

## BaTiO<sub>3</sub>의 유전성에 미치는 Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 영향

윤기현, 송효일  
연세 대학교  
(1982년 9월10일 접수)

### Effect of Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on Dielectric Properties of Barium Titanate

Ki-Hyun Yoon and Hyo-Il Song

Yonsei University.

(Received Sept. 10, 1982)

#### ABSTRACT

The effect of the additive on dielectric properties of BaTiO<sub>3</sub> containing 0-0.30 mol% Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was investigated function of frequency from  $5 \times 10^4$  to  $0.3 \times 10^7$  cps and temperature from 25 to 125°C. The dielectric constant increased with increasing Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> concentration from 0 to 0.05mol % due to space charge polarization. However, the dielectric constant decreased for further increase of Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> concentration due to density increase. The dielectric constant exhibits rapid change at the Curie temperature and the Curie temperature drops from 122 to 116°C with increasing amount of Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> concentration.

#### 1. 서 론

높은 전압 축전기용으로 사용할 수 있는 높은 유전 상수를 갖는 제로를 개발할 목적으로 BaTiO<sub>3</sub>에 란탄계 원소 혹은 란탄계 산화물을 첨가하여 첨가제로 인한 유전성의 변화를 몇몇 연구자들이<sup>1,2)</sup> 보고한바있다 일반적인 소결법에 의한 BaTiO<sub>3</sub>에 첨가제의 첨가는 첨가제로 인한 BaTiO<sub>3</sub>의 결정 성장속도, Ba<sup>+2</sup> 및 Ti<sup>+4</sup>와 첨가제의 이온 반경의 차이 그리고 첨가제의 원자가로 인한 controlled valency principle에 의한 화학량론으로 부터의 편기등으로 크게 영향을 받는다. 본 연구에서는 BaTiO<sub>3</sub>의 결정 성장을 억제할 것으로 예상되는 Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가시켜 첨가제가 BaTiO<sub>3</sub>의 유전성에 어떠한 영향을 미치는가를 온도 및 주파수를 변화시키면서 측정하였다.

#### 2. 실험

##### 1. 시편 제조

시편 제조에 사용한 BaCO<sub>3</sub> 및 TiO<sub>2</sub>는 99.9%의 특급 시약(일본 고순도 화학연구소)이며 첨가제는 99.98

%의 순도를 갖는 Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (American Potash & Chemical Co.)를 사용하였다. BaTiO<sub>3</sub>의 합성은 일반적인 방법으로 즉 BaCO<sub>3</sub>와 TiO<sub>2</sub>를 1:1의 몰비로 잘 혼합하여 1000°C에서 4, 7, 10 및 14시간 가열하였는데 14시간 가열하였을때 BaTiO<sub>3</sub>만이 생성되었다. 이렇게 만든 BaTiO<sub>3</sub>에 Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가 및 시편 제조 과정은 이미 발표된 본 연구자들의 논문<sup>3)</sup>에 자세히 언급된 방법대로 하였다. 이렇게 만든 시편을 잘 연마한 다음 아세톤 및 증류수로 세척한후 건조시켰다. 건조된 시편의 양면에 silver paste를 바른후 400°C에서 25분간 가열하여 유기 물질을 제거하고 750°C에서 10분간 유지 후 서냉하였다. 시편의 양면에 구리선을 부착하여 전극을 만들었다.

##### 2. 측정

밀도 측정은 KSL 3114에 의거하였으며 유전 상수 및 유전 손실의 측정은 Q-meter (Hewlett Packard Co., Model 4342A)를 사용하였다. 한편 온도 변화에 따른 유전성의 측정은 그림 1과 같은 장치를 사용하였으며 시편의 표면의 미세 구조의 관찰은 SEM(Hitachi Co., Model 450)을 사용하여 관찰하였다.

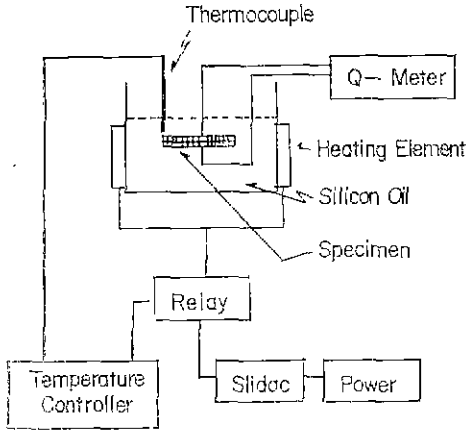


Fig. 1 Schematic drawing of the silicon oil bath for measurement of dielectric properties.

3. 결과 및 고찰

그림 2에서 보는바와 같이 BaTiO<sub>3</sub>에 Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량이 증가함에 따라 밀도는 증가하였다. 그림 3과 4에서 보는바와같이 낮은 주파수 범위에서 순수한 BaTiO<sub>3</sub>는 유전 상수 및 유전 손실에 큰 변화를 보여 주지 않았으나 Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가한 시편에서는 주파수가 증가함에 따라 큰 감소를 보여준다. 특히 Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량이 0.05mol%까지 증가함에 따라 유전 상수 및 유전 손실이 증가하다가 Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량이 더 증가함에 따라 규칙적으로 감소하는 경향을 보여준다. 그림 5와 6은 온도 변화에 따른 유전상수 및 유전 손실의 변화를 그린것으로 116~122°C에서 급격한 변화를 보여준다. 그림 7은 첨가계의 양이 증가함에 따라 grain size

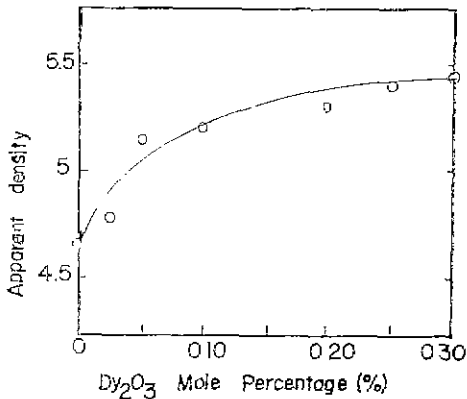


Fig. 2 The apparent density of pure BaTiO<sub>3</sub> and Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doped BaTiO<sub>3</sub>.

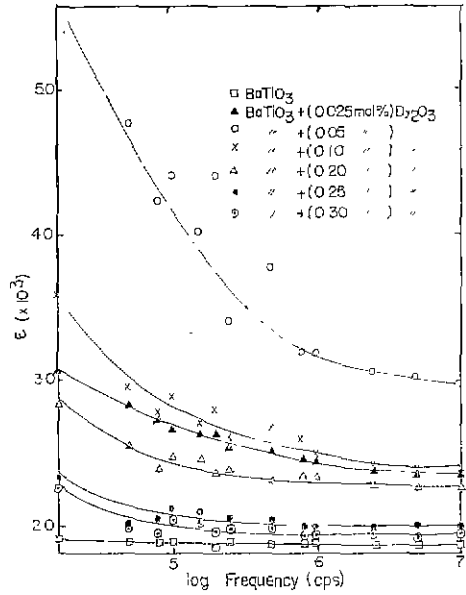


Fig. 3 Dielectric constant at room temperature as a function of frequency for pure BaTiO<sub>3</sub> and Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doped BaTiO<sub>3</sub>.

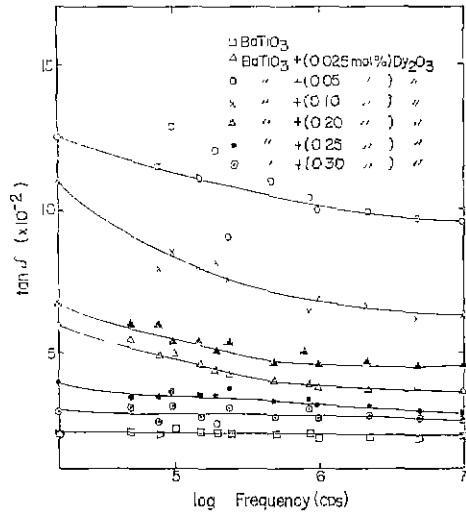


Fig. 4 Dielectric loss factor at room temperature as a function of frequency for pure BaTiO<sub>3</sub> and Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doped BaTiO<sub>3</sub>.

(결정립의 크기)가 감소되는 경향을 보여준다.

고온에서 소결된 BaTiO<sub>3</sub>는 TiO<sub>2</sub>와 같이 산소가 결핍된 상태로 Ti<sup>4+</sup>는 산소 결핍상태와 평형을 이루게 되어 Ti<sup>3+</sup>이온과 산소 공극을 갖게된다<sup>4)</sup>. 공기중에서 냉

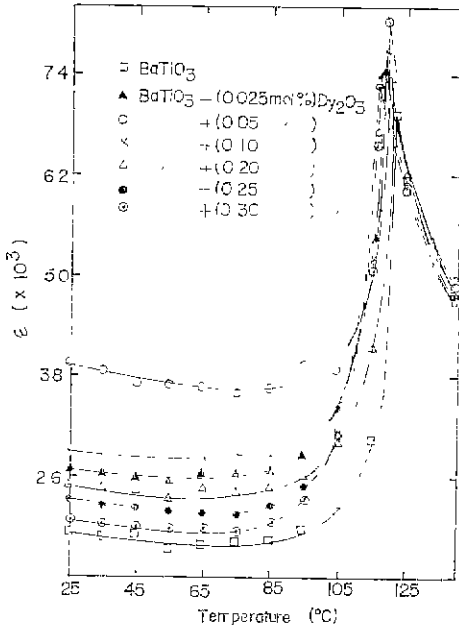


Fig. 5 Dielectric constant at 75KHz as a function of temperature for pure BaTiO<sub>3</sub> and Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doped BaTiO<sub>3</sub>

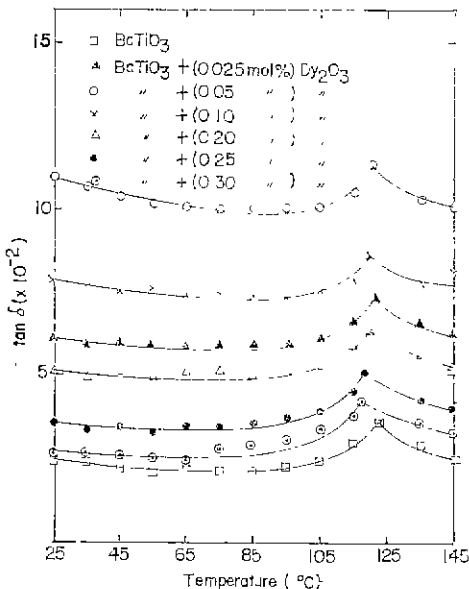


Fig. 6 Dielectric loss factor at 75KHz as a function of temperature for pure BaTiO<sub>3</sub> and Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doped BaTiO<sub>3</sub>

각종 Ti<sup>3+</sup>의 소멸속도는 산소가 BaTiO<sub>3</sub>에 확산되는 속도에 의존한다. 즉 확산되는 속도는 BaTiO<sub>3</sub>내의 산소공위수에 의존하게 되므로 Ti<sup>3+</sup>가 Ti<sup>4+</sup>로의 변환은 화학양론에 가까와 질수록 감소한다. BaTiO<sub>3</sub>에 Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가한 시편은 푸른색을 띠었다. 이와같은 현상은 BaTiO<sub>3</sub>+x Dy = Ba<sub>1-x/2</sub>Dy<sub>x/2</sub>Ti<sup>4-x/2</sup>Ti<sup>3+x/2</sup>O<sub>3-2x</sub>와 같은 결합반응식으로 표시할 수 있는 바와같이 Ba<sup>2+</sup> 자리에 Dy<sup>3+</sup>가 치환되고 전하보상을 위하여 Ti<sup>4+</sup>가 Ti<sup>3+</sup>으로 변하게 된다.

따라서 BaTiO<sub>3</sub>에 Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가로 색을 띠게된다. 주파수가 증가함에 따라 유전 상수의 감소는 Debye 식<sup>5)</sup>에 의거 유전 상수는 주파수의 제곱에 역비례하기 때문이라하겠다. 본 실험에서와 같은 낮은 주파수 범위에서의 유전 상수는 시편의 결정의 결합 혹은 불순물에 의한 space charge polarization에 크게 의존한다<sup>6)</sup>. 이와같은 결과는 이미 발표된 본 연구자들의 논문<sup>7-8)</sup>에서도 발표된 바있다. BaTiO<sub>3</sub>에다 Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가함으로써 Ba<sup>2+</sup>의 이온 반경 1.35Å 과 Dy<sup>3+</sup>의 이온 반경 0.99Å의 차이 그리고 Ti<sup>4+</sup>이온이 T<sup>3+</sup> 이온으로 전하의 변환등으로 인한 space charge polarization으로 순수한 BaTiO<sub>3</sub>보다 높은 유전 상수의 값을 나타냈다. 그러나 같은 주파수 범위내에서 높은 유전 손실을 보여준 것은 Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가로 BaTiO<sub>3</sub>의 내부에서 Ti<sup>4+</sup>+e=Ti<sup>3+</sup>와 같은 3d 전자의 이동에 따른다. 따라서 이때 생성된 전자의 이동은 d.c 전도도를 증가시켜주는 요인이 되므로 높은 유전 손실을 보여주었다. 즉 낮은 주파수 범위에서 유전 손실의 증가는 d.c 전도도에 크게 의존한다<sup>9)</sup>.

Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량이 0.05mol%까지 증가됨에 따라 앞서 설명한 space charge polarization의 기여도로 유전 상수의 증가를 보여주었다. 그러나 0.05mol% 이상의 첨가제가 첨가됨에 따라 유전상수가 감소된 이유는 space charge polarization 효과 보다는 Okazaki 등<sup>10)</sup>의 설명과 같이 밀도가 증가함에 따라 공간 전하체가 제거되므로 유전 상수는 감소되었다고 하겠다. 본 실험에서는 Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가로 인한 밀도의 변화가 결정립의 변화보다 유전 상수의 변화에 더 큰 역할을 하였다고 하겠다. 유전 상수 및 유전 손실이 116~122°C 사이에서 급격한 변화를 보여준 것은 BaTiO<sub>3</sub>가 정방정계에서 등축정계로 전이 할때 결정입계에서 발생한 기계적 응력에 기인된다고 할 수 있다. 이와 같은 현상은 BaTiO<sub>3</sub>에 Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가시킨 Heywang의 논문<sup>11)</sup>에서도 유전 상수가 Curie점 부근에서 큰 변화를 이루었고, 특히 Drexler<sup>12)</sup> 등은 BaTiO<sub>3</sub>에 2가 산화물을 첨가하였을때 고용체가 형성되어 Curie점이 낮아진다고

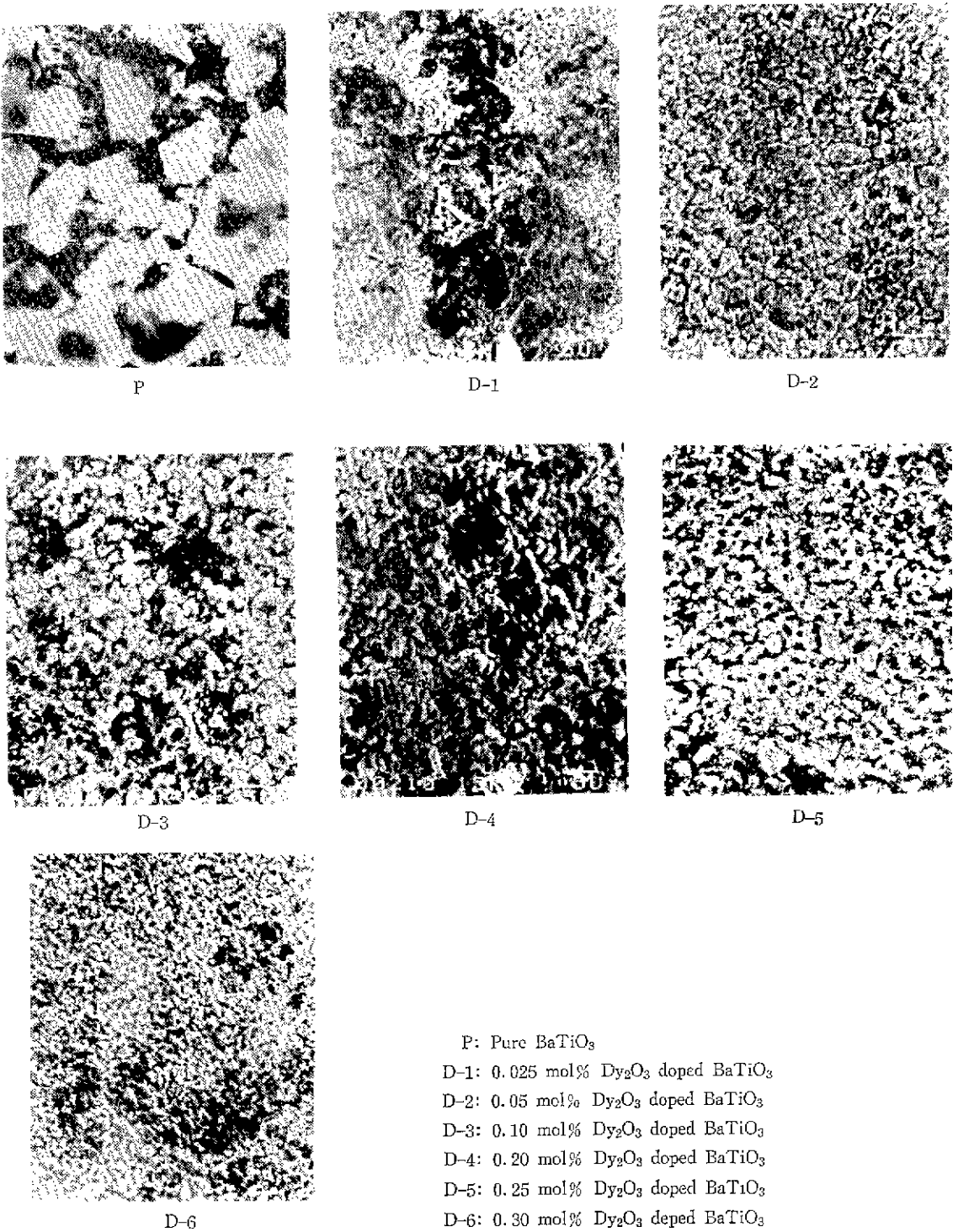


Fig. 7 Photographs of BaTiO<sub>3</sub> and Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doped BaTiO<sub>3</sub>

하였다. 그는 Nb, Ta, Sm 등의 산화물을 BaTiO<sub>3</sub>에 첨가하였을때 제 2 상의 존재로 Curie 점이 변한다고하였다. 그러나 본 실험에서는 제 2 상의 존재를 확인할수 없었으며, 첨가제인 Dy<sup>+3</sup>과 Ba<sup>+2</sup> 사이의 이온 반경의 차이로 인한 lattice distortion<sup>13</sup>으로 Curie 점이 122°C로 부터 약 116°C 까지 낮아졌다고하였다.

4. 결 론

1. BaTiO<sub>3</sub>에 Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량이 0.05mol%를 변곡점으로 0.05mol% 까지 증가함에 따라 space charge polarization 으로 유전상수는 증가하였으며 0.05mol% 이상 첨가하는 밀도의 증가로 인하여 유전 상수는 감소하였다.

2. Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가로 Curie 점이 122°C에서 약 116°C 까지 변하였으며 이때 유전상수의 급격한 변화를 보여 주었다.

References

1. T. Murakami and A. Yamaji, "Dy-Doped BaTiO<sub>3</sub> Ceramic for High Voltage Capacitor use", *Ceram. Bull.*, **55**(6), 572(1976)
2. K. S. Mazdiyasi and L. M. Brown, "Microstructure and Electrical Properties of Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Doped, Rare-Earth oxide doped, and undoped BaTiO<sub>3</sub>" *J. Am. Cer. Soc.*, **54**(11), 539(1971)
3. K. H. Yoon, H. I. Song, S. O. Yoon and H. B. Lee, "Electrical Property of BaTiO<sub>3</sub> Ceramics (II)", *J. Kor. Cer. Soc.*, **18**(2), 75(1981)
4. K. Kulcsa, "A Microstructure Study of Barium Titanate Ceramics," *J. Am. Cer. Soc.*, **39**(1) 13 (1956)

5. P. Debye "Polar Molecules", Chemical Catalog Co., New York, 1929
6. J. P. Bonsack, "Dielectric Properties of Barium Titanate Containing Niobium and the Effect of Additives", *Ceram. Bull.*, **50**, 488 (1971)
7. K. H. Yoon, C. S. Kim and Y. H. Kang, "Effect of Antimony Sesquioxide on the Dielectric Property of Rutile(TiO<sub>2</sub>)", *J. Kor. Cer. Soc.*, **17** (2), 75 (1980)
8. K. H. Yoon, H. I. Song and C. S. Kim, "Effect of Zinc Oxide on the Dielectric Property of Rutile (TiO<sub>2</sub>)", *J. Kor. Cer. Soc.*, **17**(2), 75(1980)
9. C. P. Smyth, "Dielectric Behavior and Structure", P189 McGraw-Hill Book Co. (New York 1955)
10. K. Okazaki and K. Nagata, "Effect of Grain Size and Porosity on Electrical and Optical Properties of PLZT Ceramics", *J. Am. Cer. Soc.*, **566**, 82 (1973)
11. W. Heywang, "Barium Titanate as a Semiconductor with Blocking Layers", *Solid State Electronics*, **3**(1). 51(1961)
12. O. Drexler and B. R. Schat, "Development of Ceramic Materials with a Dielectric Constant of 10000 at room Temperature", Science of Ceramic Academic Press, Vol 1, pp239-254(1961).
13. W. T. Peria, W. R. Bratschun and R. D. Fenity, "Possible Explanation of Positive Temperature Coefficient in Resistivity of Semiconducting Ferroelectrics", *J. Am. Cer. Soc.*, **44**(5), 249(1961)