 Oxygen 이온의 결합길이 감소에 따른 결합력 증가로 사료된다.

2) 격자 상수 및 결정 구조를 정밀화 하기 위하여 Rietveld 방법을 이용하였으며 기본 Unit cell은 Orthorhombic으로 결정하였다.

3) Ca 과 Sn의 치환은 유전율의 감소를 가져오며 유전율의 온도계수에도 영향을 준다. Ca 첨가에 따라 저온과 고온에 위치하는 상전이 온도가 상온으로 이동 하며 Sn 첨가에 따라 고온에서의 상전이 온도가 감소 하였으며 이는 Sn 첨가에 따른 Octahedral distortion의 감소로 설명할 수 있다.

#### 5. 참고 문헌

- 1) J. Kato et al., Jap. J. of Appl. Phys., 30(9B), 2343(1991).
- 2) H. M. Rietveld, Acta, Cryst., 22, 151(1967).
- 3) R. A. Young et al., *Rietveld Analysis of X-ray and Neutron Powder Diffraction Patterns*, (1994).
- 4) D. A. Northrop, J. Am. Ceram. Soc., 51(7), 357(1968).
- 5) J. Kato et al., Jap. J. of Appl. Phys., 32(9B), 4356(1993).