

조성 변화의 영향에 따른 BSCT 후막의 구조적 특성과 초전 특성

노현지, 이성갑, 이영희*

경상대학교, 광운대학교*

Influence of composition variation on structural and pyroelectrical properties of BSCT thick films

Hyun-Ji Noh, Sung-Gap Lee, Young-Hie Lee*,

Gyeongsang National Univ., Kwangwoon Univ.*

Abstract : (Ba,Sr,Ca)TiO₃ powders, which were prepared by sol-gel method using a solution of Ba-acetate, Sr-acetate and Ca-acetate and Ti iso-propoxide, were mixed with organic vehicle and the BSCT thick films were fabricated by the screen-printing techniques on high purity alumina substrates. The structural and dielectric properties were investigated for various Dy₂O₃ doping contents. As a result of thermal analysis, the exothermic peak was observed at around 670°C due to the formation of the polycrystalline perovskite phase. All BSCT thick films, sintered at 1420°C for 2h, showed the typical XRD patterns of perovskite polycrystalline structure and no pyrochlore phase was observed. The average grain size of the specimens decreased with

Key Words : BSCT, thick films, screen printing, pyroelectric.

1. 서론

ABO₃ 구조의 강유전체는 전자재료용 세라믹으로서 가장 일반적으로 알려져 널리 응용되고 있다. 페로브스카이트형 구조의 강유전체 재료는 다양하고 뛰어난 전기적 특성을 가지고 있으며 이러한 특성으로 인해 Dynamic random access memories(DRAM), 압전 마이크로 액츄에이터, 초전형 적외선 검출기, 비선형 광학 소자 등에 응용되고 있다[1,2].

다양한 강유전체 재료 중의 하나인 BaTiO₃는 120°C의 온도 부근에서 결정구조가 강유전상의 정방정계에서 상유전상의 입방정계로 변화하는 큐리 온도를 가지고 있다. 최근에는 우수한 전기적 특성을 적층형 세라믹 커패시터, PTC 서미스터, 압전 변환기, 비냉각 검출 소자와 가변 공진기에 응용하고 있다[3-4]. 조성을 조절하거나 불순물을 첨가하는 등의 실험 조건을 제한함으로써 재료의 구조적 특성이나 전기적인 특성에 영향을 줄 수 있다.

본 연구에서는 BaTiO₃에서 Ba²⁺ 자리에 Sr²⁺이온과 Ca²⁺이온을 치환시킨 (Ba,Sr,Ca)TiO₃ 세라믹 분말을 sol-gel 방법으로 합성하고, Ba, Sr, Ca 조성비를 변화시키고 그 영향에 따른 구조적 특성과 초전 특성을 연구하였다.

2. 실험

본 연구에서 BaTiO₃ 세라믹의 상전이 온도를 실온 부근으로 낮추기 위해 Ba 이온에 대해 Sr과 Ca 이온을 고용시킨 (Ba,Sr,Ca)TiO₃ (BSCT) 분말을 sol-gel 법으로 제작하였다. Ba,Sr,Ca의 조성비는 몰비로써 각각, (60/30/10), (57,33,10), (54,36,10)으로 하였다.

Ba acetate, Sr acetate, Ca acetate 와 acetic acid (CH₃COOH)를 115°C에서 교반하여 수분을 제거하고 완

전 용해시킨다. 반응조의 온도를 60°C까지 냉각한 후, 2-methoxyethanol 에 Ti iso-propoxide를 용해시킨 용액에 첨가하여 2시간동안 교반한다. 안정화와 가수 분해를 위해 미리 교반된 H₂O와 2-methoxyethanol 혼합액을 상기 용액에 첨가한다. Gel화 된 상태의 BSCT 분말을 건조시키고 분쇄하여 알루미늄 도가니에 담고 800°C에서 2시간 30분 하소하였다. 하소된 분말에 0.1 mol%의 MnCO₃를 첨가하고 ethyl alcohol에 넣어 24시간 불밀하였다. 불밀 된 분말을 건조하여 분쇄하고 organic vehicle 과 함께 혼합탈포기로 혼합하여 페이스트를 준비하였다. Pt 하부 전극을 도포한 알루미늄 기판에 준비된 페이스트를 screen-printing하였다. 치밀화를 위해 0.5 ton/cm²으로 일축가압하고 1420°C에서 2시간동안 소결하여 후막을 제작하였다. 소결을 마친 시편에 상부전극으로 Ag 페이스트를 도포하여 전기적 특성을 측정하였다. 소결된 BSCT 후막의 결정상을 확인하기 위하여 X-ray diffraction (XRD) 패턴을 관찰하였다. 그리고 scanning electron microscopy (SEM) 으로 시편의 미세구조를 관찰하였으며, 온도에 따른 유전율과 초전류를 측정하여 유전상수와 초전계수를 계산하였다.

3. 결과 및 검토

그림 1은 소결 후의 BSCT 후막의 조성비에 따른 X-ray 회절 패턴을 분석한 결과이다. 모든 후막에서 이차상이 없는 다결정성의 회절패턴을 나타내었으며, 결정상은 전형적인 입방정계의 페로브스카이트 구조를 형성하였음을 알 수 있다.

그림 2은 BSCT의 조성비에 따른 후막 표면의 미세구조를 나타낸 그림이다. 후막 표면에서는 모두 기공이 존재하고 있으며 Sr의 첨가량비가 증가 할수록 결정립은 줄

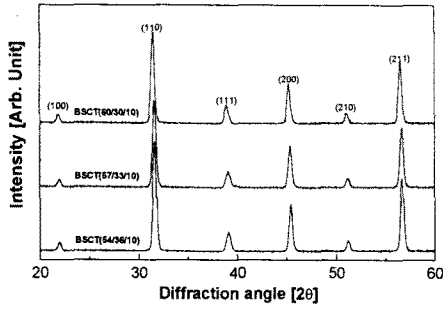


그림 1. BSCT 조성비에 따른 X-ray 회절 분석.

어든다. BSCT(54/36/10)의 평균 결정립의 크기는 다음 식

$$d = \frac{1.56L}{MN}$$

에 의해 4.2 μm 임을 알 수 있다.



그림 2. BSCT 조성비에 따른 SEM 미세구조

그림 3은 온도에 따른 BSCT 후막의 유전상수 변화를 나타낸 그래프이다. Sr의 첨가량비가 증가 할수록 상전이 거동은 완화된 그래프를 보였으며, 큐리온도는 감소하였다. 이것은 Ba^{2+} 에 대해 Sr^{2+} 이온의 상대적인 고용량이 증가한 것에 기인한 것으로 판단할 수 있다. 한편, BSCT(60/30/10)의 큐리 온도는 35 $^{\circ}\text{C}$ 이며, 이 때의 유전상수는 9361.2 이었다.

그림 4는 온도 변화에 따른 BSCT 후막의 초전계수의 변화를 나타낸 것이다. 모든 BSCT 후막에서 초전계수 그래프의 피크는 유전상수 변화 피크가 나타난 후에 최고값을 나타내었다. BSCT(60/30/10)의 maximum 초전계수 값은 $156.85 \times 10^{-9} \text{ C/cm}^2\text{K}$ 이었다.

4. 결론

본 연구에서는 sol-gel 법으로 BSCT 분말을 제작하고 Ba,Sr,Ca의 조성비를 변화시켜 그에 따른 구조적 특성과 초전 특성을 관찰하였다. 모든 조성비에서 BSCT 후막은 이차상이 없는 페로브스카이트 구조를 나타내었다. Sr의 첨가량비가 증가 할수록 평균 결정립 크기가 감소하였으며 큐리온도는 저온으로 이동하였다. BSCT(60/30/10)의 큐리 온도는 35 $^{\circ}\text{C}$ 이었고 maximum 유전상수 값은 9361.2이었다. Sr 첨가에 따른 초전계수 변화의 양상은 유전상수 변화와 같은 경향을 보였다.

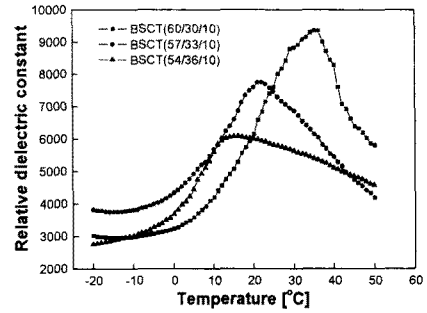


그림 3. 온도에 따른 BSCT 후막의 유전상수 변화

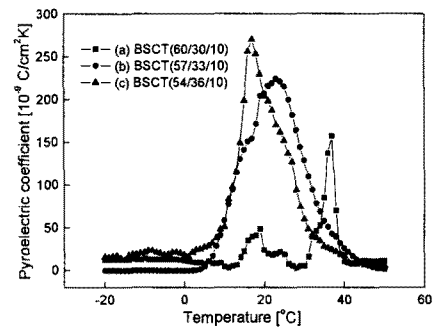


그림 4. 온도에 따른 BSCT 후막의 초전계수 변화

감사의 글

This work has been supported by KESRI (R-2005-7-094) which is funded by MOCIE (Ministry of commerce, industry and energy). Ms. Noh is grateful to the second stage of BK 21 program for supporting a fellowship.

참고 문헌

- [1] M. W. Cole, P. C. Joshi, M. H. Ervin, M. C. Wood, R. L. Pfeffer, "The influence of Mg doping on the materials properties of $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ thin films for tunable device applications", Thin Solid Films Vol. 374, p.34, 2000.
- [2] P. C. Joshi, M. W. Cole, "Mg-doped $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ thin films for tunable microwave applications", Appl. Phys. Lett. Vol. 77, p.289, 2000.
- [3] Lee Sung Gap, Lim Sung Soo, Han Myung Soo, Hahn Suk Ryoung, "Dielectric and Pyroelectric Properties of $(\text{Ba,Sr,Ca})\text{TiO}_3$ Ceramics for Uncooled Infrared Detectors" Jap. J. Appl. Phys., Vol. 39, No. 8, p. 4835, 2000.
- [4] 홍경진, 김태성, 김준학, Shunichi Hishita, "BaTiO₃ 박막 커패시터의 유전특성", 전기전자재료학회논문지, Vol. 8, p.580, 1995.