

## Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 첨가한 SrTiO<sub>3</sub>의 비정상 입성장에 미치는 Ti/Sr 비의 영향

배철휘 · 전형탁\* · 박재관 · 김윤호  
한국과학기술연구원 세라믹스 연구부  
\*한양대학교 금속공학과  
(1996년 12월 9일 접수)

### The Effect of Ti/Sr Ratio on Abnormal Grain Growth of Nb-doped SrTiO<sub>3</sub>

Choelhywi Bae, Hyeong-Tag Jeon\*, Jae-Gwan Park and Yoon-Ho Kim

Division of Ceram. Korea Institute of Science and Technology.

\*Dept. of Metallurgical Eng., Hanyang university.

(Received December 9, 1996)

#### 요 약

Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 첨가한 SrTiO<sub>3</sub>의 비정상 입성장에 미치는 Ti/Sr 비의 영향에 대하여 조사하였다. 1440°C 이상의 일정한 온도에서 소결한 경우, Ti/Sr 비가 1.000에서 1.020으로 증가함에 따라 비정상 결정립의 핵생성속도와 성장속도는 감소하였으며 비정상 입성장이 시작되는 시간은 증가하였다. 이때, 비정상 결정립의 절단면은 주로 육각형에 가까웠다. 3°C/min의 속도로 승온하면서 소결한 경우, Ti/Sr 비가 1.000에서 1.020으로 증가함에 따라 비정상 입성장이 시작되는 온도가 증가하였으며, 비정상 입성장이 끝난 후 최종 결정립의 크기는 Ti/Sr 비에 크게 영향을 받지 않았다. 이때, 비정상 결정립의 절단면은 주로 사각형에 가까웠다.

#### ABSTRACT

The influence of Ti/Sr ratio on abnormal grain growth of Nb-doped SrTiO<sub>3</sub> was investigated. For specimens which were isothermally sintered at temperatures above 1440°C, the nucleation and growth rates of abnormal grain growth were decreased with increasing Ti/Sr ratio. But the onset time of abnormal grain growth was increased with increasing Ti/Sr ratio. The cross-section of abnormally grown grains was mostly hexagonal. When the specimens were quenched in air after they reached their setting temperatures at a heating rate of 3°C/min, the onset temperature of abnormal grain growth was increased with increasing Ti/Sr ratio and the final grain size was independent of Ti/Sr ratio. The cross-section of abnormally grown grains was mostly rectangular.

**Key words :** SrTiO<sub>3</sub>, Ti/Sr ratio, Abnormal grain growth

#### 1. 서 론

SrTiO<sub>3</sub>는 상온에서 페롭스카이트 구조를 갖는 입방정의 상유전체이며, 상전이 온도는 110K이다.<sup>1,2)</sup> 상온에서 유전 상수는 약 370 정도이고, 에너지 띠틈간격이 3.15 eV인 부도체이며,<sup>3)</sup> 입체 절연형 커패시터<sup>4,5)</sup> 등에 응용되고 있다.

BaTiO<sub>3</sub> 세라믹에서와 마찬가지로<sup>6,7)</sup> SrTiO<sub>3</sub> 세라믹에서도 Ti/Sr 비가 소결후의 미세구조에 큰 영향을 미치는 것으로 알려져 있으며<sup>8,9)</sup>, 소결후 결정립의 크기는 전기적인 특성에 직접적인 영향을 주므로 미세구조의 변

화 원인을 규명하여 미세구조를 조절하여야 한다. SrTiO<sub>3</sub> 세라믹의 미세구조와 전기적인 특성에 관한 기존의 연구는 주로 Ti/Sr 비, dopant, 절연 확산물과 입제상에 대한 것이었고, 미세구조에 미치는 비정상 입성장의 영향에 대한 연구는 거의 이루어지지 않았다. 일반적으로 작고 균일한 결정립을 얻기 위하여 비정상 입성장을 억제하는 연구가 많이 있었으나 전기적 특성의 향상을 위하여 큰 결정립을 얻어야 하는 경우에는 비정상 입성장을 이용하여 미세구조를 제어할 수 있으며, 이때 큰 결정립을 얻기 위해서는 비정상 입성장이 처음 시작된 부분들을 비정상 입성장의 핵으로 볼 때 핵생성속도

와 성장속도를 적절히 조절하여야 한다.

Hennings등<sup>6,7)</sup>은  $BaTiO_3$  세라믹에서 비정상 결정립 핵의 수는 시간에 지수적으로 증가하며 가장 큰 결정립의 반경은 시간에 비례하여 증가한다고 하였다. 그리고, 비정상 결정립의 핵생성속도와 성장속도는 소결온도가 증가하거나 과잉  $TiO_2$ 량이 감소할수록 증가한다고 하였다.  $SrTiO_3$  세라믹에서도  $BaTiO_3$  세라믹에서와 비슷한 비정상 입성장 거동을 나타낼 것으로 생각되며<sup>9)</sup>, 비정상 입성장이 일어나는 동안 급격한 결정립 성장을 한 후에는 소결온도와 시간을 더욱 증가시켜도 비정상 입성장 시에 비하여 결정립 크기에 큰 변화가 나타나지 않으므로 비정상 입성장이 일정온도 소결시에 일어나는 경우와 승온 중에 일어나는 경우에 대한 Ti/Sr 비의 영향은 각각 다르게 나타날 것으로 생각된다.

본 연구에서는  $Nb_2O_5$ 가 0.5 mol% 첨가된  $SrTiO_3$  세라믹의 비정상 입 성장에 미치는 Ti/Sr 비의 영향을 1480~1500°C의 일정온도에서 0~4시간 동안 소결하는 경우와 1570°C까지 약 3°C/min의 속도로 승온하면서 소결하는 경우에 대하여 연구하였다.

## 2. 실험방법

본 실험에서 사용한 원료분말은  $SrCO_3$ (High Purity Chem. Co., 99.9%),  $TiO_2$ (High Purity Chem. Co., 99.9%), 그리고  $Nb_2O_5$ (Aldrich, 99.9%)였다. 각각  $Nb_2O_5$ 를 0.5 mol% 첨가하고, Ti/Sr 비가 1.000, 1.005, 1.020이 되도록 칭량한 시료를 폴리에틸렌 용기에서 지르코니아 볼과 증류수를 사용하여 24시간 습식혼합하였다. 100°C에서 24시간 건조시킨 시료를 1200°C에서 2시간 동안 하소하여  $Nb_2O_5$ 가 첨가된  $SrTiO_3$ 를 고상 합성하였다. 하소 분말을 유발로 분쇄한 후 2wt% PVA수용액을 첨가하여 조립화하고 800 kg/cm<sup>2</sup>의 압력으로 직경 10 mm, 두께 1 mm인 디스크 시편을 일축 가압 성형후 튜브로에서 공기중 소결하였다. Fig. 1에 나타낸 바와 같이 일정 온도에서 소결하는 실험의 경우에는 성형한 시편들을 1480, 1490, 1500°C까지 약 3°C/min의 속도로 승온한 후, 각각의 일정 온도에서 0~4시간 소결한 후에 공랭하였으며, 승온하면서 소결하는 실험의 경우에는 약 3°C/min의 속도로 승온하면서 1480°C에서 1570°C까지 10°C간격으로 각 온도에 도달했을 때에 공랭하였다. 공랭한 시편을 경면 연마하고, 80%  $H_3PO_4$ 용액에서 중탕 가열하면서 etching한 후 광학 현미경을 사용하여 소결체의 미세구조를 관찰하고, image analyzer를 이용하여 미세조직 사진으로부터 각 결정립들의 면적을 구하였다.

단위 면적당 비정상 결정립 핵의 수(NS/mm<sup>2</sup>)는 미세조직 사진에서 주변의 작은 결정립보다 약 10배 정도 크

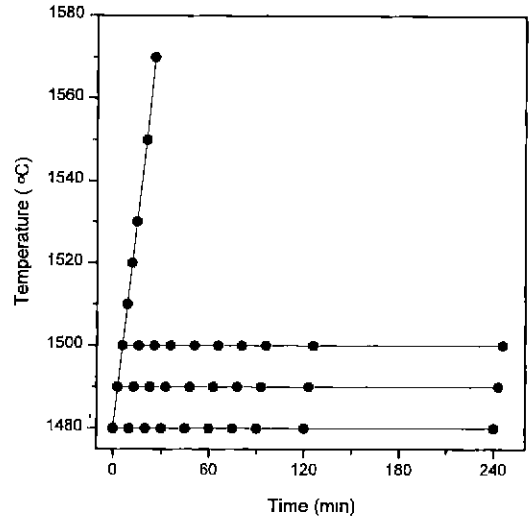


Fig. 1. Sintering schedule.

게 성장한 결정립들의 수이며, 이때 시간에 따른 핵생성 면적의 감소는 고려하지 않았다. 가장 큰 결정립의 반경 ( $R_{max}$ )은 각 결정립들이 구형이며 가장 큰 결정립이 제일 먼저 핵생성되었다고 가정할 때에 다른 결정립들에 비해 크게 성장한 5개의 결정립 면적의 평균으로부터 구하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 일정 온도 소결시 Ti/Sr 비 변화에 따른 비정상 입 성장

Fig. 2는 Ti/Sr 비를 각각 1.000, 1.005, 1.020으로 변화시킨 후, 1480°C까지 약 3°C/min의 속도로 승온하고 1480°C에서 0, 30, 60, 240분 동안 유지한 후 공랭한 시편의 미세조직 사진이다. 1480°C에서 0분, 즉 1480°C에 도달한 즉시 공랭한 경우에 Ti/Sr 비에 관계없이 비정상 입성장은 일어나지 않았으며, 소결 시간이 증가함에 따라 수  $\mu$ m 정도의 미세한 결정립들 사이에 수십  $\mu$ m 이상으로 크게 성장한 결정립들이 공존하고 있는 비정상 입성장 거동을 나타내었다. Ti/Sr 비가 1.000인 경우 30분 소결후에 비정상 입성장이 일어난 큰 결정립들의 면적이 작은 결정립들로 이루어진 면적보다 크고, 크게 성장한 결정립들이 서로 만난 후에는 소결시간이 증가하여도 결정립크기에 큰 차이가 없었다. Ti/Sr 비가 1.020인 경우에는 4시간 소결후에도 비정상 입성장이 끝나지 않았으며, 핵의 수가 매우 적고 비정상적으로 성장한 몇 개의 결정립만이 크게 성장하였다. 비정상적으로 크게 성장한 결정립들이 서로 만나기전의 미세조직 사진을 보면 큰 결정립의 절단면은 주로 육각형에 가까

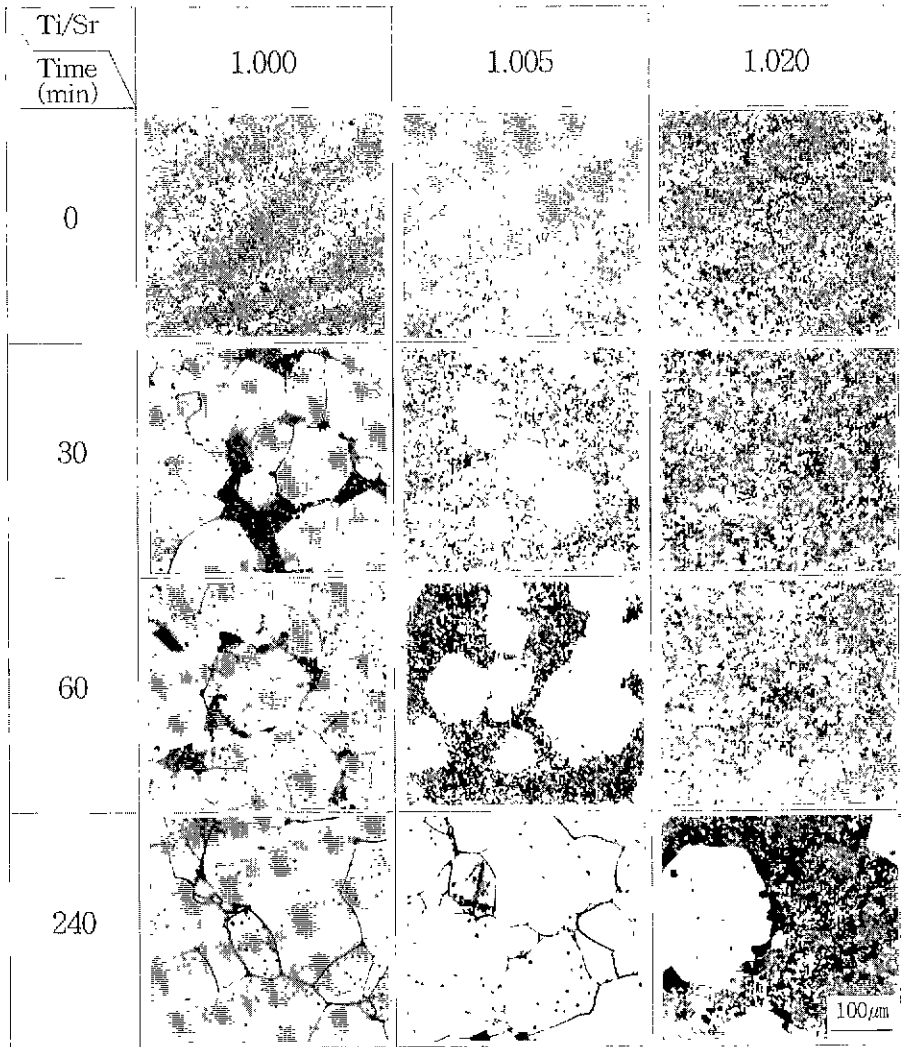


Fig. 2. Microstructures of Nb-doped SrTiO<sub>3</sub> ceramics with Ti/Sr ratio of 1.000, 1.005 and 1.020 sintered at 1480°C for 0, 30, 60 and 240 min.

운 모양이었다. 또한, 1480°C 이외의 일정한 온도에서 소결하는 경우에도 크게 성장한 결정립들의 절단면은 주로 육각형에 가까웠으므로, 일정한 온도에서 소결하는 동안 비정상 입성장이 일어나는 경우에는 Ti/Sr 비와 소결 온도에 관계없이 비정상 결정립들의 모양은 동일하다고 할 수 있다.

Fig. 3은 비정상 결정립 핵의 수(NS/mm<sup>2</sup>), 가장 큰 결정립의 반경(R<sub>max</sub>), 그리고 큰 결정립들의 면적 백분율의 변화를 소결 시간에 따라서 나타낸 것이다. Fig. 3(a), (b)에 나타낸 바와 같이 NS/mm<sup>2</sup>와 R<sub>max</sub>가 일정해지기 전까지의 NS/mm<sup>2</sup>는 시간에 따라 지수적으로 증가하고, R<sub>max</sub>는 시간에 비례하여 증가하였다. Ti/Sr 비

가 증가함에 따라 Fig. 3(a), (b)의 NS/mm<sup>2</sup>와 R<sub>max</sub>가 일정해지기 전까지의 핵생성속도와 성장속도는 각각 감소하였고, Fig. 3(c)에 나타난 비정상 입성장이 시작되는 시간과 비정상 입성장 거동을 나타내는 시간은 증가하였다.

Fig. 4는 Ti/Sr 비가 1.005로 일정하고, 1480, 1490, 1500°C까지 약 3°C/min의 속도로 승온한 후 각각의 일정한 온도에서 소결하는 경우에 NS/mm<sup>2</sup>, R<sub>max</sub>, 그리고 큰 결정립들의 면적 백분율을 나타낸 것이다. NS/mm<sup>2</sup>와 R<sub>max</sub>가 일정해지기 전까지의 핵생성속도와 성장속도를 고려할 경우, 소결 온도가 높아짐에 따라서 Fig. 4(a)의 핵생성속도에는 큰 변화가 없었으나, Fig. 4(b)의 성

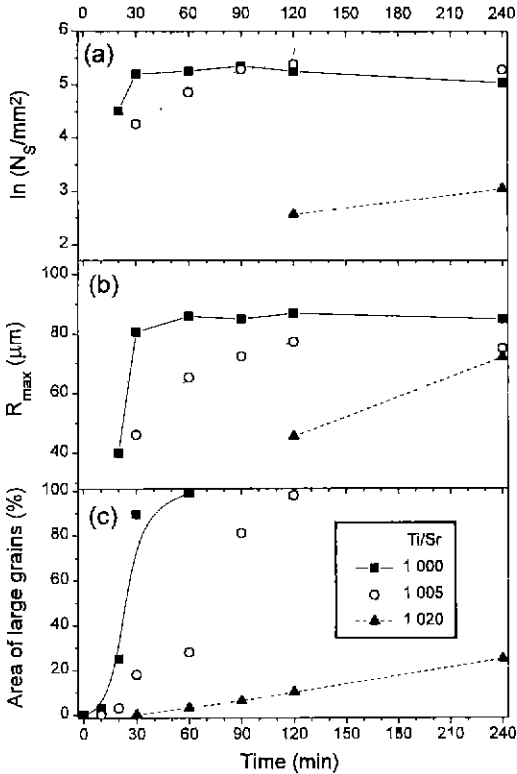


Fig. 3. NS,  $R_{max}$ , and area percent of large grains as a function of sintering time for Nb-doped  $SrTiO_3$  ceramics with Ti/Sr ratio of 1.000, 1.005 and 1.020 at 1480°C.

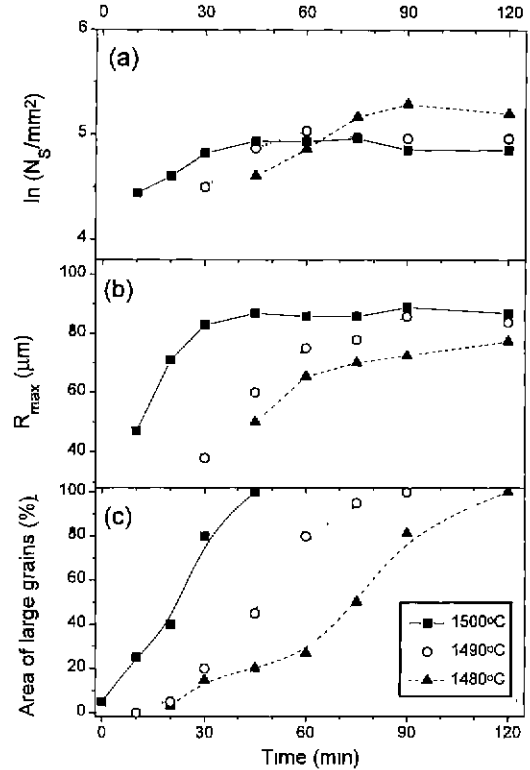


Fig. 4. NS,  $R_{max}$ , and area percent of large grains as a function of sintering time for Nb-doped  $SrTiO_3$  ceramics with Ti/Sr ratio of 1.005 at different temperatures.

장속도는 증가하였다. 그리고, Fig. 4(c)에 나타난 비정상 입성장이 시작되는 시간과 비정상 입성장 거동을 나타내는 시간은 소결온도가 높아짐에 따라서 감소하였다.

일정 온도 소결시 Ti/Sr 비가 1.000과 1.005인 경우를 비교하면, Ti/Sr 비가 1.000인 경우에 핵생성속도와 성장속도가 더 빠르고, 비정상 입성장이 시작되는 시간과 비정상 입성장 거동을 나타내는 시간이 더 짧았다. 그러나, Ti/Sr 비가 1.000인 시편을 1480°C에서 소결한 경우와 Ti/Sr 비가 1.005인 시편을 1500°C에서 소결한 경우를 비교하면, 소결온도가 증가함에 따라서 성장속도가 증가하고 비정상 입성장이 시작되는 시간과 비정상 입성장 거동을 나타내는 시간이 감소하므로 비정상 입성장 거동과 비정상 입성장이 끝난 후 최종 결정립크기는 비슷하게 되는 것을 관찰 할 수 있었다.

이러한 비정상 입성장 거동은 Hennings등<sup>9)</sup>이  $BaTiO_3$  세라믹의 액상소결에서 용융-재석출 과정(solution-reprecipitation process)에 의해 비정상 입성장의 핵생성속도와 성장속도가 Ti/Ba 비 증가에 따라 감소하고, 소결 온도 증가에 따라 증가한다고 한것과 일치되는 결과이다.

Furukawa등<sup>9)</sup>은 La-doped  $SrTiO_3$  세라믹을 1490°C에서 소결할 경우 Ti/Sr 비가 1.000~1.004인 좁은 범위에서만 비정상 입성장을 통해 큰 결정립을 얻을 수 있다고 하였으나, 본 실험에서 나타난 바와같이 Ti/Sr 비가 증가함에 따라 비정상 입성장이 일어나지 않는 것이 아니라 비정상 입성장이 시작되는 시간과 온도가 증가하는 것이므로 소결 시간을 증가시키거나 소결온도를 높인다면 Ti/Sr 비가 1.004보다 더 클 경우에도 비정상 입성장을 통해 큰 결정립을 얻을 수 있다.

### 3.2. 승온시 Ti/Sr 비 변화에 따른 비정상 입성장

Fig. 5는 Ti/Sr 비를 각각 1.000, 1.005, 1.020으로 변화시킨 후, 3°C/min의 속도로 승온하면서 1500, 1520, 1550, 1570°C에 도달했을 때 공랭한 시편의 미세조직 사진이다. Ti/Sr 비가 증가할수록 비정상 입성장이 시작되는 온도는 증가하였고, 비정상적으로 크게 성장한 결정립들이 서로 만나기전의 미세조직 사진을 보면 큰 결정립의 절단면은 주로 사각형에 가까운 모양이었다.

Fig. 6에 나타난 바와 같이, Ti/Sr 비가 1.000인 경우

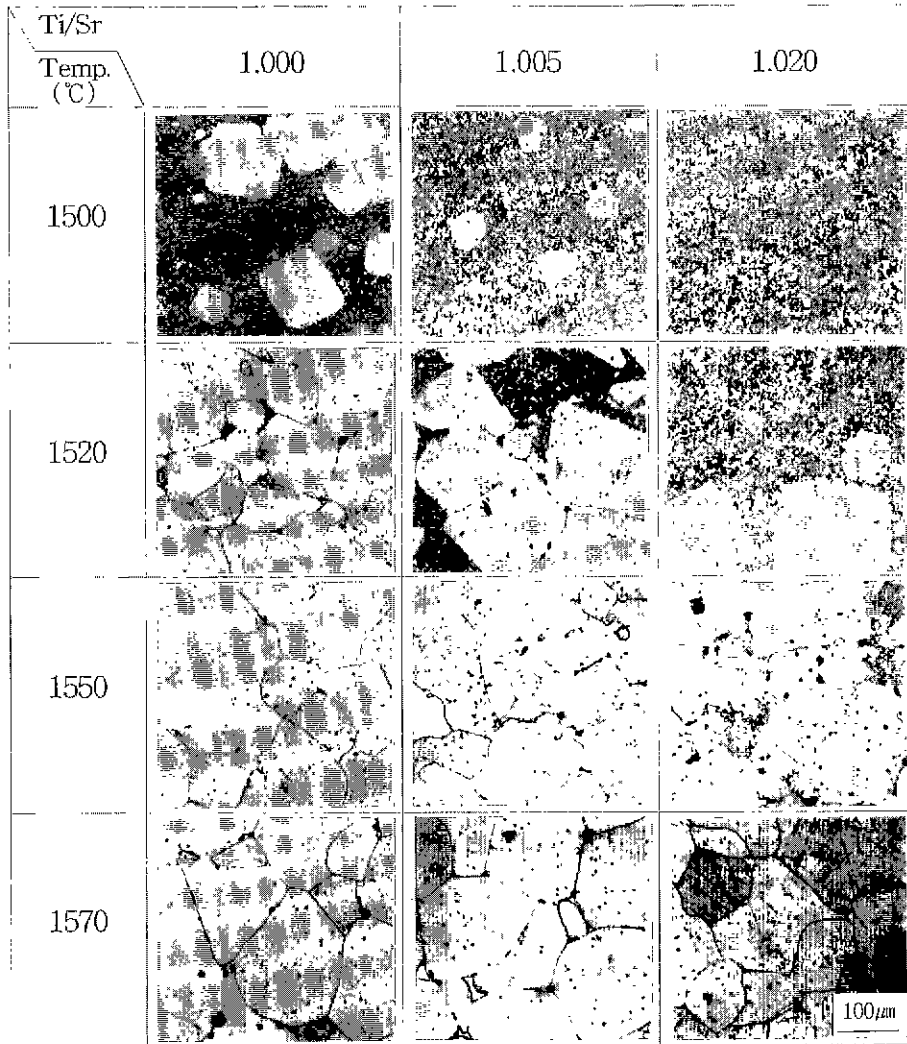


Fig. 5. Microstructures of Nb-doped SrTiO<sub>3</sub> ceramics with Ti/Sr ratio of 1.000, 1.005 and 1.020 quenched from 1500, 1520, 1550, and 1570°C.

에 1480°C~1530°C까지 승온하는 중에 비정상 입성장 거동을 나타내며 NS/mm<sup>2</sup>와 R<sub>max</sub>가 증가한 후, 1570°C 까지 계속 승온하여도 NS/mm<sup>2</sup>와 R<sub>max</sub>는 거의 일정하였다. Ti/Sr 비가 1.020인 경우에는 Ti/Sr 비가 1.000인 경우보다 더 높은 온도인 1500°C~1570°C까지 승온하는 중에 비정상 입성장 거동을 나타내었다. 핵생성속도와 성장속도는 Ti/Sr 비가 증가할 수록 감소하고 비정상 입성장이 높은 온도에서 일어날수록 증가하였다. 일정 온도까지 승온하는 중에 비정상 입성장이 일어나는 경우에는 이러한 두 가지의 효과가 서로 상쇄되고 비정상 입성장이 일어나는 동안 급격한 결정립 성장을 한 후에는 소결온도와 시간을 더욱 증가시켜도 비정상 입성장

시에 비하여 결정립 크기에 큰 변화가 나타나지 않으므로 Ti/Sr 비에 관계없이 비정상 입성장이 끝난 후의 미세조직이 거의 비슷하였다.

#### 4. 결 론

Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>가 첨가된 SrTiO<sub>3</sub> 세라믹에서 몇몇 결정립들이 급격히 성장하여 나머지 작은 결정립들을 소멸시키며 성장하는 비정상 입성장 거동을 관찰할 수 있었다. Ti/Sr 비가 증가함에 따라서 비정상 입성장이 시작되는 온도와 시간은 증가하였고, 핵생성속도와 성장속도는 감소하였다. 비정상 입성장이 일정온도에서 소결하는 동안 일어

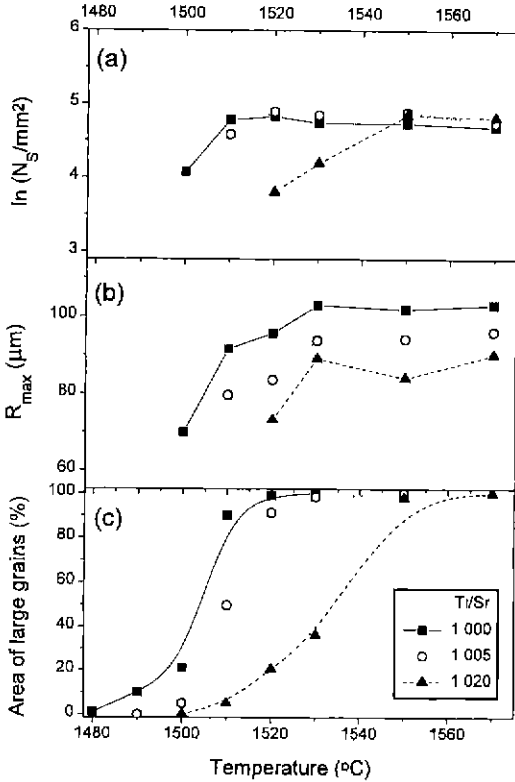


Fig. 6.  $N_s$ ,  $R_{max}$ , and area percent of large grains for Nb-doped SrTiO<sub>3</sub> ceramics with Ti/Sr ratio of 1.000, 1.005 and 1.020 quenched from different temperatures.

나는 경우에는 Ti/Sr 비가 증가함에 따라서 4시간 소결 후의 미세구조에 큰 차이가 있었으나, 승온중에 일어나는 경우에는 Ti/Sr 비가 1.000~1.020의 범위에서 Ti/Sr 비에 관계없이 비정상 입성장을 통하여 큰 결정립을

얻을 수 있었다. 이때, 비정상적으로 크게 성장한 결정립의 절단면은 비정상 입성장이 일정한 온도 소결시에 일어나는 경우 주로 육각형에 가까운 모양이었으나, 승온중에 일어난 경우는 주로 사각형에 가까운 모양이었다.

## REFERENCES

1. H.E. Weaver, "Dielectric Properties of Single Crystals of SrTiO<sub>3</sub> at Low Temperatures," *J. Phys. Chem. Solids*, **11**, 274-277 (1959).
2. W.N. Lawless and H. Gr. nicher, "Temperature-Dependence Polarizabilities in Paraelectric BaTiO<sub>3</sub> and SrTiO<sub>3</sub>," *Phys. Rev.*, **157**(2), 440-447 (1967).
3. H.W. Gandy, "Optical Transmission of Heat-Treated SrTiO<sub>3</sub>," *Phys. Rev.*, **113**(3), 795 (1959).
4. N. Yamaoka and T. Matsui, "Properties of SrTiO<sub>3</sub>-Based Boundary Layer Capacitors," pp. 232-241 in *Advances in Ceramics*, Vol. 1, Ed by L.M. Levinson and D.C. Hill, Am. Ceram. Soc. Columbus, Ohio (1981).
5. R. Wermche, "Two-layer model explaining the properties of SrTiO<sub>3</sub> Boundary Layer Capacitors," pp 272-281 in *Advances in Ceramics*, vol. 1, Ed. by L.M. Levinson and D.C. Hill, Am. Ceram. Soc. Columbus, Ohio (1981)
6. D. Hennings, R. Janssen and P. Reynen, "Control of Liquid-Phase-Enhanced Discontinuous Grain Growth in Barium Titanate," *J. Am. Ceram. Soc.*, **70**(1), 23-27 (1987).
7. D. Hennings, "Recrystallization of Barium Titanate Ceramics," *Sci. Ceram.*, **12**, 405-409 (1984).
8. S.G. Cho, "Microstructure and Electrical Properties of Undoped and Nb-doped SrTiO<sub>3</sub>," Ph. D. Thesis, University of Alfred (1987).
9. Y. Furukawa, "The Effect of Ti/Sr Ratio on Grain Growth of La-doped SrTiO<sub>3</sub>," *J. Ceram. Soc. Jpn*, **104**(3), 190-195 (1996).