

Sb₂O₃와 ZnO를 첨가한 Barium Titanate의 유전성

윤 기 현 · 김 중 우 · 송 효 일
연세대학교 공과대학 요업공학과
(1984년 2월 17일 접수)

Dielectric Properties of Barium Titanate with Sb₂O₃ and ZnO

Ki-Hyun Yoon, Jong-Woo Kim and Hyo-Il Song

Dept. of Ceramic Eng. Yonsei University

(Received 17 Feb., 1984)

ABSTRACT

The dielectric properties of BaTiO₃ containing 0~0.3mol% Sb₂O₃ and ZnO, respectively, as additives were investigated as a function of temperature from 25°C to 140°C and frequency from 24 KHz to 15 MHz.

The density of sintered BaTiO₃ was increased with addition of increasing to 0.15mol% amounts of Sb₂O₃ and the dielectric constant was also increased. This is due to space charge polarization with Ba vacancies.

Above 0.15mol% Sb₂O₃, the density was decreased, and the dielectric constant was also decreased due to occurring the discharge through voids.

The density of sintered BaTiO₃ was decreased with addition of increasing to 0.15mol% amounts of ZnO, and the dielectric constant was decreased due to occurring the discharge through voids. Above 0.15mol% ZnO, the density was increased, and the dielectric constant was also increased.

1. 서 론

BaTiO₃의 평형결합화학(Equilibrium Defect Chemistry)은 강유전체로서와 압전체로서로서의 응용에 많은 연구되어 왔다.

Jaffe 등¹⁾은 TiO₃계에 있어서 용해도, 전이온도 및 전기적 성질에 미치는 첨가제의 효과를 강도있게 연구한 바 있다.

본 연구자는 TiO₂에 Sb₂O₃를 첨가하였을 때는 결정 성장을 촉진하며, ZnO를 첨가하였을 때는 결정 성장을 억제하는 효과와 이에 따른 유전성의 변화를 연구한 바 있다^{2,3)}. 또한 다결정 BaTiO₃는 결정립의 크기, 경계층 두께 및 상태, 특히 경계층에 있는 불순물의 응집 상태 등에 따라 유전성질에 많은 변화를 가져오게 된다.

본 연구에서는 BaTiO₃의 Ba²⁺와 치환될 Sb³⁺를 그리고 Ti⁴⁺와 치환될 Zn²⁺를 첨가제로 첨가함으로써 BaTiO₃의 소결거구와 그에 따른 유전성과의 관계를 논하고자 한다.

2. 실험

2.1. 시편제조

BaTiO₃의 시료합성에 사용한 BaCO₃, TiO₂시약(일본 고순도 화학연구소)은 99.9% 이상의 특급시약이었으며 각각의 시약을 몰비 1:1로 칭량하여 잘 혼합하고 건조시킨 후에 재 분쇄하여 1250°C에서 2시간동안 하소시킨 후 망녕하였다.

하소된 시료의 X-선회절분석결과 BaTiO₃가 합성된 것을 알 수 있었으며 합성된 BaTiO₃ 분말에 첨가제로 99.9%의 Sb₂O₃(Merck Co., Germany)와 ZnO(Junsei

Chemical Co., Japan)를 각각 0~0.3mol% 첨가하여 혼합된 건조시켰다. 이렇게 건조된 시료를 재 분쇄하여 600kg/cm²의 압력으로 지름 14mm, 두께 2mm의 원주형 시편을 성형하였다. 이 시편을 약 200°C/hr의 가열속도로 1350°C에서 2시간동안 유지시킨 다음 서냉하였다. 소성된 시편의 표면을 연마하고 아세톤으로 세척한 후 증류수로 세척하여 건조시켰으며, 양면에 Silver Paste를 바른 후 400°C에서 25분간 유지하여 Paste에 있는 유기물을 제거하고 750°C까지 승온시켜 15분간 유지후 서냉하였다. 양면에 구리선을 부착하여 최종시편으로 하였으며 측정시 오염물및 수분의 영향을 방지하기 위해 Silicon Oil Bath에 담가두고 측정시에 꺼내 사용하였다.

2.2. 측정

밀도측정은 Mercury Hydrometer에 의해 행하였으며 상온에서 첨가량에 따른 유전성은 LCR Meter (Ando Type AG-4303, Japan)를 사용하여 측정하였으며 온도변화에 따른 유전성의 측정은 시편을 Silicon Oil Bath에 넣고 같은 기기를 사용하여 주파수를 1.02 kHz에 고정시키고 행하였다. 주파수 변화에 따른 유전성의 측정은 Q-Meter (Hewlett Packard, Model 4342 A, U.S.A)를 사용하였다. 또한 시편 표면을 연마한 후 46% HF를 5% HCl에 약간 첨가하여 Etching 용액을 만들어 etching시켜 증류수로 세척하고 건조한 후 주사현미경 (JEOL Co., JSE-35C)으로 미세구조를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

비화학양론적인 모체 화합물에 불순물이 첨가되어 모체 화합물에 양이온 원자와의 불순물의 양이온 원자가와의 차이, 원자반경 차이 그리고 불순물 양이온이 어떤 위치에 치환되느냐에 따라 모체 화합물의 고유결합 농도에 크게 영향을 미친다.

Fig. 1에서 보는 바와 같이 BaTiO₃에 Sb₂O₃가 첨가됨에 따라 밀도는 0.15mol%까지 증가하다가 그 이상 첨가되는 감소하였다. 한편 ZnO가 첨가된 경우는 0.15mol%까지는 밀도가 감소하다가 그 이상 첨가되는 증가하는 경향을 보였다. Sb₂O₃의 경우 밀도증가는 이온 반경의 차이로 Sb³⁺가 Ba²⁺ 위치로 치환됨에 따라 $Sb_2O_3 \rightleftharpoons 2Sb_{Ba} + V_{Ba} + 3O_o$ 와 같은 결합반응식에 따라 Ba 공위가 증가되어 소결성이 높아진다고 하겠다 이와 같은 결과는 BaTiO₃에 La₂O₃를 첨가한 경우 소결시 Intermediate Stage에서는 산소분압이 높으면 높을수록 BaTiO₃의 산소공위 감소로 높은 소결성을 나타

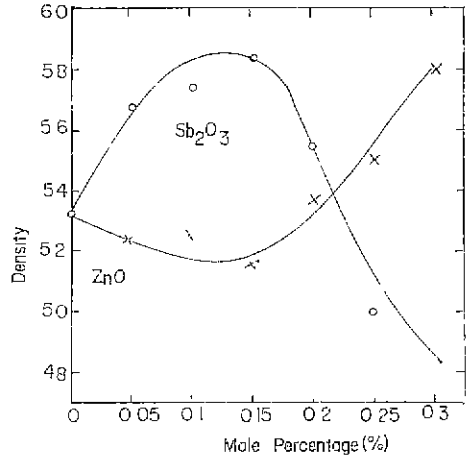


Fig. 1 Apparent density vs. dopant mole percentage.

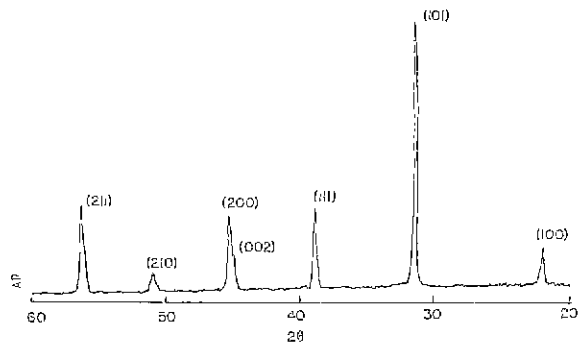
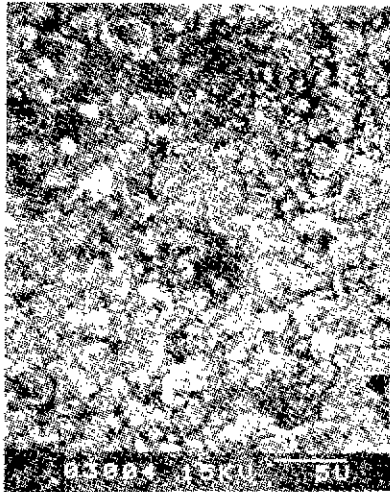


Fig. 2 X-ray diffraction pattern of 0.25mol% Sb₂O₃ doped BaTiO₃ after sintering at 1350°C, 2hrs.

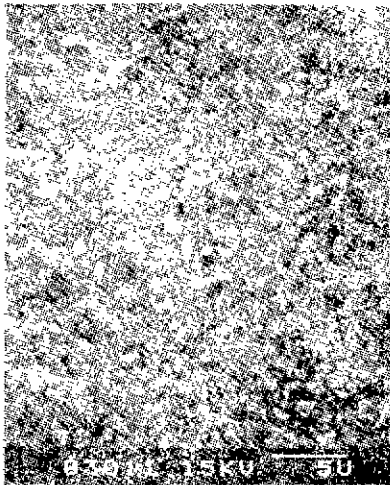
냈다고 발표한 Swilam 등의 결과⁴⁾와 잘 일치한다. 한편 Sb₂O₃를 0.15mol% 이상 첨가하는 용해도 한계성때문에 치환에 의한 기구보다는 단지 제 2상으로 존재하기 때문으로 생각한다⁵⁾. 그러나 미소한 첨가량으로 인해 Fig. 2에서와 같이 X-선 회절 분석결과에 의해서는 제 2상의 존재를 확인할 수 없었다.

ZnO가 첨가된 경우 밀도의 감소원인은 BaTiO₃에서 Zn²⁺이온이 이온반경이 비슷한 Ti⁴⁺ 위치로 치환되어 $ZnO \rightleftharpoons Zn_{Ti} + V_{Ti} + \frac{1}{2}O_2(g)$ 와 같은 결합반응에 따라 산소공위의 증가로 인하여 밀도는 감소하였다. 그러나 ZnO의 첨가량이 0.15mol% 이상이 됨에 따라 BaTiO₃의 밀도가 증가한 것은 용해도 한계치를 넘게됨에 따라 밀도가 증가하였다⁴⁾.

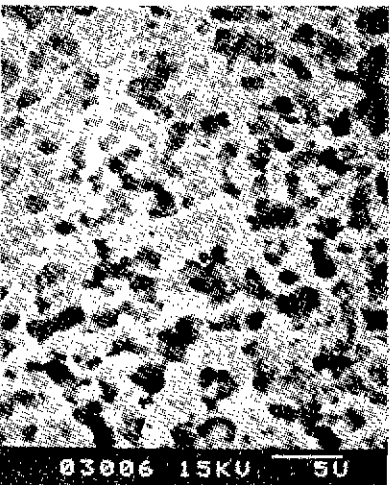
이와 같이 BaTiO₃에 산화물을 첨가함에 따라 밀도가 증가하거나 감소하는 현상은 첨가제의 성질에 의한 것



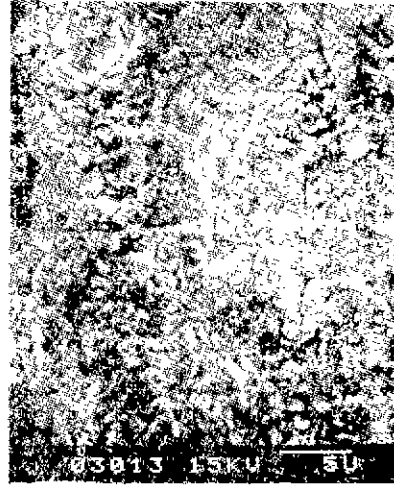
a) Pure BaTiO₃



b) BaTiO₃+ (0.15mol%) Sb₂O₃



c) BaTiO₃+ (0.25mol%) Sb₂O₃



d) BaTiO₃+ (0.15mol%) ZnO



e) BaTiO₃+ (0.3mol%) ZnO

Fig. 3 SEM Photographs of Sb₂O₃ and ZnO doped BaTiO₃.

이 아니고 첨가제로 인하여 BaTiO₃내에 존재하는 여러 가지 점결함(Point Defect)사이의 평형의 변화에 기인한다고 하겠다.

Fig. 3 a), b), c)에서 보는바와 같이 미세구조 관찰을 통해 Sb₂O₃를 0.15mol% 첨가하였을때는 BaTiO₃ 결정이 보다 치밀하게 성장된 것을 볼수 있으며 0.25mol% 첨가하여 소결한 경우 bulk 할 모양을 나타냈다 Fig. 3 a), d), e)에서 ZnO 를 0.15mol% 첨가해보다 0.3mol% 첨가한 경우 결정이 보다 치밀해 졌음은 앞서의 밀도변화 결과를 뒷받침 해주고 있다.

Fig. 4에서 보는 바와 같이 유전상수는 Sb₂O₃의 첨가량이 0.15mol%까지는 증가하다가 그 이상 첨가하는 감소하며 ZnO의 첨가하는 상반된 결과를 나타낸

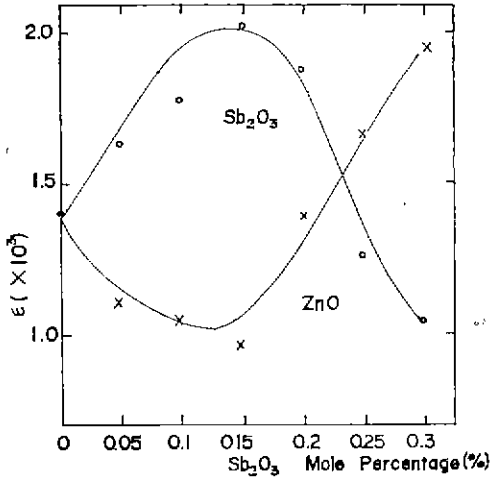


Fig. 4 Dielectric constant vs. dopant mole percentage of BaTiO₃ at room temperature.

다. Sb₂O₃의 경우 앞서의 결함반응에 의해 Ba 공위 생성으로 인한 Space Charge Polarization이 증가함에 따라 유전상수의 증가를 나타냈다. 그러나 첨가제가 0.15mol% 이상 첨가됨에 따라 유전상수가 감소하는 이유는 Space Charge Polarization 효과보다는 Murakami⁶⁾의 설명과 같이 밀도가 감소함에 따라 Void를 통한 Discharge가 생겨 유전상수가 감소되었다고 하겠다. 또한 Heywang의 논문⁷⁾에 의거 서로 다른 배향을 갖는 결정립들이 접촉하고 있을때 그들의 Fermi 준위가 평행되므로 입계에 공간전하가 생기게 된다. 이 공간전하는 Donor 첨가 이온으로 부터 전도전자를 위한 전위장벽을 형성하게 되고 전위장벽이 넓어지는 관계로 유전상수는 감소하게 된다고도 할 수 있다. ZnO의 경우 유전상수의 감소는 Space Charge Polarization 효과보다는 밀도가 감소함에 따라 Void를 통한 Discharge가 생기게 때문이며 0.15mol% 이상 첨가됨에 따라 유전상수의 증가는 밀도 증가에 따른 효과에 기인한다.

온도 변화에 따른 유전상수의 변화는 Fig. 5, 6에서 보는 바와 같이 BaTiO₃에 Sb₂O₃와 ZnO를 첨가한 두 경우 같은 경향을 나타냈다. BaTiO₃는 Curie Point 온도에서 결정전이를 함에 따라 Bussem⁸⁾의 내부응력모델과 같이 극성축이 Tetragonal의 어느 한 축을 따라 전개되고 여기서 생길 변형이 결정포면을 움직이는데 이 움직임이 방해 받거나 c축과 수직으로 작용한다면 응력이 발생되므로 유전상수의 급격한 변화를 가져오게 된다. Drexler 등⁹⁾은 BaTiO₃에 2가 산화물을 첨가 하였을때 고용체가 형성되어 Curie Point는 낮은 온도

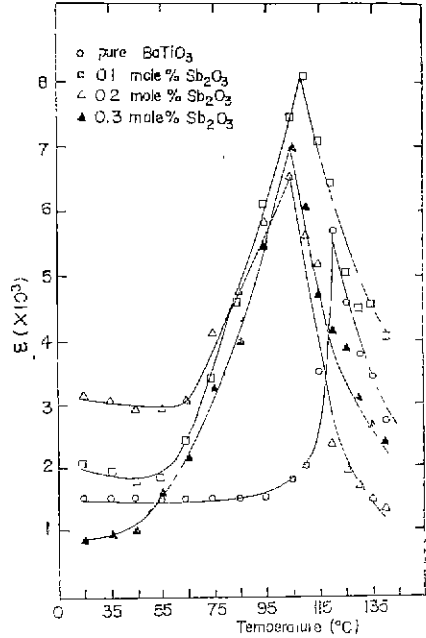


Fig. 5 Dielectric constant at 1.02kHz as a function of temperature for pure and Sb₂O₃ doped BaTiO₃.

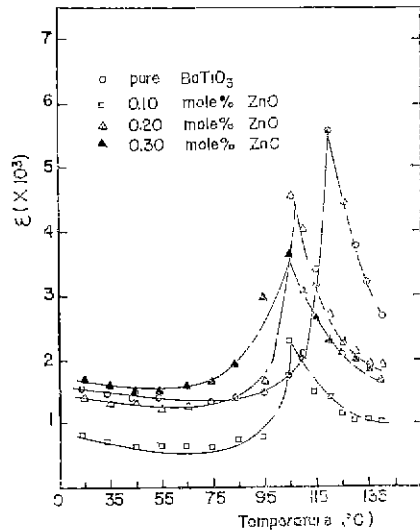


Fig. 6 Dielectric constant at 1.02kHz as a function of temperature for pure and ZnO doped BaTiO₃.

로 이동한다고 보고 했으며 Nb, Ta, Sm 등의 산화물이 첨가된 경우는 제 2 상의 존재로 이동을 설명하고 있

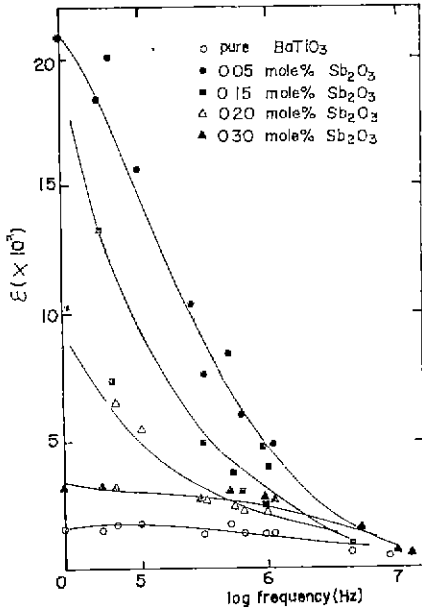


Fig. 7 Dielectric constant at room temperature as a function of frequency for pure and Sb₂O₃ doped BaTiO₃.

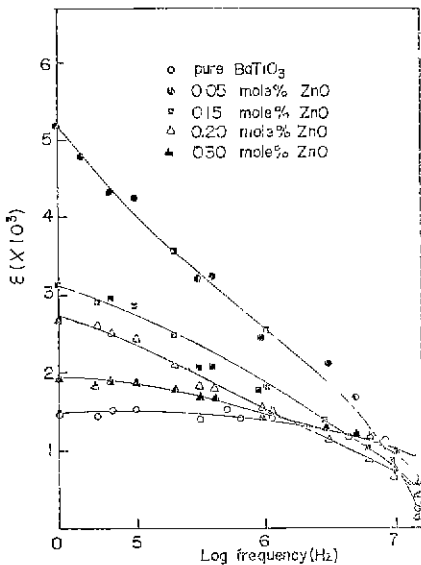


Fig. 8 Dielectric constant at room temperature as a function of frequency for pure and ZnO doped BaTiO₃.

다⁹⁾ 본 연구에서 제 2 상의 존재는 확인 할 수 없었으나 치환되는 원자사이의 이온반경의 차이로 인한 Lattice

Distortion 으로 Curie Point 가 낮아졌다고 할 수 있겠다¹⁰⁾.

Fig. 7, 8 에서 보는 바와 같이 BaTiO₃에 Sb₂O₃와 ZnO 가 첨가된 두 경우 주파수가 증가함에 따라 유전상수는 감소한다. 이는 Debye 식¹¹⁾에 의해 유전상수는 주파수의 제곱에 반비례하기 때문이라 하겠다. 특히 Sb₂O₃와 ZnO 가 0.15mol%까지 첨가됨에 따라 낮은 주파수 범위에서 급격히 감소하는데 낮은 주파수 범위에서 유전상수는 시편의 결정결함 또는 불순물에 의한 Space Charge Polarization 에 크게 의존하므로 앞서 결합반응식에서 나타낸 바와 같이 Ba 및 산소공위의 생성에 따른 효과에 기인한다.

4. 결 론

1) Sb₂O₃의 첨가량이 0.15mol%까지 증가됨에 따라 Sb₂O₃ ⇌ 2Sb₂³⁺ + V_{Ba}^{''} + 3O_o 식에 의거 Ba 공위의 증가로 밀도가 증가했으며 Ba 공위의 생성으로 Space Charge Polarization 이 증가함에 따라 유전상수가 증가했으며 첨가제의 양이 0.15mol% 이상됨에 따라 밀도는 감소하고 이에 따라 Void를 통한 Discharge가 생겨 유전상수는 감소되었다.

2) ZnO 를 0.15mol%까지 첨가한 경우 밀도는 ZnO ⇌ Zn_{ii}^{''} + V_O[·] + 1/2 O₂(g)의 결합반응식에 의하여 감소하였으며 유전상수 또한 감소하였다. 그러나 그 이상 첨가지는 소결성의 증대로 밀도가 증가하여 유전상수 또한 증가하였다.

참 고 문 헌

1. B. Jaffee, W.R. Cook and H. Jaffee, "Piezoelectric Ceramics" New York, Academic Press, 1971.
2. K. H. Yoon, C. S. Kim and Y. H. Kang, "Effect of Antimony Sesquioxide on the Dielectric Properties of Rutile (TiO₂)" *J. Kor. Ceram. Soc.*, 17(2) 25 (1980).
3. K. H. Yoon, H. I. Song and C. S. Kim, "Effect of Zinc Oxide on the Dielectric Property of Rutile (TiO₂)" *ibid.*, 17 (3) 129 (1980)
4. M. S. Swilam and A. M. Gadalla, "Effect of Additions on the Sinterability of Barium Titanate" *Trans. J. Brit. Ceram. Soc.*, 74(5) 165 (1975).
5. Shigeru Waku, "Boundary Layer Ceramic Capacitor" *Rev. Elec. Commun. Lab.*, 15 (9~10) 6

- 89 (1967).
6. Toshiaki Murakami and Akihiko Yamaji, "Dy-doped BaTiO₃ Ceramics for High Voltage Capacitor Use" *Ceram. Bull.*, 55 (6) 572 (1976).
 7. W. Heywang, "Barium Titanate as a Semiconductor with Blocking Layer" *Solid State Electronics.*, 31(1) 51 (1976).
 8. W. R. Buessem, L. E. Cross and A. K. Goswami, "Phenomenological Theory of High Permittivity in Fine Grained Barium Titanate" *J. Am. Ceram. Soc.*, 49(1) 33 (1966).
 9. O. Drexler and B. R. Schat, "Development of Ceramic Materials with a Dielectric Constant of 10,000 at Room Temperature" *Science of Ceramics*, Academic Press Vol. 1, 239 (1961).
 10. W. T. Peria, W. R. Bratschun and R. D. Fenity, "Possible Explanation of Positive Temperature Coefficient in Resistivity of Semiconducting Ferroelectrics" *J. Am. Ceram. Soc.*, 44(5) 249 (1961).
 11. P. Debye, "Polar Molecules" Chemical Catalog Co., New York (1929).

Sputtering Devices for SEM Sample Coating SCD 030

진공중에서 조정할 수 있는 시료대를 가진 새로운 SEM 시료 코팅용 Sputtering Device가 Balzers社에 의해 개발되었다. 이 SCD 030은 수냉식의 Target와 미립지, 고분해 코팅의 조절 능력을 증가시키기 위해 진공중인 Chamber 밖에서도 연속적으로 조정할 수 있는 시료대를 갖춘 것이 특색이다. Etching을 하는데 있어서는 내장된 Shutter가 있어 시료가 Sputtering에 쓰였던 Au, Au/Pd, Ni, Cr등으로부터 오염되는 것을 막아준다. 650V에서 0~150mA로 연속적으로 변하는 전원이 있으며, Au의 Sputtering 시 최대속도는 Ar 분위기에서 125mm/min이다.

(*Am. Cer. Soc. Bull.*, 63(1), 1984)