

BaTiO₃ 의 결정성 평가와 결정성이 물성에 미치는 영향

정 훈 택*, 엄 우 식, 이 희 수, 손 준 광, 이 인 식

*동신대학교 세라믹공학과

생산기술연구원 산업기술시험평가연구소 재료평가팀

초 록

BaTiO₃ 의 결정성 평가와 이러한 결정성이 물성에 미치는 영향에 대하여 연구 하였다. 분체 특성표에 나와있는 acetic acid soluble BaO의 물리적 의미는 결국 결정성과 관계가 있다는 것을 알 수 있었으며 이러한 결정성의 새로운 측정법으로 k-factor와 정방정의 격자상수비 c/a를 제안 하였다. 결정성의 차이는 Nb₂O₅등과 같은 첨가제의 첨가 효과에 영향을 미쳤으며 이로인하여 유전 특성도 크게 변화 하였다. 결정성은 첨가제의 첨가 효과에 큰 영향을 미치므로 BaTiO₃를 이용한 제품 제조 공정 중 반드시 관리하여야 하는 인자라는 것을 알 수 있었다.

1.서론

전자세라믹스 분야에서 가장 널리 활용이 되고 있는 대표적인 조성인 BaTiO₃ 계는 각 응용 분야의 목적에 따라 분체의 화학적·물리적 특성을 조절하여 여러 공정을 거친 후 소결하여 제품을 생산하게 된다. 분체의 화학적·물리적 특성 조절의 예로서는 일차입자 특성인 분체형상, 입도분포, 비표면적, 분체밀도, 결정화

도, 순도, 탭밀도, 유리전이온도, 강도 등이 있으며, 본 연구에서는 BaTiO₃계의 결정화도 의미와 평가방법에 대하여 중점적으로 논의를 하고자 한다. 이 분야에 대한 국내 연구는 미비하여, BaTiO₃ 계에서 결정화도에 따른 최종 특성의 변화와 결정화도 평가 방법에 대해 명확한 이론 및 실험적 결과가 보고되지 않고 있는 실정이다. 그러나 BaTiO₃ 계를 이용하여 제품을 생산하는 현장에서는 결정화도의 변화 때문에, 공정중의 반응성이 변화되어 소결 거동 및 최종 물성의 변화를 일으킨다고 추정하고 있다. 따라서 본 연구에서는 BaTiO₃ 분말의 결정성 평가방법에 대하여 연구하여 국내 부재중인 BaTiO₃ 분말의 결정성 평가안을 제시하고 이러한 결정성이 최종 물성에 미치는 영향에 대하여 연구하고자 한다.

2. 실험방법

BaCO₃(99.9%) 와 TiO₂(99.9%)를 출발물질로 하여 Ba/Ti비를 0.992, 0.996, 0.998, 1.000, 1.002, 1.004 와 1.006으로, 그리고 하소온도를 1000℃, 1100℃, 1200℃로 하여 각 조건의 분체를 고상반응법으로 제조하였다. Acetic acid에 대한 Ba의 용해도는 BaTiO₃ 분말을 acetic acid속에서 처리(stirring)한 후 용액을 여과지를 통과시켜 잔류 BaTiO₃ 분말을 제거한 후, ICP를 이용하여 용액의 Ba 용해도를 측정하였다. 소결후 미세구조를 SEM을 이용하여 관찰하였으며 온도에 따른 유전 특성은 PC와 전기로 및 Impedance Analyzer(HP4192a)를 interface하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 결정성 평가법

Fig. 1은 하소 온도와 Ba/Ti비에 따른 acetic acid에서의 Ba의 용해도를 나타낸 그림이다. 그림에서 알 수 있듯이 acetic acid에 녹아나는 바륨의 양은 Ba/Ti비에 비례 하고, 하소 온도에 반비례 한다는 것을 알 수 있다. k-factor를 다음과 같이 정의하였으며

$$k\text{-factor} = \frac{200 \text{ peak의 intensity}}{200 \text{과 } 002 \text{ peak 사이의 최저 concave intensity}}$$

이러한 k-factor의 하소 온도와 Ba/Ti비에 따른 변화를 Fig. 2에 나타내었다. 이로부터 “acetic acid soluble BaO”와 k-factor가 Ba/Ti비에 대하여는 비례관계에 있으나 하소온도에 대하여는 반비례 관계에 있다는 것을 알 수 있다. 하소 온도가 낮거나 Ba/Ti비가 클 경우 분말내에 존재하는 미반응 BaO의 양이 많을 것이고 이는 실험 결과에서 알 수 있듯이 acetic acid에 용해되는 바륨의 양이 하소 온도에 반비례하고 Ba/Ti비에 비례한다는 것으로부터 확인 할 수 있다. k-factor의 경우 물리적 의미가 명확하지는 않지만 역시 합성 정도 또는 결정화도를 나타내는 인자라는 것을 알 수 있다.

이러한 분말의 특성을 좀 더 정확히 분석하기 위하여 Reitveld분석을 행하였으며 대표적인 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 이러한 분석 결과 격자상수 c/a가 Fig. 4와 같이 변화한다는 것을 알 수 있었으며 이는 k-factor와 매우 유사한 경향성을 보이고 있다. 이러한 c/a의 경향성은 다음과 같은 사실을 시사한다. BaTiO₃의 경우 “Ba+O”가 fcc와 유사한 최밀충진을 이루고 있으며 면간의 팔면체 자리(octahedral sites)의 1/4을 Ti가 차지하고 있는 구조이다. 하지만 Ba와 O의 이온 반경이 차이가 많이나고 이로인하여 BaTiO₃는 정방정(tetragonal) 구조를 하게 된다. 즉 격자내에 Ba의 양이 많을수록 이러한 정방정성(tetragonality)는 더욱 커질 것이다. 결국 “acetic acid soluble BaO”, k-factor 및 c/a에 의하여 BaTiO₃의 결정성을 평가할 수 있다는 것을 알 수 있다.

3.2 결정성이 물성에 미치는 영향

Fig. 5는 각 하소온도에 따라 즉 결정성에 따라 Nb₂O₅를 0.9 mol% 첨가하였을 경우 온도에 따른 유전 특성을 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있듯이 결정성에 따라 유전 특성의 변화가 매우 크다는 것을 알 수 있다. 즉 결정성에 따른 유전 특성의 차이는 첨가제가 첨가되지 않았을 경우에는 큰 변화가 없으나 첨가제가 첨가된 경우 유전특성에 큰 영향을 미친다는 것을 알 수 있다. 이러한 하소 온도에 따른 첨가제 첨가의 영향을 살펴보기 위하여 XRD 분석을 행하였으며 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 순수한 BaTiO₃는 정방정 구조를 하고 있으며 따라서 200 peak는 002와 200 피크로 분리된다. 하지만 Nb₂O₅를 첨가한 경우 그림에서 알 수 있듯이 결정구조가 정방정에서 rhombohedral 구조로 변화한다는 것을 알 수 있으며 이러한 변화는 하소온도가 낮을수록 더 빠르다는 것을 알 수 있다. 즉 하소온도가 낮을수록 치환하는 이온이 격자내로 확산하여 들어가기 쉽다는 것을 알 수 있으며 이러한 차이에 의하여 유전 특성이 첨가제를 첨가하였을 경우 하소

온도에 따라 큰 변화를 나타낸다는 것을 알 수 있다.

4. 결론

BaTiO₃의 결정성을 평가하는 방법으로 “acetic acid soluble BaO”, k-factor와 “Rietveld법에 의한 c/a”를 계산하는 방법이 있다는 것을 알 수 있었다. 이러한 결정성은 첨가제 첨가에 큰 영향을 미쳐 유전특성이 결정성에 따라 크게 변화하는 것을 알 수 있었다.

References

1. R. K. Sharam et al., J. Am. Ceram. Soc., 64, 448 (1981).
2. A. K. Maurice et al., Ferroelectrics, 74, 61 (1987).
3. N. H. Chan et al., J. Am. Ceram. Soc., 64, 556 (1981).
4. K. Irte et al., Solid State Communication, 62, 691 (1987).
5. C. A. Client et al., Phys. Stat. Sol., 115, 165 (1989).

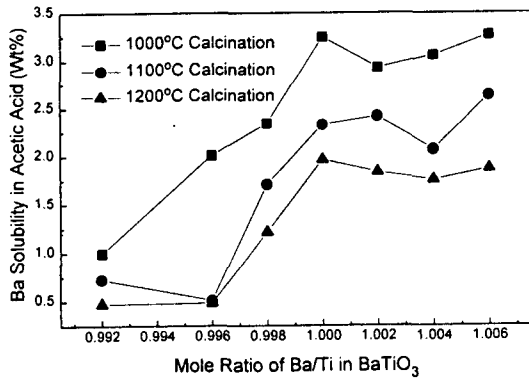


Fig. 1. Ba solubility in acetic acid with calcination temperature and Ba/Ti ratio.

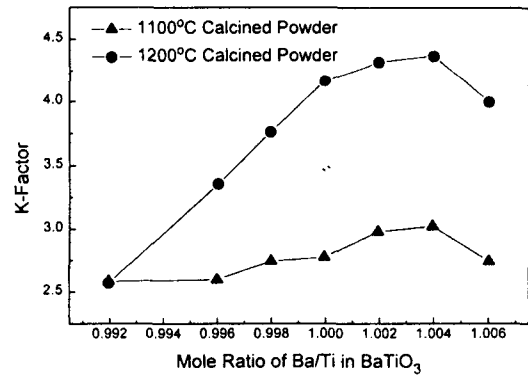


Fig. 2. K-factor variation with calcination temperature and Ba/Ti ratio.

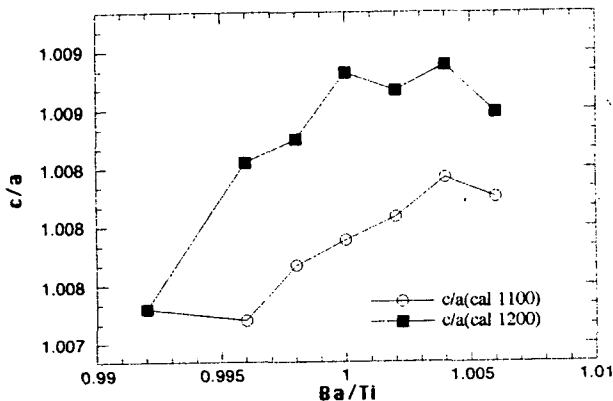


Fig. 3. Dependence of c/a on the calcination temperature and Ba/Ti ratio.

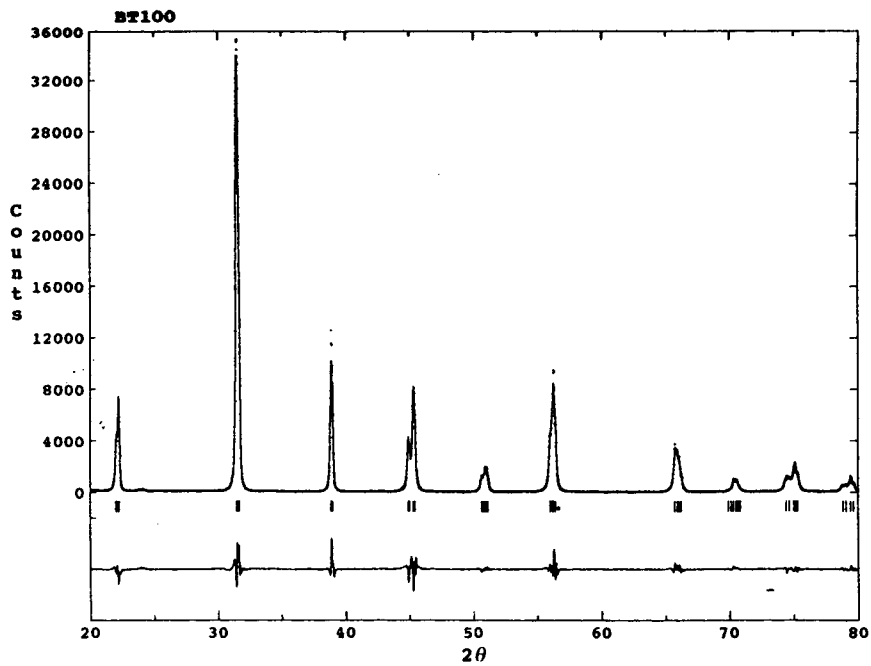


Fig. 4. Rietveld refinement pattern for BaTiO₃.

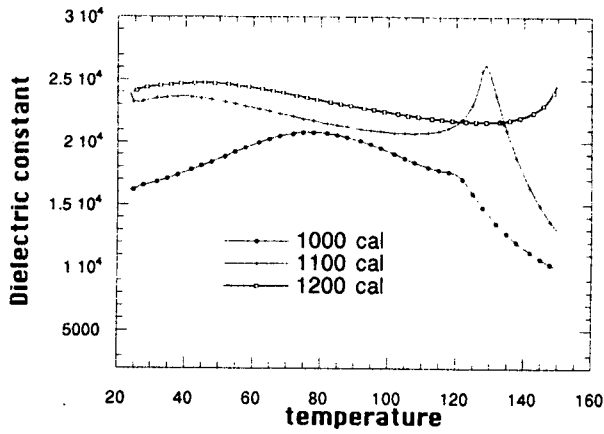


Fig. 5. Dielectric constant variation with temperature with 0.9 mol% Nb₂O₅.

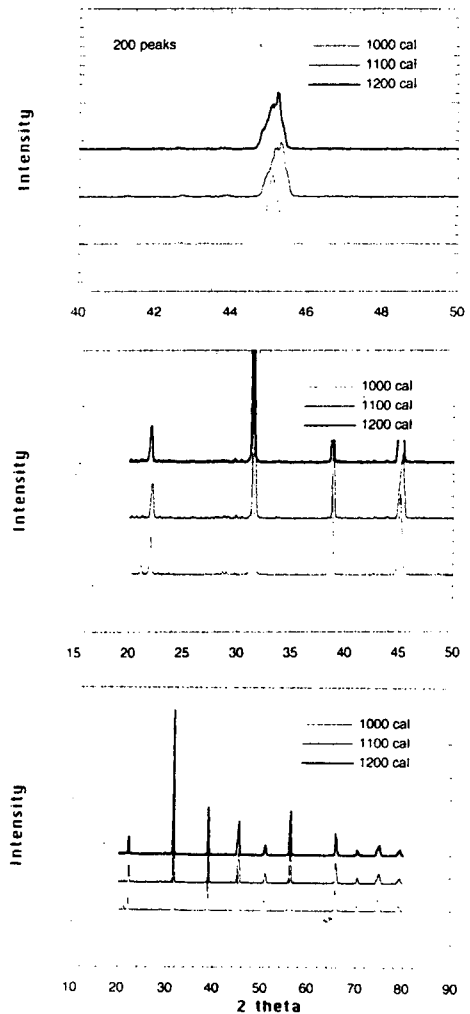


Fig. 6. XRD for the sintered BaTiO₃ with 0.9 mol% Nb₂O₅.