불순물이 첨가된 $(Ba,Sr)TiO_3$ 세라믹의 구조 및 유전특성

Structural and Dielectric Properties of the Doped $(Ba,Sr)TiO_3$ Ceramics

임성수*, 한명수*, 정민석*, 김태훈*, 이금성*, 한석룡*, 이성갑**

(Lim S.S, Han M.S, Jung M.S, Kim T.H, Lee G.S, Han S.R, Lee S.G)

Abstract

BST(66/34) and BSCT(60/30/10) ceramics were prepared by mixed oxide method and studied about the microstructural and dielectric properties with Y_2O_3, Dy_2O_3, La_2O_3, $MnCO_3$. The grain size of undoped BST was 20~30 ㎛, but that of BST, doped content of $MnCO_3$ was 0.1 mol%, was decreased with increasing the contents of Y_2O_3. As the content of Y_2O_3 was increased, Tc was shifted to lower temperature and dielectric constant at Tc was decreased. The dielectric constant of doped BSCT(60/30/10) ceramics (0.9 mol% Y_2O_3, and 0.1 mol% $MnCO_3$) was about 8,000 at Tc(22℃).

1 서론

강유전성 $BaTiO_3$ 세라믹이 1940년대 개발된 이래 현재까지도 유전 압전 및 반도성 재료로써 널리 이용되고 있다. 또한 $BaTiO_3$ 세라믹은 불순물의 종류 및 첨가량을 적절히 제어함으로써 다양한 전기적 특성을 얻을 수 있는 장점이 있으며, 최근에는 Tc 부근에서 유전율의 급격한 변화를 이용하여 적외선 센서소자로의 응용을 위한 연구가 진행되고 있다.

본 연구에서는 $BaTiO_3$ 세라믹에 Sr을 0.34 mol 첨가하여 실온 부근에서 큐리 온도를 갖는 $Ba_{0.66}Sr_{0.34}TiO_3$ 세라믹을 산화물 혼합 방법으로 제작하였으며, 세라믹 유전체 및 적외선 센서로의 응용가능성을 관찰하기 위해 Y_2O_3, Dy_2O_3, La_2O_3, $MnCO_3$ 의 불순물을 첨가한 후 구조적, 유전적 특성을 조사하였다.

2. 실험

BST 세라믹 시편은 $BaCO_3$, $SrCO_3$, TiO_2, Y_2O_3, $MnCO_3$, Dy_2O_3, La_2O_3 원료를 사용하여 일반적인 mixed-oxide method 로 제조하였다. 1100℃에서 2.5 시간 동안 하소 공정을 진행하였다. 하소된 분말을 POT mill로 24시간 미분쇄를 진행한 후, PVA를 사용하여 granule을 제작하였다. 제작된 granule을 ϕ20 ㎜ 금형을 사용하여 성형한 후, 일반 분위기에서 1400 및 1450℃로 소성하였다. 소성된 시편은 screen printing 방법으로 전극을 형성한 후 0 ~ 30 ℃의 온도 범위에서 첨가물 변화에 따른 구조 특성(XRD, SEM) 및 유전 특성(유전율, 유전 손실, 비저항, TCC) 등을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 undoped BST를 1차 조합 혼합 후 건조된 분말을 TG / DTA 분석 결과이다. 그림에서 알 수 있듯이 1015 ℃ 부근에서 BST가 반응이 완료된 것으로 판단되어 1100 ℃의 온도에서 2.5시간 동안 하소시킨 후 XRD 분석을 진행한 결과 BST 상이 이루어진 것을 알 수 있었다(그림 2).

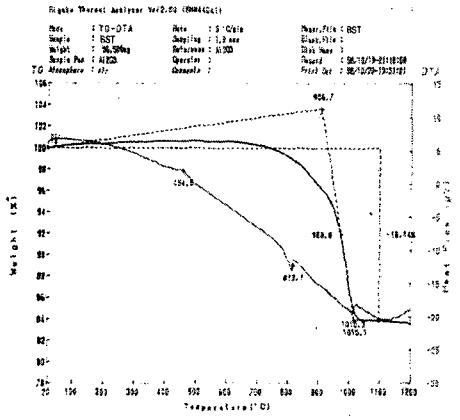


그림 1. BST의 TG / DTA 분석 결과
Fig. 1. TG / DTA result of BST

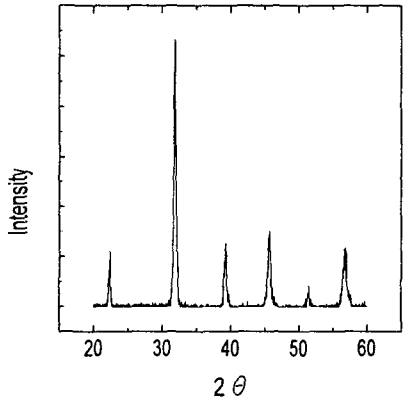


그림 2. 1100 ℃에서 하소한 BST의 X-선 회절 모양
Fig. 2. X-Ray diffraction pattern of calcined BST at 1100℃.

그림 3은 undoped BST 및 BSCT에 Y_2O_3, Dy_2O_3, La_2O_3, $MnCO_3$를 첨가한 조성의 시편을 1450 ℃에서 소성한 후의 XRD 패턴을 나타낸 것이다. 결과에서 알 수 있듯이 모든 시편에서 정방정상을 나타내는 (110) 피크의 배향성이 우수한 결과

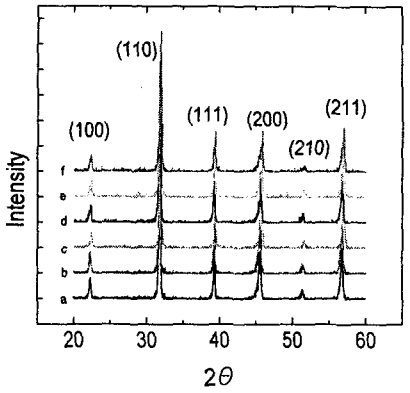


그림 3. BST XRD 패턴.
Fig. 3. BST XRD pattern
a) BST b) BSCT
c) BSCT+Y_2O_3+$MnCO_3$
d) BSCT+Dy_2O_3+$MnCO_3$
e) BST+Y_2O_3+$MnCO_3$
f) BSCT+La_2O_3+$MnCO_3$

표 1. BST의 Y_2O_3첨가량 변화에 따른 전기적 성능. ($MnCO_3$ 0.10 mol%, 1450℃)
Table 1. Electrical properities for Y_2O_3 doping variation of BST.

Y_2O_3 (mol%)	ε	tan δ (%)	Tc (℃)	grain size (μm)
0.05	25733	4.01	20	10~13
0.10	23734	3.99	20	6~8
0.30	12404	7.52	18	1~2
0.50	7998	1.22	18	1~2
0.70	6428	1.30	14	1~2
0.90	6842	1.36	14	1~2

를 나타내었다.

표1은 BST에 $MnCO_3$를 0.1 mol%로 고정하고 Y_2O_3의 첨가량 변화를 나타낸 것이다. Y_2O_3의 양이 증가할 수록 Tc 및 grain size가 감소함을 수 있었다. Y_2O_3 0.5 mol% 이상 첨가시 유전손실이 안정화됨을 알 수 있었다. 따라서, Y_2O_3가

BST에 첨가되어 grain 성장을 억제시키는 효과가 있음을 알 수 있었다.

그림 4는 BST의 첨가물에 따른 시편의 표면 SEM 사진이다. 그림에서와 같이 undoped BST, BSCT의 경우 20~30㎛의 grain을 가지나, Y_2O_3, Dy_2O_3, La_2O_3를 $MnCO_3$와 함께 첨가했을 때 grain size가 감소하였다.

그림 5는 BST 및 BSCT에 $MnCO_3$를 0.10 mol%로 고정한 후 Y_2O_3 변화에 대한 결과를 나타낸 것이다. BSCT에 Y_2O_3를 0.9 mol% 첨가시 유전율 및 온도에 따른 변화폭이 가장 크게 나타났다.

그림 6은 BSCT에 $MnCO_3$를 0.10 mol%로 고정한 후 Y_2O_3, Dy_2O_3, La_2O_3를 각 0.5 mol% 첨가했을 때의 온도에 따른 유전율의 변화를 나타낸 것이다. Tc는 Y_2O_3, Dy_2O_3의 경우 22℃였으나, La_2O_3의 경우 8 ℃로 감소하였다.

4. 결론

본 연구에서는 산화물 혼합 방법으로 BST bulk를 제조하였다. Tc가 상온인 BST(66/34) 조성과 BSCT(60/30/10) 조성을 선택하여 구조 및 유전특성을 측정하여 비냉각 적외선 소자로의 응용가능성을 고찰하였으며, 그 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

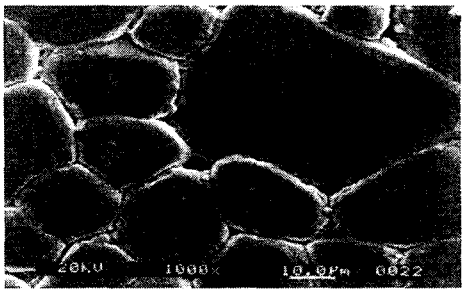
1. 산화물 혼합 방법으로 원료 하소시 적정조건은 TG / DTA 분석 결과 1100℃로 나타났다.

2. 1450 ℃에서 소성한 시편을 XRD 분석을 한 결과 정방정상을 나타내는 (100) 피크의 배향성이 우수하였다.

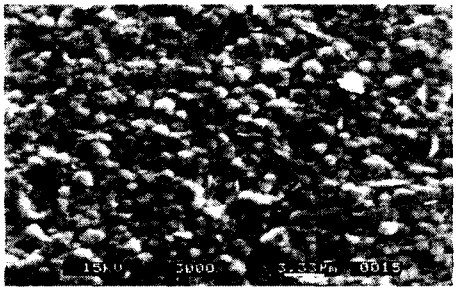
3. BSCT에 Y_2O_3, Dy_2O_3, La_2O_3를 첨가한 결과 첨가물 모두 grain size를 감소시키는 효과가 있었다.

4. BST에 Y_2O_3를 첨가할 경우 0.3 mol% 이상 첨가할 경우 1~2㎛의 grain size를 얻을 수 있었으며, 0.5 mol% 첨가 조성이 유전율과 온도에 따른 변화 폭이 가장 컸다.

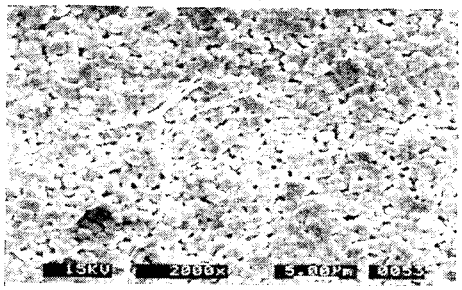
이상의 결론으로부터 1450 ℃에서 소성한 BST bulk는 우수한 배향성과 상구조를 가지며, 8,000 이상의 유전율과 1.5 % 이하의 유전손실값을 나타내었다. 그러나, 온도에 따른 유전율의 변화



(a) BST



(b) BSCT + Y_2O_3 + $MnCO_3$



(c) BSCT+Dy_2O_3+$MnCO_3$

(d) BSCT+La_2O_3+$MnCO_3$

그림 4. 불순물이 첨가된 BST 및 BSCT의 미세구조

Fig. 4. SEM of doped BST and BSCT

폭이 작아 특성의 개선이 이루어져야 할 것으로 생각된다.

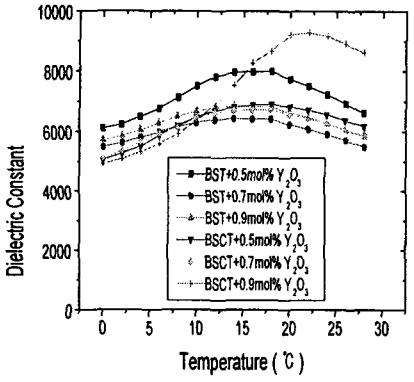


그림 5. BST 및 BSCT의 Y_2O_3 의 첨가 효과
($MnCO_3$ 0.10 mol%)
Fig. 5. Y_2O_3 doping effect of BST and BSCT

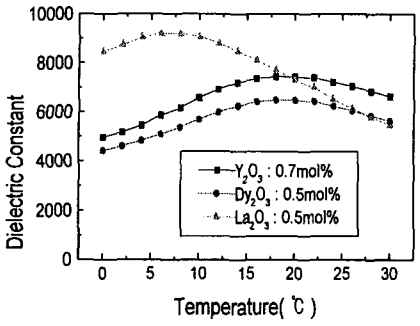


그림 6. BSCT의 첨가물에 따른 유전율
Fig. 6 Dielectric constant of BSCT dopants

참고 문헌

1. H.P Beerman, " Investigation of Pyroelectric Material Characteristics for Improveed IR Detecter Performance" , Infrared Phys., 15, 225-231, 1975.

2. US Patent, 5,434,410, 1995.

3. P.C. Osbond, N.I. Payne, "Dielectric and microstructural properties of barium strontium, titanate ceramics prepared from ditrate precursor" , Proc. IEEE ISAF' 86, 348-351, 1986.

4. H.F. Cheng and T.F. Lin, "Effect of sintering aids on microstructures and PTCR characteristics of (Sr, Ba)TiO_3 ceramics" J. Am. Ceram. Soc., 76[4], 827-832, 1993.