

## A-site Sr 및 B-site Ca 첨가 BaTiO<sub>3</sub> 세라믹스의 유전특성

박재관 · 오태성 · 김윤호

한국과학기술연구원 정밀요업연구실

(1991년 1월 3일 접수)

### Effects of A-Site Sr and B-Site Ca Substitution on the Dielectric Properties of BaTiO<sub>3</sub> Ceramics

J.G. Park, T.S. Oh and Y.H. Kim

Fine Ceramics Lab., Korea Institute of Science & Technology

(Received January 3, 1991)

#### 요 약

BaTiO<sub>3</sub>의 Ba-site에 Sr을, Ti-site에는 Ca를 첨가한 Ba<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Ti<sub>1-y</sub>Ca<sub>y</sub>O<sub>3-y</sub> 세라믹스에서 0≤x≤0.24, 0≤y≤0.05 범위의 조성에 대하여 유전특성을 조사하고, Ca이온의 Ti-site 치환과 그에 따르는 길연저항의 내환원성을 확인하였다. Ca 첨가에 의하여 격자상수의 비 c/a가 감소하고 unit cell 부피가 증가하였으며 큐리온도가 저온으로 이동하였는데, 이는 Ca의 Ti-site 치환에 의한 결과이다. Ca 첨가에 의한 큐리온도의 감소율은 Ba-site의 Sr 치환에 의한 영향으로 2% 범위내의 Ca mol%당 x=0일 때의 20°C로부터 x=0.08일 때 16°C로 낮아졌다. 환원소성에 의하여 Ca이 첨가되지 않은 조성에서는 Sr 첨가량에 관계없이 비저항이 10<sup>7</sup> Ωcm로 낮아졌으나, 0.5 mol% 이상의 Ca 첨가시에는 10<sup>11</sup> Ωcm 이상을 유지하였다. 유전손실계수 tanδ는 대부분의 조성에서 1% 내외로 양호하였다.

#### ABSTRACT

Dielectric properties of Ba<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Ti<sub>1-y</sub>Ca<sub>y</sub>O<sub>3-y</sub> ceramics, where Sr and Ca were doped to Ba-site and Ti-site within the range of 0≤x≤0.24 and 0≤y≤0.05, respectively, were investigated. The substitution of Ca for Ti, which maintained the high resistivity of these formulations after sintering in a reducing atmosphere, was confirmed. Ca addition decreased the tetragonality c/a, increased the unit cell volume, and lowered Curie temperature, which were attributed to the occupancy of Ca<sup>2+</sup> ions on Ti-sites. The lowering of Curie temperature by Ca addition was affected by the substitution of Sr for Ba-site; within 2 mol% of Ca, Curie temperature was lowered at a rate of 20°C and 16°C per mol% of Ca at x=0 and x=0.08, respectively. Whereas the resistivity of the formulations without Ca was reduced to 10<sup>7</sup> Ωcm, when sintered at low oxygen partial pressure of 10<sup>-9</sup> MPa, the resistivity value higher than 10<sup>11</sup> Ωcm was maintained for the formulations containing Ca more than 0.5 mol%. Dielectric loss factor, tanδ, was about 1% for most formulations.

#### 1. 서 론

전자회로의 고집적화에 크게 기여하고 있는 적층 세라믹 캐피시터에 있어서 제조원가 절감을 위해 내부 전극으로 비금속(base metal) 물질을 이용하고자 하는 연구가 활발히 진행되어 왔다<sup>1)</sup>. 그 중에서도 비금속 전극과 유전체를 환원분위기에서 동시에 소성하는 방법이 주목받고 있는데, 여기에는 환원소성에 의해서도 높은 길연저항을 유지하는 세라믹 유전체의 개발이 관건이

되고 있다. 그러한 특성을 가진 유전체로서는 BaTiO<sub>3</sub>계에서 2가이온 대 4가이온의 비를 1보다 크게 되도록 Ca를 첨가한 조성물이 알려져 있다<sup>2,3)</sup>. 이 조성물에 있어서의 내환원성의 원인에 대해서는 Ca<sup>2+</sup> 이온의 일부가 B-site(Ti-site)에 들어가 Ca<sub>i</sub><sup>2+</sup>로서 acceptor 역할을 하기 때문이라고 설명하고 있으나<sup>4-5)</sup> 피잉의 2가이온이 A-site 고유결함을 채움으로서 A-site 결함의 감소에 따라 고유산소결함의 발생이 억제되기 때문이라는 주장도 있다<sup>6)</sup>. 또한 BaTiO<sub>3</sub>에서 2가이온 대 4가이온의 비가 1

인 경우의 Ca 치환에 의해서도 내환원성이 얻어진다는 보고<sup>7)</sup>에서는 Ca의 A-site 치환에 의하여 산화 및 환원 반응의 표준 엔탈피값이 변화됨으로써 저산소분압에서의 전자의 발생이 억제된다고 설명하고 있다.

BaTiO<sub>3</sub>에서의 Ca의 B-site 치환을 다룬 기존의 연구<sup>2-6)</sup>에서는 주로 (Ba<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>)<sub>m</sub>TiO<sub>2+m</sub>, m>1으로 표시되는 A-site 과잉의 조성식을 기초로 함으로써 Ca이 A-site와 B-site에 동시에 치환되는 결과가 되어 Ca의 B-site 치환에 의한 효과만을 독립적으로 고찰하는데 어려움이 따랐다. 따라서 본 연구에서는 BaTiO<sub>3</sub>에서 큐리온도의 유용한 shifter이며 B-site에의 치환이 매우 어려운 것으로 알려진<sup>7)</sup> Sr<sup>2+</sup> 이온에 의한 A-site 치환과 Ca<sup>2+</sup> 이온에 의한 B-site 치환을 전제로 하여 얻어지는 Ba<sub>1-x</sub>(Sr, Ti)<sub>1-x</sub>Ca<sub>y</sub>O<sub>3-y</sub>의 조성식을 기초로, 0≤x≤0.24, 0≤y≤0.05 범위의 Sr 및 Ca 첨가량에 따르는 격자상수, 큐리온도 및 절연저항의 변화를 알아봄으로써 Ca<sup>2+</sup> 이온의 Ti-site 치환 여부를 확인하고, 소결 및 유전 특성 등을 조사하여 비금속 전극과의 동시소성용 유전체로 이용할 수 있는 조성을 찾고자 하였다.

## 2. 실험방법

본 연구에 있어서의 원료로는 BaCO<sub>3</sub>, SrCO<sub>3</sub> 및 TiO<sub>2</sub>의 경우 99.8% 이상의 고순도 분말을, CaCO<sub>3</sub>의 경우 순도 98%의 시약을 사용하였다. 모든 조립물은 polyethylene jar에 분산매인 증류수 및 지르코니아 볼과 함께 넣어 12시간 동안 혼합한 후 건조되었다. 얻어진 분말을 1100°C에서 2시간 동안 하소한 후 24시간 밀링하여 건조시키고 PVA 수용액을 소량 가하여 원통형 금형에서 1200 kg/cm<sup>2</sup>의 압력으로 직경 1 cm, 두께 약 1 mm의 디스크를 성형하였다. 소성은 튜브형 전기로를 이용하여 1400°C에서 2시간 동안 행하였다. 환원분위기의 경우 CO<sub>2</sub>/CO 혼합가스를 이용하였으며 산소분압은 지르코니아 센서로 측정하였다. 소결 후 얻어진 시편의 양면에 Au를 sputtering하여 전극을 형성시켰다. 각 시편의 절연저항은 High Resistance Meter[Hewlett Packard, 4329A]로, 유전율은 LCR Meter[Hewlett Packard, 4263A]로 측정하였다. 유전율의 온도에 따르는 변화를 측정하는데 있어서의 온도조절에는 Temperature Test Chamber[Heraeus VMT 04/16]를 사용하였다. 격자상수는 소결시편을 분쇄한 분말에 대한 X선 회절분석을 통하여 구하였으며, 소결 시편의 미세조직은 주사전자현미경(SEM)을 사용하여 관찰하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. X선 회절분석

Table 1에 본 실험에서 얻은 일부 조성물에 대한 XRD 분석결과를 실었으며, Ba<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>Ca<sub>y</sub>O<sub>3</sub>, 조성에서 y=0.005일 때 x값에 따르는 격자상수의 변화를 Fig. 1에, x=0일 때와 x=0.08일 때의 y값에 따르는 정방성(tetragonality), c/a와 unit cell 부피의 변화를 Fig. 2에 각각 나타내었다.

Fig 1에서 A-site의 Sr 치환량이 증가함에 따라서 c축과 a축 모두 감소하여 unit cell 부피가 줄어들며 c/a도 약간씩 감소하였는데, 이는 Sr의 A-site 치환에 대한 기존의 연구결과<sup>8-10)</sup>와 잘 일치한다.

Table 1 및 Fig. 2에서와 같이 B-site의 Ca 첨가량이 증가함에 따라, Sr의 A-site 치환 여부에 관계없이, c축은 감소하고 a축은 증가하여 c/a가 크게 감소하며 unit cell 부피는 약간씩 증가하였다. Ca이 A-site에 치환되는 경우에는 c축과 a축 모두 감소하고 c/a는 거의 일정하게 유지되므로<sup>11-13)</sup>, 이 결과는 2 mol% 이내의 Ca은 대부분이 stoichiometry에 맞게 B-site에 치환됨을 의미한다.

Fig. 2에서 y값에 따르는 unit cell 부피의 증가율이 x=0일 때보다 x=0.08일 때 더 작게 나타나고 있는데, 이는 이온반경이 큰 Ca의 Ti-site 치환에 의한 unit cell 부피 증가분의 일부가 Sr의 A-site 치환에 의한 부피감소에 의하여 흡수되기 때문으로 판단된다.

Ca이 3 mol% 이상 첨가된 조성에서는 2가이온 대 4

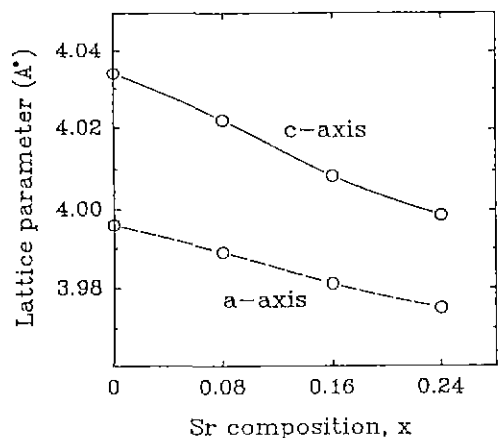
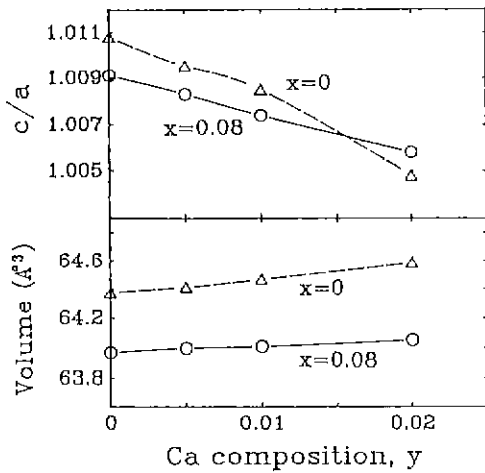


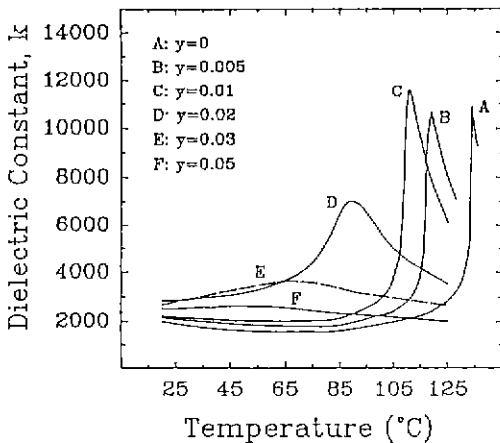
Fig. 1. The change of lattice parameters with the Sr composition x in Ba<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Ti<sub>0.995</sub>Ca<sub>0.005</sub>O<sub>2.995</sub> ceramics.

**Table 1.** Lattice Parameters of Ba<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Ti<sub>1-y</sub>Ca<sub>y</sub>O<sub>3-y</sub> Ceramics at Room Temperature

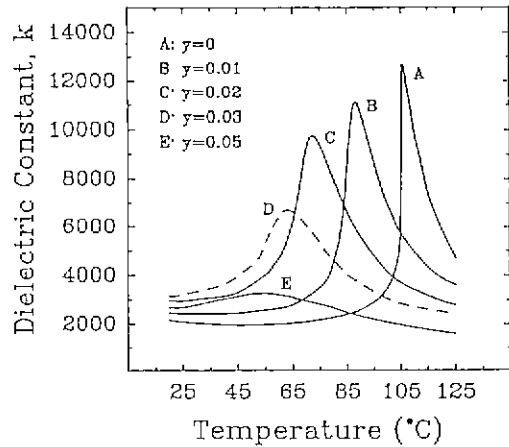
x	y	c(Å)	a(Å)	c/a	V(Å <sup>3</sup> )
0	0	4.0366	3.9934	1.0108	64.363
	0.005	4.0340	3.9960	1.0095	64.415
	0.01	4.0325	3.9984	1.0085	64.468
	0.02	4.0251	4.0057	1.0048	64.585
0.08	0	4.0235	3.9874	1.0091	63.971
	0.005	4.0220	3.9890	1.0083	63.999
	0.01	4.0200	3.9904	1.0074	64.012
	0.02	4.0166	3.9934	1.0058	64.054



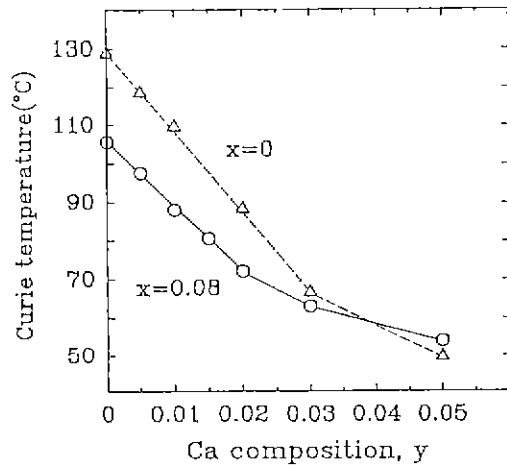
**Fig. 2.** The changes of tetragonality and unit cell volume with the Ca composition y in BaTi<sub>1-y</sub>Ca<sub>y</sub>O<sub>3-y</sub> and Ba<sub>0.92</sub>Sr<sub>0.08</sub>Ti<sub>1-y</sub>Ca<sub>y</sub>O<sub>3-y</sub> ceramics.



**Fig. 3.** The temperature dependence of dielectric constant k of BaTi<sub>1-y</sub>Ca<sub>y</sub>O<sub>3-y</sub> ceramics (at 1 kHz).



**Fig. 4.** The temperature dependence of dielectric constant k of Ba<sub>0.92</sub>Sr<sub>0.08</sub>Ti<sub>1-y</sub>Ca<sub>y</sub>O<sub>3-y</sub> ceramics (at 1 kHz).



**Fig. 5.** The lowering of Curie temperature with the Ca composition y in BaTi<sub>1-y</sub>Ca<sub>y</sub>O<sub>3-y</sub> and Ba<sub>0.92</sub>Sr<sub>0.08</sub>Ti<sub>1-y</sub>Ca<sub>y</sub>O<sub>3-y</sub> ceramics.

가이온의 비가 2 : 1인 orthotitanate로 판단되는 2차상의 회전 peak가 나타났는데, 그 폭과 강도는 Ca 첨가량이 많을수록 증가하였다. 이로부터 Ca의 Ti-site 치환 고음 한계가 2% 정도임을 알 수 있다.

### 3.2. 유전특성

x=0일 때와 x=0.08일 때 y값의 변화에 따르는 유전율의 온도특성을 Fig. 3과 Fig. 4에 각각 실었으며 그 큐리온도의 변화를 Fig. 5에 나타내었다. y값 즉 B-site 에의 Ca 첨가량에 따르는 큐리온도의 변화는 x=0.08일

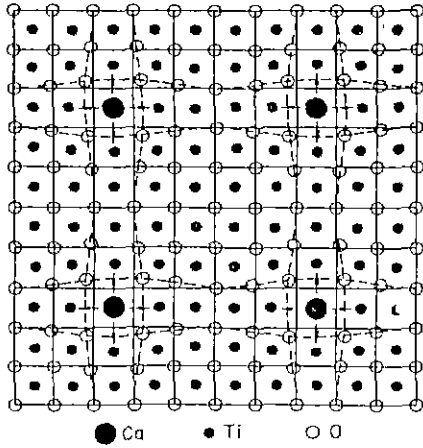


Fig. 6. A schematic illustration of the distorted structure of B-site Ca-doped BaTiO<sub>3</sub><sup>15)</sup>.

때는 2% 범위내의 Ca mol%당 약 16°C, x=0일 때는 3% 범위까지의 Ca mol%당 약 20°C의 급격한 감소를 보였다. Ca이 A-site에 치환되는 경우에는 큐리온도가 거의 변하지 않으므로<sup>11-13)</sup>, 이와 같은 큐리온도의 급격한 감소는 Ca의 B-site 치환에 따르는 현상이다. Ni<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> 등의 2가이온이 Ti<sup>4+</sup> 이온을 치환하는 경우에는 전하 보상을 위한 산소 vacancy의 생성에 의한 격자 수축이 일어나 큐리온도가 크게 감소된다<sup>14)</sup> 그러나 Ca<sup>2+</sup> 이온의 Ti-site 치환시에는 Fig. 2에서와 같이 치환량의 증가에 따라 unit cell 부피가 직선적으로 증가하고 있어 B-site의 Ca 치환이 산소 vacancy 생성에 의한 격자 수축을 능가하는 부피 팽창을 일으킴을 알 수 있으며, 이는 Ca<sup>2+</sup>의 이온반경이 Ni<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> 등과 달리 Ti<sup>4+</sup>의 이온반경에 비하여 훨씬 크기 때문이다. 따라서 본 연구에서의 큐리온도 감소는 산소 vacancy 형성에 따르는 격자수축에 의해서가 아니라, Fig. 6에 표시된 바와 같이 B-site에 Ca이 치환된 unit cell의 뒤틀림(distortion)으로 인하여 인접 unit cell들에 유기되는 압축응력(compressive stress)<sup>15)</sup>에 의하여 일어난다.

A-site와 B-site를 모두 Ca으로 치환한 Ba<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Ti<sub>1-y</sub>Ca<sub>y</sub>O<sub>3-y</sub>계에 대한 기존의 연구<sup>16)</sup>에 있어서는 B-site의 Ca 첨가 mol%당 큐리온도의 감소율이 x=0일 때 3% 범위까지 17°C, x=0.05일 때 2% 범위까지 35°C로 보고되었다. A-site의 Ca 치환이 있는 경우가 그렇지 않은 경우보다 B-site에의 Ca 첨가량에 따르는 큐리온도 감소율이 높는데 대해서는, Ba보다 이온반경이 작은 Ca의 A-site 치환에 의하여 Ca의 B-site 치환이 용이해짐으로써 B-site의 Ca 점유량이 늘어나 격자 뒤틀림(lattice dis-

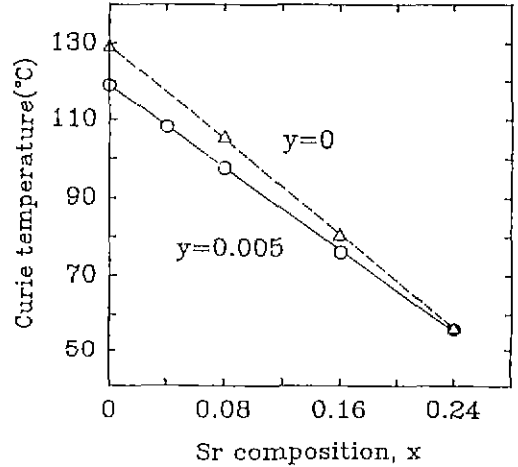


Fig. 7. The lowering of Curie temperature with the Sr composition x in Ba<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub> and Ba<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Ti<sub>0.995</sub>Ca<sub>0.005</sub>O<sub>2.995</sub> ceramics.

torition)이 증가하는 것으로 설명하고 있다<sup>15)</sup>. 그러나 본 연구에서는, XRD에 의하여 2차상의 존재가 확인되지 않고 또 unit cell 부피 및 큐리온도 변화의 직선성이 유지되고 있는 2% 범위까지의 Ca은 A-site의 Sr 치환 유무에 관계없이 대부분이 Ti-site에 들어간다고 볼 수 있다. 따라서 A-site의 Sr 치환이 있는 경우가 그렇지 않은 경우보다 B-site의 Ca 치환에 의한 큐리온도의 감소율이 낮게 나타난 본 연구의 결과에서는, B-site의 Ca 치환에 의한 큐리온도의 감소효과가 A-site의 Sr 치환에 의하여 일부 흡수소멸된 것으로 판단된다. 즉, 큐리온도의 이동에 미치는 내부응력 효과를 고려하면, Ca의 B-site 치환에 의해 인접 unit cell에 유기되는 압축응력은 A-site의 Sr 치환에 의한 unit cell의 수축에 의해 일정 부분 흡수될 수 있으므로, A-site에의 Sr의 도입이 B-site의 Ca 치환에 의한 큐리온도의 이동효과를 감소시킨다. Ca의 Ti-site 치환량에 따르는 unit cell 부피의 변화율이 Sr의 A-site 치환이 있는 경우가 그렇지 않은 경우보다도 더 낮게 나타나고 있는 Fig. 2의 결과는 이와 같은 해석을 뒷받침한다.

Fig. 7에 y=0일 때와 y=0.005일 때의 x값의 변화에 따르는 큐리온도의 변화를 나타내었다. 기존의 많은 연구를 통하여 Ba<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub>계의 큐리온도는 Sr량이 증가함에 따라서 Sr mol%당 1.8°C~3.9°C 정도의 비율로 직선적으로 감소하는 것으로 보고되어 있으며<sup>8,10,16,17)</sup> 그 원인은 hydrostatic pressure의 효과와 마찬가지로 unit cell의 수축으로 해석되고 있다<sup>13,18,19)</sup>. 본 연구에서는 Fig.

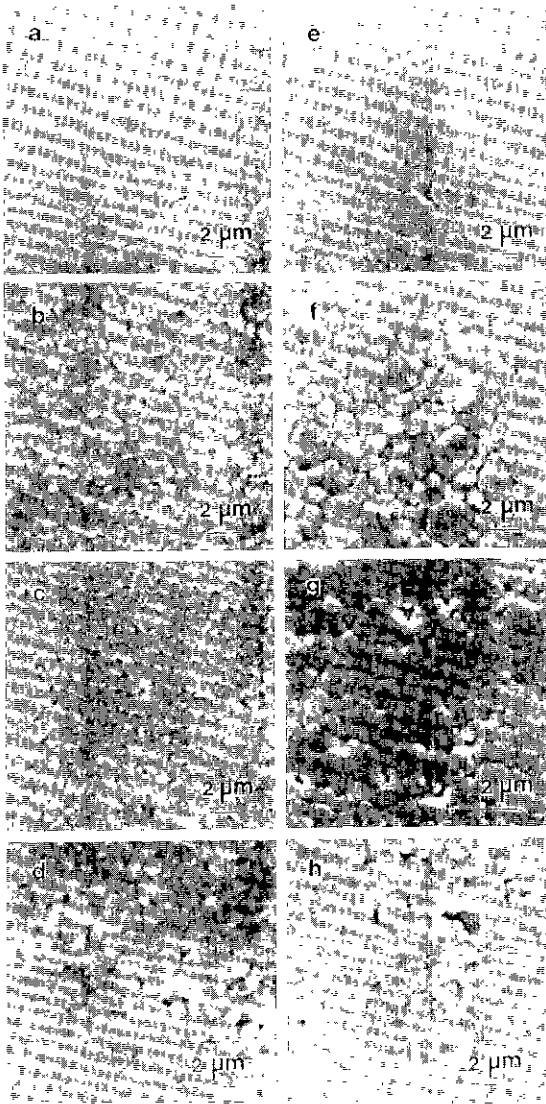


Fig. 8. SEM micrographs of polished and thermally etched surfaces of BaTi<sub>1-y</sub>Ca<sub>y</sub>O<sub>3-y</sub> ceramics sintered at 1400°C for 2 hours in air. (a) x=0, y=0.01, (b) x=0, y=0.02, (c) x=0, y=0.03, (d) x=0, y=0.05, (e) x=0.08, y=0.01, (f) x=0.08, y=0.02, (g) x=0.08, y=0.03, (h) x=0.08, y=0.05.

7에 나타난 바와 같이 24%까지의 Sr mol%당 B-site에 Ca 치환이 없을 때 즉 y=0일 때는 3.0°C, y=0.005일 때는 약 2.7°C 정도의 감소율을 나타냈다. 이러한 B-site 치환 유무에 따른 큐리온도 감소율의 차이도 Sr의 A-site 치환에 의하여 상쇄되기 때문이다.

유전율의 온도에 따른 변화를 나타낸 Fig. 3과 Fig. 4

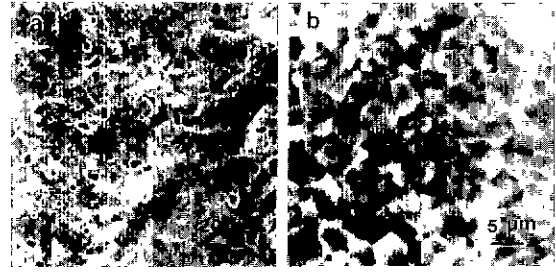


Fig. 9. SEM fractographs of Ba<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Ti<sub>1-y</sub>Ca<sub>y</sub>O<sub>3</sub> ceramics sintered at 1400°C for 2 hours in air. (a) x=0.08, y=0, (b) x=0.08, y=0.005.

에서 큐리 피크가 y값 즉 Ca 첨가량의 증가에 따라 broad해져, x=0일 때 y≥0.03인 조성과 x=0.08일 때 y=0.05인 조성의 경우에는 유전율-온도 특성이 매우 평탄하게 나타났다. 이와 같은 큐리피크의 broadening 현상은 Ca 첨가량이 증가함에 따라 입자 성장이 억제되어 입자 크기가 미세해지는데 기인하는 것으로 판단된다. 즉, BaTiO<sub>3</sub>나 PZT계의 강유전성 세라믹스에 있어서 입자크기가 약 1 μm 이하로 감소되면, ferroelectric 90° domain의 발생이 억제됨에 따라 상전이시 발생하는 내부응력(internal stress)의 relaxation이 어렵게 되어 결정격자가 tetragonal에서 pseudocubic으로 변하며 이에 따라 큐리피크가 broad해지는 것으로 알려져 있다<sup>20, 22</sup>. Fig. 8의 미세조직에서 Ca 첨가량이 증가할수록 입자크기가 미세해져 1 μm 이하 크기의 입자들이 많아지고 x=0, y≥0.03인 조성과 x=0.08, y=0.05인 조성의 경우에는 평균 입경이 1 μm 이하로 감소되고 있음을 알 수 있다. 이러한 조성에 따른 입자크기의 변화는 Fig. 3과 Fig. 4에 나타난 큐리피크의 broadening 양상과 잘 일치한다. 한편 Ca의 B-site 치환에 의하여 unit cell에 발생하는 응력 분포(stress distribution)가 큐리피크의 broadening 기구로 제시된 바 있으나<sup>15</sup>, 이에 의해서는 본 연구에서의 고음 한계 이상의 Ca 첨가시 나타난 현저한 depressing 현상을 설명하기가 어렵다.

유전손실계수 tanδ는 대부분의 조성에서 상온에서부터 125°C까지의 온도범위내에서 1% 내외의 매우 양호한 값을 나타내었다.

### 3.3. 소결 미세구조

Ba<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Ti<sub>1-y</sub>Ca<sub>y</sub>O<sub>3-y</sub> 유전체에서 x=0.08일 때 y=0, y=0.005인 조성의 과단면에 대한 SEM 사진을 Fig. 9에 나타내었다. Ca이 첨가되지 않은 조성 즉 y=0의 경우, 입내 파괴(intragranular fracture)로 인하여 입자 경계

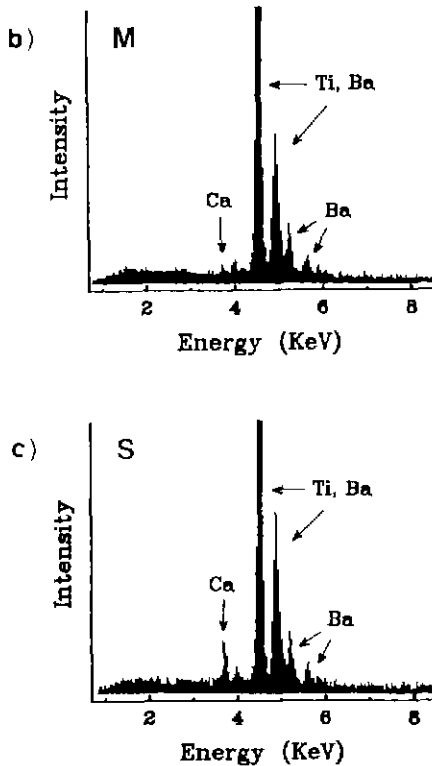
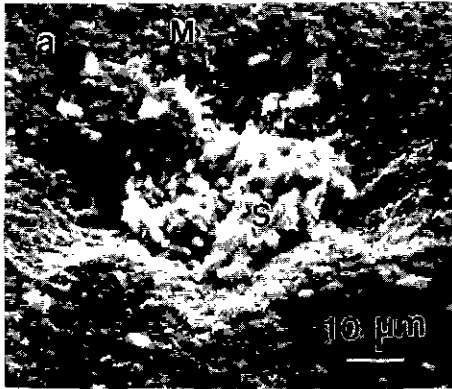


Fig. 10. (a) SEM tractograph showing second phase clusters in  $BaTi_{0.97}Ca_{0.03}O_{2.97}$  ceramics sintered at  $1400^{\circ}C$  for 2 hours in air, and EDS spectra for (b) matrix grain and (c) second phase clusters.

(grain boundary)가 분명히 드러나 있지 않지만, 다수의 입내 기공과 입자간 기공이 존재하며 입자크기는 수십  $\mu m$  이상에 달하고 있음을 알 수 있다. 그러나 0.5 mol%의 Ca이 첨가된 경우에는 입자크기가 수  $\mu m$  정도로 크게 감소하였고 기공량도 크게 줄어든 비교적 치밀한

미세조직이 얻어지고 있다.

$x=0$ 일 때와  $x=0.08$ 일 때 각각  $y=0.01, 0.02, 0.03, 0.05$ 인 조성의 연마면에 대한 SEM 미세구조인 Fig. 8로부터 Ca 첨가량이 증가함에 따라 입자 성장이 억제되며, 동일한 양의 Ca 첨가시에는  $x=0.08$ 일 때보다  $x=0$ 일 때 입자크기가 다소 작게 나타나고 있음을 알 수 있다.

Ca이 3 mol% 이상 첨가된 조성에서는 Sr 첨가 여부에 관계없이 Fig. 10의 파단면 SEM 미세구조에 나타난 것과 같은 수십  $\mu m$  크기의 2차상이 국부적으로 존재하였는데, XRD와 EDS 분석결과 이들은 Ca을 다량 포함하는 흡습성(hygroscopic)의 orthotitanate로 확인되었다.

### 3.4. 절연 저항

100 V dc에서 측정된 비저항값이 공기 분위기에서 소결한 시편들은 조성에 관계없이  $10^{11} \sim 10^{12} \Omega cm$  정도로 나타났다. 산소 분압  $10^{-5} MPa$ 의 환원 분위기에서 소결하였을 때는,  $x$ 값 즉 Sr 첨가량에는 관계없이, Ca을 첨가하지 않은 조성물의 경우에는  $10^7 \Omega cm$  정도로 낮아졌으나, Ca이 0.5 mol% 이상 첨가된 경우에는  $10^{11} \Omega cm$  이상의 값을 유지하였다. 이와 같은 Ca 첨가에 의한 절연저항의 내환원성은, Ca이 Ti-site에 치환됨으로써 형성되는  $Ca_{Ti}$ 가 acceptor로 작용하여, 환원 분위기 소결시에 발생하는 unlocalized 전자를 trap함으로써 얻어진다<sup>1-5)</sup>.

## 4. 결 론

$BaTiO_3$ 의 A-site에는 Sr을, B-site에는 Ca을 첨가한  $Ba_{1-y}Sr_yTi_{1-y}Ca_yO_{3-y}$  유전체의 격자상수, 유전특성 및 소결특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Ca 첨가량의 증가에 따라  $c$ 축은 감소하고  $a$ 축은 증가하여  $c/a$ 가 1에 가까워지며, unit cell 부피는 증가하였고, 큐리온도는 저온으로 이동하였는데, 이 현상들은 Ca이 B-site를 점유하는데 따르는 것이다. Ca 첨가에 의한 큐리온도의 감소율은 Ba-site의 Sr 치환에 의한 영향을 받아 2% 범위내의 Ca mol%당, Sr 치환이 없을 때의  $20^{\circ}C$ 에서, 8%의 Sr 치환시의  $16^{\circ}C$ 로 낮아졌다.

2. Ca 첨가량이 증가함에 따라 입자 성장이 억제되며 큐리피크의 broadening이 일어나는데, 입자크기가 약 1  $\mu m$  이하로 감소되는 Ca 첨가량 3 mol% 이상의 조성에서는 큐리피크가 크게 depress되었다.  $Ba_{1-y}Sr_yTi_{1-y}Ca_yO_{3-y}$  유전체에서 Ca의 고용한계는 2 mol% 내외로, Ca이 3 mol% 이상 첨가된 조성에서는 흡습성의 orthotitanate가 형성되었다.

3. 산소분압  $10^{-9}$  MPa의 환원 분위기 소성에 의하여, Ca이 첨가되지 않은 조성에서는 Sr 첨가량에 관계없이 비저항이  $10^7 \Omega\text{cm}$ 로 낮아졌으나, 0.5 mol% 이상의 Ca이 첨가된 경우에는 Ti-site에 치환된 Ca 즉 Ca<sub>Ti</sub>가 acceptor로 작용함으로써  $10^{11} \Omega\text{cm}$  이상의 비저항값을 유지하였다.

4. A-site의 Sr과 B-site의 Ca의 동시 첨가에 의하여, 큐리온도가 상온 부근에 있으며 유전율의 온도계수 및 유전손실이 크지 않고 소결 밀도가 높은, 비금속 전극과의 동시소성용 유전체 제조가 가능하였다.

### 감사의 글

본 연구는 1990년도 과학기술처 특정연구개발사업비 지원에 의하여 수행된 것으로 이에 감사드립니다.

### REFERENCES

1. 山本 博孝, "積層セラミックコンデンサ 總論-技術の現狀と課題, 及び市場展望," pp. 1-6, 積層セラミックコンデンサ, ニュウケラスシリ-ズ 編集委員會編, 學獻社, 東京, 1988.
2. Y. Sakabe and H. Seno, U.S. Pat. No. 4115493, 1978.
3. Y. Sakabe, "Dielectric Materials for Base Metal Multilayer Ceramic Capacitors": pp. 103-115 in *Advances in Ceramics*, Vol. 19, The American Ceramic Society, Westerville, Ohio, 1986.
4. Y.H. Han, J.B. Appleby, and D.M. Smyth, "Calcium as an Acceptor Impurity in BaTiO<sub>3</sub>," *J. Am. Ceram. Soc.*, **70**(2), 96-100 (1987).
5. Y. Hwang, Y.H. Kim, and S.J. Park, "The Role of Calcium as a Reduction Inhibitor in BaTiO<sub>3</sub>," *J. Korean Ceram. Soc.*, **27**(6), 741-746 (1990).
6. 近藤 秀信, 白崎 信一, 羽田 浩, 藤本 正之, "非化學電論組成ペロブスカイトの缺陷構造," 第27回日本セラミックス 起草討論會 (1987).
7. X.W. Zhang, Y.H. Han, M. Lal, and D.M. Smyth, "Defect Chemistry of BaTiO<sub>3</sub> with Additions of CaTiO<sub>3</sub>," *J. Am. Ceram. Soc.*, **70**(2), 100-103 (1987).
8. D.F. Rushman and M.A. Strivens, "The Permittivity of Polycrystals of the Perovskite Type," *Trans Faraday Soc.*, **42A**, 231-238 (1946).
9. M. McQuarrie, "Structural Behavior in the System (Ba, Ca, Sr)TiO<sub>3</sub> and Its Relation to Certain Dielectric Characteristics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **38**(12), 444-449 (1955).
10. S. Kisaka, S. Ikegami, and H. Sasaki, "Dielectric Properties of Mixed Crystals of Barium Strontium Titanate," *J. Phys. Soc. of Japan*, **14**(12), 1680-1685 (1959).
11. R.C. DeVries and R. Roy, "Phase Equilibria in the System BaTiO<sub>3</sub>-CaTiO<sub>3</sub>," *J. Am. Ceram. Soc.*, **38**(4), 142-146 (1955).
12. M. McQuarrie and F.W. Behnke, "Structural and Dielectric Studies in the System (Ba, Ca)(Ti, Zr)O<sub>3</sub>," *J. Am. Ceram. Soc.*, **37**(11), 539-543 (1954).
13. T. Mitsui and W. Westphal, "Dielectric and X-Ray Studies of Ca,Ba<sub>1-x</sub>TiO<sub>3</sub> and Ca,Sr<sub>1-x</sub>TiO<sub>3</sub>," *Phys. Rev.* **124**(5), 1354-1359 (1961).
14. J.M. Herbert, *Ceramic Dielectrics and Capacitors*, Gordon and Breach Science Publishers, New York, 1985, p. 152.
15. Z.Q. Zhuang, M.P. Harmer, D.M. Smyth, and R.E. Newnham, "The Effect of Octahedrally-Coordinated Calcium on the Ferroelectric Transition of BaTiO<sub>3</sub>," Proc. 6th IEEE Int'l Symp. on Applications of Ferroelectrics, 122-125 (1986).
16. A. von Hippel, R.G. Breckenridge, F.G. Chesley, and L. Tisza, "High Dielectric Constant Ceramics," *Ind. and Engin. Chemistry*, **38**(11), 1097-1109 (1946).
17. B. Jaffe, W.R. Cook, and H. Jaffe, *Piezoelectric Ceramics*, Academic Press, New York, 1971, p. 94.
18. W.J. Merz, "The Effect of Hydrostatic Pressure on the Curie Point of Barium Titanate Single Crystals," *Phys. Rev.* **77**(7), 52-54 (1950).
19. G. Durst, M. Gotenhuis, and A.G. Barkow, "Solid Solubility Study of Barium, Strontium and Calcium Titanates," *J. Am. Ceram. Soc.*, **33**(4), 133-139 (1950).
20. G. Arlt, D. Hennings, and G. de With, "Dielectric Properties of Fine-Grained Barium Titanate Ceramics," *J. Appl. Phys.* **58**(4), 1619-1625 (1985).
21. H.T. Marturena and J. C. Burfoot, "Grain-Size Effects on Properties of Some Ferroelectric Ceramics," *J. Phys. C: Solid Phys.*, Vol. 7, 3182-3192 (1974).
22. 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), 33-36 (1966).