

## 졸-겔법을 이용한 $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{TiO}_3$ 분말합성

김영석 · 김덕준 · 김 환

서울대학교 공과대학 무기재료공학과

### A Synthesis of $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{TiO}_3$ Powders by Sol-Gel Route

Young-Seok Kim, Duk-Jun Kim and Hwan Kim

Dept. of Inorganic Mat. Eng., Seoul National Univ.

**요약** 본 연구에서는  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  및  $\text{Ti}(i\text{-OC}_3\text{H}_7)_4$ 를 사용하여 졸-겔법에 의해 미세한  $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{TiO}_3$  분말을 제조하였다. TEM 관찰, BET 비표면적측정 및 XRD 회절도의 분석결과  $700^\circ\text{C}$ 에서 하소한 분말의 입자크기는  $20 \sim 40\text{nm}$ 이고 입방정상으로 존재하였다. 또한 XRD 회절도로부터 계산된 격자상수 및 (112)피크의 이동으로부터 고용체분말이 형성되었음을 확인할 수 있었다. 제조된 분말에서의 EDAX 분석을 통한 양이온들의 상대적인 비율 및 소결체에 대한 유전상수의 측정결과로부터 제조된 분말에서 양이온들의 분포가 입자단위에서 균질함을 예상할 수 있었다.

**Abstract** Using  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{Ti}(i\text{-OC}_3\text{H}_7)_4$ , fine  $(\text{Ba}_{1-x}, \text{Sr}_x)\text{TiO}_3$  powders were synthesized through sol-gel process. The particle size of the powders calcined at  $700^\circ\text{C}$  proved to be  $20\text{--}40\text{nm}$  by the observation of TEM micrographs and measurement of BET specific surface area. The analysis of XRD patterns showed that the phase of the powders was cubic, and it was identified with the lattice parameters determined through XRD patterns and the shift of (112) peaks that the solid solution powders were synthesized. It was expected through the analysis of relative ratio of cations and the uniformity of compositions in the powders examined by EDAX analysis and relative dielectric constant measurements for sintered body that the distribution of cations was uniform in particle unit.

## 1. 서 론

$\text{BaTiO}_3\text{-SrTiO}_3$ 계는 전 조성범위에 걸쳐 고용체<sup>1)</sup>를 형성할 뿐만 아니라 조성에 따라 요구목적에 맞게 물성을 변화시켜 줄 수 있으므로 다른 계에 비해 많은 관심이 기울어져 왔으며 전자재료의 고밀도화, 집적화는 고순도이며 미세하고 조성을 정확하게 조절할 수 있는 분말을 요구하고 있다. 이러한 점에서 졸-겔법은 졸 상태에서의 균일한 혼합에 의해 조성의 균일도를 입자단위까지 제어할 수 있는 분말제조방법이라 여겨진다.

졸-겔법에 의한 복합산화물분말 제조에 사용되는 출발물질로서는 금속알콕사이드가 주로 사용되어지고 있으나<sup>2-4)</sup>, 각 알콕사이드간의 반응성의 차이를 고려해야 되는 문제점이 있어 출발성분의 일부분을 알콕사이드가 아닌

금속염으로 대체하는 방법이 검토되고 있다.<sup>5)</sup> 특히,  $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{TiO}_3$ 의 분말제조에서 Ba, Sr, Ti 성분의 원료를 모두 알콕사이드로 사용할 경우, Ba-알콕사이드가 공기중의 수분에 대단히 민감하고 다른 알콕사이드에 비해 Ba-알콕사이드의 반응성이 크므로 일정한 조성비를 갖는 알콕사이드를 사용하고 Ba과 Sr 성분으로는 금속염을 사용하여, 미세하고 조성이 균일한 분말을 제조하고자 하였다.

## 2. 실험방법

### 2-1. 균일용액 및 분말제조

졸-겔법에 의해  $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{TiO}_3$  분말을 제조하기 위하여 공통용매인 2-methoxy ethanol ( $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ , Janssen GR급)에 Ti-isopropoxide(Aldrich Co.;  $\text{Ti}(i\text{-OC}_3\text{H}_7)_4$ , m.p.18  $-20^\circ\text{C}/10\text{mmHg}$ )를 넣어 충분히 교반시킨 후

여러가지 조성의 분말을 얻기 위해 양이온간의 조성비가 맞도록  $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$  (Shinyo Chemical Co. GR급)와  $Sr(OH)_2 \cdot 8H_2O$  (Junsei Chemical Co. GR급)를 넣어 이를 70°C에서 용액이 투명해질때까지 교반하였고 이를 5시간 동안 유지하였다. Ba, Sr 성분은 공기중의  $CO_2$ 와 쉽게 반응하여 carbonates를 형성하고, Ti 알콕사이드는 공기중의 수분과 쉽게 반응하므로 이를 방지하기 위해 질소 분위기로 유지되는 밀폐된 반응용기를 이용하여 실험을 행하였다. 위와 같이 얻어진 균일용액에 증류수와 용매인 2-methoxy ethanol을 1:4의 부피비로 섞은 혼합용액을 천천히 투여하면서 계속 교반하였으며, 이때 투여되는 물의 양은 Ti 알콕사이드 1몰당 4몰비로 하였다. 물이 가해진 제조용액을 비이커에 넣은 후 밀봉하고 50°C에서 진공건조시켜 겔을 제조한 다음 막자사발에서 분쇄하고 700°C에서 1시간동안 열처리한 후에 제조된 분말의 특성을 관찰하였다.

### 2-2. 분말의 특성 관찰.

제조한 분말의 상을 확인하기 위하여 XRD (Rigaku; Powder X-ray Diffractometer) 측정 전에 Si로 보정을 하고 상분석을 행하였으며, 각 조성의 XRD 결과로부터 각 조성의 격자 상수를 구하였다. 투과전자현미경(TEM: JEOL-JEM; 200CX)을 사용하여 제조된 분말의 형상과 크기를 관찰하였으며, 비표면적 측정 장치(Quantachrome; Quantasorb)를 사용하여 제조된 분말의 비표면적을 측정하였다. 제조된 분말에서 양이온들의 상대적인 비를 알아보기 위하여 10개의 점을 택하여 EDAX (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy; Linkan 10.85S) 분석을 행하였다. 이때 probe 크기는 0.12 $\mu$ m이었으며 분석을 하기전에 Ni로 보정을 하였다.

### 2-3. 제조된 분말의 유전 특성

700°C에서 1시간 하소한 각 조성의 분말로 성형시편을 제작한 후 소결온도를 각각 1300°C, 1350°C, 1400°C로 변화시키면서 공기분위 중에서 2시간동안 소결하였다. 이때의 승온속도는 1000°C까지는 300°C/hr로 이후로는 100°C/hr로 하였다. 유전상수 측정을 위해 양면에 silver paste를 바르고 이를 건조시킨 후 800°C에서 10분간 열처리하였다. 유전상수를

구하기 위해 HP 4192A LF Impedance Analyzer를 사용하여 측정주파수를 1.02KHz로 고정하고 -140~50°C의 온도범위에서 5°C 간격으로 capacitance를 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

일반적으로 두 물질이 치환형고용체를 이루기 위해서는 첫째, 결정구조가 같아야 하고 둘째, 이온의 상대적인 크기의 차이가 15% 이내여야 하며 셋째, net charge neutrality가 유지되어야 하는 것으로 알려져 있으며<sup>6)</sup>, Ba와 Sr의 이온반경은 각각 1.43 Å, 1.27 Å으로 크기차이가 15%보다 작기 때문에 전 조성에 걸쳐 치환형 고용체를 형성하는 것으로 알려져 있다.<sup>7)</sup> 건조된 겔은 Fig. 1의 XRD 회절도에서 결정상피크가 형성되지 않아 비정질인 것으로 추측되며, 500°C에서 열처리했을 경우에도 별다른 결정상피크를 보이지 않다가 600°C에서 열처리한 분말에서부터 결정상피크들이 형성되나, 피크의 강도로 미루어 보아

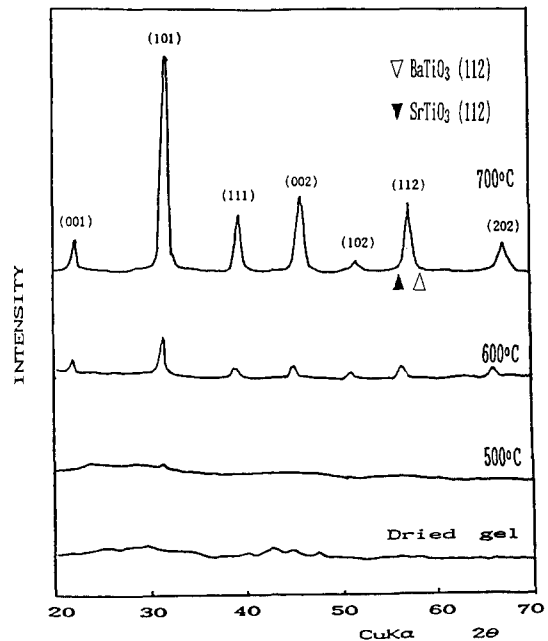


Fig. 1. XRD patterns of  $(Ba_{0.5}Sr_{0.5})TiO_3$  powder of dried and heat treated at various Temperatures for 1hour.

결정화가 완전히 이루어지지 않았으며 700°C에서 1시간동안 열처리한 결과 결정화가 완전히 이루어졌음을 뚜렷한 결정상피크로부터 알 수 있다. 한편,  $BaTiO_3$ 와  $SrTiO_3$ 의 (112)

피크의 간격과 강도가 고용체의 형성여부를 확인하기에 용이하므로<sup>9)</sup> Fig. 1의 (112)피크를 살펴보면 (112)피크의 위치가 BaTiO<sub>3</sub>의 (112)피크와 SrTiO<sub>3</sub>의 (112)피크 사이에 존재하게 되므로 (Ba<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>)TiO<sub>3</sub> 고용체분말이 형성되었음을 알 수 있다.

Table1. Specific surface area of dried and calcined (Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>)TiO<sub>3</sub> Powder.

	Specific surface area	Particle size (TEM image)
dried gel at 50°C	223m <sup>2</sup> /g	<10nm
calcined (700°C, 1hr)	34m <sup>2</sup> /g	20-40nm

Table2 Quantitative Analysis of (Ba<sub>0.35</sub>Sr<sub>0.65</sub>)TiO<sub>3</sub> Powder heat treated at 700°C for 1hour.

	Ti	Ba	Sr
max. cation ratio	1.069	0.366	0.692
min. mation Ratio	0.953	0,337	0.601
average	1.002	0,351	0.648
standard deviation	0.037	0,008	0.036

Fig. 2는 50°C에서 건조된 분말과 700°C에서 1시간동안 하소한 분말의 미세구조를 알아보기 위하여 TEM으로 관찰한 사진이다. 건조된 분말은 수nm 정도의 매우 미세한 입자들로 구성되어 있으며 700°C에서 1시간동안 하소한 분말은 비정질전구체에서의 핵생성 및 결정화의 진행에 따른 입성장에 의해 약 20-40nm의 크기를 가지는 입자들이 응집체의 형상으로 모여 있는 것을 알 수 있다. 그리고 Table.1은 50°C에서 건조한 분말과 700°C에서 1시간동안 하소한 분말들의 BET법으로 측정된 비표면적으로서 mixture rule에 의해 이론값을 고려하고 입자가 구형이라는 가정하에 입자크기를 계산하여 보면 700°C에서 1시간 하소한 분말의 경우 약 30nm 정도의 입자크기를 갖게되어 TEM관찰에 의한 입자크기와 잘 일치하는 것을 알 수 있다.

Table.2는 본 실험에서 제조한 (Ba<sub>0.35</sub>Sr<sub>0.65</sub>)TiO<sub>3</sub> 분말의 양이온의 비를 알아보기 위하여 10개의 점분석을 행한 EDAX 결과로서 표준

편차가 EDAX의 오차범위보다 작으므로 입자단위에서 조성이 비교적 균일함을 예상할 수 있다. 이러한 입자단위에서 조성의 균일도는 가수분해와 중합반응 및 용매의 증발을 수반하는 겔화가 완전히 진행된 후에도 출발용액에서 Ti, Ba, Sr 이온들의 균일도가 계속 유지되므로서 가능하다고 여겨진다

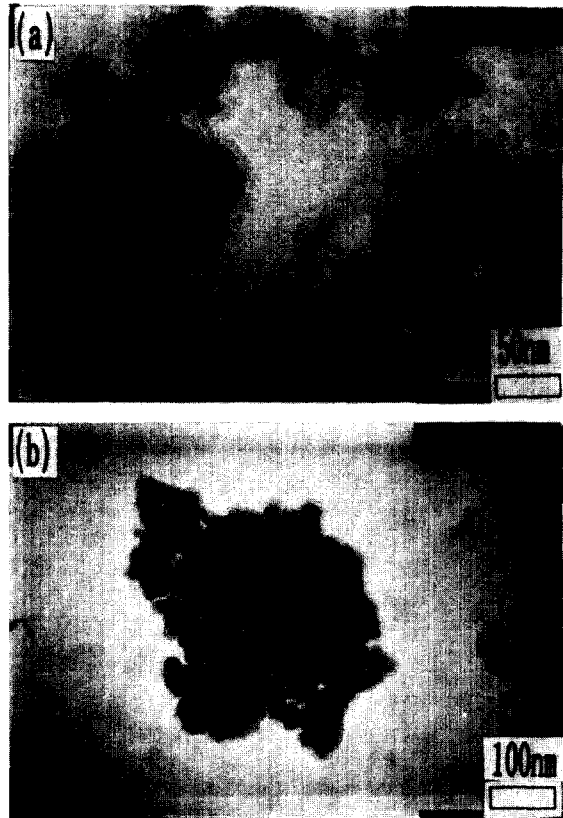


Fig. 2. TEM Photographs of (Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>)TiO<sub>3</sub> powders.

(a) dried at 50°C (b) calcined at 700°C for 1hour.

Fig. 3은 700°C에서 1시간동안 하소한 분말들에 대한 XRD 회절도로서 각 조성의 피크는 상온에서 안정한 정방정상이 아니라 입방정상으로 존재하는 것을 확인할 수 있었으며<sup>9)</sup> Uchino<sup>10)</sup>는 일차 입자의 입경이 0.12μm 이하일때 입자의 표면장력효과등에 의해서 상온에서도 고온안정상인 입방정의 결정구조를 가진다고 보고한 바와 일치한다. 한편, Fig. 3에서 고용량의 변화에 따른 피크의 이동을 관찰할 수 있는데 이는 Ba의 고용량의 변화에 따른 격자상수의 변화와 관련지어 생각할 수 있다.<sup>9)</sup>

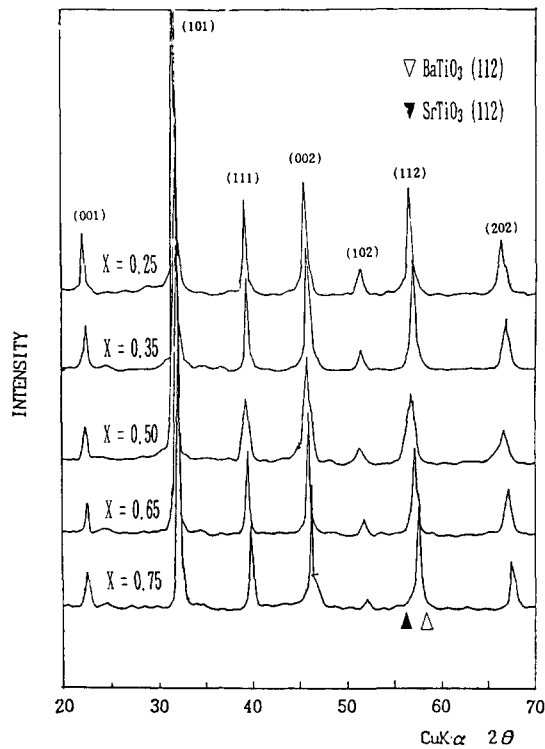


Fig. 3. XRD Patterns of  $(Ba_{1-x},Sr_x)TiO_3$  Powders calcined at  $700^\circ C$  for 1 hour.

Table. 3는 Fig. 3의 결과로부터 계산한 각 조성에 대한 격자상수로서 Ba의 고용량이 증가함에 따라서 격자상수가 증가하여 순수한  $BaTiO_3$ 의 격자상수인  $4.03 \text{ \AA}$ 에 접근하며 Ba의 고용량이 감소함에 따라서  $SrTiO_3$ 의 격자상수인  $3.905 \text{ \AA}$ 에 접근함을 알 수 있다. 이러한 결과는 본 실험에서의 출결공정이 출발 용액에서 조성을 제어함에 의해서 최종분말의 조성을 쉽게 조절할 수 있음을 제시한다.

각 온도에서 2시간동안 열처리한  $(Ba_{0.5},Sr_{0.5})TiO_3$  시편의 측정온도에 따른 유전상수를 Fig. 4에 나타내었다. Nomura<sup>11)</sup>에 의하면 시편내에서 각 이온이 균일하게 분포되지 않을 경우 열처리시간이 길어지고 열처리온도가 증가함에 따라서 Curie 온도가 고온쪽으로 이동한다고 보고한 바 있다. 즉 Ba이온과 Sr이온의 전체적인 농도는 같으나 어떤 입자는 Ba이온을, 어떤 입자는 Sr이온을 조성비에 맞지 않게 함유하고 있어 입자단위에서의 조성비가 전체평균농도와 다르면 열처리가 진행됨에 따라 이온의 상호확산에 의해 입자내의 이온분포는 균질해지며 균질도가 증가 할수록 Curie

Table.3 Lattice parameter of  $(Ba_{1-x},Sr_x)TiO_3$  powders at various composition.

Composition	Lattice parameter(Å)
$(Ba_{0.25}Sr_{0.75})TiO_3$	$3.920 \pm 0.008$
$(Ba_{0.35}Sr_{0.65})TiO_3$	$3.930 \pm 0.006$
$(Ba_{0.50}Sr_{0.50})TiO_3$	$3.953 \pm 0.007$
$(Ba_{0.65}Sr_{0.35})TiO_3$	$3.967 \pm 0.007$
$(Ba_{0.75}Sr_{0.25})TiO_3$	$3.987 \pm 0.005$

온도는 고온쪽으로 이동하게 된다. 그러나 본 실험의 경우에는 열처리온도가 증가해도 밀도 증진에 의한 유전상수의 증가만이 관찰되고 Curie 온도는 일정하게 나타났으므로 하소한 분말내에서 Ba과 Sr이온의 분포가 입자단위에서 균일하다고 여겨진다.

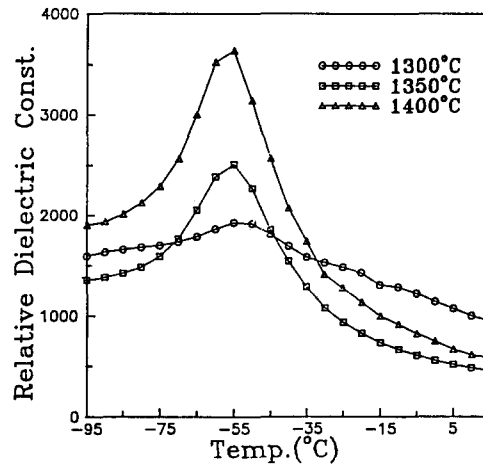


Fig. 4. Relative Dielectric constant vs. Temperature for  $(Ba_{0.5},Sr_{0.5})TiO_3$  heat treated at various Temperatures for 2 hours.

$(Ba_{1-x},Sr_x)TiO_3$ 계에 있어서 Curie 온도는  $SrTiO_3$ 의  $-240^\circ C$ 에서부터  $120^\circ C$ 까지 시편의 조성이 변화함에 따라 거의 직선적으로 변화하는 것으로 알려져 있으며<sup>12)</sup>, Fig. 5의 유전상수 측정결과에서 알 수 있듯이 조성의 변화에 따라 Curie 온도가 변화하고 있음을 알 수 있다. 이 결과로부터 조성과 Curie 온도를 나타내면(Fig. 6)  $(Ba_{0.35}Sr_{0.65})TiO_3$ 인 경우  $120^\circ C$ 에서부터  $(Ba_{0.65}Sr_{0.35})TiO_3$ 인 경우  $0^\circ C$ 로 거의 직선적으로 변화함을 알 수 있다. 이러한 결과는 본 실험에서 제조된 분말의 조성이 원하는 조성과 일치함을 입증한다.

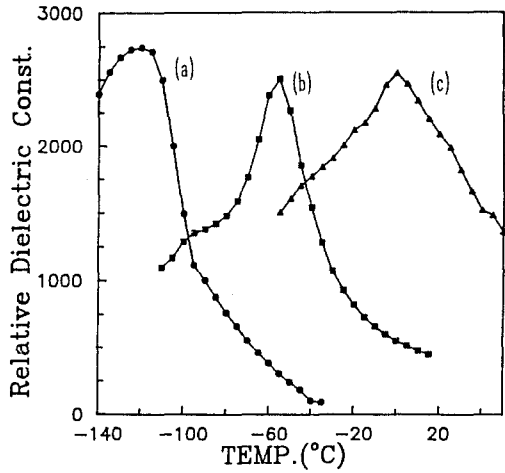


Fig. 5. Relative Dielectric constant vs. Temperature for  $(Ba_{1-x}Sr_x)TiO_3$  heat treated at  $1350^\circ C$  for 2 hours. (a)  $(Ba_{0.35}Sr_{0.65})TiO_3$ , (b)  $(Ba_{0.50}Sr_{0.50})TiO_3$  (c)  $(Ba_{0.65}Sr_{0.35})TiO_3$ .

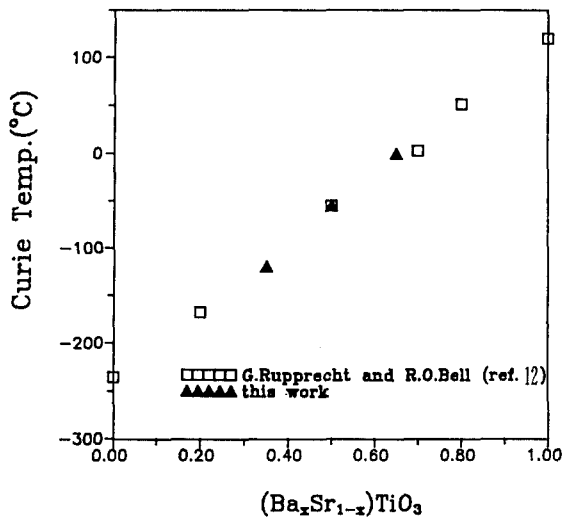


Fig. 6. Curie Temperature vs. Amount of Ba

#### 4. 결 론

$Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ ,  $Sr(OH)_2 \cdot 8H_2O$ 와  $Ti$ -isopropoxide를 사용하여 졸-겔법에 의해  $(Ba_{1-x}Sr_x)TiO_3$  분말을 제조한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 건조된 비정질 겔을  $700^\circ C$ 에서 1시간동안 열처리한 결과 입방정으로 전이하였으며 TEM 관찰을 통해 입자크기가 20-40nm임을 확인하였다.

2. XRD 회절도에서 구한 격자상수와 (112)

피크의 이동으로부터 원하는 조성과 일치하는 고용체분말이 형성되었음을 확인할 수 있었다.

3. 성형시편에서 열처리온도의 증가에 따라 밀도증진에 따른 유전상수의 증가만이 관찰되었고 Curie 온도는 변화하지 않았다.

4. 위의 결과 및 EDAX 분석결과로부터 제조된 분말의 조성의 균일도가 입자단위에서 유지되고 있음을 예상할 수 있었다.

#### 감사의 글

본 연구는 과학재단(목적기초)의 연구비 지원으로 이루어진 것의 일부로 이에 감사드립니다.

#### 5. 참고문헌

1. E. N. Bunting, G. R. Shelton and A. S. Creamer, "Properties of Barium-Strontium Titanate Dielectrics", J. Am. Ceram. Soc., 30[4], 114-125(1961)
2. K. S. Mazdiyasi, R. T. Dolloff and J. S. Smith II, "Preparation of High-Purity Submicron Barium Titanate Powders", J. Am. Ceram. Soc., 52[10] 523-6(1969)
3. K. S. Mazdiyasi, R. T. Dolloff and J. S. Smith II, "Preparation and Characterization of Alkoxy-derived  $SrZrO_3$  and  $SrTiO_3$ ", J. Am. Ceram. Soc., 53[2] 91-94(1970)
4. J. J. Riter, R.S.Roth and J. E. Blendall, "Alkoxide Precursor Synthesis and Characterization of Phase in The Barium-Titanate Oxide System", J. Am. Ceram. Soc., 69[2] 155-62(1986)
5. P. P. Phule and S. H. Risbud, "Sol-Gel Synthesis of Barium Titanate Powders Using Barium Acetate and Titanium(IV) Isopropoxide", Advanced Ceramic materials, 3[2] 183-5(1988)
6. W. D. Kingery, H. K. Brown and D. R. Uhlmann, Introduction to Ceramics, John Wiley and Sons, New York, pp134, 1976
7. J.A. Basmajian and R.C. Devries, "Phase Equilibria in the System  $BaTiO_3$ - $SrTiO_3$ ", J. Am Ceram. Soc., 40[11], 373-6(1957)
8. A. Unsimaki, J. Vähäkangas, and S. Lepp

- ävuori, "Reaction Rates of BaTiO<sub>3</sub> and SrTiO<sub>3</sub>", J. Am. Ceram. Soc., 65[3], 147-9 (1982)
9. Malcolm 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], 444-9 (1955)
10. K. Uchino, E. Sadanaga and T. Hirose, "Dependence of The Cryatal Structure on Particle Size in Barium Titantate", J. Am. Ceram. Soc., 72[8](1989)
11. Shoichiro Nomura, "Solid State Relation Between Barium Titanate and Strontium Titanate", J. Phys. Soc. Jpn., 11[9], 924-9 (1956)
12. G. Rupprecht and R. O. Bell, "Microwave-losses in Strontium Titanate above the Phase Transition", Phys. Rev., 1915-20 (1962)